

A microscopic image of plant cells, showing a large central cell with a prominent nucleus and several smaller cells. The image is overlaid with text.

**ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И
БИОФОТОНИКИ**

SFM 2016

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

**«ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
И БИОФОТОНИКИ
SFM-2016»**

Материалы 4-го Международного симпозиума и
20-ой Международной молодежной научной школы
Saratov Fall Meeting 2016

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

26 – 30 сентября 2016 года

Саратов



Саратов
НОВЫЙ ВЕТЕР
2016

УДК 535(068)
ББК 22.343.43
П78

Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2016: материалы Международного симпозиума и Международной молодежной научной школы Saratov Fall Meeting 2016 / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. – Саратов : Изд - во «Новый ветер», 2016. – 207 с. : ил. ISBN 978-5-98116-214-5

В сборник вошли приглашенные лекции и доклады участников 4-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике и 20-ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, организованной и проведенной в Саратове с 26 по 30 сентября 2015 года.

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

Международная научная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике проведена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-32-10333)

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Научное издание

«ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ
SFM-2016»

Материалы 4-го Международного симпозиума по оптике и биофотонике и 20-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике

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

Оригинал-макет подготовила Н.А. Лакодина

Подписано в печать 01.12.2016. Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 24,34 (27,01).

Тираж 50. Заказ 12

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

ISBN 978-5-98116-214-5

© Саратовский государственный
университет, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОТКАНИ	7
<i>Н.В. Фролова (Булнина), А.А. Шкель, О.В. Федотова</i> ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ХРОМОТИОПИРИЛИЯ	7
<i>С. М. Зайцев, Ю. И. Свенская, Э. А. Генина, О. И. Гусякова, Г.С. Терентюк, А. Б. Бучарская, А. Н. Башкатов, В. В. Тучин</i> ТРАНСФЛЛИКУЛЯРНАЯ ДОСТАВКА НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ В КОЖУ <i>IN VIVO</i>	8
<i>М.А. Ивонин, Н.О. Василькова, А.А. Матикенова, Д.К. Дымолазова, Н.В. Сафарова, Г.Л. Бурьгин, А. Ю. Прилепский, А.А. Голубев, А.П. Кривенько, В.В. Сорокин</i> КОЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ АЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ И АЗОЛОЦИКЛАНПИРИМИДИНОВ	11
<i>Н.С. Ксенофонтова, Г.С. Терентюк, А.Н. Башкатов, В.В. Тучин, Э.А. Генина</i> ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОАБЛЯЦИИ ЭПИДЕРМИСА НА ОПТИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ КОЖИ <i>IN VIVO</i>	15
<i>А.А. Зыктин, О.Е. Глухова, Г.Н. Маслякова</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОНИКНОВЕНИЯ ЛИПОПРОТЕИНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ИНТИМУ СОСУДОВ	17
<i>О.Е. Глухова, Г. В. Савостьянов</i> ВЛИЯНИЕ ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ С ЗИГЗАГОБРАЗНЫМ КРАЕМ	21
<i>В.О. Пластун, Н.А. Дурнова, С.А. Райкова, Е.Э. Комарова</i> АНАЛИЗ СТЕПЕНИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФЛАВОНОИДСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТОВ ОЧИТКОВ, ОСНОВАННЫЙ НА СРАВНЕНИИ СПЕКТРОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ <i>IN VIVO</i>	25
<i>С.О.Торбин, В.А.Дубровский</i> ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕЙКОЦИТОВ В ПРОБЕ НАТИВНОЙ КРОВИ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ МИКРОСКОПИИ	27
<i>С.Б. Вениг, Р.К. Чернова, В.Г. Сержантов, А.А. Селифонов, О.Г. Шаповал, О.В. Нечаева, В.П. Сплюхин, Е.И. Селифонова, Г.Н. Наумова, Н.Н. Щербакова</i> ГЛАУКОНИТ И ЕГО КОМПОЗИТЫ В МЕДИЦИНЕ	34
<i>Е.А. Баско, Н.В. Теслина, Д.К. Тучина, А.Н. Башкатов, Э.А. Генина, В.В. Тучин</i> ОПТИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ ТКАНЕЙ КОЖИ <i>EX VIVO</i> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОМНИПАК®	37
<i>В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева</i> АКУСТО-ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА – СРАВНЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ АНТИ-А И АНТИ-В МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ И СТАНДАРТНЫХ ГЕМАГГЛЮТИНИРУЮЩИХ СЫВОРОТОК	43
ВОЛНОВАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА	51
<i>Б. А. Гризбил, П.В. Рябухо, А.Н. Якунин, В.П. Рябухо</i> ЦИФРОВАЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАТЫ	51
<i>Ю.Н. Зайко</i> РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА В ИСКРИВЛЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ-ВРЕМЕНИ	58
<i>О. М. Паршков, В. В. Будяк, А. Е. Кочеткова</i> ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗБИЕНИЕ И ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ	63
<i>С.А.Евсейко, Г.Н.Васильев, Е.А.Романова</i> КИНЕТИКА ЗАХВАТА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ	68
<i>Н.А. Бойкова, И.С. Святкин</i> МЮОННЫЙ ВОДОРОД В КВАЗИПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОДХОДЕ	72
СПЕКТРОСКОПИЯ	75
<i>К.В. Березин, А.М. Лихтер, И.Т. Шагаутдинова, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ. КОЖУРА ЛИМОНА	75
<i>К.В. Березин, К.Н. Дворецкий, М.Л. Чернавина, В.В. Нечаев, А.М. Лихтер, Е.Ю. Степанович, В.В. Тучин</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОПТИЧЕСКОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ БИОТКАНЕЙ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	81
<i>К.В. Березин, О.В. Козлов, М.Л. Чернавина, А.М. Лихтер</i> СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ	86
<i>К. В. Березин, А. В. Новоселова, В. В. Нечаев, К.Н. Дворецкий, А. М. Лихтер, И.Т. Шагаутдинова</i> ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ КР ЛУТЕОЛИНА И КРИЗИНА С УЧЕТОМ КОМФОРМАЦИОННОЙ МОБИЛЬНОСТИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП	91
<i>К.В. Березин, А.М. Лихтер, И.Т. Шагаутдинова, М. Л. Чернавина, В.В. Нечаев</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ FT-IR СПЕКТР МАСЛА КОСТОЧКИ ВИНОГРАДА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ	95
<i>А.Ю. Кострицкий, И.В. Страшила, А.А. Аниськов, О.В. Федотова</i> МЕТОД ЯМР ¹ H СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2Н-ПИРАН-2-ОНОВ	100
<i>И.Л. Пластун, А.Н. Бокарев, К.Е. Агандеева, В.В. Кошельков</i> ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В	

МОЛЕКУЛЯРНОМ КОМПЛЕКСЕ АДАМАНТАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК	102
ФИЗИКА НАНООБЪЕКТОВ	107
<i>О.Е. Глухова, П.В. Барков, М.М. Слепченко</i> АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГРАФЕНОВЫХ НАНОБЛИСТЕРОВ: ПРОГНОСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	107
<i>К.Е. Агандеева, И.Л. Пластун, А.Н. Бокарев, Н.С. Зенкин</i> ВЛИЯНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ТРАНСПОРТ ФЛАВОНОИДОВ: МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	111
ФИЗИКА И ТЕХНИКА МАГНЕТИЗМА	115
<i>Е.С. Зайцева, Л.А. Романченко</i> ПРИМЕНЕНИЕ НЕМАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ДАТЧИКАМ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ	115
<i>С.Ж. Жусубалиева, С.П. Кудрявцева</i> ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОДНОЙ СИГНАЛ НЕКОНТАКТА МАГНИТНОЙ ГОЛОВКИ	117
<i>А.А. Игнатъев, В.А. Гергель, В.В. Павловский, А.А. Маслов, А.В. Васильев</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИМПУЛЬСНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ МИЛЛИМЕТРОВОГО И СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНОВ ВОЛН НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР GAAS/ALGAAS	119
<i>А. В. Васильев, А. А. Игнатъев</i> ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ	121
<i>А.А. Маслов, А.А. Игнатъев</i> ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ ГЕТЕРОМАГНИТНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ	124
<i>В.С. Мальшиев, С.В. Овчинников, А.А. Пшеничный</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ЧАСТОТЫ ПЕРВИЧНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ГЕТЕРОМАГНИТНОГО ДАТЧИКА МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР	125
<i>Д.С. Гриднев, С.В. Овчинников</i> ПРИМЕНЕНИЕ МОДУЛЕЙ ПЕЛЬТЬЕ ДЛЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ДАТЧИКОВ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ	129
<i>Д.М. Спиридонов, А.А. Игнатъев</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО НАМАГНИЧИВАНИЯ В НЕМАГНИТНОЙ ЦЕНТРИФУГЕ	133
<i>А.Л. Хвалин, Л.С. Сотов</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЩНЫХ ТРАНЗИСТОРНЫХ УСИЛИТЕЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ 2-4 ГГц	137
<i>А. В. Гунствин, Л. Л. Страхова, А. А. Игнатъев</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ	138
МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ФИЗИКИ	143
<i>В. М. Аникин</i> НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЁНОВ: ОТ «СВЕТОНОСНОГО» ФОСФОРА К НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ (к 60-летию присуждения Нобелевской премии)	143
<i>В.И.Цой</i> ПРОБЛЕМЫ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИМПУЛЬСА В МЕТАМАТЕРИАЛАХ	169
<i>Л. С. Сотов, В. С. Чесаков</i> ИЗОМОРФИЗМ КОДА ЛЕМЕРА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ МНОГОУРОВНЕВОЙ КОММУТАЦИОННОЙ СХЕМЫ БЕНЕША	172
<i>О.М. Паришков</i> НЕЛОКАЛЬНОСТЬ, СЛУЧАЙНОСТЬ, ФИЗИКА И ФИЛОСОФИЯ	177
<i>Н.А. Бойкова, И.С. Святкин</i> НАУЧНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ	179
<i>М.А. Старшов, М.С. Григорьева</i> ТЕЛЕСКОП ГАЛИЛЕЯ	182
<i>М.А. Старшов, Ю.А. Лешко</i> ФИЗИКА В ОПЫТАХ	183
<i>М.А. Старшов, Ю.В. Усольцева</i> ДРЕВНЕЙШАЯ ПРОБЛЕМА ОПТИКИ	183
<i>А. С. Дронкин, Б. А. Медведев, Т.В. Бочкарева</i> ПРОБЛЕМАТИКА ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ КОМПЛЕКСОВ ИЗ МАГНИТОСОМ И БЕЛКОВ ЦИТОСКЕЛЕТА	185
КРУГЛЫЙ СТОЛ: ЧЕЛОВЕК И СВЕТ В ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОЙ И ХУДОЖЕСТВЕННОЙ КАРТИНЕ МИРА	189
АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК КАК СРЕДСТВО НАУЧНОГО ОБЩЕНИЯ	198
<i>S.V. Eremina, A.B. Pravdin</i> ESP OF SCIENCE: TERMINOLOGY VS NOMENCLATURE	198
<i>Dina A. Alexeeva</i> TERMINOLOGY AS A SOURCE OF METAPHORS	201
<i>Anna Yu. Smirnova, Anna A. Sosnovskaya</i> POSTER SESSION AT THE INTERNATIONAL CONFERENCE: EXPERIENCE OF ORGANIZING AND HOLDING	203
<i>D.K. Sher</i> SHIFTS IN RUSSIAN-CHINESE WRITTEN ENGLISH BUSINESS COMMUNICATION STANDARDS CAUSED BY THE INTERPLAY OF SPECIFIC CULTURAL FACTORS	205

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2016 году в рамках Международного симпозиума «Оптика и биофотоника - IV», являющегося частью Saratov Fall Meeting 2016 (SFM'16), прошли 12 продолжающихся конференций и семинаров «Оптические технологии в биофизике и медицине XVIII», «Лазерная физика и фотоника XVIII», «Спектроскопия и молекулярное моделирование XVII», «Электромагнетизм микроволн, субмиллиметровых и оптических волн XVI», «Нанобиофотоника XII», «Микроскопические и низкокогерентные методы в биомедицинских и других приложениях IX», «Интернет биофотоника IX», «Нелинейная динамика VII», «Низкоразмерные структуры VI» «Биомедицинская спектроскопия III», «Передовые поляризационные и корреляционные технологии в биомедицине и материаловедении III» и «Компьютерная биофизика и анализ биомедицинских данных III». Одновременно с симпозиумами была организована XX Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике, которая также является частью SFM'16.

Всего на SFM'16 было представлено 16 пленарных лекций, из которых 5 были представлены через Интернет, 18 приглашенных лекций (из них 12 приглашенных интернет-лекций), 172 устных доклада, 235 стендовых и 55 интернет-докладов. На сайте SFM 2016 с начала публикации Call for Papers побывало 5000 человек. За это время ими было просмотрено более 79000 страниц. Всего зарегистрировано 2162 человека, из них 191 новый участник зарегистрировался в этом году. Всего на сайте SFM в 2016 году побывало 477 зарегистрированных пользователей из более чем 30 стран, среди которых: РФ, США, Канада, Великобритания, Германия, Франция, Нидерланды, Бельгия, Испания, Португалия, Дания, Финляндия, Польша, Болгария, Белоруссия, Украина, Эстония, Казахстан, Египет, Китай, Индия, Япония, Сингапур, Южная Корея и др. Российская часть авторов докладов была представлена учеными из Московского государственного университета, Международного лазерного центра МГУ, Московского государственного технического университета им. Баумана, Института общей физики РАН (Москва), Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН (Москва), Института биохимии РАН (Москва), Института биохимии и физиологии микроорганизмов РАН (Москва), Института микробиологии РАН (Москва), Института проблем передачи информации РАН (Москва), Научного клинического центра ОАО «Российские Железные Дороги» (Москва), С.-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, С.-Петербургского государственного политехнического университета, С.-Петербургского государственного медицинского университета, Объединенного Института Ядерных Исследований (Дубна), Московского института электронной техники (Зеленоград), Филиала института биоорганической химии РАН (Пушино), Института проблем лазерных и информационных технологий РАН (Троицк), Самарского национального исследовательского аэрокосмического университета, Самарского государственного университета, Самарского государственного медицинского университета, Института систем обработки изображений РАН (Самара), Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Нижегородского национального исследовательского университета, Нижегородской медицинской академии, Тамбовского государственного университета, Волгоградского государственного университета, Астраханского государственного университета, Орловского государственного университета, Курского государственного университета, Южного федерального университета (Ростов-на-Дону), Балтийского федерального университета (Калининград), Ростовского научно-исследовательского института онкологии (Ростов-на-Дону), Оренбургского государственного университета, Томского национального исследовательского университета, Института лазерной физики СО РАН (Новосибирск), Института лазерных и информационных технологий СО РАН (Новосибирск), Сибирского федерального университета (Красноярск), Российского федерального ядерного центра — Всероссийского научно-исследовательского института технической физики (Снежинск), Саратовского национального исследовательского университета, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Саратовского государственного аграрного университета, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института точной механики и управления РАН (Саратов), НПЦ «Алмаз-Фазотрон» (Саратов) и других вузов и научных центров страны. Характерным для симпозиума, было заметное

число докладов, подготовленных совместно учеными России и других стран (США, Канады, Дании, Великобритании, Финляндии, Болгарии, Украины, Белоруссии, Казахстана и др.). Часть устных презентаций от имени своих научных групп была сделана молодыми учеными, представляющими к защите кандидатские диссертации и нуждающимися в практике устных выступлений. В Симпозиуме приняли участие (включая слушателей) более 500 человек.

Несмотря на бурное развитие информационных технологий, число стендовых докладов постоянно увеличивается, так как основной целью мероприятия является не столько сообщение о полученных результатах (публикация), сколько обсуждение этих результатов с авторитетными специалистами, как из России, так и из-за рубежа. Именно такую возможность предоставил Симпозиум молодым ученым и студентам. Среди стендовых докладов, представленных студентами и аспирантами, в этом году проводился конкурс, поддержанный программой SPIE FOCUS. На закрытии Симпозиума были объявлены победители. Комиссия, в состав которой входили председатели конференций и пленарные лекторы, отметила научную значимость и новизну результатов, а также высокое качество представления материала и ответов на вопросы.

Особый интерес в этом году вызвал семинар-лекторий Школы SFM-2016 «Современная оптика XV», который был организован для студентов-физиков бакалавриата, магистратуры, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в области оптической физики и ее приложений в высоких технологиях и в биомедицине, а также - в значительной степени - для учащихся старших классов школ, лицеев и гимназий со специализированными направлениями подготовки учащихся.

Живой и неподдельный интерес вызвала лекция и демонстрация профессора Университета Хьюстона К.В. Ларина «OCT in Live Embryonic Imaging» Состав участников семинара-лектория: школьники, лицеисты, гимназисты – 300 человек, студенты – 30 человек, аспиранты - 10 человек, молодые ученые – 8 человека, преподаватели и научные работники – 15 человек. Представители организаций - СГУ, ИПТМУ РАН, СГТУ, ИБФРМ РАН, ИСО РАН (Самара), ТГУ (Томск), ИТМО (С-П).

Учитывая важность, перспективность и методическую ценность научной тематики Симпозиума и Школы, а также быстрый рост молодых кадров и необходимость их интегрирования в международную науку, решено провести очередные Симпозиум и Школу в 2017 году.

Председатель 4-го Международного симпозиума и
20-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,
профессор, доктор физико-математических наук

В. В. Тучин

Секретарь 4-го Международного симпозиума и
20-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,
доцент, кандидат физико-математических наук

Э. А. Генина

Председатель организационного комитета
20-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы,
доцент, доктор физико-математических наук

Г. В. Симоненко

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОТКАНИ

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ХРОМЕНИОПИРИЛИЯ

Н.В. Фролова (Бунина), А.А. Шкель, О.В. Федотова

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

В результате многократной регистрации ЯМР ^1H спектров для тиопиранохроменона в трифторуксусной кислоте во времени была показана возможность ароматизации 4Н-тиопиранового фрагмента с образованием новых конденсированных систем трифторацетатов хроменотиопирилия. Варьируя условия исследования, была показана роль кислорода воздуха в процессе.

Соединения 2Н-хромен-2-онового ряда (кумарины) как природного, так и синтетического происхождения обладают широким спектром биологического действия, включающего антикоагулянтные, антиоксидантные, ингибирующие ВИЧ-интегразу свойства [1,2]. При этом в последнее время всё большее внимание уделяется гибридным молекулам, в том числе, сочетающим 2Н-хромен-2-оновый фрагмент и гетероцикл, обладающий фармакофорными свойствами. Такая комбинация может приводить к усилению биологической активности системы и представляет собой перспективный объект для химической модификации. Данные по образованию солей тиопирилия на основе 3-замещенных хромен-2-онов отсутствуют, так же как и сведения о гибридах хромен-2-онов, аннелированных катионом тиопирилия. Последний фрагмент, как известно, несет антимикробные и противогрибковые свойства [3]. В связи с этим, необходимость синтеза такого рода структур и установления механизма их образования с привлечением данных ЯМР ^1H спектроскопии является актуальной проблемой современной химии гетероциклических соединений.

Нами впервые при действии хлорной кислоты в среде уксусной кислоты на 2,4-Р-4Н-тиопирано[1,2-с]хромен-5-оны (**1,2**) выделены перхлораты 5-оксо-2,4-Р-5Н-хромено[3,2-с]тиопиран-1-илия (**3, 4**) с выходами порядка 70%.

Согласно данным ЯМР ^1H спектроскопии (CDCl_3) соли 5-оксо-2,4Р-5Н-хромено[3,2-с]тиопиран-1-илия (**3, 4**) (рис. 1) имеют мультиплет ароматических протонов в области 7.21-8.08 м.д., что полностью характеризует вновь синтезированную ароматическую систему.

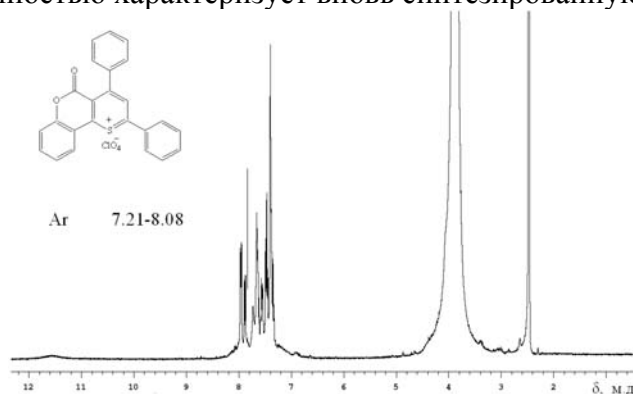


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр перхлората 5-оксо-2,4-дифенил-5Н-хромено[3,2-с]тиопиран-1-илия (**3**) (DMSO-d_6)

Основываясь на известных данных [4] солеобразования пропанонилтетрагидронафталинонов и продуктов их О-гетероциклизации (карбоциклических аналогов, полученных нами соединений **3, 4**), можно полагать, что под действием кислорода воздуха происходит окисление по метиновому атому углерода с образованием гидроперекиси, при дальнейшем распаде которой получается соль, что подтверждается отсутствием дублетов исходных соединений (**1, 2**) в ЯМР ^1H спектрах продуктов.

Аналогичная картина образования катиона тиопирилия наблюдается при действии трифторуксусной кислоты на примере 2,4-ди(4-хлорфенил)-4Н-тиопирано[1,2-с]хромен-5-она (**2**) непосредственно в ампуле спектрометра, где доступ кислорода воздуха ограничен, но не исключен. За ходом реакции осуществлялся периодический контроль методом ЯМР ^1H спектроскопии.

Полное преобразование исходного субстрата в соль наблюдалось через 72 часа, что фиксировалось по исчезновению дублетов метинового и винильного протонов тиопиранового фрагмента.

При добавлении трифторуксусной кислоты в инертной среде (после продувания азотом) через указанное время зафиксировать соль не удалось, что подтверждает участие кислорода воздуха в солеобразовании синтезированных гибридных систем хромен-2-она и тиопирилия, стабилизированных перхлорат и трифторацетат анионами.

Таким образом, методом ЯМР ^1H спектроскопии показана возможность ароматизации тиопиранохромен-2-онов, выявлено участие кислорода воздуха в этом процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian 400 при температуре 25°C (400МГц). Внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент гексан-эфир-ацетон, 3:1:1, проявитель пары йода.

2,4-Дифенил-4Н-тиопирано[1,2-с]хромен-5-он (1)

Синтез проводят по методике с использованием 1.25 г (3.37 ммоль) 1,3-дифенил-3-(пропанонил)-4-гидроксихромен-2-она, 0.36 г (4.34 ммоль) сульфида цинка, 6 мл HCl (конц., $\rho=1.19$ мг/мл) (0.20 моль). Получают 0.84 г (70%) тиопиранохромен-2-она (**1**), Т.пл. 130-131 °С.

2,4-Ди(4-хлорфенил)-4Н-тиопирано[1,2-с]хромен-5-он (2)

Синтез проводят по аналогичной методике с использованием 1.48 г (3.37 ммоль) 1,3-ди(4-хлорфенил)-3-(пропанонил)-4-гидроксихромен-2-она, 0.36г (4.34 ммоль) сульфида цинка, 6 мл HCl (конц., $\rho=1.19$ мг/мл) (0.20 моль). По окончании реакции выпадает осадок, который отделяют. В органическую часть добавляют воду. Выпавшие кристаллы соединения **2** выделяют в количестве 0.76 г (51%), Т.пл. 135-136 °С.

Перхлорат 5-оксо-2,4-дифенил-5Н-тиопирано[3,2-с]хромен-1-илия (3)

В плоскодонную колбу добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 8 мл пропионового ангидрида. Растворяют при перемешивании на магнитной мешалке 0.88 г (2.40 ммоль) тиопиранохромена **1**. Добавляют 0.60 мл (72%, 0.50 г) (3.60 ммоль) хлорной кислоты и перемешивают при нагревании (70–80°C) до окончания реакции. Контроль за ходом реакции проводят по ТСХ. Выход перхлората **3** составляет 0.72 г (65%), Т.пл. 252-253 °С.

Перхлорат 5-оксо-2,4-ди(4-хлорфенил)-5Н-тиопирано[3,2-с]хромен-1-илия (4)

Синтез проводят по вышеописанной методике с использованием 1.05 г (2.40 ммоль) соединения **2** и 0.60 мл (72%, 0.50 г) (3.60 ммоль) хлорной кислоты. Выход перхлората **4** составляет 0.88 г (68%), Т.пл. 257-258 °С. Аналогично проводят синтез трифторацетата (**5**) с заменой хлорной кислоты на трифторуксусную. Выход продукта 67%. Т.пл. 261-262 °С.

Результаты работы получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00730).

Литература

1. Евстигнеева Р.П., Воков И.М., Чудинова В.В. // Биолог. мембраны, 1998, Т. 15, № 12, с. 119-136.
2. Al-Soud Y.U., Al-Masoudi I.A., Saeed B. // ХГС, 2006, № 5, с. 669-676.
3. Куликова Л.К., Харченко В.Г., Кривенько А.П. и др. // Хим.-фарм. журн., 1982, Т. 16, № 5, с. 545-547.
4. Нехорошев М.В., Панов В.Б., Бульбер А.А. и др. // ЖОХ, 1980, Т. 50, с. 958.

ТРАНСФОЛЛИКУЛЯРНАЯ ДОСТАВКА НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ В КОЖУ *IN VIVO*

С. М. Зайцев¹, Ю. И. Свенская¹, Э. А. Генина^{1,2}, О. И. Гусякова¹, Г.С. Терентюк³, А. Б. Бучарская⁴, А. Н. Башкатов^{1,2}, В. В. Тучин^{1,2,5}

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

³Первая ветеринарная клиника, Саратов

⁴Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Саратов

⁵Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

В работе представлены результаты исследования возможности трансfolликулярной доставки разномасштабных частиц в кожу лабораторных крыс *in vivo*. В качестве исследуемых частиц использовались частицы диоксида титана (TiO₂) трех видов, различающихся диаметром: 25 нм, 100 нм и 5 мкм, и микроконтейнеры карбоната кальция (CaCO₃) диаметром 800 мкм. Для усиления проникновения частиц вдоль folликулов поверхность кожи обрабатывалась

низкочастотным ультразвуком (УЗ). Мощность и время воздействия варьировались соответственно в диапазоне от 0.1 до 2 Вт и от 1 до 4 мин. Для визуализации кожи использовался спектральный оптический когерентный томограф. В качестве основы суспензии для исследуемых частиц использовался полиэтиленгликоль 300. При мощности УЗ облучения 1 Вт и времени воздействия 4 мин максимальную глубину проникновения продемонстрировали частицы TiO_2 диаметром 25 нм (средняя глубина проникновения составила 99 ± 9 мкм). На меньшую глубину проникли частицы диаметром 100 нм (48 ± 9 мкм) и 5 мкм (60 ± 9 мкм). В эксперименте с частицами CaCO_3 оптимальным режимом оказалась обработка кожи в течение 3-х минут УЗ излучением мощностью 0.5 Вт. При этом была достигнута глубина проникновения 183 ± 9 мкм.

ВВЕДЕНИЕ

В результате многолетних исследований наночастиц [1] было установлено, что они способны доставлять лекарственные препараты местного применения через кожный барьер. Наночастицы размером около 600 нанометров в диаметре показали свою способность проникать в волосяные фолликулы, где они могут оставаться в течение нескольких дней. Успешная загрузка лекарств в наночастицы и их помещение внутрь волосяного фолликула может представлять идеальный метод для локализованной доставки лекарств. Окруженные густой сетью капилляров, волосяные фолликулы являются интересными целевыми структурами. Они также содержат стволовые клетки, которые играют важную роль в регенеративной медицине, и дендритные клетки, которые важны для иммуномодуляции. В зависимости от размера частиц, такой способ может позволить выбирать целью различные структуры, такие как стволовые клетки, клетки иммунной системы или кровеносных сосудов, находящиеся в непосредственной близости от волосяных фолликулов [2].

В последние годы активно разрабатываются методы трансфолликулярной доставки нано- и микрочастиц [1-5] главным образом за счёт их неинвазивности и простоты реализации. Однако важными проблемами остаются: выяснение возможной глубины проникновения частиц различных размеров и создание биodeградируемых частиц, способных к накоплению в фолликулах и постепенному и управляемому высвобождению лекарственных препаратов [6-8]. В работе [9] была показана возможность использования субмикронных частиц CaCO_3 в качестве контейнеров для внутриклеточной доставки биологически активных веществ, поскольку они обладают пористой структурой и рядом таких свойств как биосовместимость, возможность управляемого разрушения, простота синтеза и низкая себестоимость. В работе [10] было показано, что микроконтейнеры из карбоната кальция могут использоваться для создания внутритканевого депо лекарственных препаратов: они полностью растворяются в коже через неделю после введения, и их содержимое поступает в окружающее внутритканевое пространство.

Целями работы являются: 1) сравнительное исследование влияния размера частиц на глубину их проникновения в волосяные фолликулы *in vivo* и 2) исследование возможности использования низкочастотного УЗ для доставки субмикронных микроконтейнеров в волосяные фолликулы *in vivo*.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе использовались две лабораторные крысы альбиноса возрастом около 1 года весом 250-300 г, предварительно анестезированные с помощью Zoletil 50 (Virbac, Франция) дозой 0.05 мг/кг.

В качестве исследуемых частиц использовались частицы TiO_2 (Sigma-Aldrich, США) трех видов, различающихся диаметром: 25 нм, 100 нм и 5 мкм, и микроконтейнеры CaCO_3 диаметром 800 мкм. В качестве основы суспензии для исследуемых частиц использовался полиэтиленгликоль с молекулярной массой 300 (PEG 300) (Sigma-Aldrich, США). Концентрация суспензий частиц составляла 0.5 г/мл.

В качестве источника УЗ использовался излучатель Dinatron 125 (Dinatronics, США). Частота УЗ составляла 1 МГц. Мощность варьировалась от 0.1 до 2 Вт в непрерывном режиме. Суспензии наносились на предварительно депилированные участки кожи крысы и подвергались воздействию УЗ мощностью в первом случае 1 Вт два раза по 2 минуты, во втором - от 0.1 Вт до 2 Вт, время от 1 до 3 минут.

Для визуализации кожи использовался спектральный оптический когерентный томограф (ОКТ) OSP930SR (Thorlabs, США) со следующими параметрами: центральная длина волны источника излучения 930 ± 5 нм, аксиальное и латеральное разрешение соответственно 6.2 мкм и 9.6 мкм (на воздухе), длина области сканирования 2 мм.

По полученным А-сканам ОКТ-изображений была оценена оптическая глубина проникновения частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование трансфолликулярного проникновения частиц диоксида титана

Результаты исследования изменения глубины проникновения частиц TiO_2 в волосяные фолликулы лабораторной крысы *in vivo* в зависимости от времени воздействия УЗ представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Оптическая глубина проникновения частиц TiO_2 различных диаметров в фолликулы *in vivo* под действием ультразвука

Диаметр частиц	Мощность УЗ, Вт	Время воздействия, мин	Глубина проникновения через 2 минуты, мкм	Глубина проникновения через 4 минуты, мкм	Среднеквадратичное отклонение, мкм
5 мкм	1	2+2	36	60	9
25 нм	1	2+2	57	99	9
100 нм	1	2+2	15	45	9

В результате эксперимента оказалось, что частицы диаметром 25 нм проникли на большую глубину внутрь волосяного фолликула (средняя глубина проникновения составила 99 ± 9 мкм), чем частицы диаметром 100 нм (48 ± 9 мкм) и 5 мкм (60 ± 9 мкм), что предположительно связано с зависимостью глубины проникновения от толщины кутикулы крысиного волоса [7]. Следовательно, диаметр частиц 25 нм, по-видимому, близок к толщине кутикул волос в исследуемых фолликулах. Проникновение частиц с диаметром 5 мкм на большую глубину, чем частиц с диаметром 100 нм, обусловлено тем, что частицы такого большого диаметра при приложении УЗ-излучения вызывают эффект наждачной бумаги, который удаляет не только роговой слой, но и частично эпидермис, что облегчает им проникновение внутрь фолликула [5].

В работе [2] была исследована глубина проникновения частиц в кожу свиньи *in vitro* в диапазоне диаметров от 122 нм до 860 нм. В качестве исследуемых частиц были использованы частицы TiO_2 . Для более эффективного внедрения частиц также использовался ультразвук. Затем брались биопсии участков кожи, и гистологическим методом определялась глубина проникновения частиц внутрь фолликула. Наилучший результат показали частицы диаметром 600-700 нм (среднее значение более 1100 мкм), частицы, наиболее близкие по размеру к тем, которые использовались в нашей работе, т.е 122 нм, проникли в фолликул на глубину более 500 мкм. Значительные различия, полученные нами и Lademann с соавторами можно объяснить, во-первых, различиями кожи исследуемых животных (фолликулы свиньи имеют значительно больший диаметр, чем фолликулы кожи крысы), во-вторых, различиями условий эксперимента (в нашей работе исследования проводились *in vivo*, в отличие от цитируемой работы) и, в-третьих, различиями методов регистрации (в нашей работе, в отличие от микроскопических наблюдений, регистрация производилась с помощью ОКТ, поэтому полученные экспериментальные данные позволяют судить об оптической глубине проникновения частиц в волосяной фолликул). Таким образом, результаты, полученные в нашей работе, можно использовать для сравнения оптических глубин проникновения в кожу частиц диоксида титана различных диаметров.

Исследование трансфолликулярного проникновения частиц карбоната кальция

Результаты оценки оптической глубины проникновения частиц карбоната кальция при различных сочетаниях времени и мощности УЗ воздействия представлены в таблице 2.

Глубина проникновения частиц увеличивалась вместе с ростом мощности и времени прикладываемого УЗ-излучения. При 0.1 Вт и времени 2 минуты была достигнута глубина 30 мкм, что говорит о скоплении частиц практически в устье фолликула. Увеличение мощности до 0.4 Вт незначительно увеличило результат: 36 мкм. Дальнейшее сочетание мощности 0.5 Вт и времени 3 минуты оказалось оптимальным сочетанием из всех исследуемых режимов обработки и позволило частицам проникнуть на глубину 183 мкм. Увеличение мощности до 1 Вт с одновременным уменьшением времени обработки ухудшило результат проникновения до 78 мкм. Дальнейшие увеличения мощности излучения или времени обработки приводили к разрушению и перекристаллизации частиц, и их не удалось обнаружить из-за потери контраста на ОКТ-изображениях.

Таким образом, результаты эксперимента показали, что для достижения оптимальной глубины проникновения частиц карбоната кальция необходимо соблюдение баланса между мощностью УЗ-

излучения и временем его приложения: при недостаточной мощности и времени воздействия проникновение частиц было незначительным и происходило их скопление в устье фолликула, при более высокой мощности вне зависимости от времени частицы либо разрушались без проникновения в фолликулу, либо перекристаллизовывались и образовывали агрегаты. Поскольку частицы карбоната кальция используются в качестве контейнеров для лекарственных средств, то их повреждение не позволит доставить лекарства внутрь фолликула на необходимую глубину. С другой стороны, УЗ воздействие может способствовать управляемому разрушению микроконтейнеров и высвобождению их содержимого внутрь фолликулов [8].

Таблица 2.

Оптическая глубина проникновения частиц CaCO_3 различных диаметров в волосяные фолликулы *in vivo* под действием ультразвука

Мощность УЗ, Вт	Время воздействия, мин	Глубина проникновения частиц, мкм	Среднеквадратичное отклонение, мкм
0.1	2	30	9
0.4	2	36	9
0.5	1	33	9
0.5	3	183	9
1	1	78	9
1	2	0	9
2	1	0	9

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В эксперименте с частицами диоксида титана максимальную глубину проникновения вглубь фолликулов продемонстрировали частицы диаметром 25 нм (средняя глубина проникновения 99 ± 9 мкм). На меньшую глубину проникли частицы диаметром 100 нм (48 ± 9 мкм) и 5 мкм (60 ± 9 мкм).

Для достижения оптимальной глубины проникновения частиц карбоната кальция необходимо соблюдение баланса между мощностью УЗ-излучения и временем его приложения: при недостаточной мощности и времени воздействия проникновение частиц было незначительным, при более высокой мощности вне зависимости от времени частицы разрушались без проникновения в фолликулу. Оптимальным режимом оказалась обработка в течение 3-х минут излучением мощностью 0.5 Вт. При этом была достигнута глубина проникновения 183 ± 5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Правительства Российской Федерации (14.Z50.31.0004) для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных.

Литература

1. Cevc G., Vierl U. // J. Controlled Release, 2010, Vol. 141(3), p. 277-299.
2. Lademann J., Knorr F., Richter H. et al. // J. Innov. Opt. Health Sci., 2015, Vol.8, p. 1-7.
3. Fang Chia-Lang, Aljuffali I. A., Li Yi-Ching et al. // Therapeutic Delivery, 2014, Vol.5(9), p. 13 - 20.
4. Barry B. W. // Adv. Drug Delivery Rev., 2002, Vol. 54 p. 200-205.
5. Зайцев С. М., Генина Э. А., Наволокин Н. А. и др. Доставка микро- и наночастиц в кожу через волосяные фолликулы *ex vivo* // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM 2015: материалы Международного симпозиума и Международной молодежной научной школы Saratov Fall Meeting 2015. - Саратов: НОВЫЙ ВЕТЕР, 2015. -С. 13-18.
6. Jung S., Patzelt A., Otberg N. et al. // Journal of Biomedical Optics, 2009, Vol.14(2), p. 021001.
7. Lademann J., Patzelt A., Richter H. et al. // Journal of Biomedical Optics, 2009, Vol. 14(2), p. 021014.
8. Kajimoto K., Yamamoto M., Watanabe M. et al. // International Journal of Pharmaceutics, 2011, Vol. 403, p. 57-65.
9. Свенская Ю. И., Наволокин Н. А., Бучарская А. Б. и др. // Российские нанотехнологии, 2014, Т.9, №.7/8, с. 45-52.
10. Genina E.A., Sveskaya Yu.I., Yanina I.Yu. et al. // Biomedical Optics Express, 2016, Vol. 7(6), p. 2082-2087.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ АЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ И АЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ

М.А. Ивонин¹, Н.О. Василькова¹, А.А. Матикенова¹, Д.К. Дымолазова¹, Н.В. Сафарова¹, Г.Л. Бурьгин², А. Ю. Прилепский², А.А. Голубев², А.П. Кривенько¹, В.В. Сорокин¹.

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

² ИБФРМ РАН, Саратов

С помощью колориметрических методов, по изменению оптической плотности среды нами исследовано цитотоксическое действие некоторых новых гетероциклов в отношении клеток почек эмбрионов свиньи зараженных

онковирусами А и С (SPEV-2), а также альгицидная активность по отношению к одноклеточным зеленым микроводорослям *Dunaliella Salina* Teod.

Колориметрический и флуориметрический методы широко используются в аналитической практике вследствие простоты аппаратного оформления и высокой чувствительности. Флуориметрический анализ, однако, не всегда применим вследствие того, что лишь небольшая часть соединений флуоресцирует с достаточной интенсивностью. Нами впервые оценена возможность использования указанных методов для выявления биологической активности новых гетероциклических соединений, содержащих в своей структуре факмакофорные фрагменты триазола и тетразола. Синтез потенциально биологически активных веществ основывался на приёмах «зелёной химии» и проводился в одну стадию. Посредством трехкомпонентной циклоконденсации 5-аминотетразола, замещенных ароматических альдегидов и циклоалканонов нами получены ранее неизвестные азолохиназолины и азолоцикланопиримидины в форме изомеров с линейным «а» и угловым «b» сочленением колец, частично описанных нами ранее [1,2]. Изучаемый ряд тетразолоцикланодигидропиримидинов, различается природой и положением замещающих групп в фенильном фрагменте (*o*-Cl, *o*-CH₃, *o*-NO₂, *o*-OH, *m*-NO₂) и размером алициклов (C₆-C₈), представленных на рис. 1.

Состав и строение соединений I-VIIIa,b установлены с помощью элементного анализа, ЯМР спектроскопии (¹H, ¹³C). Отнесение сигналов в ЯМР ¹H спектре сделано с учетом данных, полученных нами ранее [1], согласно которым угловой изомер характеризуется положением сигнала H⁵, а линейный - по химическому сдвигу метинового протона (H^{9,10,11}) пиримидинового фрагмента. Соотношение изомеров установлено по интегральной интенсивности ключевых сигналов протонов H⁵, H^{9,10,11}, что представлено в табл. 1.

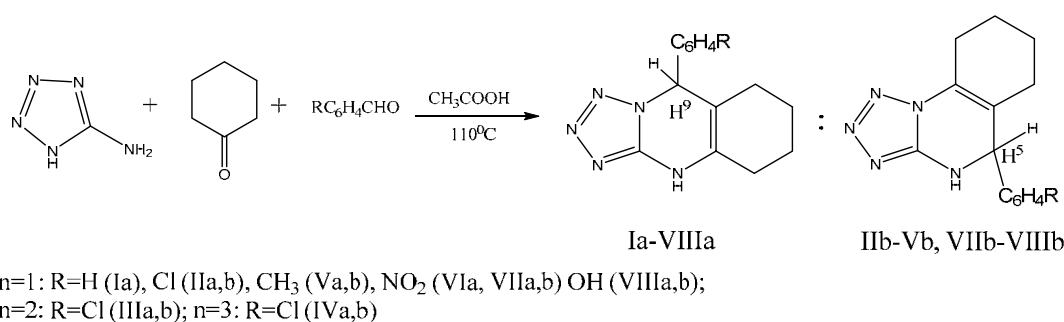


Рис.1. Изомерные арилзамещенные тетразолоцикланодигидропиримидины

Таблица 1.

Изомерные тетразолоцикланодигидропиримидины и их соотношение (по интегральной интенсивности протонов H⁵, H^{9,10,11} в ЯМР ¹H спектре)

Соед.	Значение		Соотношение a:b
	n	R	
Ia	1	H	1:0
IIa,b	1	2-Cl	1:6
IIIa,b	2	2-Cl	1:6
IVa,b	3	2-Cl	1:1.3
Va,b	1	2-CH ₃	3:1
VIa	1	3-NO ₂	1:0
VIIa	1	2-NO ₂	1:3
VIIIa,b	1	2-OH	1:6

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Исследование цитотоксической активности полученных соединений проводили на культуре клеток почек эмбрионов свиньи, несущих онковирусы А и С (SPEV-2). Жизнеспособность клеток проверяли с помощью МТТ-теста (колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток). Клетки культивировали в питательной среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) и затем инкубировали с токсикантами (0,01-0,35 мМ тестируемого соединения в растворе ДМСО) в

течение 24 часов, в качестве контроля использовали ДМСО. Далее среду DMEM сливали и добавляли МТТ-реагент, инкубировали в атмосфере CO₂. После инкубации МТТ-реагент сливали и в каждую лунку добавляли 200 мкл ДМСО. Инкубировали 15 минут на термостатируемом шейкере для равномерного растворения кристаллов формазана. Показания оптической плотности считывали на микропланшетном спектрофотометре Multiscan Ascent (Bio-Tek Instruments, США) на длине волны 540 нм.

Зависимость оптической плотности от концентрации тестируемых соединений после МТТ теста представлена на рис. 2.

По значениям оптической плотности рассчитана дыхательная активность клеточной линии SPEV-2 на рис. 3.

Дыхательная активность, % = $[A_k - A_0 / A_k] * 100$, где A_k – оптическая плотность контроля, A_0 – оптическая плотность изучаемого вещества.

Измерения проводились в трехкратно, для проведения статистического анализа использовалась программа Microsoft Excel.

Максимальное снижение дыхательной активности клеток, инкубированных с тестируемыми соединениями, наблюдалось при концентрации 0,35 мМ и составило 5,1% (для соед. Ia), 91,7% (для соед. IIa,b), 53,3% (для соед. IIIa,b), 56,3% (для соед. IVa,b), 93,9% (для соед. Va,b), 46,5% (для соед. VIa,b), 32,9% (для соед. VIIa,b), 16,2% (для соед. VIIIa,b), что показано на рис.3.

Известно, что высокоцитотоксичные вещества проявляют активность в концентрациях $C \leq 10^{-4}$ М [3]. Согласно этому критерию соединения IIa,b, Va,b обладают цитотоксической активностью близкой к высокой, ингибируя рост более 90% клеток в концентрации 0,35 мМ.

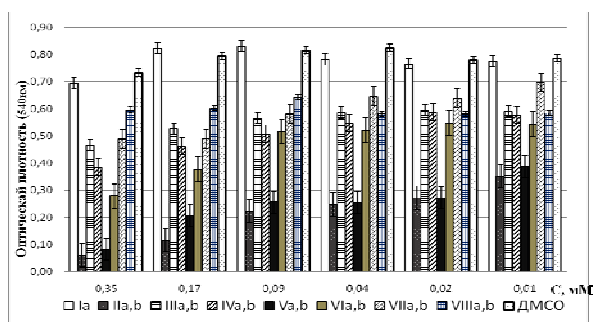


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации соединений I-VIII после МТТ-теста

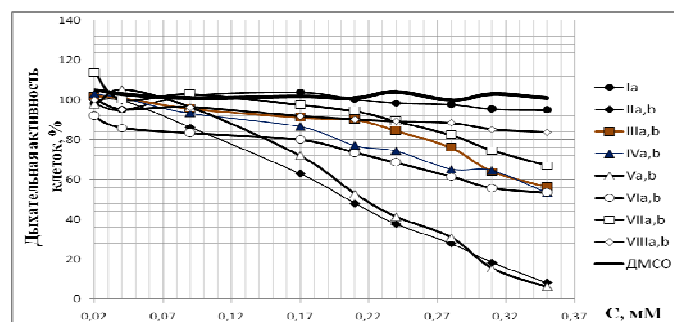


Рис. 3. Дыхательная активность культуры клеток SPEV-2 в отношении соединений I-VIII

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АЛЬГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ

Угнетение нежелательной зеленой водоросли в водохранилищах, системах водоснабжения, других водоемах является важной экологической проблемой. Для решения этой проблемы используются химические препараты (альгициды), ингибирующие процесс фотолитиза воды и фотосинтеза в зеленых частях растений.

С помощью колориметрического метода нами была протестирована альгицидная активность выше описанных R-фенилзамещенных тетраолоциклопиримидинов **Ia, IIa,b, VIIa,b, Va-VIa**.

Испытания проводились *in vitro* на одноклеточных зеленых микроводорослях *Dunaliella salina* Теод. ВИБФРМ РАН по известной методике [4]. Навески исследуемых соединений растворяли в ДМСО ($C=10$ мг/мл), затем переносили в полистироловые планшеты и последовательно разводили в концентрациях от 200 до 1.625 мкг/мл. Далее, в планшеты вносилась солевая среда Ben-Amotz 1.5M NaCl, для роста микроводорослей и осуществлялся засев.

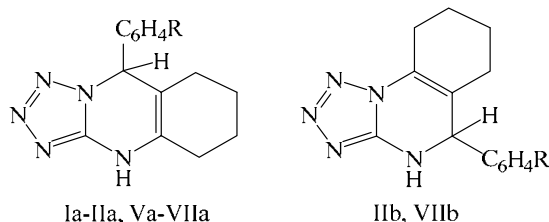
Измерения оптической плотности проводились на планшетном спектрофотометре (Multiskan Ascent, Thermo, Финляндия) в области красного пика поглощения хлорофилла «а», при 690 нм. В качестве препарата сравнения использовался распространенный гербицид – глифосат в составе коммерческого препарата «Roundup» Monsanto Co., USA (соль изопропил-N-фосфометил-глицина), который является гербицидом сплошного спектра действия, разрешенный в подсобных хозяйствах. Контрольный опыт ставился для растворителя (ДМСО). В ходе опытов хлорофилл поврежденных клеток подвергался фотодеструкции и по значению оптической плотности через 48 часов

наблюдения нами рассчитывался показатель ингибирования IC_{50} (концентрация, вызывающая ингибирование роста половины микроводорослей, таблица).

Таблица 2.

Значения IC_{50} для тетраолохиназололинов Ia, IIa,b, VIIa,b, Va-VIa, ДМСО и «глифосата», после 48 часов наблюдений.

Соединение	Значение R	IC_{50} мкг/мл
Ia	H	152
IIa,b	2-Cl	70
Va	2-CH ₃	32
VIa	3-NO ₂	29
VIIa,b	2-NO ₂	119
ДМСО	-	-
«Глифосат»	-	2,3



Результат гибели клеток подтверждается также визуалью обесцвечиванием взвеси в лунках с соединениями Ia, IIa,b, VIIa,b, Va-VIa. Нами проведено микрофотографирование проб (15мкл) из этих лунок на микроскопе лазерного диссектора (Leica Microsystems, Германия) с использованием флуоресцентной лампы, светофильтр «I3». Мертвые клетки, при таких условиях, флуоресцируют зеленым, живые – красным (рис. 4).

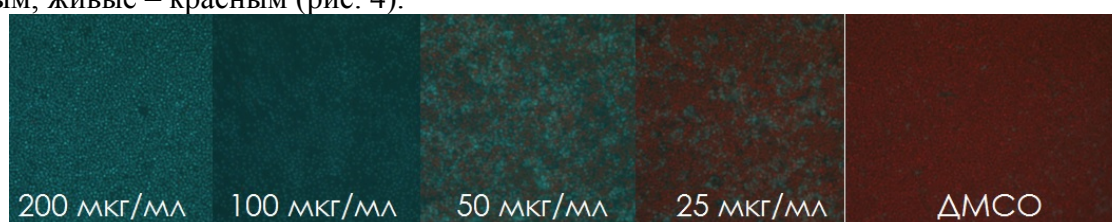


Рис. 4. Образец пробы содержащей соединение IIa,b под микроскопом лазерного диссектора (Leica Microsystems, Германия) с использованием флуоресцентной лампы, светофильтр «I3»

Среди изученных веществ самыми активными являются о-метил- и м-нитрофенилтетраолохиназололины **Va-VIa** которые несколько уступают препарату сравнения.

Таким образом, полученные нами новые представители азолахиназололинов и азоциклопиримидинов, являются перспективными объектами для дальнейших испытаний биологической активности, а колориметрические и флуориметрические методы исследования пригодны для изучения биоактивности соединений подобной структуры.

Литература

1. Василькова Н.О., Кривенько А.П. Трехкомпонентный синтез орто-фенилзамещенных тетраологексагидрохиназололинов. Влияние орто- эффекта на соотношение позиционных изомеров// Сб. науч.тр. IV Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации» Одесса. 2015. Т.1. Вып.№1 (38).С. 4-7.
2. Василькова Н.О., Филимонова В.Н., Кривенько А.П. Синтез изомерных 7-(2-хлорфенилзамещенных) тетраоло[5,1-b]пиримидинов, анелированных карбоциклами C₅-C₈// Межвуз. сб. науч.тр. X Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов. 2015. С.11-12.
3. А.Н. Миронов (ред.). Руководство по проведению клинических исследований лекарственных средств. Часть первая, Гриф и К., Москва. 2012.С. 217-225.
4. Богатырёв В.А., Голубев А.А., Прилепский А.Ю. и др. // Материалы международной междисциплинарной научной конференции «Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения» Киев. 2013. С. 373.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОАБЛЯЦИИ ЭПИДЕРМИСА НА ОПТИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ КОЖИ *IN VIVO*

Н.С. Ксенофонтова¹, Г.С. Терентюк², А.Н. Башкатов^{1,3}, В.В. Тучин^{1,3,4}, Э.А. Генина^{1,3}

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

²Первая ветеринарная клиника, Саратов

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

⁴Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

В работе представлены результаты сравнительного исследования оптического иммерсионного просветления кожи лабораторных животных *in vivo* при предварительной лазерной микроабляции эпидермиса и без неё. Фракционная лазерная микроабляция осуществлялась с помощью установки на основе импульсного эрбиевого лазера ($\lambda = 2940$ нм). В качестве оптического просветляющего агента использовался полиэтиленгликоль (ПЭГ-300). Исследования выполнялись на 15 лабораторных крысах-альбиносах. Результаты показывают, что абляция поверхности кожи приводит к локальному отёку участка воздействия, что снижает оптическую глубину детектирования. Через 30-40 мин испарение воды с поверхности участка абляции вызывает оптическое просветление кожи. Однако нанесение ПЭГ-300 на участок абляции значительно увеличивает скорость оптического просветления и оптическую глубину детектирования кожи. Эффективность оптического просветления при абляции с последующим нанесением иммерсионного агента через 100 мин почти в 2.5 раза выше, чем при иммерсионном просветлении без абляции.

ВВЕДЕНИЕ

Кожа имеет сложную неоднородную структуру, которая приводит к сильному светорассеянию, что ограничивает применимость оптических методов для диагностики и лечения различных заболеваний [1, 2]. Разработка методов увеличения эффективности оптического просветления кожи является актуальной задачей, решению которой посвящены многочисленные исследования во всём мире [3, 4]. Однако диффузия иммерсионных агентов в кожу затруднена за счет существования эпидермального барьера. Для решения этой задачи может быть использована фракционная лазерная микроабляция эпидермиса. В литературе [5, 6] представлены результаты использования данного метода с целью улучшения проницаемости кожи для различных лекарственных препаратов. Однако влияние микроабляции на эффективность оптического просветления кожи исследовано недостаточно.

Целью данной работы является исследование влияния микроабляции кожи *in vivo* на эффективность её оптического иммерсионного просветления. В работе представлено сравнительное исследование иммерсионного просветления кожи без абляции и с предварительной абляцией поверхностного слоя эпидермиса.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве источника излучения использовался эрбиевый лазер Palomar Lux2940 (Palomar Medical Technologies Inc., Burlington, MA, USA) со следующими параметрами: длина волны 2940 нм, одиночковый импульс с энергией 1 Дж, длительность импульса 5 мс, длительность пика 200 мкс. При проведении экспериментов использовался режим: абляция верхнего слоя кожи с площадью поврежденной области 6×6 мм² и глубиной не более 100 мкм. В качестве оптического просветляющего агента использовался полиэтиленгликоль с молекулярным весом 300 (ПЭГ-300).

Исследования выполнялись на 15 лабораторных крысах-альбиносах *in vivo*, которые были разделены на 3 группы по 5 животных в каждой: I – только лазерная абляция, II – только нанесение ПЭГ-300, и III – абляция с последующим нанесением ПЭГ-300. Для мониторинга оптической глубины детектирования кожи использовалась спектральный оптический когерентный томограф Thorlabs OCP930SR (Thorlabs, США) со следующими параметрами: центральная длина волны излучения 930 нм, ширина полосы излучения 100 нм, продольное разрешение 6.2 мкм, поперечное разрешение 9.6 мкм. Томограммы обрабатываемого участка снимались до абляции и сразу после абляции и нанесения ПЭГ-300 через каждые 5 минут. Продолжительность измерений составляла 1.5-2 часа.

На основании анализа томограмм в каждый момент времени определялась оптическая глубина детектирования (оптическое расстояние от поверхности кожи до нижней границы полезного сигнала) на трёх участках в зоне абляции. Полученные данные усреднялись для всех животных в группе. Рассчитывалось среднеквадратичное отклонение.

На основе полученных данных рассчитывалась эффективность оптического просветления, которая характеризует относительное изменение оптической глубины детектирования кожи в процессе мониторинга. Эффективность рассчитывалась по формуле:

$$\text{ЭОП} = \frac{z(t) - z(t=0)}{z(t=0)} \times 100\% \quad (1)$$

где $z(t)$ – значение оптической глубины детектирования кожи в каждый момент времени в процессе наблюдения, $z(t = 0)$ – значение оптической глубины детектирования кожи до абляции и/или нанесения иммерсионного агента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В начальный момент времени оптическая глубина детектирования у крыс из I группы составляла 538 ± 68 мкм, а сразу после абляции 527 ± 101 мкм. Глубина уменьшилась, поскольку в области абляции возникал небольшой отёк за счёт диффузии лимфы и воды из окружающей внутритканевой жидкости к месту повреждения. Это естественная реакция организма на повреждение кожи. Однако через 2 часа наблюдалось увеличение глубины детектирования до 630 ± 74 мкм за счёт того, что происходило испарение воды из зоны абляции и уплотнение ткани.

В начальный момент времени глубина детектирования у крыс из II группы составляла 548 ± 54 мкм, а через 30 минут 572 ± 48 мкм. Глубина увеличилась за счёт снижения рассеяния ткани при диффузии иммерсионного агента во внутритканевое пространство и согласование показателей преломления внутритканевой жидкости и коллагеновых и эластиновых волокон дермы. Рост глубины детектирования продолжался в течение всего эксперимента и составил 627 ± 140 мкм через 1.5 часа.

В начальный момент времени глубина детектирования у крыс из III группы составляла 585 ± 64 мкм, через час – 632 ± 43 мкм, при этом наблюдалось два конкурирующих процесса: с одной стороны, увеличение рассеяния за счёт притока воды и лимфы из окружающей внутритканевой жидкости к месту повреждения [7], а с другой стороны, диффузия иммерсионного агента ПЭГ-300, которая способствовала согласованию показателей преломления внутритканевой жидкости и коллагеновых волокон дермы, что, в свою очередь, снижало рассеяние света [8]. В итоге к концу эксперимента глубина детектирования увеличилась до 675 ± 75 мкм.

На рисунке 1 представлены значения усреднённой оптической глубины детектирования для 3-х групп экспериментальных животных. Хорошо видно, что с течением времени оптическая глубина детектирования кожи увеличивается. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с помощью зависимости:

$$y = A = \exp\left(\frac{-x}{\tau}\right) + y_0, \quad (2)$$

где A – коэффициент пропорциональности, y_0 – максимальное значение параметра, τ – характеристическое время процесса.

На рисунке 2 представлены значения эффективности оптического просветления для 3-х групп экспериментальных животных в процессе наблюдения. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с помощью уравнения (2).

На рисунке 2 видно, что начальное значение эффективности равно нулю. Уменьшение значений оптической глубины детектирования непосредственно после абляции и/или нанесения ПЭГ-300 приводит к снижению эффективности оптического просветления в первые 30-40 мин для I и II групп животных и 10-20 мин для III группы. Сравнение кинетики изменения эффективности оптического просветления показывает, что наибольшая эффективность наблюдается при комбинировании абляции с иммерсией (III группа).

Характеристическое время процесса оптического просветления, рассчитанное с помощью аппроксимационной зависимости (2), в I группе составило 24 мин, во II группе - 931 мин и в III группе - 93 мин. Во II группе характеристическое время процесса выше, чем в III группе, что говорит о малой скорости процесса проникновения иммерсионного агента вглубь кожи при неповреждённом эпидермисе. Иммерсия затруднена благодаря барьерной функции эпидермиса. Скорость протекания процесса в III группе увеличивается за счёт того, что при абляции удаляется поверхностный слой эпидермиса, включая роговой слой, что облегчает диффузию ПЭГ-300 в дерму кожи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результат исследования оптического просветления кожи крысы *in vivo* с помощью анализа кинетики увеличения оптической глубины детектирования показали, что средняя эффективность оптического иммерсионного просветления при предварительной абляции эпидермиса через 100 мин превышает эффективность только иммерсионного воздействия почти в 2.5 раза, а

характеристическое время комбинированного метода просветления в 10 раз меньше, т.к. при абляции удаляется поверхностный слой эпидермиса, включая роговой слой, что облегчает диффузию ПЭГ-300 в дерму кожи. Однако максимальное значение эффективности комбинированного метода просветления не превышает 15%. Повысить эффективность оптического просветления в данном случае, по-видимому, возможно, если в качестве ОПА использовать вещества с более высоким показателем преломления, например, глицерин или пропиленгликоль.

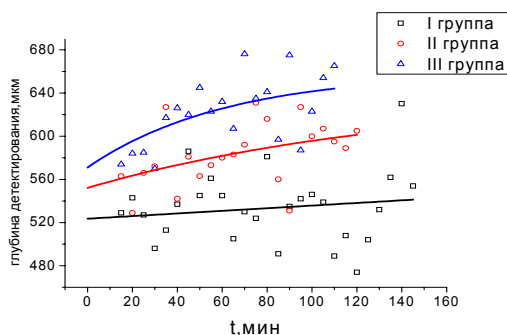


Рис. 1. Зависимость оптической глубины детектирования кожи от времени. Символами представлены экспериментальные данные, кривыми – результат аппроксимации

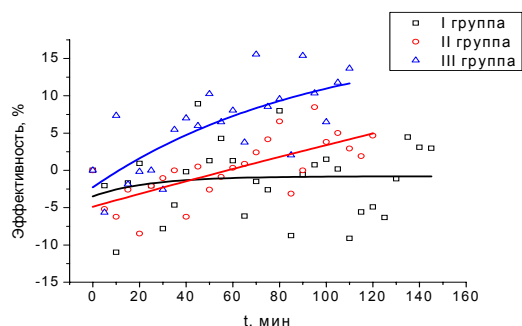


Рис. 2. Зависимость эффективности оптического просветления кожи от времени. Символами представлены экспериментальные данные, кривыми – результат аппроксимации

Авторы выражают благодарность Л.Е. Долотову за помощь в экспериментах и А.Б. Бучарской за предоставление лабораторных животных. Э.А. Генина и В.В. Тучин поддержаны грантом Правительства Российской Федерации (14.Z50.31.0004) для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных. А.Н. Башкатов частично поддержан грантом РНФ № 14-15-00186. Н.С. Ксенофонтова поддержана грантом Президента России НШ-7898.2016.2.

Литература

1. Tuchin V.V. Tissue optics and photonics: biological tissue structures. // Journal of Biomedical Photonics & Engineering. 2015. Vol. 1(1). P. 3-21.
2. Tuchin V.V. // Journal of Biomedical Photonics & Engineering, 2015, Vol. 1(2), p. 98-134.
3. Zhu D., Larin K., Luo Q. et al. // Laser & Photonics Reviews, 2013, Vol. 7(5), p. 732-757.
4. Genina E.A., Bashkatov A.N., Sinichkin Yu.P. et al. // Journal of Biomedical Photonics & Engineering, 2015, Vol. 1(1), p. 22-58.
5. Lin C.H., Aljuffali I.A., et al. // Expert Opin. Drug Deliv., 2014, Vol. 11(4), p. 599-614.
6. Aljuffali I.A., Lin C.F., Fang J.Y. // J. Drug Del. Sci. Tech., 2014, Vol. 24(3), p. 277-287.
7. Phillips K.G., Wang Y., Levitz D. et al. // J. Biomed. Opt., 2011, Vol. 16(4), p. 040503.
8. Тучина Д.К., Генин В.Д., Башкатов А.Н. // Оптика и спектроскопия, 2016, Т. 120, № 1, с. 36-45.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОНИКНОВЕНИЯ ЛИПОПРОТЕИНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ИНТИМУ СОСУДОВ

А.А. Зыктин¹, О.Е. Глухова¹, Г.Н. Маслякова²

¹Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

²Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, Саратов

В работе представлены результаты теоретического прогнозирования энергетической стабильности графеновых наноблистеров с различными геометрическими параметрами. В качестве критерия оценки стабильности исследуемых углеродных объектов предлагается рассматривать величину локальных напряжений атомной сетки наноблистера. Численная оценка напряжений, испытываемых атомами каркаса графенового блистера, осуществляется с помощью оригинальной методики расчета локальных напряжений, в основе которой лежит энергетический подход. В работе впервые были построены атомистические модели графеновых наноблистеров, отвечающие данным натурального эксперимента. В результаты анализа данных численного эксперимента были установлены новые физические закономерности влияния топологии на термодинамическую устойчивость наноблистеров. Построены распределения локальных напряжений для графеновых блистерных структур, атомная сетка которых содержит различные структурные дефекты. Показано, как концентрация и расположение дефектов влияет на картину распределения максимальных напряжений, испытываемых атомами наноблистеров.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в медицине остро стоит вопрос о заболеваниях сердечно-сосудистой системы, вызванных, прежде всего, атеросклеротическими изменениями стенки сосудов. Основным элементом атеросклеротического поражения является атеросклеротическая бляшка, которая, выступая в просвет сосуда, вызывает его сужение и затрудняет нормальный кровоток. Бляшка состоит из внутри- и внеклеточных липидов, фибрина, гладкомышечных клеток, соединительной ткани, промежуточного вещества и кальция [1]. Главенствующую роль в развитии атеросклероза приписывают инфильтрации различных видов липопротеинов в интиму артерии [2].

На практике очень сложно детально и наглядно проанализировать процесс инфильтрации липопротеинов в стенку артерии в виду наноразмеров исследуемых объектов, однако, оценка протекающих процессов играет чрезвычайно важную роль в разработке механизмов предупреждения и лечения атеросклероза. Решить указанную проблему можно с помощью методов компьютерного моделирования. Существуют работы по моделированию данного процесса с точки зрения динамики сплошных сред [3]. В данной работе *in silico* исследуется динамика проникновения липопротеина низкой плотности (ЛПНП) через межклеточную щель с использованием методов и подходов молекулярного моделирования, которые позволят более точно учесть свойства исследуемых структур, а так же исследовать динамику процесса на наномасштабе. Моделирование проводилось в программном пакете GROMACS с использованием хорошо апробированного силового поля для крупнозернистого моделирования MARTINI [4-8].

Моделирование сборки ЛПНП

На первом этапе моделирования необходимо было осуществить сборку ЛПНП. Количественный и химический составы, а так же строение составных компонентов биомакромолекулы были взяты из работы [9]. Для ускорения процесса моделирования было решено частично отказаться от самосборки липопротеина в пользу поэтапной сборки:

1. Сборка холестерольного ядра из молекул глицерила триолеата [9], холестерина [10] и холестерилолеата [11] (TOG, CHOL и CHYO соответственно);
2. Формирования фосфолипидной оболочки липопротеина из молекул фосфатидилхолина [12] и лизофосфатидилхолина [13] (POPC и LPC соответственно);
3. Присоединение аполипипотеина апоВ-100 [14].

На первом этапе сборки ЛПНП, случайным образом, составные компоненты холестерольного ядра были помещены в периодическую коробку кубической формы с ребром 40 нм в следующем количестве: холестерина – 600 молекул, холестерилолеата – 1600 молекул и глицерила триолеата – 180 молекул. Затем решались уравнения движения Ньютона при помощи алгоритма интегрирования Верле, с шагом интегрирования 0.02 нс при температуре 310 К с применением алгоритма закреплённых связей Lincs [15]. Также использовался термостат масштабирования скоростей (термостат Берендсона с дополнительным стохастическим членом, который предоставляет более правильное распределение кинетической энергии) [16]. Моделирование проходило до полного соединения всех молекул в цельное ядро. Время моделирования составило 9 нс. Начальная структура, а так же процесс сборки и конечная структура представлены на рис. 1.

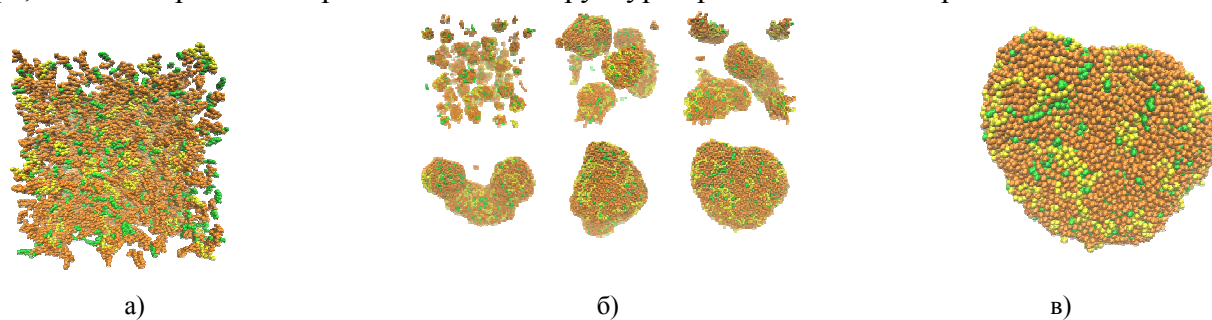


Рис. 1. Процесс сборки холестерольного ядра ЛПНП: а) начальная структура сборки холестерольного ядра; б) этапы процесса сборки холестерольного ядра; в) конечная структура. Оранжевым цветом обозначены молекулы холестерина (CHYO), зелёным - холестерина (CHOL), жёлтым - глицерила триолеата (TOG).

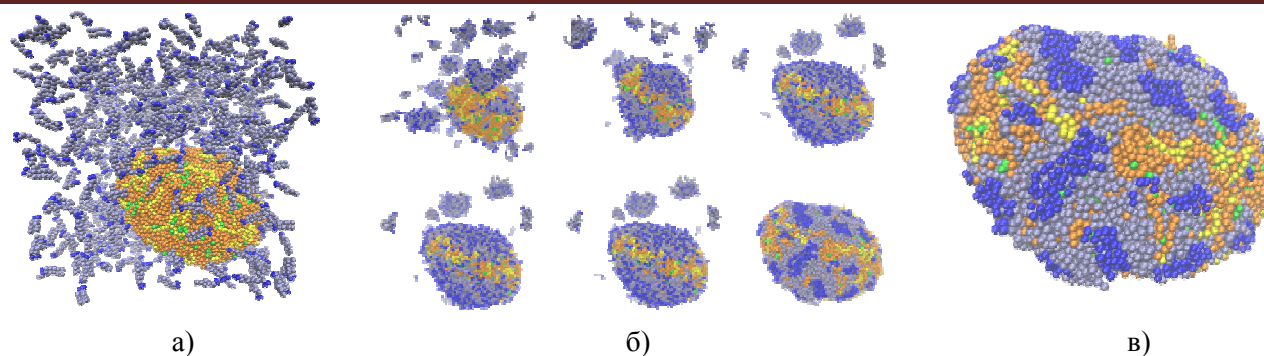


Рис. 2. Процесс формирования фосфолипидной оболочки ЛПП: а) начальная структура моделирования; б) этапы процесса формирования фосфолипидной оболочки; в) конечная структура. Оранжевым цветом обозначены молекулы холестерина (CHYO), зелёным - холестерина (CHOL), жёлтым - глицерил триолеата (TOG), голубым — гидрофобные части фосфолипидов оболочки (POPC, LPC), синим — гидрофильные части фосфолипидной оболочки (POPC, LPC).

На следующем этапе моделирования ЛПП к полученной структуре были добавлены компоненты фосфолипидной оболочки со случайным расположением в переодической коробке в количестве: фосфатидилхолина – 630 молекул, лизофосфатидилхолина – 80 молекул. Алгоритм интегрирования описан выше. Моделирование происходило до полного осаждения молекул, составляющих оболочку, на ядро ЛПП. Время моделирования составило 10 нс. Начальная структура, процесс осаждения и конечная структура ЛПП представлены на рис. 2.

Затем к структуре был добавлен аполипопротеин Б-100, так же со случайным расположением внутри переодической коробки. Моделирование проводилось до устойчивого состояния структуры и составило 5 нс. Начальная, конечная структуры, а так же процесс присоединения представлены на рис. 3.

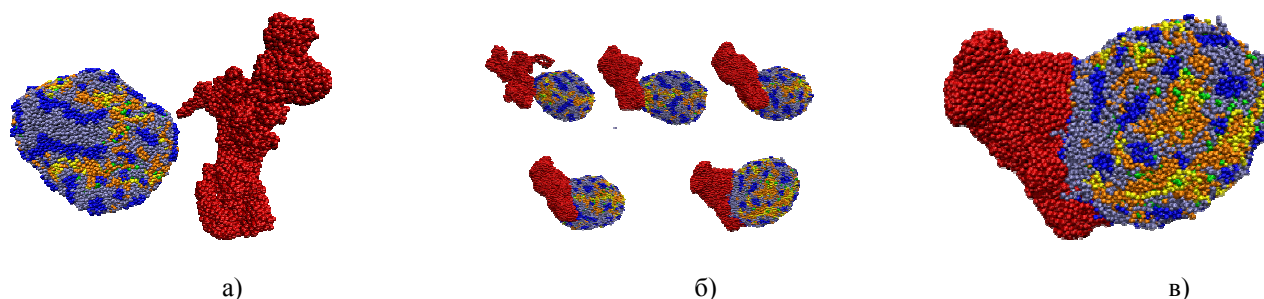


Рис. 3. процесс присоединения аполипопротеина Б-100: а) начальная структура; б) этапы процесса присоединения апоБ-100; в) конечная структура. Оранжевым цветом обозначены молекулы холестерина (CHYO), зелёным - холестерина (CHOL), жёлтым - глицерил триолеата (TOG), голубым — гидрофобные части фосфолипидов оболочки (POPC, LPC), синим — гидрофильные части фосфолипидной оболочки (POPC, LPC), красным — апоБ-100.

Таким образом, была получена крупнозернистая молекулярная модель ЛПП. Из рисунка видно, что без учёта молекулы апоБ-100 полученная структурная конфигурация близка к вытянутому сфероиду, что так же подтверждает валидность построенной модели. На рис. 4 представлены геометрические параметры молекулярной модели.

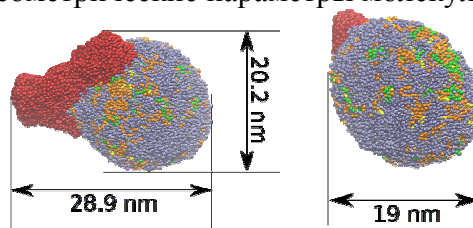


Рис. 4. Геометрические параметры полученной крупнозернистой модели ЛПП. Оранжевым цветом обозначены молекулы холестерина (CHYO), зелёным - холестерина (CHOL), жёлтым - глицерил триолеата (TOG), голубым — фосфолипидная оболочка (POPC, LPC), красным — апоБ-100

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ МЕЖКЛЕТОЧНОЙ ЭНДОТЕЛИАЛЬНОЙ ЩЕЛИ

Следующим этапом исследования является построение модели межклеточной эндотелиальной щели. В качестве неё был взят модельный липидный бислои, состоящий из фосфолипида

дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC) [17] и холестерина в процентном соотношении 70% и 30% соответственно.

Для оптимизации была сформированная О-образная структура, выбор соответствующей формы подобран таким образом, чтобы исключить краевые граничные условия на бислое. Оптимизация проходила до значения сил меньше $10 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{нм})$. Из данной структуры был сформирован фрагмент, представленный на рис. 5б.

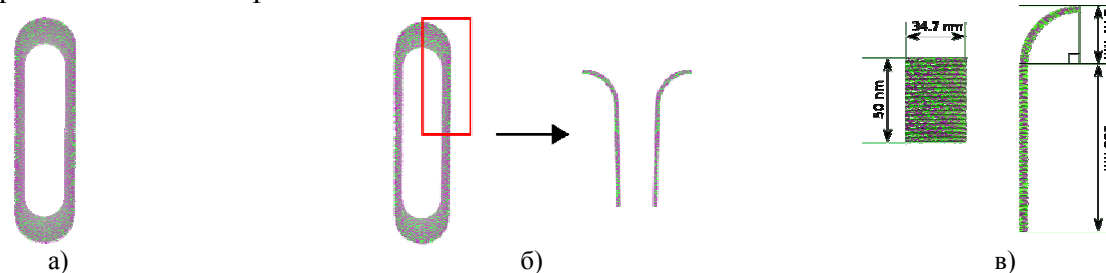


Рис. 5. Подготовка и формирование фрагмента межклеточной щели: а) Начальная О-образная структура; б) Формирование конечной структуры межклеточной щели из оптимизированной О-образной структуры; в) Геометрические параметры используемого фрагмента. Фиолетовым цветом показаны молекулы дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), зелёным — холестерина (CHOL).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения работы была совершена подготовка к осуществлению компьютерного моделирования динамики поведения ЛППП с целью выявления механизма его инфильтрации в интиму сосуда через межклеточную щель эндотелия. Подготовлены модели составных элементов крупнозернистой модели. Впервые построена крупнозернистая молекулярная модель фрагмента межклеточной щели, а так же впервые реализована методика поэтапной сборки липопротеина низкой плотности с применением методов молекулярной динамики с неявным растворителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-офи_м №15-29-01025.

Литература

1. Аронов Д.М., Лупанова В.П. // Атеросклероз и дислипидемии, 2011, №1, с.48-56.
2. Карпов Р.С., Дудко В.А. Атеросклероз: патогенез, клиника, функциональная диагностика, лечение. - Томск : STT, 1998. С.31-35
3. Yang N., Vafai K. // International journal of heat and mass transfer, 2006, Vol. 49, p. 850-867.
4. Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // Journal of Computational Chemistry, 2005, Vol.26, № 16, p.1701-1718.
5. Banum S., Hoopes M. // Chemistry and Physics of Lipids, 2009, № 159, p. 59-66.
6. Takada S. // Current Opinion in Structural Biology, 2012, № 22, p.130-137.
7. Marrink S., Risselada H. et al. // Journal of Physical Chemistry B, 2007, Vol. 111, № 27, p.7812-7824.
8. Arnarez C., Uusitalo J., et al. // Journal of Chemical Theory and Computation, 2015, Vol. 11, № 1, p. 260-275.
9. Hyvönen M.T., Marrink S. // Soft Matter, 2011, № 7, p. 8135-8141.
10. <http://md.chem.rug.nl/index.php/force-field-parameters/lipids2/351-lipid.html?dir=Glycerols&lipid=TOG>. Martini Coarse Grain Force Field for Biomolecular Simulations. Обращение к ресурсу 20.04.2016.
11. <http://md.chem.rug.nl/index.php/force-field-parameters/lipids2/351-lipid.html?dir=Sterols&lipid=CHOL>. Martini Coarse Grain Force Field for Biomolecular Simulations. Обращение к ресурсу 20.04.2016.
12. <http://md.chem.rug.nl/index.php/force-field-parameters/lipids2/351-lipid.html?dir=Sterols&lipid=CHYO>. Martini Coarse Grain Force Field for Biomolecular Simulations. Обращение к ресурсу 20.04.2016.
13. <http://md.chem.rug.nl/index.php/force-field-parameters/lipids2/351-lipid.html?dir=PC&lipid=POPC>. Martini Coarse Grain Force Field for Biomolecular Simulations. Обращение к ресурсу 20.04.2016.
14. <http://md.chem.rug.nl/index.php/force-field-parameters/lipids2/351-lipid.html?dir=LPC&lipid=LPC>. Martini Coarse Grain Force Field for Biomolecular Simulations. Обращение к ресурсу 20.04.2016.
15. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Савостьянов Г.В. и др. ПО «KVAZAR» - платформа для прогностического моделирования в области нано- и биомедицинских технологий - Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2015. 247 с.
16. Hess B., Bekker H. // Journal of computational chemistry, 1997, Vol.18, №11, p.1463-1472.
17. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // The Journal of Chemical Physics, 2007, Vol.126, №1, p.1-7.
18. <http://md.chem.rug.nl/index.php/force-field-parameters/lipids2/351-lipid.html?dir=PC&lipid=DPPC>. Martini Coarse Grain Force Field for Biomolecular Simulations. Обращение к ресурсу 20.04.2016.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ С ЗИГЗАГООБРАЗНЫМ КРАЕМ

О.Е. Глухова, Г. В. Савостьянов

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

В данной работе исследуется влияние оксидирования на проводимость графеновых нанолент с зигзагообразным краем. Данная задача является актуальной, ввиду широких перспектив применения восстановленного оксида графена, свойства которого зависят от концентрации атомов кислорода, и его производных в устройствах наноэлектроники. Зигзагообразные наноленты представляют интерес в виду наличия пика плотности электронных состояний на уровне Ферми. Рассматривается влияние на проводимость концентрации и расположения эпоксидных групп на гексагональной решетке, а также оценка влияния ширины нанолент на эти факторы.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства графена и его производных, в частности, графеновых нанолент, являются причиной его пристального изучения, как наиболее перспективного материала для наноэлектроники. Одна из проблем стоящая перед экспериментаторами — разработка технологий получения чистых, беспримесных материалов. Одним из методов получения графена является метод химического отслаивания [1], при использовании которого образуется промежуточный продукт — оксид графена (GO), который впоследствии очищается [2]. При этом конечный продукт - восстановленный оксид графена (rGO) - с неизбежностью содержит некоторый процент примесей эпоксидных и гидроксильных групп, расположенных хаотично в разных участках листа графена. Проводимость оксида графена существенно зависит от концентрации атомов кислорода [3], и при достаточно больших размерах листа оксида графена, хаотичное расположение примесных атомов кислорода оказывает некоторое усредненное влияние на его электронные свойства. Очевидно, что с уменьшением размеров рассматриваемых структур, способ расположения примесных атомов на поверхности графена или его производных будет оказывать всё большее влияние на его электронные свойства, и всё менее однозначно эти свойства будет определять величина концентрации примесных атомов.

Рассмотрение вопроса о влиянии гидроксильных групп на проводимость графеновых нанолент было осуществлено в работе [4], где рассматривалась структуры с регулярной укладкой. В работе [5] рассматривалось влияние хаотически расположенных эпоксидных групп на проводимость графеновых нанолент с краем типа «кресло», авторами было рассмотрено большое количество конфигураций, исследуемые характеристики усреднялись для каждой величины концентрации. Авторы исследовали структуры в рамках метода сильной связи.

Целью данной работы является исследование влияния оксидирования на проводимость графеновых нанолент с зигзагообразным краем. Рассматривается влияние на проводимость концентрации атомов кислорода, способов расположения эпоксидных групп на гексагональной решетке, а также оценка влияния ширины нанолент на эти факторы. Выбор нанолент типа с зигзагообразным краем обусловлен тем, что данный вид нанолент обладает пиком плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, благодаря чему у нанолент данного типа обнаруживается высокая проводимость при небольшой величине внешнего напряжения. Были рассмотрены конечные (длиной 2.5 нм) участки нанолент, ширина которых составляла 5 (5-ZGNR) гексагонов, 7 (7-ZGNR) гексагонов и 15 (15-ZGNR) гексагонов. Края нанолент насыщались атомами водорода для исключения влияния ненасыщенных связей.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование влияния оксидирования на проводимость графеновых нанолент осуществлялось в рамках матричного метода неравновесных функций Грина (НРФГ) в формализме Ландауэра-Буттикера [6-7]. Электрический ток в формализме Ландауэра-Буттикера вычисляется по следующей формуле:

$$I(V) = \frac{2e^2}{h} \int T(E, V) (f(E, \mu_L + eV/2) - f(E, \mu_R - eV/2)) dE. \quad (1)$$

Функция $T(E, V)$ называется функцией пропускания и определяет число каналов проводимости на единицу энергии для исследуемого объекта с учетом его контактов с электродами. Величина

e^2/h представляет собой квант проводимости, т. е. проводимость одного канала, множитель 2 учитывает вырождение по спину, f - функция распределения Ферми-Дирака.

Функция пропускания вычисляется следующим образом:

$$T(E) = \text{Tr}(G(E)\Gamma_L(E)G^*(E)\Gamma_R(E)), \quad (2)$$

где

$$G(E) = [S_M E^+ - H_M - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E)]^{-1}, \quad (3)$$

$$\Gamma_{\{L,R\}} = i[\Sigma_{\{L,R\}} - \Sigma_{\{L,R\}}^*]. \quad (4)$$

Здесь H_M - гамильтониан исследуемого объекта, S_M — матрица перекрытий базисных функций, $\Sigma_{\{L,R\}}(E)$ - матрицы собственных энергий левого и правого электродов, которые вычисляются по формуле:

$$\Sigma_{\{L,R\}}(E) = (s_{\{L,R\}} E^+ - \tau_{\{L,R\}}) g_{\{L,R\}}^S(E) (s_{\{L,R\}}^* E^+ - \tau_{\{L,R\}}^*), \quad (5)$$

здесь $\tau_{\{L,R\}}$ - матрицы энергии взаимодействия исследуемого объекта и электродов, $s_{\{L,R\}}$ - соответствующие матрицы перекрытий. $g_{\{L,R\}}^S(E)$ - поверхностные функции Грина электродов.

Проводимость исследуемого объекта при небольших напряжениях может быть определена по функции пропускания [6]:

$$G = 2 \frac{e^2}{h} \int T(E) F_T(E) dE, \quad (7)$$

$$F_T(E) = \frac{1}{4K_B T} \text{sech}^2\left(\frac{E - \mu}{K_B T}\right). \quad (8)$$

В наших расчетах все перечисленные матрицы вычислялись в рамках метода SCC-DFTB-2 [8-9], в используемом приближении базис составляют только валентные орбитали, каждый атом водорода описывается одной s -орбиталью, каждый атом углерода — орбиталями s, p_x, p_y, p_z , каждый атом кислорода орбиталями s, p_x, p_y, p_z . При заполнении матриц применялся алгоритм Слэтера-Костера [10], была использована параметризация rbc-0-3 [11-12], предназначенная для вычисления электронных свойств кристаллических структур и поверхностей.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА ZIGZAG-НАНОЛЕНТ

Вычислялись зонная структура, плотность состояний и функция пропускания рассматриваемых zigzag-нанолент (см. рис. 1). У каждой из представленных структур наблюдается пик плотности состояний на уровне Ферми, а также дополнительный пик в плотности состояний в валентной зоне вблизи уровня Ферми. Между данными пиками наблюдается слияние подзон, близких к уровню Ферми. На обозначенном интервале энергий каждый из рассматриваемых объектов имеет 3 канала проводимости. Следует отметить, что с увеличением ширины наноленты, увеличивается также и величина описываемого интервала, что говорит об увеличении проводимости при низком напряжении с увеличением ширины zigzag-нанолент.

ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП НА ПРОВОДИМОСТЬ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ

Для исследования зависимости проводимости от концентрации атомов кислорода для каждого из исследуемых объектов осуществлялась следующая процедура:

1. Выделялся конечный участок графеновой наноленты, длиной ~2.5 нанометра (10 гексагон) именуемый активной областью.

2. Для каждой из рассматриваемых концентраций атомов кислорода генерировалось десять конфигураций расположения эпоксидных групп при помощи генератора случайных чисел. Рассматривались только такие предварительные конфигурации, для которых на каждый гексагон приходилось не более одной эпоксидной группы, в противном случае при оптимизации геометрии наблюдалось нарушение целостности гексагональной структуры наноленты. Во избежание локального разрушения гексагональной структуры графеновых нанолент, рассматривались конфигурации, с концентацией атомов кислорода, не более 6 %.

3. Для каждой из предварительных конфигураций осуществлялась оптимизация геометрии, путем минимизации потенциальной энергии структуры по координатам атомов в рамках метода SCC-DFTB-2.

4. Каждый из рассматриваемых оптимизированных участков геометрии подсоединялся к соответствующим двум полубесконечным участкам бездефектной графеновой наноленты.

5. Для каждой из рассматриваемых конфигураций вычислялась функция пропускания по формулам (2)-(6) и проводимость по формулам (7)-(8).

6. Полученные результаты усреднялись по конфигурациям, соответствующим одной величине концентрации.

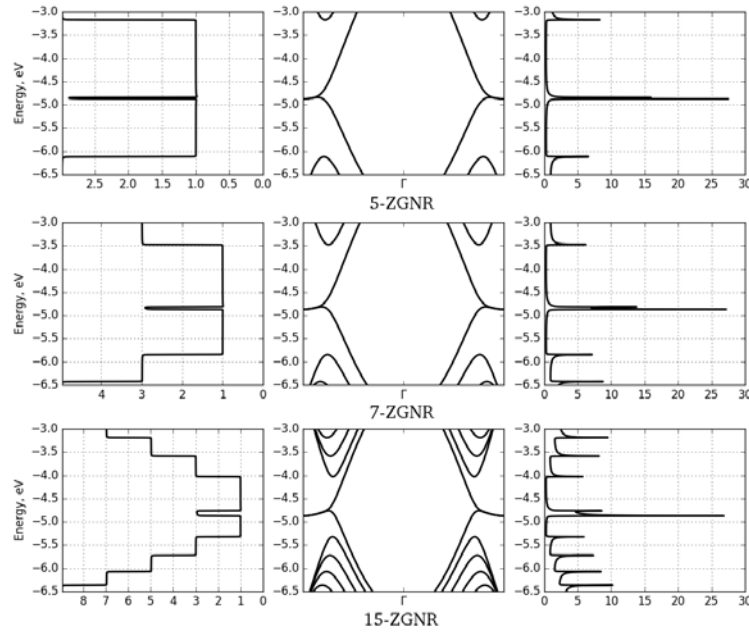


Рис. 1. Функции пропускания, зонная структура и DOS идеальных графеновых нанолент вблизи уровня Ферми

На рис. 2. приведены зависимости величины проводимости от концентрации эпоксидных групп. Проводимость вычислялась для величины энергии уровня Ферми приблизительно -4.87 эВ (уровень Ферми исследуемых нанолент) и температуре 300 К. Следует отметить, что в общем случае величина проводимости будет зависеть от энергии уровня Ферми электродов, поэтому представленные функции пропускания в этом смысле более полно характеризуют свойства нанолент. На графиках также представлены максимальные и минимальные величины проводимости для каждой концентрации. Для 15-ZGNR имеет место четко выраженная зависимость средней, максимальной и минимальной проводимостей от концентрации атомов кислорода, в то время, как для нанолент 5-ZGNR и 7-ZGNR данная зависимость выражена слабо: диапазон изменения проводимости в зависимости от конфигурации очень широк для одной и той же величины концентрации.

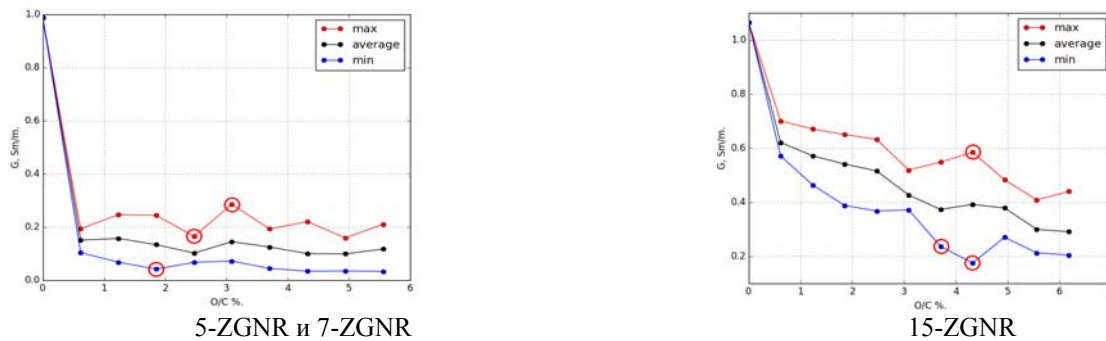


Рис. 2. Зависимость проводимости графеновых нанолент от концентрации атомов кислорода. Красным обведены значительные отклонения от среднего значения. Конфигурации, на которых достигаются минимальные значения характеризуются наличием большого числа эпоксидных групп, расположенных близко друг от друга, либо наличием линейно упорядоченных эпоксидных групп.

При рассмотрении конфигураций, приводящих к минимальным и максимальным величинам проводимости для одной и той же концентрации было выявлено, что максимальная проводимость как правило соответствует конфигурациям, содержащим минимальное количество эпоксидных групп, расположенных на соседних гексагонах. Кроме того, при появлении двух и более эпоксидных групп, расположенных на одной линии (см. рис. 3) наблюдается снижение проводимости, по сравнению с конфигурациями, не содержащими такой структурной особенности, максимальный эффект достигается при ориентации линии из эпокси-групп перпендикулярно линии тока. В частности, для искусственного примера, содержащего 9 атомов кислорода, расположенных в три ряда, функция пропускания преимущественно равняется нулю (см. рис. 4), в интервале нескольких электронвольт около уровня Ферми.

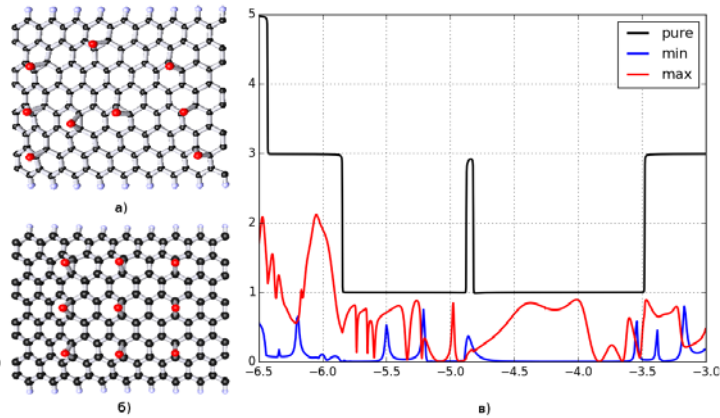
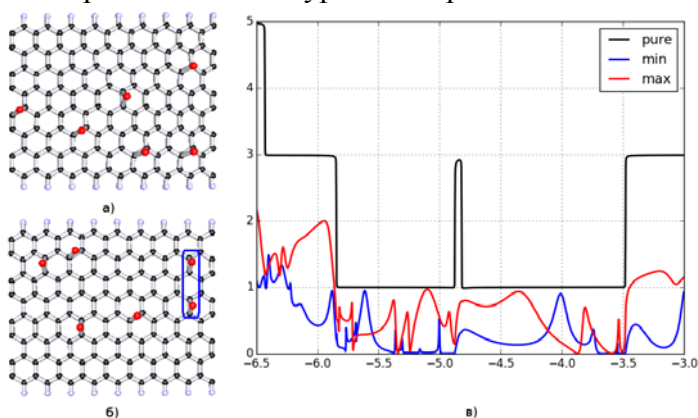


Рис. 3. Влияние расположения атомов кислорода на функцию пропускания. а) расположение атомов кислорода, соответствующее максимальной средней величине проводимости. б) расположение атомов кислорода, соответствующее минимальной средней величине проводимости, в синей рамке обведен структурный элемент, появление которого уменьшает проводимость в) функции пропускания для беспримесной графеновой наноленты, для конфигурации а, для конфигурации б.

Рис. 5. Влияние расположения атомов кислорода на функцию пропускания. а) случайное расположения б) специальное расположение в) функции пропускания для рассмотренных случаев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты нашего моделирования показывают, что проводимость нанолент типа zigzag небольшой ширины (< 15 гексагонов) в большей степени зависит от расположения эпокси-групп на поверхности ленты, чем от величины концентрации атомов кислорода, средняя величина проводимости резко падает даже при низких концентрациях атомов кислорода и почти не меняется с увеличением концентрации. Это связано с тем, что наличие даже небольшого числа эпоксидных групп на поверхности узких нанолент приводит к появлению участка низкой проводимости вблизи уровня Ферми, для случая 15-ZGNR этот эффект сказывается намного меньше из-за сужения этого интервала, благодаря чему наступает плавная зависимость проводимости от концентрации атомов кислорода.

Также выявлено, что наличие упорядоченных конфигураций из атомов кислорода на поверхности графеновых нанолент приводит к значительному падению величины проводимости. Наличие линейно-упорядоченных эпоксидных групп можно использовать для управления проводимостью нанолент даже при наличии примесей неупорядоченных эпоксидных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-офи_м №15-29-01025.

Литература

1. Cristina Gómez-Navarro et. al. // Nano Lett., 2007, Vol. 7, № 11, p. 211-216.
2. Goki Eda et. al. // J. Phys. Chem. C, 2009, Vol. 113, p. 15768–15771.
3. Christian Punckt et. al. // Appl. Phys. Lett., 2013, Vol. 102, p. 023114.
4. Cresti A et. al // J. Phys. Chem. C. 2011, V. 115, P. 21893–21898.
5. Cresti A et. al. // ACS Nano, 2011, Vol. 5(11), p. 9271-9277.
6. Datta S. Quantum Transport: Atom to Transistor, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
7. Cuevas J. C. and Scheer E. Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment, World Scientific, 2010.

8. Elstner M., Porezag D., Jungnickel G. et al. // Phys Rev B., 1998, Vol. 58, p. 7260-68.
9. Pecchia A. et al. // New Journal of Physics, 2008, Vol. 10, p. 065022- 065039.
10. Papaconstantopoulos D. A. and Mehl M. J. // J. Phys.: Condens. Matter., 2003, Vol. 15, p. R413–R440.
11. Koehler C., Frauenheim Th. // Surf. Sci., 2003, Vol. 600, p. 453-460.
12. Koehler C., Seifert G. // Chem. Phys., 2005, Vol. 309, p. 23-31.

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФЛАВОНОИДСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТОВ ОЧИТКОВ, ОСНОВАННЫЙ НА СРАВНЕНИИ СПЕКТРОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ *IN VIVO*

В.О. Пластун, Н.А. Дурнова, С.А. Райкова, Е.Э. Комарова
Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского

Исследована антимикробная активность в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27835, *Escherichia coli* ATCC 25922 экстракт овизочитка большого (*Sedum maximum* (L.) Hoffm.) и очитка пурпурного (*Sedum telephium* L.), приготовленных пятью разными способами. Также для всех этих извлечений были получены спектры поглощения и установлено содержание суммы флавоноидов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует проблема формирования штаммов микроорганизмов с множественной лекарственной устойчивостью, что делает актуальной задачу поиска новых антимикробных средств [1]. Биологически активные вещества растительного происхождения, в частности, флавоноиды, обладают меньшими побочными эффектами по сравнению с синтетическими препаратами. В связи с этим в последние годы все больше исследователей обращает внимание на изучение флавоноидсодержащих лекарственных растений и получаемых из них веществ [2-5].

Состав получаемых из растительного сырья экстрактов, и, следовательно, их свойства, в значительной мере зависят от технологических параметров экстракции [6], поэтому важную роль играет выбор способа экстрагирования, позволяющий получить наиболее эффективное извлечение.

Целью настоящей работы было изучение антимикробной активности приготовленных различными способами экстрактов из растительного сырья очитка большого (*Sedum maximum* (L.) Hoffm.) и очитка пурпурного (*Sedum telephium* L.). Были получены спектры поглощения всех использованных в ходе проведения экспериментов по выявлению антимикробной активности извлечений. Построен градуировочный график, установлено суммарное содержание флавоноидов в извлечениях, на основе полученных данных выявлена корреляция между спектральными характеристиками и содержанием суммы флавоноидов в экстракте.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В ходе работы были получены экстракты пяти разных типов из надземной части *S. maximum* (L.) Hoffm. и *S. telephium* L. Для каждого вида были приготовлены спиртовые, водно-спиртовые извлечения и настои. Спиртовые и водно-спиртовые экстракты были приготовлены в двух вариантах – очищенные и не очищенные хлороформом.

Антимикробную активность полученных экстрактов изучали методом двукратных серийных разведений в среде Мюллер-Хинтона в отношении эталонных штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27835, *Escherichia coli* ATCC 25922 [4]. При приготовлении рабочих растворов исходные экстракты упаривали для исключения влияния спирта на микроорганизмы. Полученный сухой остаток взвешивали для определения общего количества экстрактивных веществ, а затем разводили стерильной дистиллированной водой из расчета 100 мг/мл. Из рабочего раствора готовили ряд последовательных разведений от 1:2 до 1:124, содержащих от 50 до 0,3 мг экстрактивных веществ в мл питательной среды. Опыт сопровождался контрольным посевом тест-культур в среды без добавления растительного экстракта. В каждую опытную и контрольную пробирку с экстрактом вносили по 0,1 мл бактериальной взвеси, содержащей 2×10^6 КОЕ/мл. Посевы инкубировали в термостате при температуре 37° С в течение 18-24 ч, после чего учитывали результаты опыта, отмечая пробирки с отсутствием и наличием роста бактерий, а также производили мерные высевы на плотные питательные среды для подсчета выросших колоний.

Эффект антимикробного действия оценивали по процентному соотношению количества колоний, выросших на чашках с посевами из опытных пробирок в сравнении с контролем.

Для установления содержания флавоноидов в полученных извлечениях определяли их оптическую плотность, затем рассчитывали концентрацию по градуировочному графику. Градуировку строили по ГСО рутина. [7] Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре «Shimadzu» СФ-UV 1800 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при 362 нм относительно чистого растворителя. Спектры растворов снимали в диапазоне 200-700 нм. Для каждого извлечения были построены спектры поглощения (см. рис. 1, 2). Как видно из рис. 1, 2, у всех спектров имеется характерный пик в диапазоне длин волн от 325 до 375 нм. Рутин использовался как стандарт для определения концентрации флавоноидов. Выбор рутина в качестве стандарта в проведении экспериментов по выявлению особенностей спектральной картины и антимикробной активности обусловлен тем фактом, что сумма флавоноидов, содержащихся в наземной части очитка большого (*S. maximum* (L.) Hoffm.) и очитка пурпурного (*S. telephium* L.) имеет пик поглощения в районе длины волны 362 нм, соответствующей пику поглощения рутина [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено бактерицидное и бактериостатическое действие спиртовых и водно-спиртовых извлечений в отношении всех тестовых культур микроорганизмов, более ярко выраженное в отношении стафилококка и синегнойной палочки. Кишечная палочка отличается более высокой устойчивостью по отношению к экстрактам очитков. Наиболее эффективен спиртовой экстракт о. большого, не очищенный хлороформом, он на 79 % подавляет рост стафилококка и на 99 % - синегнойной палочки.

Было сделано предположение о том, что антимикробная активность извлечений из очитков определяется именно количеством содержащихся в них флавоноидов. Для проверки данной гипотезы были изучены спектры поглощения всех исследуемых экстрактов (рис. 1, 2).

Установлено, что главный максимум поглощения всех извлечений лежит вблизи главного максимума поглощения рутина (362 нм). Используя рутин в качестве стандарта, нами был построен градуировочный график и определено количественное содержание суммы флавоноидов в исследуемых экстрактах. Степень антимикробной активности, проявляемой экстрактом, коррелирует с содержанием флавоноидов в нем.

Таким образом, было сделано предположение о том, что зная количество флавоноидов в извлечении, возможно предсказать его антимикробную зависимость. Были проанализированы спектральные данные и, исходя из них, была аналитически построена зависимость, позволяющая по пороговому значению оптической плотности вычислить минимальную подавляющую концентрацию в экстрактах из обоих видов очитка. Для используемых в эксперименте экстрактов оптическая плотность составила 0,55 абс. ед. для концентрации, соответствующей пороговой подавляющей концентрацией извлечений *S. maximum* (L.) Hoffm, и 0,75 абс. ед. для концентрации, соответствующей пороговой подавляющей концентрацией извлечений *S. telephium* L.

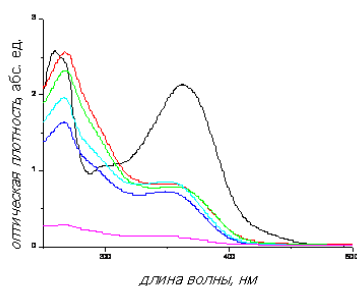


Рис.1. Спектры поглощения извлечений *S. maximum* (L.) Hoffm. А – ГСО рутина; В – спиртовой экстракт, очищенный; С – спиртовой экстракт без очищения хлороформом; Д – водно-спиртовой экстракт, очищенный хлороформом; Е – водно-спиртовой экстракт без очищения хлороформом; F – настой

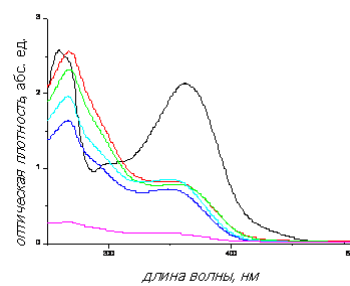


Рис.2. Спектры поглощения извлечений *S. telephium* L. А – ГСО рутина; В – спиртовой экстракт, очищенный; С – спиртовой экстракт без очищения хлороформом; Д – водно-спиртовой экстракт, очищенный хлороформом; Е – водно-спиртовой экстракт без очищения хлороформом; F – настой

Для подтверждения расчетных данных был проведен натурный эксперимент по изучению антимикробной активности, с целью установления пороговой подавляющей концентрации экстрактов. Данные, полученные в эксперименте см. в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что

прослеживается сильная зависимость между суммарным содержанием флавоноидов в экстрактах и их воздействием на *S. aureus* и *P. aeruginosa*. При этом было установлено, что пороговой подавляющей концентрацией обладают следующие растворы: спиртовой экстракт *S. maxitum* (L.) Hoffm., очищенный хлорофромом (Вна рис.2) и водно-спиртовой экстракт *S. telephium* L., очищенный хлорофромом (Дна рис 3.). Данные, полученные в результате эксперимента, коррелируют с аналитическими данными, полученными в результате прогнозирования свойств растворов экстрактов *S. maxitum* (L.) Hoffm. и *S. telephium* L. относительно их пороговой подавляющей концентрации на основании их оптической плотности.

Таблица 1.

Минимальные разведения экстрактов очитков, проявляющие антимикробное действие, и их связь с суммарным содержанием флавоноидов.

№ экстракта	Суммарное содержание флавоноидов, мкг/мл	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
		разведение	разведение	разведение
1	927	1:16	1:4	1:16
2	1903	1:64	1:8	1:64
3	1366	1:8	1:4	1:16
4	1464	1:64	1:4	1:64
5	-	1:8	1:4	1:16
6	1318	1:32	1:4	1:16
7	1366	1:64	1:8	1:32
8	1220	1:32	1:4	1:16
9	1415	1:64	1:4	1:32
10	146	1:8	1:4	1:8
Коэффициент Спирмена		- 0,8*	- 0,5	- 0,9*

* - значимо при $p \leq 0,05$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что спиртовые и водно-спиртовые экстракты очитков подавляют рост стафилококка и синегнойной палочки. Антимикробная активность этих экстрактов коррелирует с количеством флавоноидов в них (коэффициент корреляции Спирмена между содержанием флавоноидов и разведением, проявляющим антимикробное действие, равен -0,8 и -0,9 соответственно). Спектральная картина адекватно отражает уровень активности экстрактов, поэтому может быть использована для прогнозирования других видов биологической активности, связанных с действием флавоноидов.

Литература

1. Левента А.И., Усов А.Л., Семинский И.Ж. и др. // Сиб. мед. журн., 2012, №1, с.105-110.
2. Bocanegra-Garcia Garcia, A., Palma-Nicolas V., Rivera J. P. // Eur. J. Med. Chem., 2012, Vol. 49, p.1-23.
3. Ferrazzano G. F., Amato I., Ingenito, A., et al. // Molecules, 2011, Vol. 16, p.1486-1507.
4. Saleem, M., Nazir, M., Ali, M. S. et al. // Nat. Prod. Rep., 2010, Vol. 27, p. 238-254.
5. Hemaiswarya S., Kruthiventi A. K., Doble M. // Phytomedicine, 2008, Vol. 15, p.639-652.
6. Suchinina T. V., Shestakova T. S., Petrichenko V. M. et al. // Chem. – Pharm. Journal, 2010, Vol. 44 (12), p.2010.
7. Пластун В.О., Райкова С.В., Дурнова Н.А. и др. // Саратов. науч.-мед. журн., 2013, Т. 9(4), с.640-643.
8. Государственная Фармакопея Российской Федерации, 12-е изд. М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2007г. 696 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕЙКОЦИТОВ В ПРОБЕ НАТИВНОЙ КРОВИ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С.О.Торбин, В.А.Дубровский

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

Экспериментально обнаружен эффект «высвечивания» лейкоцитов в пробе нативной крови при ее наблюдении с помощью цифрового микроскопа. Эффект заключается в том, что при удалении объектива микроскопа, изначально сфокусированного на объекте, от лейкоцита происходит трансформация его изображения, причем яркость изображения клетки повышается. В то же время подобное явление не наблюдается для эритроцитов и тромбоцитов, что позволяет разрешить лейкоцит от иных форменных элементов крови при их подсчете. Обнаруженный эффект не наблюдается ни на одном типе форменных элементов крови в случае мазков. Экспериментально показано, что в основе обнаруженного эффекта лежит «линзовый» механизм. Проведены статистические исследования на множестве клеток нативной крови. Показано, что применение эффекта «высвечивания» лейкоцитов дает значительное увеличение точности счета клеток этого типа при анализе формулы нативной крови методом цифровой микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Определение количества форменных элементов крови разного типа, их соотношения является важной и наиболее частотной характеристикой клинической лабораторной диагностики. Исторически идентификация и счет клеток крови производился с использованием микроскопа в «ручном» режиме, при этом исследуемый образец крови находился в статическом состоянии. Развитие оптической проточной цитометрии привело к появлению автоматов для идентификации и счета форменных элементов крови, например, [1-4]. Проточные гемоцитометры позволяют производить подсчет клеток крови в потоке поштучно, они нашли применение и для решения иных диагностических задач, в частности, для определения групповой принадлежности крови [5-8].

В последние годы интенсивно развивается иной подход к идентификации и счету форменных элементов крови – метод цифровой микроскопии. Этот метод основан на компьютерной обработке фотоизображений образцов крови. Отметим, что в качестве анализируемых объектов исследователи в основном используют не растворы нативной крови, а фотоизображения мазков крови. Это связано с тем, что окраска образца создает дополнительную контрастность объекта, выделяет особенности морфологии клеток, дает возможность разрешить клетки крови разного типа. Так, задача подсчета эритроцитов с помощью фотоизображений препаратов крови, рассматривалась в [9-16]. Достигнутая точность счета эритроцитов (RBC) программным образом по отношению к «ручному» составила 96-98% в [9], 96% в [13] и 92% в [14]. Заметим, что в [9, 13, 14] использовались разные подходы, алгоритмы обработки фотоизображений.

Более сложной по сравнению с идентификацией и счетом эритроцитов является задача распознавания лейкоцитов (WBC). Это обусловлено тем, что размер и форма лейкоцитов значительно более вариабельны по сравнению с эритроцитами, кроме того, лейкоциты могут оказаться соизмеримыми с эритроцитами. В этом случае прибор может воспринять эритроцит за лейкоцит – возникает ошибка в определении содержания лейкоцитов в пробе крови. Попытки идентификации и счета лейкоцитов предпринимались в [17-20]. Заметим, что точность счета клеток (лимфоцитов) в мазке в [17] составила 94% в сравнении с «ручным» методом.

Представляется принципиальным отметить два обстоятельства, возникающих при анализе мазков крови с помощью цифровой микроскопии.

1) Анализ мазков позволяет определить соотношение количеств эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов, что важно для некоторых задач лабораторной диагностики. Однако, он принципиально не дает абсолютные величины концентраций этих клеток в пробе крови, так как при таком анализе препарат оказывается высушенным, отсутствует объем, в котором расположены анализируемые клетки крови.

2) Подготовка мазков требует строгого соблюдения определенной технологии, времени подготовки, опыта врача-лаборанта. К сожалению, на практике не всегда можно получить удовлетворительную повторяемость в прокраске объектов, как по всей поверхности мазка, так и от объекта к объекту исследования. Это затруднение особенно принципиально при цифровой обработке фотоизображений, когда при сегментации клеток, как правило, используются определенные пороговые условия, связанные с яркостью пиксель фотоизображения.

В этой связи представляет интерес изучение возможности идентификации и счета форменных элементов крови в ее нативном состоянии (в растворе без окраски красителем). Отметим, что количество исследований в этом направлении значительно меньше, нежели с окрашенными мазками крови. Нам известна лишь работа [21], где делается попытка определения концентрации эритроцитов и лейкоцитов в пробе нативной крови с использованием принципов цифровой микроскопии.

Вполне очевидно, что исследование раствора нативной крови принципиально дает возможность не только определить соотношение количеств форменных элементов разного типа, но и измерить абсолютные величины их концентраций. Этого можно достичь, если цифровое фото изображение объекта получено в условиях, когда исследуемая проба крови помещена в счетную камеру, объем которой известен.

Проведенные нами эксперименты показывают, что такой счет эритроцитов и тромбоцитов в растворе нативной крови методом цифровой микроскопии не представляет особых трудностей, однако, идентификация и счет лейкоцитов весьма затруднен по нескольким причинам:

1) отмеченная выше вариабельность размера и формы лейкоцита; соизмеримость в некоторых случаях лейкоцита с эритроцитом;

2) прозрачность лейкоцита без специальной его окраски, как это имеет место в мазках.

Цель настоящего исследования - поиск способа идентификации лейкоцитов в образце раствора нативной крови, сравнение результатов компьютерного счета лейкоцитов с «ручным» подсчетом этих клеток.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлась цельная донорская кровь, которая разбавлялась в 400 раз физраствором. Капля раствора нативной крови, объемом 20 мкл, размещалась в камере Горяева. Цифровые фотоизображения объекта получались с помощью микроскопа (ЛОМО БИОМЕД, увеличения объектива и окуляра 40^{\times} и 10^{\times} соответственно, поле зрения - 0,2 мм) и фотокамеры (Logitect-Quick Cam - 2 Мегапикселя). При этом разрешение фотоизображений данной оптической системой составляло 8 пкс/мкм. В больших квадратах камеры Горяева (общее число таких квадратов в камере - 100) изготавливались фотоизображения пробы крови в различных областях анализируемой капли; 80 из них, в которых помимо эритроцитов и тромбоцитов присутствовали лейкоциты, были отобраны для компьютерной обработки фотографий. Это проводилось в связи с малым стандартным количеством лейкоцитов по сравнению с количеством эритроцитов, а также значительным разведением пробы крови. Такой отбор фотоизображений позволял получить репрезентативную выборку в отношении лейкоцитов, достаточную для статистической ее обработки.

Оптическая система микроскопа фокусировалась на дно капли, что, казалось бы, требовало перед фотографированием объекта некоторого времени для инкубации клеток с целью их седиментации. Однако, в силу того, что высота зазора между площадкой камеры, на которую нанесена счетная сетка и покровным стеклом составляет всего лишь 100 мкм, не было необходимости в большом времени инкубации клеток. Поэтому фотографирование объекта производилось примерно после первой минуты расположения камеры под объективом микроскопа. Результаты компьютерного счета форменных элементов крови сопоставлялись с результатами «ручного» счета тех же клеток анализируемого изображения. Заметим, что перед компьютерной обработкой фотоизображений разрешение (1600x1200) каждой микрофотографии было уменьшено в 3 раза (до 532x400) с целью повышения скорости обработки фотоизображений.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕЙКОЦИТОВ В РАСТВОРЕ НАТИВНОЙ КРОВИ

Для идентификации лейкоцитов в растворе нативной крови апробированы два подхода:

- 1) градиентный метод идентификации клеток;
- 2) оригинальный метод «высвечивания» лейкоцитов.

Последовательно рассмотрим оба метода анализа клеток.

Градиентный метод идентификации лейкоцитов

Известно, что стандартное соотношение количеств форменных элементов разного типа RBC/PLT/ WBC имеет следующий порядок 720 : 44 : 1 (PLT-тромбоцит). Значительное превышение количества RBC, а также PLT, над содержанием WBC (рис.1а) приводит к сложности при компьютерной идентификации лейкоцитов. С целью устранения этой трудности использовался принцип программной фильтрации эритроцитов и тромбоцитов на фотоизображении пробы раствора нативной крови. Первым этапом этой процедуры являлось распознавание эритроцитов. Для этого использовались две их особенности: стандартная в определенной мере форма клеток и способность эритроцитов поглощать световой поток. В совокупности это позволило на основании анализа большого количества фотоизображений выработать наиболее разнообразные RBC фотошаблоны, с которыми в дальнейшем сравнивались идентифицируемые эритроциты. Если анализируемая клетка с высокой степенью корреляции совпадала хотя бы с одним из выбранных RBC фотошаблонов, то данная клетка воспринималась как эритроцит, она сегментировалась (рис.1б), а найденный сегмент, содержащий эритроцит, исключался из дальнейшего рассмотрения при поиске и идентификации других клеток. Естественно, увеличение количества отобранных RBC фотошаблонов приводит к снижению числа нераспознанных эритроцитов.

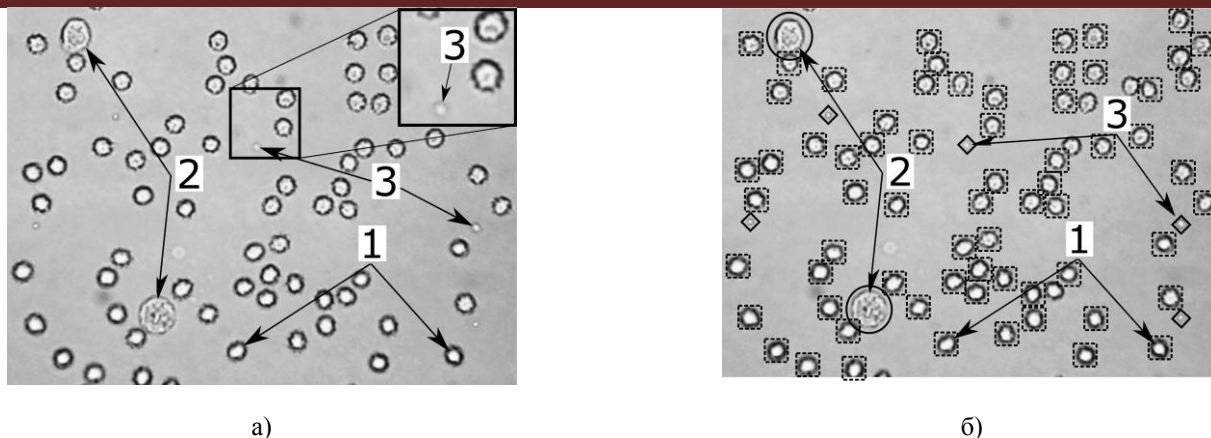


Рис.1. Фотоизображение форменных элементов крови: а) экспериментально полученное фотоизображение объекта (вставка демонстрирует тромбоцит, который слабо различим на основном изображении в связи с малым размером клетки PLT); б) то же изображение после сегментации эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов. Обозначения: 1–эритроциты; 2–лейкоциты; 3–тромбоциты; (клетки размещены в квадраты, овалы и ромбы соответственно).

Процедура распознавания тромбоцитов и лейкоцитов начиналась с фильтрации тех сегментов фотоизображения, в которых на предварительном этапе были обнаружены эритроциты. Лейкоциты и тромбоциты в нативном образце крови являются практически прозрачными клетками, что затрудняет использование фотометрического подхода. Поэтому для этих клеток был использован градиентный подход обработки фотоизображения, включающий в себя распознавание границ клеток, определение их координат, сегментацию клеток (Рис.1б). Вслед за сегментацией клеток осуществлялась процедура бинаризации изображения. Эти действия описаны в [22] для регистрации тромбоцитов и их агрегатов. Пример фотоизображений бинаризованных и сегментированных изображений тромбоцитов и лейкоцитов после предварительной фильтрации изображений эритроцитов, а также некоторое количество нераспознанных и, следовательно, не отфильтрованных эритроцитов представлен на рис.2.

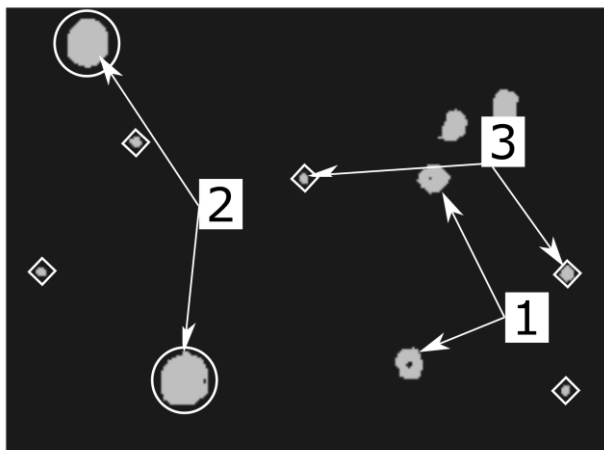


Рис.2. Фотоизображение нераспознанных эритроцитов (1), сегментированных и бинаризованных лейкоцитов (2) и тромбоцитов (3).

Представленное на рис.2 изображение соответствует рис.1б за исключением одного – в отличие от рис.1б здесь эритроциты (1) не являются распознанными.

Использование размера клетки в качестве параметра для разрешения лейкоцита от тромбоцита затруднительно в связи со сложной формой лейкоцита. Поэтому в качестве параметра использовался не размер клетки, а площадь S , занимаемая клеткой на фотоизображении. Кроме того, попиксельный подсчет площади бинаризованного изображения клетки не представляет трудности.

После сегментации лейкоцитов и тромбоцитов, бинаризации изображения и определения величины S производилась фильтрация клеток по размерам площадей: клетки, площадь которых оказывалась ниже порогового значения $S_{\text{пор}}$ ($S \leq S_{\text{пор}}$), были отнесены к тромбоцитам. Соответствующие сегменты фотоизображения, содержащие распознанные тромбоциты исключались из дальнейшего анализа. За пороговую величину принималась $S_{\text{пор}}$ соответствующую 15 пикселям для фотоизображения с разрешением 532x400 пиксель, что было адекватно размеру тромбоцита. Клетки с $S > S_{\text{пор}}$ относились к лейкоцитам, производился их подсчет. Подобный подход

использовался и для снижения количества нераспознанных на первом этапе обработки фотоизображений эритроцитов. В результате бинаризованное фотоизображение в значительной мере содержало лишь лейкоциты, фото образца исследуемой крови оказывалось готовым к счету WBC.

Идентификация лейкоцитов методом их «высвечивания»

Многочисленные эксперименты по получению микрофотографий образцов раствора нативной крови выявил интересный эффект: при дефокусировке оптической системы цифрового микроскопа яркость изображений лейкоцитов значительно увеличивается («высвечивание» лейкоцитов), в то время как яркость фотоизображений других форменных элементов снижается и, кроме того, происходит размытие границ фотоизображений эритроцитов и тромбоцитов (рис.3). Под дефокусировкой оптической системы микроскопа понимаем увеличение расстояния между объективом и объектом на несколько микрометров (соизмеримо с размерами самого лейкоцита), относительно первоначального положения микроскопа, настроенного на визуализацию объекта. Этот эффект очевиден, если сопоставить рис.3а и 3б. Здесь вставки демонстрируют одну и ту же зону фотоизображения, но на вставке рис.3а видны не только эритроциты, но и тромбоцит, в то время как на вставке рис.3б эти клетки и особенно тромбоцит практически не различимы. Заметим, что в силу дефокусировки цифрового микроскопа на рис.3в в отличие от рис.2 отсутствуют тромбоциты и нераспознанные эритроциты, однако, изображение лейкоцитов оказывается усиленным («высвеченным»).

Это дает основание к упрощению алгоритма обработки фотоизображений объекта – отсутствие необходимости последовательной идентификации и сегментации RBC и PLT, бинаризации фотоизображения и последующей фильтрации изображений эритроцитов и тромбоцитов. Последнее легко видеть на рис.3б - отсутствует сегментация эритроцитов и других клеток в отличие от фотоизображения на рис.1б. Обработка фотоизображения образца сводится к сегментации «высвеченных» лейкоцитов на основе градиентного метода анализа, бинаризации фотоизображения и подсчету распознанных лейкоцитов. Кроме того, в силу WBC «высвечивания» повышается градиент яркости пиксель вблизи границы лейкоцита, что увеличивает точность распознавания лейкоцита на фоне «размытых» изображений других форменных элементов крови.

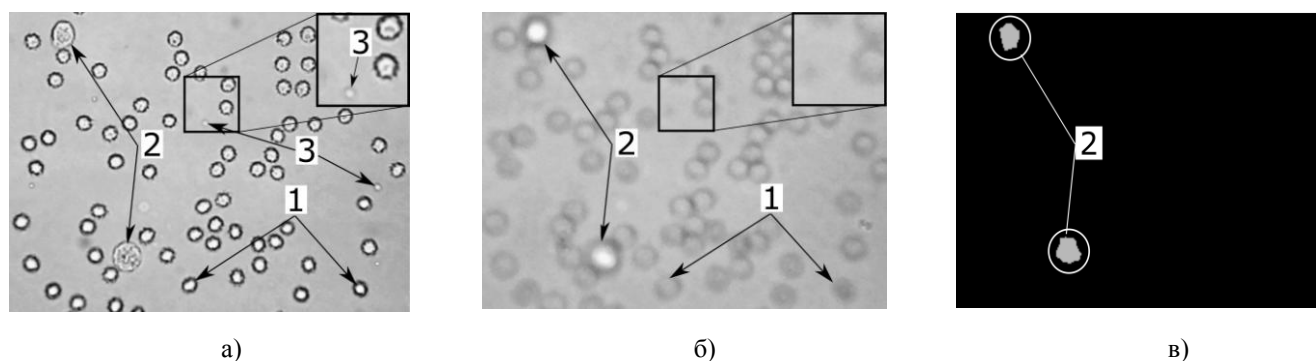


Рис.3. Иллюстрация эффекта «высвечивания» лейкоцитов раствора нативной крови при дефокусировке оптической системы цифрового микроскопа: а – сфокусированное изображение форменных элементов крови; б – то же изображение, что и на рис.3а, но в случае дефокусировки цифрового микроскопа; в - бинаризованное изображение «высвеченных» лейкоцитов (цифровые обозначения аналогичны обозначениям на рис.1а).

Механизм высвечивания лейкоцитов в растворе нативной крови

Возможной причиной обнаруженного эффекта является существенное отличие формы и размера лейкоцитов от тех же параметров для тромбоцитов и эритроцитов. Можно предположить, что лейкоцит в сочетании с микроскопом работает как дополнительная микролинза. Следует отметить, что: 1) обнаруженный эффект наблюдался уверенно во всех случаях присутствия лейкоцитов в растворе нативной крови, 2) эффект «высвечивания» лейкоцитов отсутствовал при наблюдении лейкоцитов в мазке крови. Последнее демонстрируется на рис.4аб, на которых зоны, содержащие лейкоциты, выделены квадратами. Однако, эти клетки отчетливо видны на рис.4а и они не только не «высвечиваются», но и становятся невидимыми при дефокусировке микроскопа (рис.4б). Объяснение – в мазке форменные элементы находятся в высушенном состоянии, поэтому лейкоцит не может рассматриваться как объемное тело - микролинза.

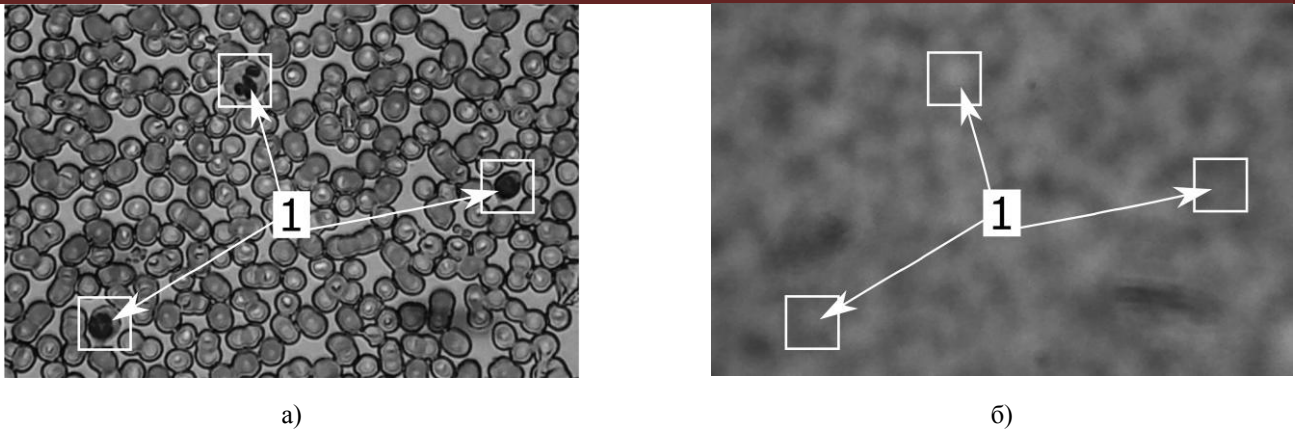


Рис.4. Изображение форменных элементов пробы крови в мазке (1 – лейкоцит): а) сфокусированное изображение; б) дефокусированное изображение.

На рис.5 приведены зависимости яркости B пикселей фотоизображений эритроцитов и лейкоцитов в растворе нативной крови, а также лейкоцитов в мазке крови, от величины смещение объектива L относительно его исходного положения. Заметим, что яркость B для лейкоцита определялась путем усреднения величин яркости пикселей, расположенных в центре клетки в заданной зоне - квадрат со стороной 20 пикселей. Аналогично рассчитывалась яркость для эритроцитов с той лишь разницей, что в этом случае проводилось дополнительное усреднение по множеству эритроцитов. Из рис.5 видно:

- 1) в случае раствора нативной крови (кривая 1) имеется пик яркости B для лейкоцитов в точке $L=30$ мкм; однако, подобный пик для эритроцитов (кривая 2) не наблюдается, практически для RBC зависимость $B(L)$ отсутствует;
- 2) зависимость $B(L)$ отсутствует и для лейкоцитов в мазке крови (кривая 3);
- 3) яркость B в максимуме (кривая 1) превышает уровень яркости для RBC (кривая 2) примерно в 2 раза, что можно использовать для распознавания лейкоцитов в растворе нативной крови по отношению к эритроцитам.

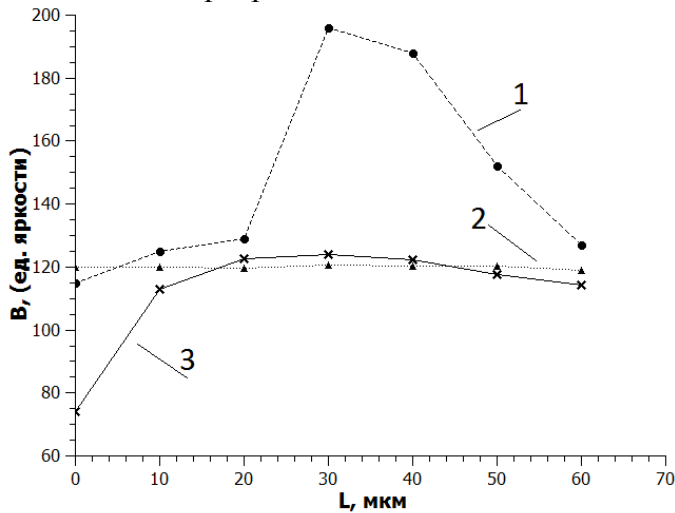


Рис.5. Зависимости яркости пикселей фотоизображений B , от величины смещение объектива микроскопа L относительно его исходного положения. Обозначения: 1, 2 – лейкоцит и эритроцит раствора нативной крови; 3 – лейкоцит в мазке крови.

Заметим, что измерения, подобные приведенным на рис.5, проводились многократно (30 различных лейкоцитов). Во всех случаях устойчиво наблюдался эффект их «высвечивания»: среднее значение яркости B по всем анализируемым лейкоцитам составило ~ 197 ед. при стандартном отклонении $\sigma_B \sim \pm 12$ ед.

С целью подтверждения линзового эффекта, лежащего в основе наблюдаемого явления «высвечивания» лейкоцитов был предпринят модельный опыт. На стеклянную подложку наносилась капля глицерина диаметром менее миллиметра (ее можно трактовать как микролинзу) и изготавливались ее фотоизображения при разных смещениях L (рис.6).

Для изготовления фото с каплей глицерина использовались окуляр 10^x и объектив 10^x . При этом величина поля зрения и пространственное разрешение (масштаб) составляли 0,8 мм и 1,7 пкс/мкм соответственно, а диаметр капли - 260 мкм. Фотоизображение микролинзы на рис.6б подобно

изображению «высвеченного» лейкоцита на рис.3б. Для микролинзы по аналогии с лейкоцитом снималась зависимость $B(L)$ – рис.6в. Полученный график рис.6в напоминает кривую 1 рис.5, отличие можно объяснить тем, что экспериментально доступный шаг при получении последней был лишь 10 мкм – недостаточно полное число экспериментальных точек. В целом, результаты, проиллюстрированные на рис.4,5,6 свидетельствуют о том, что в основе обнаруженного явления – «высвечивания» лейкоцитов, лежит линзовый эффект, когда исследуемый лейкоцит можно рассматривать как оптическую линзу.

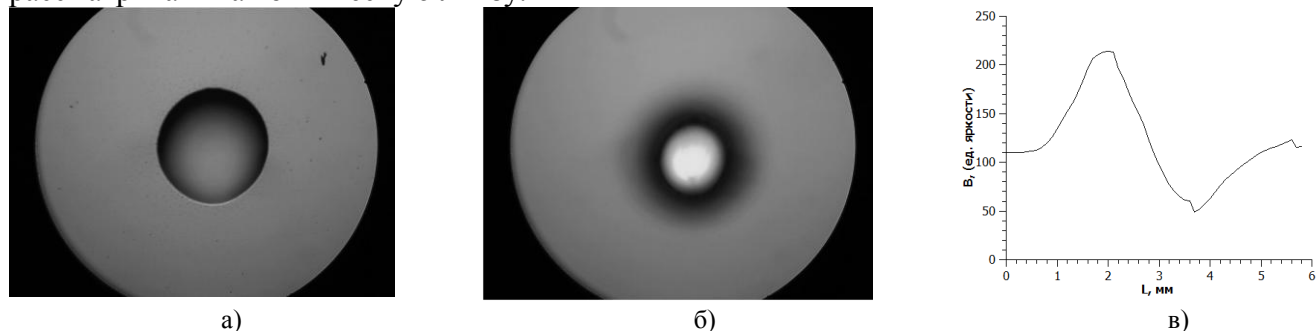


Рис.6. Изображение микролинзы (капли глицерина) и зависимость яркости B ее свечения от смещение L : а – сфокусированное изображение; б – дефокусированное изображение; в - зависимость яркости свечения микролинзы B от смещения объектива микроскопа L .

РЕЗУЛЬТАТЫ СЧЕТА ЛЕЙКОЦИТОВ, ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, 80 фотоизображений раствора нативной крови были отобраны для компьютерной их обработки, при этом общее количество подсчитанных клеток составило 4560. При этом количество эритроцитов - 4184, тромбоцитов – 292. После их сегментации и фильтрации число лейкоцитов подсчитанных «ручным» образом составило 84, то есть практически по одному лейкоциту на изображении. Результаты компьютерного счета клеток сопоставлялись с результатами «ручного» счета той же пробы непосредственно с экрана монитора ПК. Так как фотоизображения пробы крови изготавливались в условиях, когда исследуемая кровь располагалась в камере Горяева, то представлялась возможность определить концентрацию лейкоцитов в пробе. Она оказалась равной: $C_{ручн}=102 \cdot 10^9$ (Ед/л) для ручного счета и $C_{комп}=100 \cdot 10^9$ (Ед/л) для компьютерного. Заметим, что в норме для взрослых людей концентрация лейкоцитов составляет величину порядка $C_{норма}=(4 \div 10) \cdot 10^9$ (Ед/л) с небольшим отличием для мужчин и женщин. Сравнение результатов счета лейкоцитов со стандартным значением концентрации лейкоцитов $C_{норма}$ показывает, что полученные результаты завышены примерно в 14 раз, что объяснимо специальным отбором именно тех фотоизображений, на которых непременно имелись изображения лейкоцитов. Стоит отметить, что совпадение компьютерного счета лейкоцитов с «ручным» составляет $(C_{комп}/C_{ручн}) \cdot 100\% = 98\%$, что не уступает и даже превосходит результаты иных подобных работ (раздел 1). Следует отметить, что полученные результаты компьютерного счета лейкоцитов были достигнуты путем применения эффекта их «высвечивания». Дело в том, что использование обнаруженного эффекта «высвечивания» лейкоцитов позволило существенно понизить ошибку в определении их концентрации в рамках цифровой микроскопии. Действительно, применение «высвечивания» лейкоцитов понизило величину отличия компьютерного счета WBCs по сравнению с «ручным» с 27%, до 2.0 %. Последнее, вероятно, связано с тем, что некоторые достаточно крупные или близко расположенные друг к другу эритроциты, нераспознанные на этапе их идентификации, воспринимались по площадям как лейкоциты. Обработка дефокусированного изображения позволяет снизить такую ошибку. Заметим, что повышение точности распознавания лейкоцитов можно использовать для последующего уточнения числа эритроцитов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены два алгоритма обработки фотоизображений раствора проб крови в нативном ее состоянии с целью идентификации и счета лейкоцитов. Обнаружено явление «высвечивания» лейкоцитов при дефокусировке цифрового микроскопа; показано, что это явление отсутствует при наблюдении эритроцитов и тромбоцитов. Экспериментальное моделирование этого явления показало, что в его основе лежит «линзовый» эффект - лейкоцит нативной крови подобен микролинзе. Предложено использовать обнаруженный эффект для распознавания лейкоцитов на

фоне множества эритроцитов и тромбоцитов. Применение эффекта «высвечивания» лейкоцитов значительно повысило процент совпадения компьютерного счета лейкоцитов в пробе по отношению к «ручному». Показано, что точность счета лейкоцитов крови в ее нативной форме может быть соизмеримой или превосходить точность аналогичных исследований в мазке. Предложенный анализ нативной крови значительно упрощает пробоподготовку по сравнению с мазком и, кроме того, принципиально позволяет перейти от выявления соотношения форменных элементов крови к определению их концентраций в образце.

Литература

1. Steinkamp J.A. // Rev. Sci. Instrum., 1984, Vol.55, №9, p.1375-1400.
2. Tuchin Valery V. (ed.), Advanced Optical Flow Cytometry: Methods and Disease Diagnoses, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011 – 701 p.
3. Orfao A., Ruiz-Arguelles A., Lacombe F. et al.// Haematologica, 1995, Vol.80, p.69-81
4. Canellini G., Rubin O., Delobel J. et al.// Blood Transfus., 2012, Vol.10, № 2, p. 39-45
5. Дырнаев А.В. Патент: RU 2488821 C1, опубликовано 27.07.2013, Бюл. №21.
6. Vyas US Patent 5776711, US Patent Issued on July, 1998.
7. Tatsumi N., Tsuda I., Inoue K. // Clin. Lab. Haematol., 1989, Vol.11(2), p. 123-130.
8. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Щербакова И.В. и др. // Цитология, 1999, Т. 41, №1, с.104-108.
9. Doubrovski V.A., Ganilova Yu.A., Zabenkov I.V. // J. Biomed. Opt., 2014, Vol. 19 (3), p. 036012.
10. Дырнаев А. В. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики, 2011, № 6 (76), с. 18-23.
11. Дырнаев А.В., Потапов А.С. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики, 2012, № 1 (77), с. 20-24.
12. Mausumi Maitra, Rahul Kumar Gupta, Manali Mukherjee // International Journal of Computer Applications, 2012, Vol. 53, № 16, p. 2012 – 2014.
13. Nasrul Humaimi Mahmood, Muhammad Asraf Mansor // An International Journal (SIPIJ), 2012, Vol.3, № 2, p. 12-16.
14. Siti Madihah Mazalan, Nasrul Humaimi Mahmood, Mohd Azhar Abdul Razak Automated Red Blood Cells Counting in Peripheral Blood Smear Image Using Circular Hough Transform, 2013 First International Conference on Artificial Intelligence, Modelling & Simulation, IEEE978-1-4799-3251-1/13, IEEE, 2013, Vol.59, p. 285-289.
15. Amruta Pandit , Shrikrishna Kolhar , Pragati Patil International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering, 2015, Vol. 4, № 1, p. 35 – 40.
16. Mojtaba Taherisadr, Mona Nasirzonouzi, Behzad Baradaran et al.// Shiraz E-Medical Journal 2013, Vol. 14, №. 1, p. 2 – 6.
17. Alilou Mehdi, Kovalev Vassili // International Journal of Research in Engineering and Technology, 2014, Vol. 03, № 4, p. 2321-7308.
18. Cuevas Erik, Diaz Margarita, Manzanares Miguel et al.// Computational and Mathematical Methods in Medicine, 2013, № 137392, p. 1-19.
19. Hiremath P.S., Bannigidat Parashuram, Geeta Sai // Special Issue on “Recent Trends in Image Processing and Pattern Recognition” RTIPPER, 2010, p. 59-63.
20. Соснин Д.Ю., Фалков Б.Ф., Ненашева О.Ю. // Уральский медицинский журнал, 2012, №13, стр.1-7
21. Patil Pooja R., Sable G.S., Anandgaonkar Gauri // International Journal of Research in Engineering and Technology, 2014, Vol. 3, № 4, p. 2321-7308.
22. Дубровский В.А., Забенков И.В., Торбин С.О. и др. // Медицинская техника, 2013, №3, с. 10-13.

ГЛАУКОНИТ И ЕГО КОМПОЗИТЫ В МЕДИЦИНЕ

*С.Б. Вениг, Р.К. Чернова, В.Г. Сержантов, А.А. Селифонон, О.Г. Шаповал, О.В. Нечаева, В.П. Сплюхин,
Е.И. Селифонова, Г.Н. Наумова, Н.Н. Щербакова
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

Глауконит – глинистый минерал общей формулы $(K,H_2O)(Fe^{3+},Al,Fe^{2+},Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$, издавна применяемый в медицине как наружное средство для физиотерапевтических процедур при лечении остеохондроза, подагры и других заболеваний суставов, способствует также быстрому заживлению ран и других повреждений кожи. Используется глинистая составляющая минерала, известная как «зеленая глина».

Кремы на основе глауконита хорошо показали себя в косметологии при лечении воспалительных и аллергических заболеваний кожи, угревой сыпи, жирной себореи, псориазе,

дерматите. Глауконит, попадая в пищеварительный тракт, улучшает обмен веществ: участвует в каталитических процессах, регулирует содержание свободной жидкости в кишечнике, состав и концентрацию электролитов, минеральный обмен и кислотно-щелочное равновесие, иммобилизует ферменты желудочно-кишечного тракта, повышая их активность, способствует образованию кремниевой кислоты, которая обеспечивает высокое буферное действие в отношении органических кислот [1].

Известные немногочисленные антибактериальные препараты на основе глинов включают в основном антибактериальное лекарство или наночастицы металлов. Так монтмориллонит и донные отложения способны сорбировать сульфонамиды, антибиотики [2, 3]. Сведения о сорбции глауконитом доксициклина и антибактериальных свойствах полученного композита в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование сорбционных свойств глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к доксициклину и создание композитов на основе глауконита, обладающих антибактериальными свойствами.

В качестве сорбента использовали обогащённую фракцию глауконита, полученную из глауконитового песка методом магнитной сепарации и содержащую 85 % глауконита [4].

Морфологические характеристики зёрен глауконита и элементный состав исследован ранее [5]. Установлена слоистая поверхность зёрен, образованная чешуйками различной формы и размеров. Толщина чешуек варьирует от 10 до 90 нм, расстояние между ними составило 10-200 нм. Элементный состав обогащённого глауконита установленный с помощью системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (СЭМ), а также рентгенофлуориметра Innov X-5000 с кремниевым дрейф-детектором приведён в таблице 1.

Таблица 1.
Средний макроэлементный (СЭМ) и микроэлементный (РФА) состав глауконита(м, %)

Макро-элемент	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
м, %	14,21	48,27	1,05	3,54	20,98	1,10	2,15	1,86	8,59
Микро-элемент	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	V	Zr	Sr
м, %	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$

Как следует из таблицы, исследуемый глауконит характеризуется большим набором макро- и микроэлементов.

Для получения композита навеску глауконита (0,5 г) помещали в конические колбы вместимостью 100 мл, заливали 25 мл исходного раствора доксициклина ($C=8,3160 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и тщательно перемешивали в течение 90 мин. После фильтрования, оставшуюся твердую фазу высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Остаточную концентрацию доксициклина в фильтрате определяли спектрофотометрически ($\lambda=346$ нм) по предварительно построенному градуировочному графику. Оценены параметры сорбционной способности глауконита по отношению к доксициклину: SE (моль/г) и $R, \%$ равны соответственно $3,802 \cdot 10^{-6}$ и 91,2 %. Доксициклин адсорбируется на поверхности минерала (хемосорбция), чему способствует наличие гидроксильных групп в структуре глауконита и активных групп тетрациклина.

Антимикробную активность полученного композита глауконита с иммобилизованным доксициклином изучали путём мерного высева бульонных культур штаммов *Staphylococcus aureus* АТСС на мясопептонный агар сразу и через 3, 6 часов после посева с последующим подсчётом выросших колоний. С этой целью к навескам композита 0,03 и 0,015 мг добавляли 100 мл стерильного мясо-пептонного бульона (МПБ), затем инокулировали по 1 мл взвеси чистых суточных культур указанного штамма, приготовленных по стандарту мутности ФГУН ГИСК им. Л.А. Тарасевича (ОП 0.75 при длине волны 600нм) и разведённых физиологическим раствором хлорида натрия до конечной концентрации 10^5 КОЕ/мл. В качестве контролей использованы посева в МПБ с навесками глауконита (0,5 и 0,25 мг) без антибиотика, соответствующими указанным выше для исследуемого штамма концентрациями доксициклина и среду без этих веществ. Весовые количества композита с доксициклином были обусловлены необходимостью создания его субингибирующих концентраций исходя из допустимых значений минимальных ингибирующих

концентраций этого антибиотика для опытного штамма, которая составила 0,25 мкг/мл для штамма *S.aureus*. Все посеы повторяли трижды и инкубировали в термостате при 37°C.

Статистическую обработку результатов проводили, рассчитывая среднее арифметическое количества клеток (М) в 1мл и стандартное отклонение (m) с последующим определением достоверности различий между средними величинами с вероятностью 95%.

Установлено, что через 3 часа после посева средние арифметические количества клеток (М) штамма *S.aureus* существенно не отличались от контроля для наименьшей навески композита (0,015 мг). Антибактериальное действие композита массой 0,03 мг оказалось соизмеримо с действием препарата доксициклина. Через 6 часов инкубации штамма *S.aureus* достоверные различия в значениях М по сравнению с контролем (К) отмечены для обеих концентраций доксициклина (0,25 и 0,125мкг/мл) и композита массой 0,03мг. В то время как навеска композита 0,015 мг через 6 часов после посева не оказала подавляющее действие на развитие колоний *S.aureus* и результат соизмерим с контролем (табл. 2).

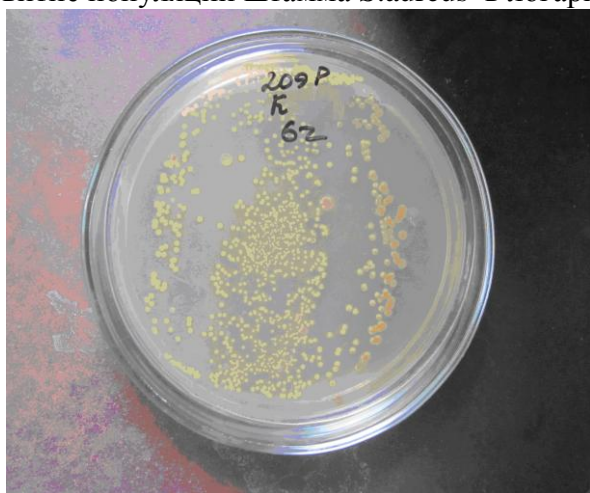
Таблица 2.

Среднее количество клеток в 1мл МПБ (М, КОЕ/мл) и его стандартное отклонение в зависимости от условий культивирования.

Время посева	М±m КОЕ/мл						
	<i>S.aureus</i>						
	К ¹	Глауконит 0,5мг	Глауконит 0,25мг	Доксициклин 0,25 мкг/мл	Доксициклин 0,125 мкг/мл	Композит 0,03мг	Композит 0,015мг
0ч	600±290	420±50	550±80	330±70	330±90	350±160	290±130
3ч	1040±260	570±180	970±110	440±170 ²	410±110 ²	490±170	1120±450
6ч	7230±2350	8730±960	6490±2700	620±20 ²	500±90 ²	660±210 ²	12010±5210

1 - Посев в МПБ без веществ; 2 - достоверные различия с контролями.

Таким образом, сорбированный доксициклин в ингибирующих концентрациях подавляет развитие популяции штамма *S.aureus* в логарифмическую фазу роста.



а)



б)

Рис.1. Характер изменений в колониях *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P через 6 часов культивирования: а) контрольный мерный высев б) мерный высев после обработки композитом глауконита с иммобилизованным доксициклином

На примере композита глауконита с иммобилизованным доксициклином показан способ получения композитов глауконита с антибиотиками, которые могут найти применение в качестве энтеросорбентов и при лечении заболеваний кожи.

Литература

1. Материалы сайта: <http://evgeniya-loktionova.ru/glaukonit-dlya-enterosorbicii-i-immunosorbicii>
2. Avisar D., Primor O., Gozlan I, Mamane H. // Water, Air, & Soil Pollution, 2010, Vol. 209(1), p. 439-450.
3. Wang J., Hu J., Zhang S. // J. Colloid Interface Sci., 2010, Vol. 349(2), p. 578-582.
4. Сержантов В.Г. Пат. 2462305 РФ. Заявл. 04.01.2011. Опул. 27.09.2012
5. Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Чернова Р.К., и др. // Бултеровские сообщения, 2014, Т.39, № 8, с.17–26.

**ОПТИЧЕСКОЕ ПРОСВЕТЛЕНИЕ ТКАНЕЙ КОЖИ *EX VIVO* ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ОМНИПАК®**

Е.А. Баско¹, Н.В. Теслина¹, Д.К. Тучина¹, А.Н. Башкатов^{1,2}, Э.А. Генина^{1,2}, В.В. Тучин^{1,2,3}

¹Саратовский национальный исследовательский университет им. А.Н. Чернышевского

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

³Институт проблем точной механики и управления РАН

В работе экспериментально исследовано изменение оптических и структурных (веса, толщины и площади) параметров кожи под действием рентгеноконтрастного препарата Омнипак®. Измерение спектра коллимированного пропускания проводилось в диапазоне длин волн 500-2000 нм. В процессе оптического просветления значение коллимированного пропускания увеличилось в 5-7 раз, толщина образцов уменьшилась в 6-7 раз, а вес и площадь увеличились в 1.5-2 раза. На основе кинетики изменения оптических параметров кожи определен эффективный коэффициент диффузии препарата, который составил $(3.7 \pm 3.2) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученные результаты могут быть использованы для развития существующих и разработки новых методов неинвазивной оптической диагностики и терапии заболеваний кожи и подкожной клетчатки.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в медицине активно применяются разнообразные методы оптической диагностики, так как они отличаются достаточно низкой себестоимостью, относительной простотой, а главное, безопасностью для пациента [1-3]. Однако основной проблемой применения оптических методов является сильное рассеяние зондирующего излучения, поэтому появилась необходимость управляемого снижения рассеивающих свойств биотканей [4, 5]. Существует множество способов изменения рассеяния света в тканях и крови: например, с помощью механического сдавливания биотканей, их дегидратации, а также оптического просветления с использованием иммерсионной жидкости [4-7].

Метод оптического просветления ткани основан на иммерсионном эффекте, заключающемся в выравнивании значений показателей преломления рассеивателей и окружающего их вещества. Воздействие на биоткань гипертонической иммерсионной жидкости, имеющей больший показатель преломления, чем у внутритканевой жидкости, приводит к частичному замещению внутритканевой жидкости иммерсионным раствором. При этом наблюдается как отток воды из ткани (дегидратация, вследствие гипертонической природы просветляющего агента), так и проникновение иммерсионной жидкости внутрь ткани (иммерсионный эффект). Вследствие этого происходит уменьшение светорассеяния и соответствующее увеличение глубины зондирования кожных и подкожных структур биотканей [2].

В настоящее время в качестве оптических просветляющих агентов (ОПА) используется множество нетоксичных биосовместимых препаратов, таких как глицерин, глюкоза, полиэтиленгликоль и др. [6, 8-12]. В ряде работ [13-15] в качестве ОПА использовался рентгеноконтрастный препарат Омнипак®, однако механизм его взаимодействия с кожей изучен недостаточно. Целью данной работы является исследование влияния препарата Омнипак® на оптические и структурные параметры кожи.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исследования проводились *ex vivo* на 30 образцах кожи белых лабораторных крыс, с бедра или спины различных животных. Измерялась кинетика изменения коллимированного пропускания, толщины, веса, и площади каждого образца. До начала эксперимента полностью удалялся волосяной покров с помощью крема для депиляции «Veet» (Reckitt Benckiser, Великобритания). С помощью хирургических ножниц вырезался образец кожи приблизительно $10 \times 15 \text{ мм}^2$. Подкожный жировой слой, препятствующий проникновению гидрофильных веществ в дерму, тщательно удалялся.

В качестве ОПА использовался Омнипак® (Amersham Health, Ирландия) с содержанием йода 300 мг/л. Омнипак® – это препарат, который применяется для медицинских исследований сосудов и внутренних органов (артериографии, флебографии, герниографии, сальпингографии и пр.). Главным активным веществом является йогексол. Химическая формула и структура молекулы йогексола представлены на рисунке 1.

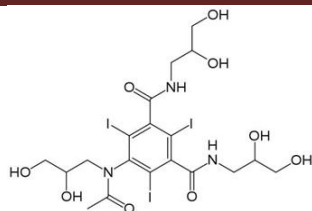
Йогексол ($C_{19}H_{26}I_3N_3O_9$)

Рис. 1. Структура и химическая формула йогексола

Йогексол (N, N' - бис (2,3 - дигидроксипропил) - 5 - N - (2,3 - дигидроксипропил) ацетамид - 2,4,6 - трийодизофталамид) - неионное, мономерное, водорастворимое рентгеноконтрастное средство, содержащее три атома йода в одной молекуле. Основными достоинствами данного препарата являются высокая стабильность и низкая осмолярность. В таблице 1 представлены характеристики препарата Омнипак[®], с концентрацией йода 300 мг/мл. Осмоляльность препарата в 1.1–3 раза выше осмоляльности плазмы (0.28-0.3 Осм/л), поэтому его можно использовать как низкоосмоляльный просветляющий агент. Воздействие Омнипака не вызывает у клеток ткани значительного осмотического шока, который был бы способен их разрушить. Показатель преломления Омнипака измерялся на многоволновом рефрактометре Аббе DR-M2/1550 (АТАГО, Япония) на 10-ти длинах волн в диапазоне от 486 нм до 1550 нм при комнатной температуре и интерполировался. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 1.
Характеристики препарата Омнипак[®] с концентрацией йода 300 мг/мл

Концентрация йода, мг/мл	Содержание йогексола, мг/мл	Осмолярность, Осм/кг H ₂ O при 37°C	Вязкость, мПа/с при 20°C	Вязкость, мПа/с при 37°C	Молекулярная масса, Да	pH раствора
300	647	0.64	11.6	6.1	821	6.8-7.6

Таблица 2.
Значения показателя преломления препарата Омнипак[®] для разных длин волн

λ , нм	480	486	546	589	644	656	680	930	1100	1300	1550
n	1.4485	1.4478	1.4423	1.4393	1.4365	1.436	1.4333	1.4279	1.425	1.4199	1.4155

Измерения спектра коллимированного пропускания производились на спектрометрах: USB4000-Vis-NIR (Ocean Optics, USA) в диапазоне длин волн 500-900 нм и NIRQuest 512-2.2 (Ocean Optics, USA) в диапазоне 900-2000 нм. Образец кожи закреплялся на непрозрачной рамке размером 38×17 мм² с окном 8×8 мм² и помещался в кювету объемом 5мл с ОПА. Кювета устанавливалась между двумя оптическими волокнами P400-1-UV-VIS (Ocean Optics, США) с диаметром сердцевины 400 мкм. Для обеспечения коллимированности пучка на торцах волокон с помощью стандартных разъемов SMA-905 закреплялись коллиматоры 74-ACR (Ocean Optics, США). В качестве источника излучения использовалась галогенная лампа HL-2000 (Ocean Optics, США). Схема установки представлена на рисунке 2.

Проникновение Омнипака в образец кожи в основном происходило со стороны дермы, поскольку он является гидрофильным раствором, и его диффузия через роговой слой эпидермиса затруднена.

Измерения производились через каждые 5 минут с момента помещения образца в кювету с Омнипаком в течение 3-5 часов.

Толщина образцов биоткани измерялась с помощью микрометра с погрешностью измерений ±5 мкм. Образец помещался между двумя предметными стеклами и измерялся в пяти точках; результаты усреднялись. Вес образцов измерялся с помощью электронных весов (Scientech, SA210, США) с погрешностью измерений ±1 мг. Для вычисления площади образец помещался на тест-объект с масштабной линейкой и фотографировался с помощью цифровой камеры. С помощью масштабной линейки вычислялся коэффициент перехода от линейных размеров в пикселях к

линейным размерам в миллиметрах и определялся размер всего изображения. Подробно этот способ оценки площади описан в работе [8].

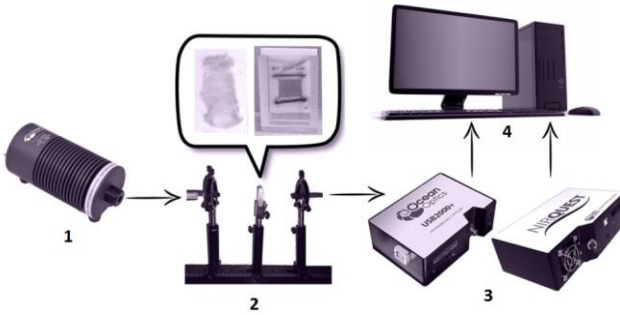


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 - галогенная лампа HL-2000; 2 - держатели с закрепленными оптическими волокнами и кюветой с препаратом и образцом кожи; 3 - спектрометры USB4000-Vis-NIR (Ocean Optics, USA) для диапазона длин волн 500-900 нм и NIRQuest 512-2.2 (Ocean Optics, USA) для диапазона 900-2000 нм; 4 - персональный компьютер. Во врезке представлены образец кожи и кювета с рамкой для закрепления образца.

Оценка коэффициента диффузии Омнипака в коже основывалась на результатах измерения временной зависимости изменения значения коллимированного пропускания образцов биоткани, помещенных в ОПА. Также было сделано допущение, что коэффициент диффузии одинаков во всех точках образца.

Геометрически образец биоткани представляется в виде плоскопараллельной пластины конечной толщины. Так как площадь верхней и нижней поверхностей данной пластины много больше площади ее боковых сторон, то можно пренебречь краевыми эффектами и решать одномерную задачу диффузии, т.е. уравнение [8]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1)$$

которое представляет собой второй закон Фика, где $C(x,t)$ – концентрация ОПА в биоткани, г/мл; D – коэффициент диффузии, см²/с; t – время, в течении которого происходит процесс диффузии, с; x – пространственная координата по толщине образца биоткани, см. Граничные условия имеют вид:

$$C(0,t) = C_0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация Омнипака в кювете, г/мл, l – толщина образца биоткани, см. Второе граничное условие отражает тот факт, что диффузия иммерсионной жидкости внутрь образца кожи происходит только с одной стороны образца, т.е. со стороны дермы. Начальные условия отражают отсутствие иммерсионного агента во всех внутренних точках образца биоткани до помещения его в раствор.

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

Средняя концентрация иммерсионного раствора внутри образца биоткани в каждый момент времени определяется выражением:

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

В первом приближении уравнение (4) может быть переписано в виде:

$$C(t) \approx C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \right), \quad (5)$$

где

$$\tau_D = \frac{4l^2}{\pi^2 D}, \quad (6)$$

τ_D - характеристическое время диффузии, с.

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

$$\frac{A(t=0) - A(t)}{A(t=0)} = B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + y_0, \quad (7)$$

где A соответствует значению измеряемой величины (вес, толщина, площадь), t – время воздействия ОПА на биоткань, а τ характеризует скорость процесса дегидратации. Параметры B и τ определялись методом наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов была исследована кинетика изменения коллимированного пропускания, а также временные изменения значений площади, толщины и веса образцов во время их иммерсии в препарате Омнипак®.

На рисунке 3 представлены типичные спектральные зависимости коллимированного пропускания образцов кожи в диапазонах 500-900 нм (а) и 900-2000 нм (б) в различные моменты времени и типичная кинетика изменения коллимированного пропускания кожи в диапазонах длин волн 500-900 нм (в) и 900-2000 нм (г). Зависимости изменения площади, толщины и веса образцов от времени воздействия на них ОПА представлены на рисунке 4.

На рисунке 3 видно значительное увеличение коэффициента пропускания кожи с течением времени. Это объясняется тем, что по мере проникновения молекул Омнипака в биоткань, происходит выравнивание показателей преломления коллагеновых волокон и окружающей среды, т.е. наблюдается оптическое просветление ткани.

Можно заметить, что в видимом спектральном диапазоне форма спектра коллимированного пропускания определяется только рассеивающими характеристиками кожи. Отсутствие пиков поглощения гемоглобина объясняется обескровленностью образцов биоткани. В ближнем инфракрасном спектральном диапазоне провалы в области 1400-1500 нм и 1900 нм связаны с полосами поглощения воды (одного из основных хромофоров кожи).

На 125 минуте происходит падение коллимированного пропускания, которое особенно заметно на длинах волн свыше 2000 нм. Затем наблюдается рост значений коллимированного пропускания.

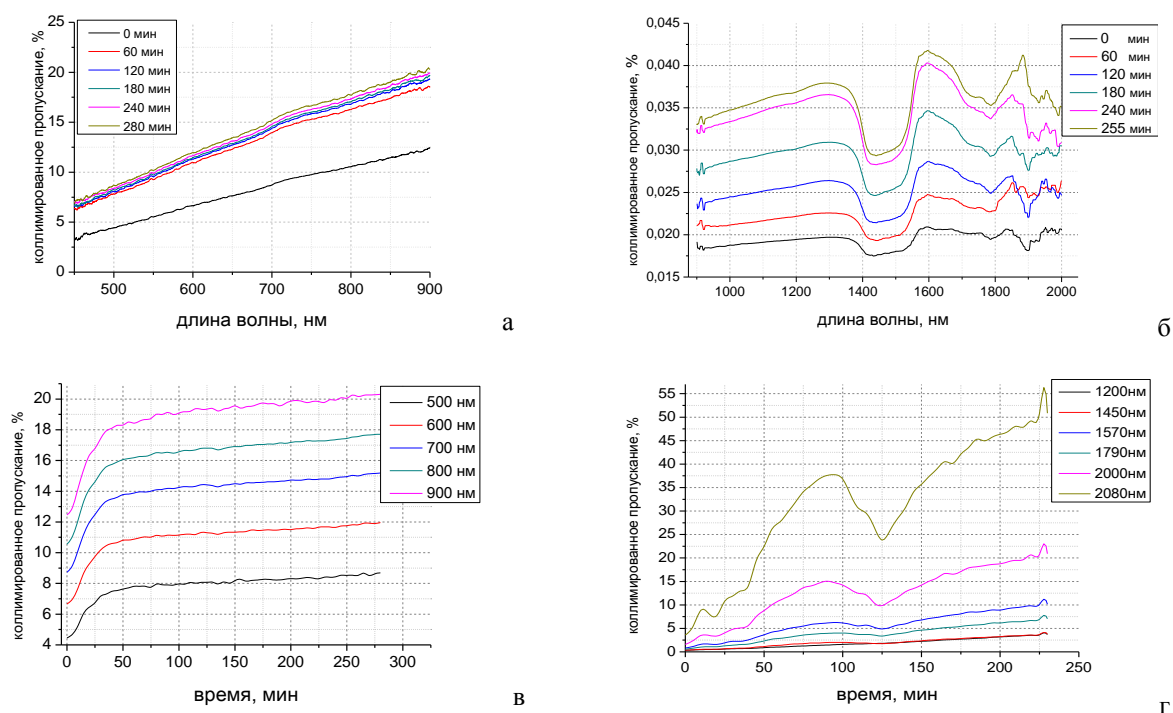


Рис. 3. Типичные спектры коллимированного пропускания кожи, измеренные в некоторые моменты времени в двух диапазонах длин волн: 500-900 нм (а) и 900-2000 нм (б), и типичная кинетика изменения коллимированного пропускания кожи в этих диапазонах: 500-900 нм (в) и 900-2000 нм (г), полученные во время иммерсии образцов в препарате Омнипак®.

На рисунке 4 представлены временные зависимости веса, площади и толщины исследуемых образцов, иммерсированных в Омнипак. Экспериментальные данные нормировались на значения,

измеренные в начальный момент времени и усреднялись по всем образцам. В качестве погрешности измерений принималось среднеквадратичное отклонение. Значение погрешности измерений не превышало 15% значения измерения.

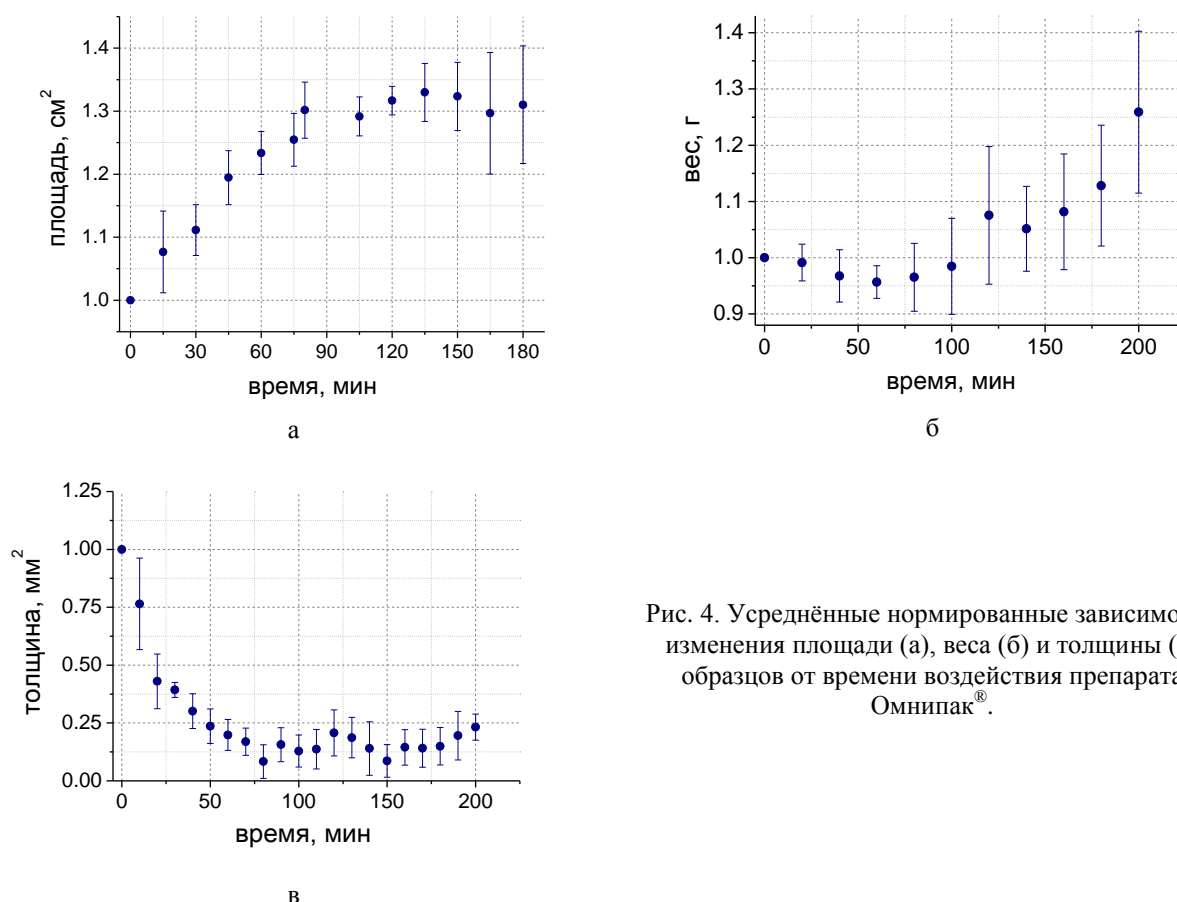


Рис. 4. Усреднённые нормированные зависимости изменения площади (а), веса (б) и толщины (в) образцов от времени воздействия препарата Омнипак®.

Можно утверждать, в течение первых 80-90 минут действия ОПА толщина образцов стремительно убывает в 5-7 раз, а площадь и вес возрастают в 1.5-2 раза. Можно предположить, что в этот период времени происходит замещение молекул воды молекулами йогексола. Затем наблюдается колебание значения толщины образца вокруг некоторого значения и умеренный рост площади, в то время как значение веса образца значительно увеличивается. Интересно отметить, что, несмотря на общую тенденцию уменьшения толщины образцов с течением времени, приблизительно через 120 мин после начала взаимодействия наблюдается небольшой рост толщины и веса, что коррелирует с падением коллимированного пропускания в этот же период времени.

Можно утверждать, в течение первых 80-90 минут действия ОПА толщина образцов стремительно убывает в 5-7 раз, а площадь и вес возрастают в 1.5-2 раза. Можно предположить, что в этот период времени происходит замещение молекул воды молекулами йогексола. Затем наблюдается колебание значения толщины образца вокруг некоторого значения и умеренный рост площади, в то время как значение веса образца значительно увеличивается. Интересно отметить, что, несмотря на общую тенденцию уменьшения толщины образцов с течением времени, приблизительно через 120 мин после начала взаимодействия наблюдается небольшой рост толщины и веса, что коррелирует с падением коллимированного пропускания в этот же период времени.

Эффективность оптического просветления на определенной длине волны рассчитывалась по формуле [16]:

$$OC_{eff} = \frac{T(t) - T(t=0)}{T(t=0)}, \quad (8)$$

где $T(t)$ – значение коллимированного пропускания образца кожи в процессе оптического просветления, $T(t=0)$ – значение коллимированного пропускания в начальный момент времени.

Результаты расчёта эффективности просветления в зависимости от времени и спектральных интервалов представлены в таблице 3. В данных интервалах длин волн значения эффективности просветления практически совпадали.

Оценка эффективного коэффициента диффузии йогексола-300 (препарат Омнипак®) в коже была выполнена на основе анализа кинетики изменения коллимированного пропускания кожи крысы *ex vivo* с использованием алгоритма, представленного в разделе «Материалы и методы». Значение эффективного коэффициента диффузии йогексола-300 составило $(3.7 \pm 3.2) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таблица 3.

Эффективность оптического просветления кожи крысы *ex vivo* в зависимости от времени воздействия препарата Омнипак® в различных спектральных диапазонах

Длина волны, нм	Эффективность просветления (в зависимости от времени, ч)			
	1	2	3	4
500-700	0.40±	0.413±	0.42±	0.44±
700-900	0.35±	0.37±	0.38±	0.39±
900-1500	0.64±	0.68±	0.81±	0.87±
1500-2000	0.69±	0.71±	0.86±	0.90±

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что под действием препарата Омнипак® с содержанием йода 300 г/л значение коэффициента коллимированного пропускания увеличивается в среднем в 6 раз за 4-5 часов наблюдения. Толщина образцов уменьшается в 6-7 раз, а площадь и вес увеличиваются примерно в 1.5-2 раза. Значение эффективного коэффициента диффузии йогексола-300 в коже составило $(3.7 \pm 3.2) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Работа выполнена при поддержке гранта № 14-15-00186 Российского Научного Фонда.

Литература

1. Оптическая биомедицинская диагностика в 2 т. / под ред. В.В. Тучина - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
2. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010
3. Tuchin V.V. Tissue optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis. Third edition, SPIE Tutorial Text in Optical Engineering, PM254 - SPIE Press, Bellingham, WA, 2015
4. Genina E.A., Bashkatov A.N., Sinichkin Yu.P. et al. // J. Biomedical Photonics & Engineering, 2015, Vol. 1 (1), p.22-58.
5. Tuchin V.V. Optical Clearing of Tissues and Blood, PM154 - SPIE Press, Bellingham, WA, 2005
6. Choi B., Tsu L., Chen E., Ishak T.S. et al. // Lasers Surg. Med., 2005, Vol. 36(2), p. 72-75.
7. Zhu D., Larin K.V., Luo Q., and Tuchin V.V. // Laser Photonics Rev., 2013, Vol. 7(5), p. 732-757.
8. Тучина Д. К., Генин В. Д., Башкатов А. Н., и др. // Оптика и спектроскопия, 2016, Т. 120, № 1, с. 36-45.
9. Генина Э.А., Башкатов А.Н., Синичкин Ю.П. и др. // Оптика и спектроскопия, 2010, Т. 109, № 2, с. 1312-1319.
10. Ghosn M. G., Carbajal E. F., Befruj N. A. et al. // J. Biomedical Optics, 2008, Vol. 13, p. 021110.
11. Tuchina D.K., Shi R., Bashkatov A.N. et al. // J. Biophotonics, 2015, Vol. 8(4), p. 332-346.
12. Guo X., Guo Z., Wei H. et al. // Laser Phys., 2010, Vol. 20(9), p. 1849-1855.
13. Maurice D. M. // British J. Ophthalmol., 1987, Vol. 71, p. 470-472.
14. Tatham Andrew J., Prydal Jeremy // Journal of Ophthalmic and vision Research, 2013, Vol. 8, № 4, p. 400-402.
15. Bykov A., Hautala T., Kinnunen M. et al. // J. Biophotonics, 2015 Vol. 1, p. 1-6.
16. Genin Vadim D., Tuchina Daria K., Sadeq Ali Jaafar et al. // J. Biomedical Photonics & Eng., 2016, Vol. 2(1), p. 010303.

АКУСТО-ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА – СРАВНЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ АНТИ-А И АНТИ-В МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ И СТАНДАРТНЫХ ГЕМАГГЛЮТИНИРУЮЩИХ СЫВОРОТОК

В.А. Дубровский, М.Ф. Медведева

Саратовский Государственный Медицинский Университет им. В.И. Разумовского, Саратов

Экспериментально оценивается разрешающая способность акусто-оптического метода типирования крови при использовании в качестве реагентов моноклональных антител или стандартных гемагглютинирующих сывороток. Особенность настоящей работы - применение ранее предложенной авторами цифровой обработки фотоизображений с их по-пиксельным анализом. Исследуется влияние концентрации реагентов, тестируемой крови, а также длительности

ультразвукового действия на биообъект на разрешающую способность метода. Определены оптимальные экспериментальные условия, при которых разрешающая способность акусто-оптического метода максимальна, что создает предпосылки для надежного типирования крови. Настоящая работа является дальнейшим этапом в разработке акусто-оптического метода определения групповой принадлежности крови.

ВВЕДЕНИЕ

Автоматизация определения группы крови человека по системе АВ0 является актуальной задачей в связи широкой распространенностью этого лабораторного исследования. На рынке в настоящее время представлено множество наименований приборов-автоматов и полуавтоматов для типирования крови [1].

Одновременно с этим активно ведутся исследования, направленные на усовершенствование имеющихся и разработку новых принципов конструирования подобных устройств [2-10]. Одной из основных задач подобных исследований является повышение «разрешающей способности» (разрешения) разрабатываемого метода определения группы крови.

Обычно под разрешающей способностью понимают отношение измеряемого сигнала P_+ , соответствующего положительной реакции агглютинации (эритроцитарные агглютинаты образуются), к уровню сигнала P_- для отрицательной реакции агглютинации (формирование агглютинатов отсутствует). Очевидно, что увеличение разрешающей способности $R = P_+/P_-$ повышает надежность определения группы крови. Следует отметить, что ошибка устройства в определении группы крови образца должна исключаться абсолютно, однако, в некоторых случаях прибор может не определить группу крови анализируемой пробы.

Впервые нами рассмотрен акусто-оптический метод регистрации агглютинации эритроцитов в [11], он может быть применен для различных иммунологических исследований, в том числе для определения группы крови человека. Этот метод основан на сочетании действия ультразвука (УЗ) на реакционную смесь «кровь-сыворотка-физиологический раствор» с оптическим ее зондированием. Детально механизм взаимодействия смеси «кровь-сыворотка» с ультразвуком рассмотрен в [12,13]. УЗ воздействие приводит к ускорению реакции агглютинации и к укрупнению агглютинатов. Регистрация таких агглютинатов осуществлена, например, в [14,15] методом проточной цитометрии, в [1,16,17] с использованием явления седиментации и в [18] на основе цифровой микроскопии. Регистрация таких агглютинатов осуществлена, например, в [14,15] методом проточной цитометрии, в [1,16,17] с использованием явления седиментации и в [18] на основе цифровой микроскопии.

В настоящее время в практику клинических лабораторий медицинских стационаров и центров крови вместо ранее использовавшихся стандартных гемагглютинирующих сывороток (СГАС), изготавливаемых из плазмы крови доноров, внедряются растворы моноклональных антител (МКА). Использование МКА радикально изменило точность и стоимость типирования крови, а также сделало данную процедуру независимой от наличия реагентов, получаемых из крови доноров [19]. Многие производители медицинских препаратов и реагентов для клинических лабораторий по всему миру выпустили на рынок растворы моноклональных антител для типирования крови по системе АВ0.

Можно предположить, что применение МКА для типирования крови акусто-оптическим методом потребует нахождения специфических по отношению к СГАС оптимальных условий, при которых разрешающая способность акусто-оптического метода определения группы крови максимальна. Цель настоящей работы – выявление особенностей применения растворов моноклональных антител для типирования крови в рамках акусто-оптического метода, и сравнение полученных результатов с результатами ранее проведенных исследований, но с использованием стандартных гемагглютинирующих сывороток [20, 21].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ, ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ *Общие сведения о биообъекте и пробоподготовке*

Объект исследования: донорская кровь III(B) группы, стандартные гемагглютинирующие сыворотки II(A) и III(B), а также растворы анти-A и анти-B моноклональных антител (ЭРИТРОТЕСТTM - Цоликлоны). Донорская кровь подвергалась центрифугированию (3000 об/мин, 8 минут) и разделению на фракции: плазма и эритроцитарная масса. Далее приготавливались

трехкомпонентные смеси, состоящие из: 1) исследуемых эритроцитов, 2) стандартной сыворотки или раствора моноклональных антител, 3) физиологического раствора.

Для получения положительной реакции агглютинации эритроцитов использовалась стандартная сыворотка II(A) или раствор анти-B моноклональных антител, а для получения отрицательной реакции применялись: сыворотка III(B) и раствор анти-A моноклональных антител. В каждой серии экспериментов использовался один определенный образец крови. Всего было проведено три серии экспериментов с наблюдением положительной и отрицательной реакций агглютинации. В каждой серии экспериментов варьировался один из трех параметров: концентрация сыворотки $C_{СГАС}$ или раствора моноклональных антител $C_{МКА}$, концентрация эритроцитов $C_{эритро}$, время УЗ воздействия $t_{уз}$; при этом два других параметра оставались фиксированными.

Для первой серии экспериментов по нахождению оптимальных значений объемной концентрации стандартной сыворотки или раствора моноклональных антител во всех пробах объемная доля эритроцитарной массы оставалась неизменной и составляла 1,7 % от общего объема пробы. Это значение было выбрано на основе результатов [20]. Объемная концентрация СГАС и раствора МКА варьировалась в пределах 2-85 %. Отношение объемов «эритроцитарная масса : СГАС» и «эритроцитарная масса : раствор МКА» варьировалось от 1:1,25 до 1:50. Время УЗ воздействия $t_{уз}$ варьировалось, а время инкубации образца составляло $t_{инк}=1,5$ мин.

Для второй серии экспериментов по нахождению оптимальных значений объемной концентрации эритроцитов $C_{эритро}$ объемные концентрации $C_{СГАС}$ и $C_{МКА}$ оставались неизменными для всей серии опытов и составляли 17 %. Это значение было выбрано в качестве оптимального по результатам [20]. Отношение «эритроцитарная масса:стандартная сыворотка» и «эритроцитарная масса:раствор моноклональных антител» варьировалось от 1:8 до 1:45. Таким образом, объемная доля эритроцитарной массы варьировалась в пределах 0,4-2,0 %. Время УЗ воздействия составляло 1,5 мин, время инкубации 1,5 мин.

Для третьей серии экспериментов по нахождению оптимального времени ультразвукового облучения биообъекта во всех пробах использовалось одно и то же разведение, выбранное по результатам [20].

В этом разведении соотношение объемов исследуемой эритроцитарной массы к сыворотке/раствору МКА составляло 1:15, при этом объемная концентрация эритроцитарной массы составляла 1,1 %, а объемная доля стандартной агглютинирующей сыворотки 17 %. В этих экспериментах время ультразвукового воздействия варьировалось от 10 секунд до 3 минут. Время инкубации всегда составляло 1,5 минуты.

Ультразвуковое действие на биообъекты. Седиментация эритроцитов, их агрегатов и иммунных комплексов

Сразу после приготовления смеси каждая проба подвергалась воздействию стоячей ультразвуковой волны. Кювета с исследуемой смесью располагалась на пьезопреобразователе, волна ориентировалась в вертикальном направлении. Объем кюветы составлял 3000 мкл, толщина зазора 5 мм. Для возбуждения пьезокерамического преобразователя использовался генератор ГЗ-112/1 с усилителем, а его выходное напряжение контролировалось осциллографом С1-79. Генератор настраивался резонансно по отношению к преобразователю $\nu=2,25$ МГц, а его выходное напряжение, подаваемое на пьезокерамику, не превышало 15 В, что обеспечивало ультразвуковое действие на эритроциты без их гемолиза.

Стоячая УЗ волна приводит к группировке эритроцитов и их иммунных комплексов в области узлов [20], сближает эритроциты, увеличивает вероятность их взаимодействия и, как результат, ускоряет агглютинацию клеток в случае положительной реакции. Это в свою очередь увеличивает размеры образованных агглютинатов, а, следовательно, ускоряет процесс их седиментации. Как результат - среда оптически довольно быстро просветлялась.

При отрицательной реакции агглютинации эритроциты также группируются в узлах стоячей УЗ волны, однако, в этом случае формируются «неспецифические» агрегаты, которые рассыпаются на отдельные (свободные) эритроциты при выключении ультразвука. Скорость оседания свободных эритроцитов значительно ниже, чем у агглютинатов, поэтому при отрицательной реакции эритроциты и мелкие их агрегаты оседали медленнее, среда длительное время оставалась мутной.

Достигнутое различие в оптической плотности образцов с положительной и отрицательной реакциями агглютинации использовалось для определения группы крови.

Обработка фотоизображений. Разрешающая способность акусто-оптического метода

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

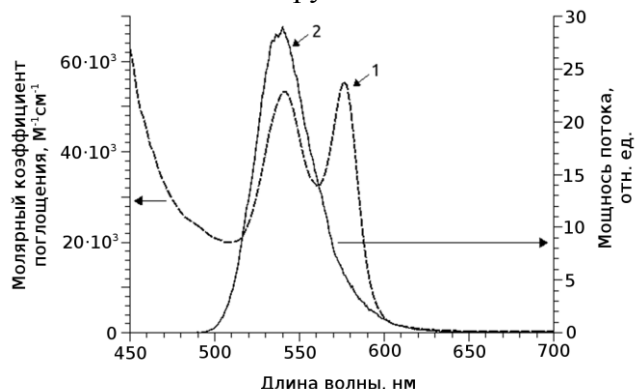


Рис.1. Спектры: 1 – поглощения гемоглобина (левая ось ординат); 2 – излучения светодиода (правая ось ординат).

Из рис. 1 видно, что спектр излучения светодиода совпадает с одним из максимумов спектра поглощения гемоглобина в зеленой области. Режим питания светодиода типа LXHL-G1S: напряжение 3В, сила тока 0,3 А. Луч, прошедший исследуемый раствор, поступал на полихромную веб-камеру Logitech Quick Cam Orbit Sphere, подключённую к ПК. После инкубации образца кювета фотографировалась с помощью веб-камеры в формате JPG. Типичные фотографии засветки кюветы для положительной и отрицательной реакций агглютинации эритроцитов в зеленом канале RGB представлены на рис. 2.

В зеленом G (green) альфа-канале для каждого изображения рассчитывалось значение интегральной (суммарной) яркости изображения S по заданной квадратной области статистической обработки изображения шириной w (рис. 2). Значение S находилось путем сложения значений яркости всех пикселей, попавших в область статистической обработки w , яркость которых превышала или была равна заранее заданному пороговому значению яркости пикселя $V_{пор}$.

Пиксели с яркостью меньше пороговой при суммировании отбрасывались. Для того, чтобы можно было оценивать значения интегральной яркости для фотоизображений с разным пространственным разрешением, интегральная яркость по области w делилась на величину максимально возможной интегральной яркости S_{max} по данной области. Эта величина находилась по формуле $S_{max} = w * w * V_{max}$, где w — ширина области статистической обработки, $V_{max} = 255$ (максимальное значение яркости пикселя). Подробнее этот подход изложен в [22]. Нормированная интегральная яркость S являлась мерой, которая отображала процессы, происходящие в биообъекте, при положительной или отрицательной реакции агглютинации для разных условий экспериментов.

По полученным значениям интегральной яркости для положительной S_+ и отрицательной S_- реакций агглютинации рассчитывалось значение разрешающей способности $R = S_+ / S_-$ акусто-оптического метода в данной его реализации. Значение $V_{пор}$ подбиралось для каждой серии экспериментов отдельно таким образом, чтобы значение R было максимальным в данной серии экспериментов; оно оставалось одинаковым для всех проб данной серии [22].

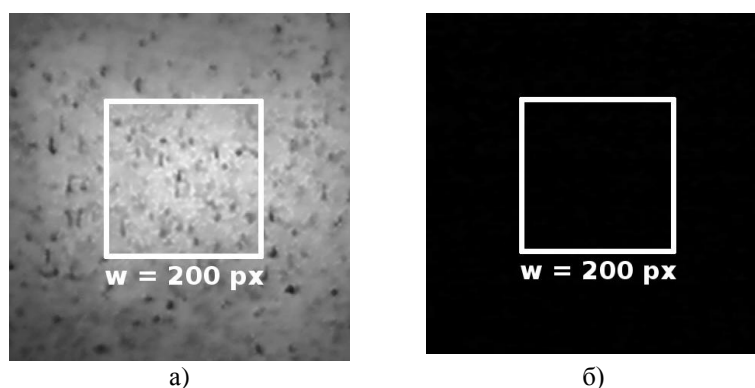


Рис.2. Типичные фотографии засветки кюветы с исследуемой трёхкомпонентной смесью в зеленом канале RGB для: а) положительной и б) для отрицательной реакций агглютинации эритроцитов. Показаны результаты взаимодействия образца крови III(B) группы с сыворотками II(A) и III(B) группы крови соответственно, объемная концентрация эритроцитов 1,25%. Прямоугольником выделены зоны статистической обработки экспериментальных результатов ($w = 200$ пиксель).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты первой серии экспериментов по нахождению в исследуемой смеси оптимальной объемной концентрации стандартной агглютинирующей сыворотки или раствора моноклональных антител при постоянстве объемной концентрации эритроцитарной массы показаны на рис. 3а,б.

Введем некоторые обозначения: $S_{+,СГАС}$ и $S_{+,МКА}$ – интегральные яркости для положительных реакций агглютинации с участием реагентов СГАС и МКА соответственно; $S_{-,СГАС}$ и $S_{-,МКА}$ – те же параметры для отрицательных реакций. Величины $R_{СГАС}$ и $R_{МКА}$ – разрешение акусто-оптического метода при использовании стандартной гемагглютинирующей сыворотки и моноклональных антител соответственно

Из рис.3а (кривая 1) видно, что для СГАС имеется оптимальное значение концентрации сыворотки $C_{СГАС}$ (в пределах 10÷30%), при котором интегральная яркость $S_{+,СГАС}$ максимальна. Заметим, что при таких концентрациях максимально и разрешение $R_{СГАС}$ (рис.3б, кривая 1). В то же время, при уменьшении концентрации сыворотки ($C_{СГАС} < 10\%$) величина $S_{+,СГАС}$ снижается. Это объясняется тем, что при сильном разведении сыворотки содержание агглютининов оказывается недостаточным для склеивания (агглютинации) максимально возможного числа эритроцитов, значительная их доля остается в свободном (не агглютинированном) состоянии.

Свободные эритроциты и их малые по размерам агглютинаты седиментируют слабо, они находятся в состоянии левитации даже после выключения ультразвука. В результате среда просветляется незначительно, остается мутной, что снижает величину $S_{+,СГАС}$, а, следовательно, и разрешение $R_{СГАС}$.

При большой концентрации сыворотки в исследуемой взвеси ($C_{СГАС} > 30\%$) количество агглютининов оказывается слишком большим, а количество эритроцитов не адекватным столь высокой концентрации сыворотки. Поэтому агглютинаты по размерам малы, слабо седиментируют, что также снижает $S_{+,СГАС}$, следовательно, разрешение $R_{СГАС}$. Концентрация $C_{СГАС} \approx (10\% \div 30\%)$, по-видимому, является оптимальной для заданного значения $C_{эритро}$, а область концентраций $C_{СГАС}$, в которой $S_{+,СГАС}$ (рис.3а) и $R_{СГАС}$ (рис.3б) имеют максимумы напоминают известную в иммунологии «зону эквивалентности».

Растворы МКА показывают стабильно высокую агглютинационную способность, в том числе и в тех областях концентраций $C_{МКА}$, где для агглютинирующей сыворотки $S_{+,СГАС}$ (рис.3а, кривая 1), а, следовательно, и $R_{СГАС}$ (рис.3б, кривая 1) снижались. Рис. 3а показывает, что значения интегральной яркости $S_{+,МКА}$ для раствора моноклональных антител в диапазоне концентраций $C_{МКА} \sim 10 \div 30\%$ оказались сопоставимыми с соответствующими значениями $S_{+,СГАС}$, полученными с применением стандартной сыворотки.

При иных концентрациях $C_{МКА}$ величина $S_{+,МКА}$, а, следовательно, и $R_{МКА}$ значительно превышают те же параметры для стандартной агглютинирующей сыворотки.

Это можно объяснить тем, что в силу высокой иммунной активности МКА агглютинины (в 2,5 раза больше, чем стандартные сыворотки, согласно инструкции производителя) склеивают заданное количество эритроцитов во взвеси и формируют крупные агглютинаты практически при любой из рассмотренных концентраций моноклональных антител. Поэтому для растворов МКА трудно выделить какой-то оптимальный диапазон концентраций $C_{МКА}$.

Из рис. 3б видно, что разрешение метода $R_{МКА}$ почти во всех случаях оказалось на порядок большим, чем для стандартных сывороток. В то же время заметим, что при сопоставимых значениях $S_{+,СГАС}$ и $S_{+,МКА}$ в диапазоне объемных концентраций $C_{СГАС}$ или $C_{МКА}$, равных 10÷30% (рис.3а, кривые 1 и 3), существенное отличие в значениях $R_{СГАС}$ и $R_{МКА}$ объясняется тем, что для растворов моноклональных антител значения $S_{-,МКА}$ в экспериментах оказалось несколько ниже, чем соответствующие значения $S_{-,СГАС}$ для сывороток.

Результаты второй серии экспериментов по нахождению оптимальной объемной концентрации эритроцитарной массы при фиксированных объемных концентрациях СГАС и раствора МКА показаны на рис. 4аб.

Из рис.4а (кривая 1) видно, что при концентрациях эритроцитов $C_{эритро}$ свыше 15% величина $S_{+,СГАС}$ снижается. Это свидетельствует о том, что при чрезмерном количестве эритроцитов во взвеси заданное количество агглютининов недостаточно для формирования крупных эритроцитарных комплексов, значительное количество свободных эритроцитов и малых по размерам агглютинатов

оказываются во взвешенном состоянии, среда слабо просветляется, а $S_{+,СГАС}$ уменьшается. В то же время, интегральная яркость $S_{+,МКА}$ остается постоянной во всем интервале заданных концентраций эритроцитов, что свидетельствует о высокой иммунной активности моноклональных антител.

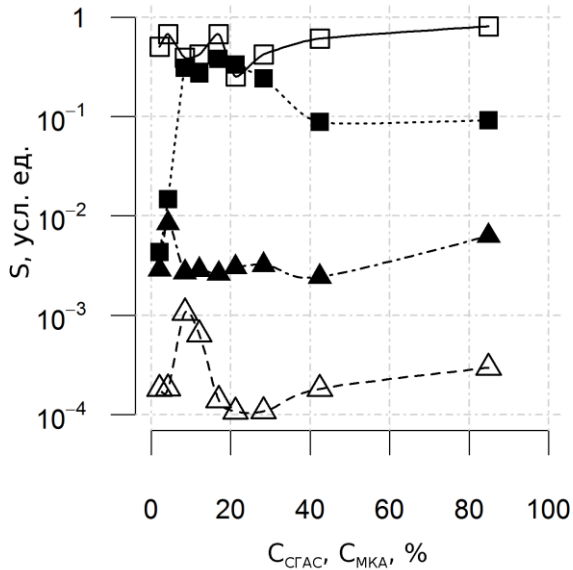


Рис.3а. Зависимость нормированной интегральной яркости S от объемной доли стандартной сыворотки или раствора моноклональных антител для положительной S_+ и отрицательной S_- реакций агглютинации:

- 1) ■-■-■ – S_+ стандартная сыворотка;
- 2) ▲-▲-▲ – S_- стандартная сыворотка,
- 3) □-□-□ – S_+ моноклональные антитела,
- 4) △-△-△ – S_- моноклональные антитела

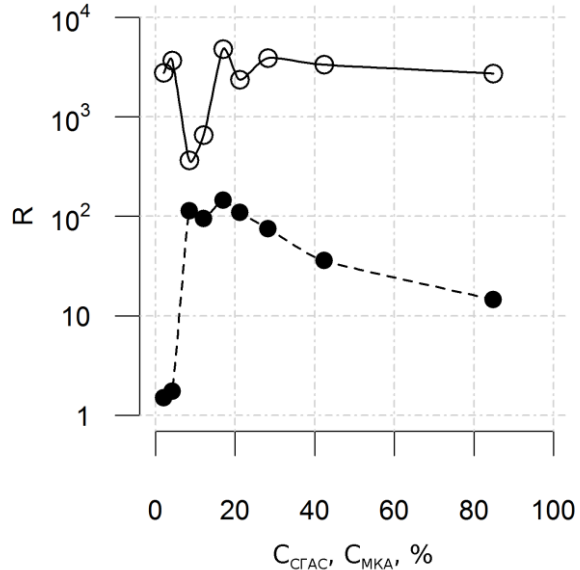


Рис.3б. Зависимость разрешения R от объемной доли стандартной сыворотки или раствора моноклональных антител:

- 1) ●-●-● - стандартная сыворотка;
- 2) ○-○-○ - моноклональные антитела.

При отрицательных реакциях (рис.4а, кривые 3,4) иммунные процессы отсутствуют, поэтому общая тенденция к снижению как $S_{-,СГАС}$, так и $S_{-,МКА}$, по нашему мнению, обусловлена явлением рассеяния света на эритроцитах. С увеличением концентрации эритроцитов, изменяется характер светорассеяния, в частности, изменяется индикатриса светорассеяния, рассеяние становится многократным, что в целом приводит к снижению S_- . Из рис.4а видно, что вплоть до концентраций $C_{эритроцит} \approx 1.5\%$ поведение интегральных яркостей $S_{-,СГАС}$ и $S_{-,МКА}$ идентично. Это легко понять, потому что при концентрациях $C_{эритроцит} \leq 1.5\%$ светорассеяние можно полагать близким к однократному: расстояние между рассеивающими центрами (эритроцитами) как минимум превышает размер эритроцита в несколько раз.

При этом, как это часто делают в теории рассеяния света Ми, эритроцит аппроксимируют эквивалентным шаром с объемом, равным объему эритроцита (диаметр такого шара порядка 5.6 мкм). Так как кратность светорассеяния при заданной толщине кюветы зависит от концентрации эритроцитов, но практически не зависит от характера раствора антител, то интегральные яркости для сыворотки и моноклональных антител практически совпадают $S_{-,СГАС} \approx S_{-,МКА}$.

Однако, из рис.4а (кривые 2 и 4) видна еще одна закономерность: при $C_{эритроцит} \geq 1.5\%$ кривая 2 для сыворотки идет ниже кривой 4 для моноклональных антител. Это обусловлено тем, что увеличение кратности светорассеяния приводит к увеличению поглощения света средой, содержащей рассеивающие центры. Поэтому увеличение $C_{эритроцит}$ приводит к снижению коэффициента пропускания света раствором сыворотки, а следовательно, к снижению $S_{-,СГАС}$ по сравнению с $S_{-,МКА}$. Заметим: 1) раствор моноклональных антител более прозрачный по сравнению с раствором сыворотки; 2) влияние окрашенности сыворотки на акусто-оптический метод регистрации реакции агглютинации рассмотрен в [23].

Зависимость величины разрешения R (рис.4б) основана на результатах, представленных на рис.4а. Поэтому в этой серии экспериментов для большинства проб разрешение $R_{СГАС}$ оказалось

выше, чем R_{MKA} . Легко видеть, что для стандартной сыворотки оптимальными разведениями эритроцитарной массы являются $C_{\text{эритро}} \sim 1 \div 2$ (%), в то время как для раствора моноклональных антител оптимальное значение $C_{\text{эритро}}$ составляет от 1,5 (%) и выше. Последнее указывает на то, что для получения стабильной положительной реакции агглютинации представляется возможным существенно уменьшить допустимую концентрацию моноклональных антител. Это согласуется со сведениями, предоставленными производителем.

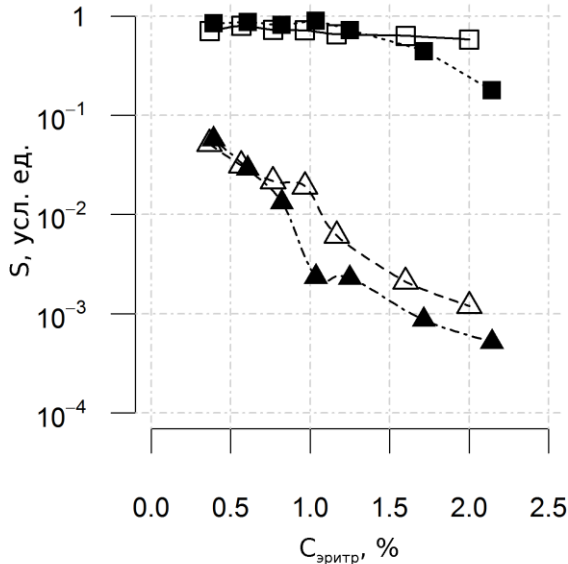


Рис.4а. Зависимость нормированной интегральной яркости S от объемной доли исследуемой эритроцитарной массы для положительной S_+ и отрицательной S_- реакций агглютинации:
 1) ■-■-■ – S_+ стандартная сыворотка;
 2) ▲-▲-▲ – S_- стандартная сыворотка,
 3) □-□-□ – S_+ моноклональные антитела,
 4) △-△-△ – S_- моноклональные антитела

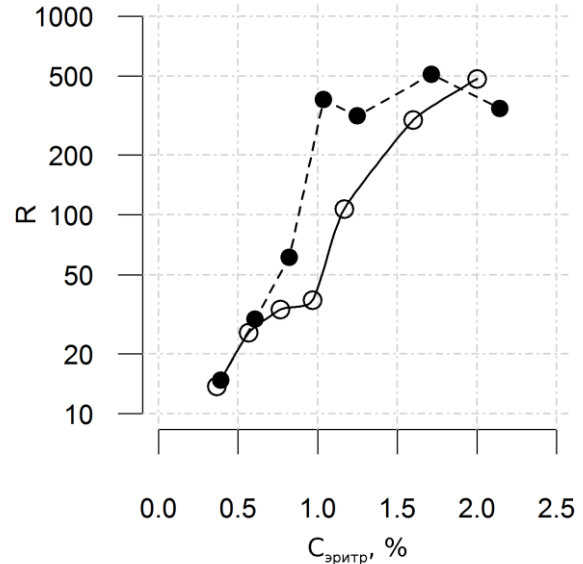


Рис.4б. Зависимость разрешения R от объемной доли исследуемой эритроцитарной массы:
 1) ●-●-● – стандартная сыворотка;
 2) ○-○-○ – моноклональные антитела.

Результаты третьей серии экспериментов по определению оптимального времени действия ультразвука на исследуемый биообъект для найденных оптимальных значений объемных концентраций эритроцитарной массы, стандартной сыворотки или раствора моноклональных антител приводятся на рис. 5аб.

Из рис. 5а видно, что значения интегральной яркости для обоих типов реагентов при положительной реакции (рис.5а, кривые 1,3) практически одинаковы. Поэтому различие в разрешениях R_{CGAC} и R_{MKA} (рис. 5б) можно объяснить отличием $S_{-,CGAC}$ от $S_{-,MKA}$ при длительностях УЗ действия на взвесь $t_{\text{УЗ}} \leq 50$ с. Из рис.5б видно, что оптимальные значения времени воздействия ультразвуком лежат в интервале от 30 до 100 с, как для стандартной сыворотки, так и для раствора моноклональных антител. Дальнейшее увеличение времени УЗ действия не приводит к росту разрешения R , так как при больших временах $t_{\text{УЗ}}$ эритроциты в узлах стоячей УЗ волны образуют сравнительно прочные агрегаты даже в случае отсутствия агглютинации. При выключении ультразвука эти агрегаты седиментируют, среда просветляется, величины $S_{-,CGAC}$ и $S_{-,MKA}$ повышаются (рис.5а, кривые 2,4) и, как следствие, разрешение R для обоих реагентов снижается (рис. 5б).

Сводная таблица 2 демонстрирует оптимальные режимы акусто-оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов для стандартной сыворотки и раствора моноклональных антител.

Из рис.3,4,5 можно видеть, что максимальное значение разрешения R при оптимальных условиях варьируется в очень широких пределах, от 500 (рис. 4б) до 5000 (рис. 3б). Это объясняется следующим образом. Для большинства фото изображений отрицательной реакции агглютинации в области статистической обработки w яркость пикселей составляла не более 2-3 усл. ед. яркости

(рис.2б). На этом уровне даже небольшие изменения S согласно формуле для разрешения $R=S_+/S_-$ приводят к существенным изменениям величины R . Причинами для вариаций значений яркости пикселей, a , следовательно, интегральной яркости S могут служить:

- колебания содержания гемоглобина в образцах крови разных доноров;
- колебания концентрации эритроцитов в образцах после центрифугирования исследуемой крови;
- нестабильность мощности ультразвука и времени УЗ воздействия на образец;
- особенности процесса регистрации фотоизображений; артефакты, возникающие при снятии сигнала с CMOS-матрицы фотоэлементов веб-камеры и при дальнейшей цифровой обработке фотографии, ее сжатии по алгоритму JPG.

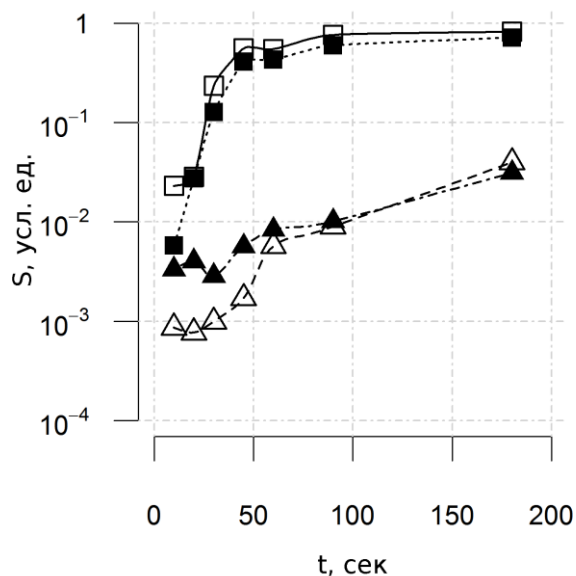


Рис.5а. Зависимость нормированной интегральной яркости S от времени воздействия УЗ для найденного оптимального разведения реагентов для положительной S_+ и отрицательной S_- реакций агглютинации:

- 1) ■-■-■ – S_+ стандартная сыворотка;
- 2) ▲-▲-▲ – S_- стандартная сыворотка,
- 3) □-□-□ – S_+ моноклональные антитела,
- 4) △-△-△ – S_- моноклональные антитела

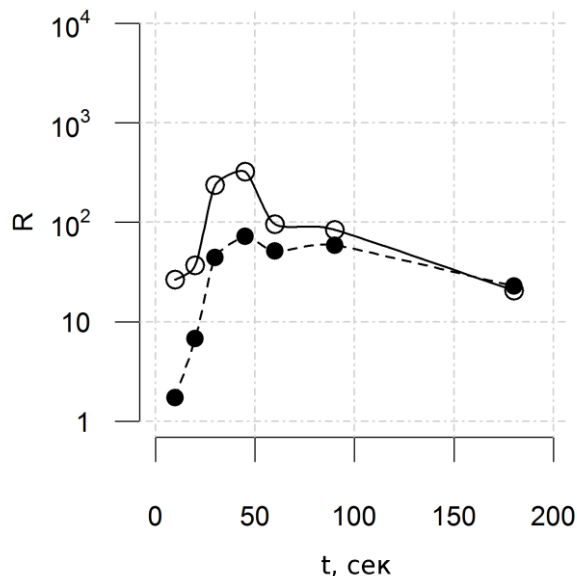


Рис.5б. Зависимость разрешения R от времени воздействия УЗ для найденного оптимального разведения для стандартной сыворотки и раствора моноклональных антител:

- 1) ●-●-● – стандартная сыворотка;
- 2) ○-○-○ – моноклональные антитела.

В то же время следует отметить, что акусто-оптический метод в сочетании с цифровой обработкой фотоизображений в режиме их по пиксельного анализа, создает довольно большой запас в величине разрешающей способности. Это указывает на принципиальную возможность надежного определения групповой принадлежности образца крови.

Таблица 2.

Оптимальные режимы акусто-оптического метода регистрации агглютинации эритроцитов

	$C_{СГАС}$	$C_{МКА}$
$t_{уз}$	30÷100 сек	30÷100 сек
$t_{инк}$	90 сек	90 сек
$C_{эритр}$	1÷2 (%)	>1,5 (%)
$C_{сер}, C_{мон}$	10÷40 (%)	2÷85 (%)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты, проведенные в рамках акусто-оптического метода типирования крови, позволяют сделать следующие выводы.

1) Показано, что акусто-оптический метод типирования крови в сочетании с цифровой по-пиксельной обработкой фотоизображений дает значительный запас в величине разрешения, как в

случае применения стандартных сывороток, так и моноклональных антител, что может обеспечить надежное определение группы крови

2) Продемонстрирована большая иммунная активность моноклональных антител по сравнению со стандартными изогемагглютинирующими сыворотками. Растворы моноклональных антител показывают в большинстве случаев более высокие значения интегральной яркости фотоизображений для положительной реакции, а, следовательно, величин разрешающей способности метода.

3) Показано, что при регистрации реакции агглютинации фото цифровым образом оптимальные условия для раствора моноклональных антител не всегда совпадают с подобными условиями для стандартной сыворотки.

4) Большая прозрачность растворов моноклональных антител по сравнению со стандартной агглютинирующей сывороткой снижает уровень искажения результатов измерений, вызванного влиянием окрашенности раствора реагента.

5) Использование раствора моноклональных антител в рамках акусто-оптического метода делает возможным применение более широкого диапазона объемных концентраций компонентов исследуемой смеси. Это позволяет увеличить количество эритроцитарной массы в исследуемой пробе и, как результат, получить более крупные агглютинаты, сильную их седиментацию, а, следовательно, большую величину разрешения R , то есть - более высокую надежность типирования крови.

Анализ и сопоставление двух типов реагентов для типирования крови является дальнейшим этапом в разработке акусто-оптического метода определения групповой принадлежности крови.

Литература

1. Дубровский В.А., Долмашкин А.А. // Медицинская техника, 2012, №2, с. 24-30.
 2. Vyas G.N. et al., United States Patent 5,776,711 July 7, 1998.
 3. Sturgeon P. // *Immunohematology*, 2001, Vol.17, №4, p.100-105.
 4. Kline T.R., Runyon M.K., Pothiawala M. et al.// *Anal Chem.*, 2008, Vol. 80(16), p. 6190-7.
 5. Muranyi I. et al. United States Patent 4533638, US Patent Issued on August 6, 1985
 6. Steven R.A. A Simplified Visible/Near-Infrared Spectrophotometric Approach to Blood Typing for Automated Transfusion Safety, a thesis presented to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2005.
 7. Lambert J.B. A miniaturized device for blood typing using a simplified spectrophotometric approach, a thesis submitted to North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2006.
 8. Moncharmont P., Plantier A., Chirat V. et al.// *Immunohematology*, 2003, Vol. 19(2), p. 54-6.
 9. Goldfinger Dennis at all. United States Patent 4650662, US Patent Issued on March 17, 1987
 10. Battrell, C.F. et al. United States Patent, Patent application number: 20100112723, Publication date: 05/06/2010
 11. Алипов А.Н., Ванинский В.З., Денисов Л.Б. и др. Авторское свидетельство изобретения. №1683760, приоритет от 04.06.1987, опубликовано Бюл. №38 от 30.10.1991.
 12. Doubrovski V.A., Dvoretzki K.N. // *Ultrasound in Medicine & Biology.*, 2000, Vol. 26(4), p. 655.
 13. Дубровский В.А., Дворецкий К.Н., Балаев А.Э. // *Акустический журнал*, 2004, Т. 50(2), с.184.
 14. Ganilova Yu. A., Doubrovski V.A., Zabenkov I. V. // *J. Biomed. Opt.*, 2014, Vol.19 (3), p. 036012.
 15. Дубровский В.А., Ганилова Ю.А., Забенков И.В. // *Оптика и спектроскопия*, 2012, Т. 101, № 3, с. 23 – 30.
 16. Дубровский В. А. , Долмашкин А. А. // *Оптика и спектроскопия*, 2010, Т.109 (2), с. 1346-50.
 17. Дубровский В.А., Долмашкин А.А., Забенков И.В. // *Квантовая электроника*, 2012, Т. 42, №5, с. 409-417.
 18. Дубровский В.А., Забенков И.В., Торбин С.О. // *Медицинская техника*, 2013, №3, с. 14-17.
 19. Marks L. // *MABS*, 2014, Vol. 6(6), p.1362-67.
 20. Дубровский В.А., Медведева М.Ф. Оптимизация условий прямой и обратной реакций агглютинации эритроцитов, усиленных стоячей ультразвуковой волной // *Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013: материалы 17-й Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофотонике / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. – Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2013. – 202 с. : ил. (ISBN 978-5-98116-171-1)*
 21. Дубровский В.А., Медведева М.Ф., Торбин С.О. и др. Визуализация группировки эритроцитов *in vitro* стоячей ультразвуковой волной // *Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2014: материалы 18-й Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофотонике / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. – Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2014. – 181 с. : ил.*
 22. Дубровский В.А., Медведева М.Ф. // *Медицинская техника*, 2016, №2, с. 3-7.
- Дубровский В.А., Медведева М.Ф., Торбин

**ЦИФРОВАЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ
ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАТЫ**

Б. А. Гризбил^{1,2}, П. В. Рябухо^{1,2}, А. Н. Якунин¹, В. П. Рябухо^{1,2}

¹ *Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов*

² *Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов*

Разработана и реализована схема записи цифровых голограмм сфокусированного изображения рассеивающего объекта. Методом голографической интерферометрии определены поля микросмещений поверхности композиционной электронной платы в ходе ее температурных деформации при использовании различных фиксирующих устройств, оказывающих непосредственное влияние на картину деформации. Исследовано влияние восходящих потоков горячего воздуха на картину полос интерферограммы. Выявлены и исследованы тепловые деформации ПАВ фильтров. Получены результаты, способствующие выработке рекомендаций по изменению топологии расположения функциональных элементов электронной платы и изменению ее конструкции с целью оптимизации устройства для снижения влияний термоциклов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей конструирования и выработки технологий создания электронных приборов служит разработка методов и моделей исследования различных деформационных процессов электронных устройств, в частности электронных плат. В плане конструктивно-механической части широко используются электронные платы, выполненные из различных материалов, в частности, с использованием дюралюминиевого основания. Дюралюминий имеет хорошую механическую обрабатываемость и особенно применим для электронных компонентов, требующих значительного теплоотвода, например светодиодов, мощность которых превышает 1 Вт или схем, предусматривающих высокую плотность монтажа электронных компонентов. В качестве такой схемы можно рассматривать электронную плату, состоящую из дюралюминиевого основания, спаянного с многослойной текстолитовой пластиной, имеющей возможность установки фильтров на поверхностно акустических волнах (ПАВ). ПАВ фильтры в свою очередь выполнены из хрупкой керамики и вероятность их разрушения, вызванная термоупругими напряжениями в ходе тепловой деформации, очень высока.

Для выявления и последующего анализа деформации требуется высокоточные и информативные экспериментальные методы, позволяющие в реальном времени произвести точную запись и воспроизведение информации о деформации и, в дальнейшем, представить возможность адекватного численного моделирования напряжённо-деформированного состояния исследуемого объекта. Следует отметить, что существует ряд методов для достижения данной цели, одним из которых является метод оптической голографической интерферометрии, включающий в себя или аналоговые средства записи голограмм [1-4], или цифровые [4-8]. С помощью метода голографической интерферометрии возможно определение полей деформационных микроперемещений поверхности объекта с точностью до сотых долей микрометра в диапазоне от десятых долей микрометра до нескольких десятков микрометров с пространственным разрешением по контролируемой поверхности в доли миллиметров. Преимущества в функциональном и практическом плане имеют цифровые средства записи голограмм - цифровые матричные фотодетекторы. Такого рода фотодетекторы позволяют записывать цифровые голограммы не только с достаточно высокой разрешающей способностью, но и с высоким числом регистраций голограмм волновых полей изображений поверхности исследуемого объекта в единицу времени.

В данной работе разработан и реализован метод лазерной цифровой голографической интерферометрии, предназначенный для определения полей микросмещений поверхности электронной платы с субмикронной точностью в ходе тепловой деформации, вызванной изменением температуры платы в интервале испытательных и эксплуатационных значений. Определены поля микросмещений поверхности электронной платы в ходе деформации, вызванной изменением температуры с использованием различных фиксирующих устройств платы, оказывающих непосредственное влияние на картину деформации. Исследовано влияние восходящих потоков

горячего воздуха на получаемые интерферограммы. Выявлены и исследованы тепловые деформации навесных компонентов платы - ПАВ фильтров.

СХЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКОГО ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ДЕФОРМАЦИЙ

В работе использовалась оптическая схема записи цифрового сфокусированного изображения объекта (рис.1) и последующего наблюдения интерферограмм по результатам компьютерной обработки серии цифровых голограмм.

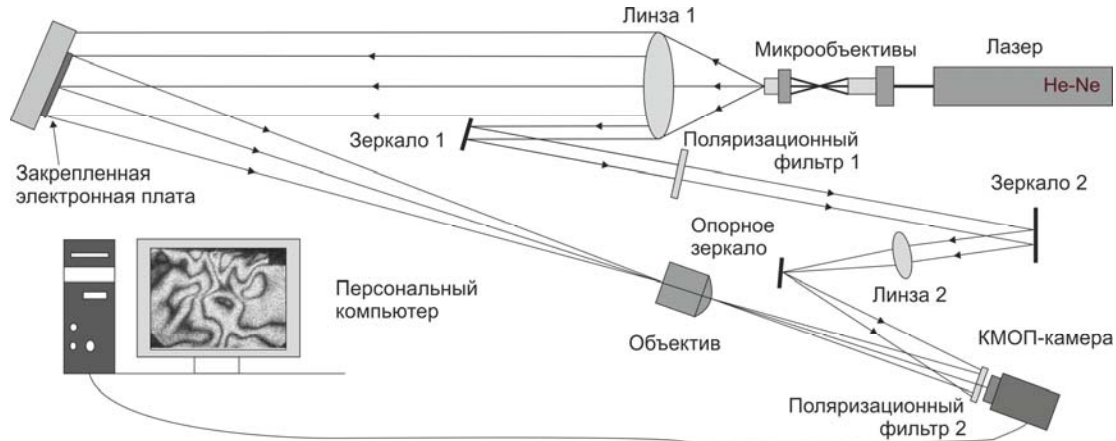


Рис.1. Оптическая схема записи голограмм сфокусированного изображения и реализация метода голографической интерферометрии температурных деформаций электронной платы.

В качестве источника излучения использовался He-Ne лазер с длиной волны излучения 632.8 нм, расположенной в красном цветовом диапазоне, и с длиной когерентности ~ 15 см. При помощи системы микрообъективов и линзы 1 создавался коллимированный пучок лазерного излучения. Основная часть этого пучка (предметного), отразившись от исследуемого объекта, проходила через объектив и поляризационный фильтр 2 падала на КМОП матрицу цифровой фотокамеры. На участке схемы линза 1 - исследуемый объект из коллимированного лазерного пучка света с помощью зеркала 1 выделялся опорный пучок, который последовательно проходил через поляризационный фильтр 1, отражался от зеркала 2, фокусировался на опорном зеркале с помощью линзы 2 и, отразившись от опорного зеркала и пройдя через поляризационный фильтр 2, падал на матрицу КМОП камеры, где интерферировал с предметной волной. В результате прохождения опорного пучка через линзу 2 формируется квазисферическая волна. Для корректной обработки полученных голограмм необходимо выравнивание длин оптических путей предметного и опорного с точностью до долей длины временной когерентности – 1 -2 см. Используемая в наших экспериментах цифровая монохромная КМОП-камера (THORLABS DCU223M) дает возможность регистрации до 30 кадров в секунду при 1280x768 пикселей. Период расположения пикселей составляет 4.8 мкм при физических размерах матрицы 5x4 мм. Разрешающую способность определяет пространственный период расположения пикселей матрицы Δx_D который ограничивает возможный угол падения опорной волны на матрицу величиной $\theta \approx 6^\circ$ - в таком случае средний пространственный период Λ интерференционных полос записываемой голограммной структуры равен $\Lambda \approx \lambda / \sin \theta \approx 6$ мкм. Полученная цифровая голограмма загружалась в компьютер и в дальнейшем при помощи специального программного обеспечения обрабатывалась для получения интерференционного изображения с системой полос, отражающих смещения точек поверхности платы.

ЦИФРОВАЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПЛАТЫ

С использованием вышеописанной установки проводились голографические эксперименты, заключающиеся в последовательной записи цифровых голограмм, соответствующих различным деформационным состояниям электронной платы, и формировании интерферограмм. Записанные голограммы подвергались численной обработке, которая проходила в четыре основных этапа [8]: 1 - пространственное фурье-преобразование суммы двух голограмм, соответствующих различным температурным состояниям платы, в результате которого получали суммарный пространственный

спектр голограмм; 2 - полосовая пространственная фильтрация полученного спектра с целью выделения спектральных составляющих, соответствующих объектным волновым полям, 3 – второе (обратное) фурье-преобразование отфильтрованной части суммарного спектра голограмм для восстановления комплексной амплитуды суммарного волнового поля изображения объекта, 4 – формирование интерференционного изображения платы по интенсивности – квадрату модуля комплексной амплитуды суммарного поля, отражающего деформационное смещение поверхности платы при изменении ее температуры на определенную величину.

Эксперимент по циклической температурной нагрузке заключался в следующем: при комнатной температуре помещения ≈ 27 градусов электронная плата в зажимном устройстве устанавливалась в оптическую схему и записывалась первая голограмма. После этого платформа с платой вне оптической схемы нагревалась до 80 градусов, и затем остывала до комнатной температуры. После остывания платформа с платой возвращалась в оптическую схему с точностью до сотых долей мкм, что обеспечивалось специальным устройством, и записывалась следующая голограмма. Интерферограмма (рис.2), полученная из первой голограммы и голограммы после цикла демонтаж-нагрев-остывание-монтаж демонстрирует сильную деформацию, поскольку наблюдаемое количество полос на единицу длины на интерферограмме очень большое и они едва различимы. Сравнение исходной голограммы с голограммы вторых, третьих и последующих циклов не дало никакой интерференционной картины.

Сравнение голограмм после циклов нагрев-охлаждение показывает интерференционные картины, подобные эксперименту с возвращением платформы на место записи голограмм.

Как видно из рисунка 2 из-за сильной деформации полосы едва различимы, это приводит к непригодности интерферограммы для численного нахождения деформации. Также на рисунке 2 (б) представлен увеличенный фрагмент интерферограммы демонстрирующий высокую концентрацию интерференционных полос.

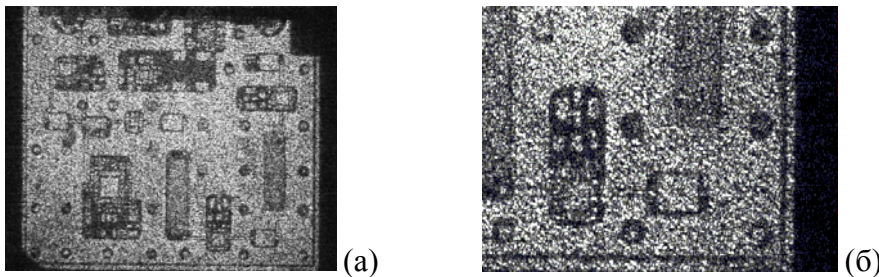


Рис. 2. Интерферограмма после первого цикла (а), увеличенный фрагмент интерферограммы (б) с едва заметными полосами.

На рисунке 3 представлены фотографии электронной платы, закрепленной в специальном устройстве, которое во время эксперимента играло роль теплоотводящего элемента. Фиксирующее устройство нагревалось и в случае расположения, показанного на рисунке 3а создавало восходящие потоки горячего воздуха, искажающие картину деформационных интерференционных полос. Для предотвращения внесения искажений в интерферограмму устройство использовалось в развернутом виде, как показано на рисунке 3б, когда площадь платформы под вертикальной поверхностью существенно меньше и, следовательно, тоньше слой нагретого воздуха, через который проходит освещающий и отраженный от поверхности платы пучок света.

Для фиксации электронной платы в оптической схеме в предыдущем эксперименте и в последующих использовалось специальное крепежное устройство, оказывающее непосредственное влияние не только на динамику остывания, но и на запись голограммы. В связи с этим был проведен эксперимент по определению полей микросмещений поверхности при остывании электронной платы, закрепленной на таком устройстве. В данном эксперименте плата нагревалась вместе с зажимом до 80 градусов. Роль теплоотвода играла окружающая среда воздуха при комнатной температуре. Поскольку зажимающая платформа была направлена выступающей частью в сторону записи камеры, на интерферограмме отражалось присутствие потоков горячего воздуха, исходящего от нагретой платформы. На рисунке 4 приведены некоторые интерферограммы, демонстрирующие влияние восходящих потоков воздуха на интерференционные полосы. По этим интерферограммам потенциально не исключена возможность определения показателя преломления воздуха в определенной точке интерферограммы.

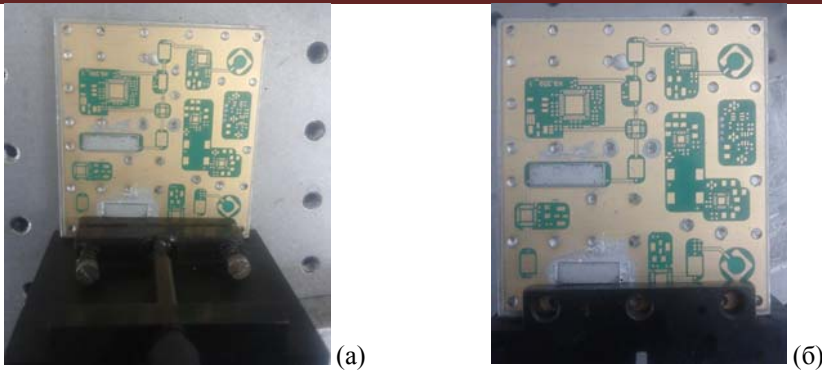


Рис. 3. Фотография исследуемого объекта в фиксирующем устройстве с различным расположением относительно платформы устройства.

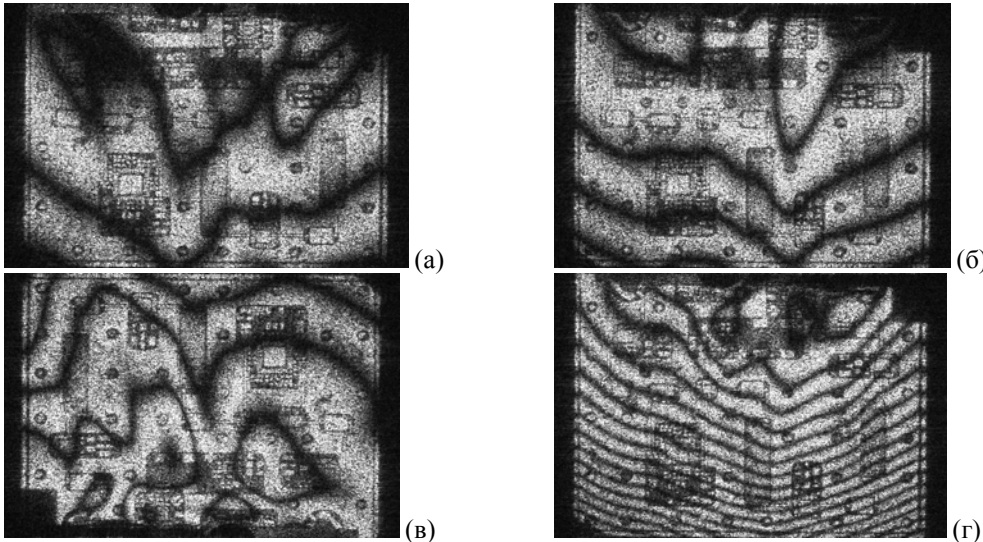


Рис. 4. Интерферограммы при восходящем потоке горячего воздуха. Разность температур платформы: (а) - 2 градуса, (б) - 3 градуса, (в) - 5 градусов и (г) - 20 градусов.

Также для более наглядного демонстрирования влияния восходящих потоков горячего воздуха на интерференционную картину был проведен эксперимент, в котором вместо платы использовался металлический лист толщиной 3 мм. Так же как и зажим он нагревался до 80 градусов и служил своего рода экраном. Запись голограмм проводилась в процессе остывания. Самое сильное влияние горячих потоков воздуха наблюдалось на начальных этапах остывания с 80 до 60 градусов, когда имеет место наиболее сильная турбулентность нагретого воздуха около поверхности объекта. Из полученных интерферограмм в дальнейшем был создан демонстрационный фильм, некоторые кадры-интерферограммы которого представлены на рисунке 5.

Чтобы восходящие потоки горячего воздуха от нагретой зажимной платформы не вносили искажения в интерферограмму, был проведен отдельный голографический эксперимент, в котором зажимная платформа выпирающей частью была направлена в сторону, противоположную направлению записи камеры. Электронная плата на зажимной платформе нагревалась до 80 градусов, устанавливалась в оптическую схему и начинался процесс остывания платформы и платы до комнатной температуры, в течении которого записывались голограммы. Интерферограммы представлены на рис.6.

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ДЕФОРМАЦИЙ ПАВ ФИЛЬТРОВ

Помимо многослойной структуры электронной платы, на ее поверхности к текстолитовой части припаяны фильтры на поверхностно акустических волнах, выполненных из керамики, которая имеет коэффициент термического расширения, отличный от коэффициента термического расширения платы. Проводилось отдельное исследование влияния остывания всей электронной платы на ПАВ фильтры. Была переделана и настроена оптическая схема на запись сфокусированного голографического изображения одного из ПАВ путем установки дополнительного объектива в предметное плечо голографической схемы. Помимо самой деформации ПАВ фильтра во время остывания происходит также его смещение относительно всей поверхности электронной платы, на которой он закреплен. Смещение вызвано разными коэффициентами термического расширения фильтра и текстолита - текстолит при нагреве расширяется значительно больше керамики.

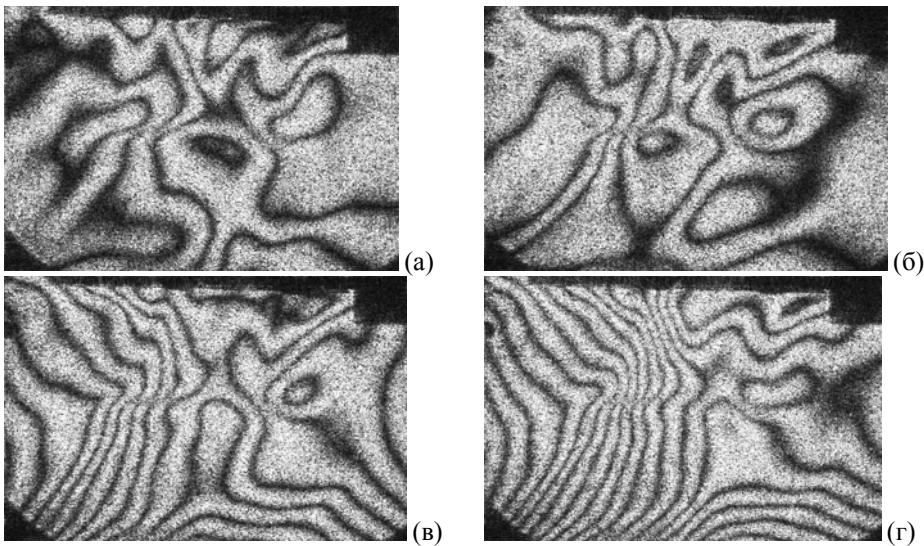


Рис. 5. Интерферограммы с разностью температур: (а) - 2 °С, (б) - 4 °С, (в) - 10 °С и (г) - 20 °С.

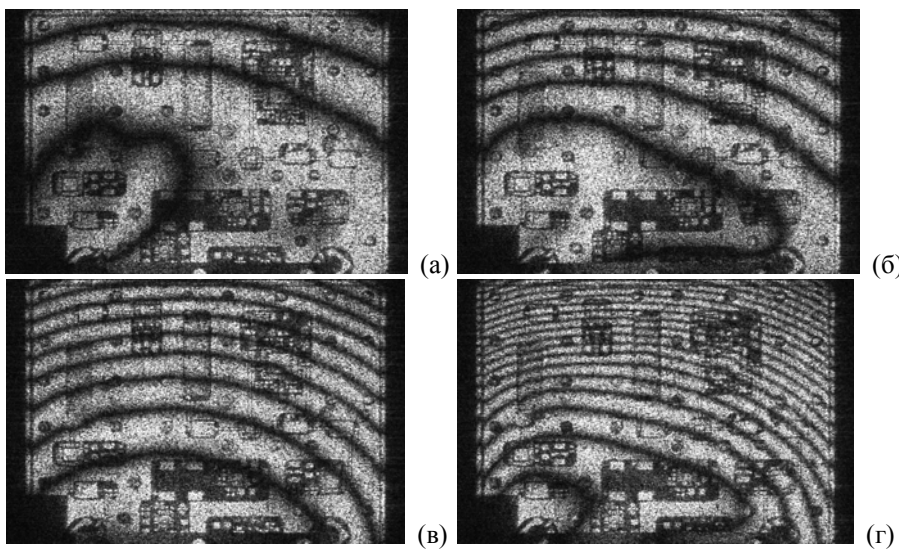


Рис. 6. Интерферограммы с разностью температур: (а) - 2 °С, (б) - 4 °С, (в) - 10 °С и (г) - 20 °С.

Расчет величины смещения производится по формуле:

$$g(\vec{\rho}) = \frac{\lambda}{2(1 + \cos \alpha)} m(\vec{\rho}),$$

где $m(\vec{\rho})$ - порядок интерференции который определяется относительно точек поверхности, в которых предполагается отсутствие деформации, $\alpha \approx 20^\circ$ и $\lambda \approx 0.6328$ мкм.

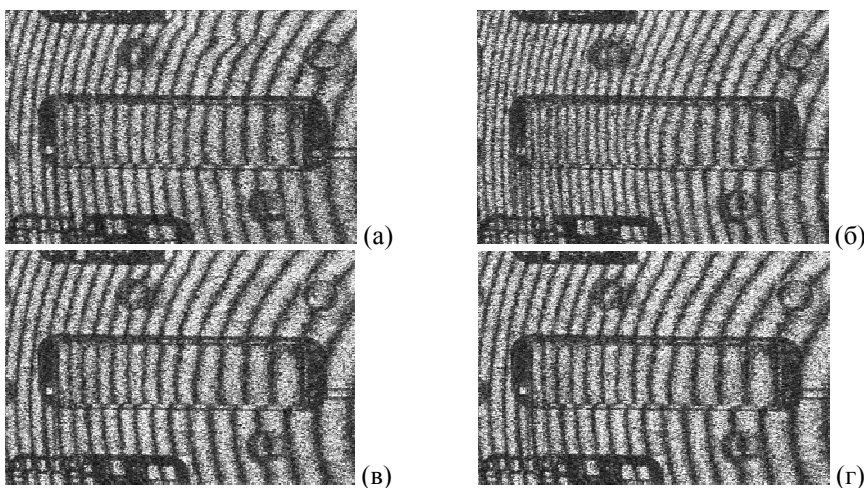


Рис. 7. Интерферограммы, полученные с ПАВ фильтра 1. При разности температур: (а) - 50-40, (б) - 60-50, (в) - 70-60 и (г) - 80-70 °С.

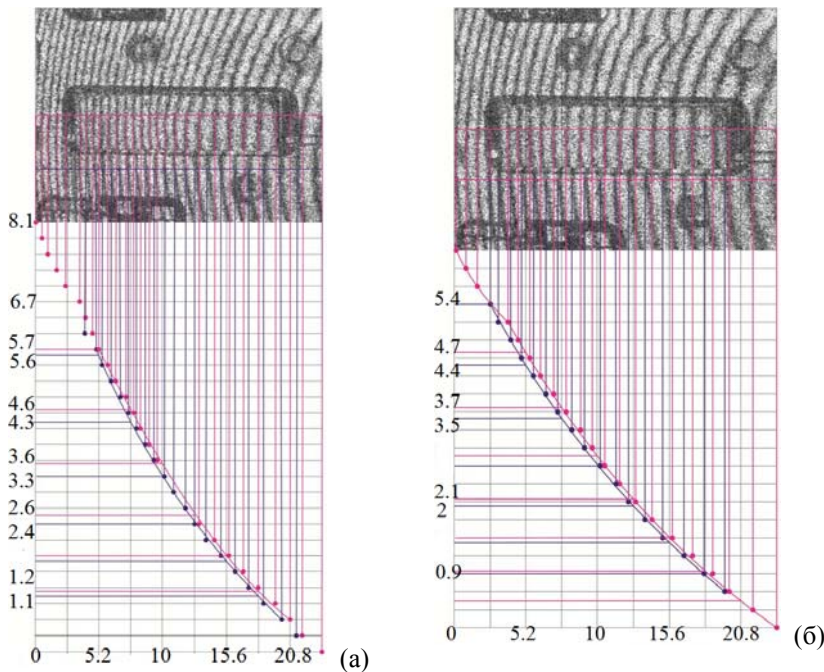


Рис. 8. Обработка интерферограмм при разности температур: (а) - 70-60 °С, (б) - 40-30 °С.

После обработки интерферограмм были получены значения величины смещения ПАВ фильтра относительно всей поверхности электронной платы при разности температур 80-70, 70-60, 60-50 и 50-40°С. Для нахождения величины смещения при большей разности температур, например 80-40 °С все полученные для малой разности значения величины смещения складывались, и аналогично находилось значение смещения 70-40 и 60-40 °С. По полученным данным был построен график величины смещения некоторой точки фильтра.

Со вторым ПАВ фильтром был проведен аналогичный эксперимент, после проведения которого в численном виде было найдено смещение фильтра относительно всей поверхности и построен график. Ниже представлены интерференционные изображения ПАВ фильтра 2, пример обработки двух интерферограмм и график смещения.

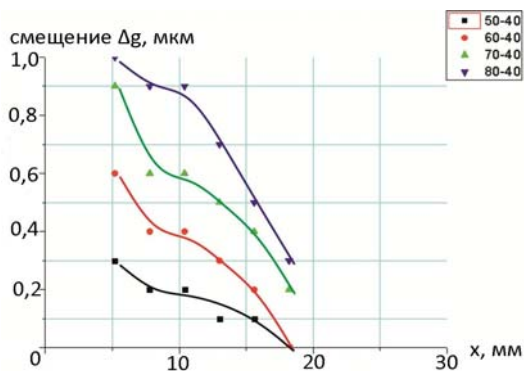


Рис.9. График смещения для ПАВ фильтра 1.

Также важно отметить, что при достаточно сильном тепловом воздействии на электронную плату может произойти выход из строя или полное разрушение пьезо керамического фильтра на поверхностно акустических волнах, что приведет к неработоспособности всего изделия в целом.

На рис 3 видно, что изображения ПАВ фильтров темные из-за зеркального отражения, поэтому на интерферограмме полосы сливаются с поверхностью самого фильтра, что мешает дальнейшей обработке и изучению характера деформации. Для более четкого отображения границ интерференционных полос непосредственно на самих поверхностях ПАВ фильтров они были покрыты тонким слоем серебряной матовой краски, рассеивающей свет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальный голографический интерференционный метод позволяет с высокой достоверностью определять локализацию зон концентрации напряжений, проводить оценку

существующих уровней напряжений и предельно допустимых режимов эксплуатации, способствует выработке рекомендаций по изменению топологии расположения функциональных элементов, изменению конструкции корпуса с целью уменьшения критичности сложного устройства по отношению к термоциклам.

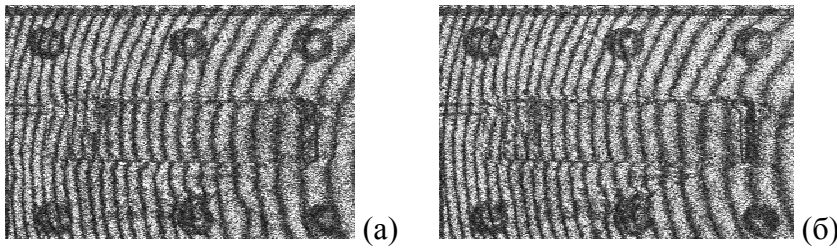


Рис. 10. Интерферограммы ПАВ фильтра 2 при разности температур: (а)- 50-40 и (г)- 80-70 °С.

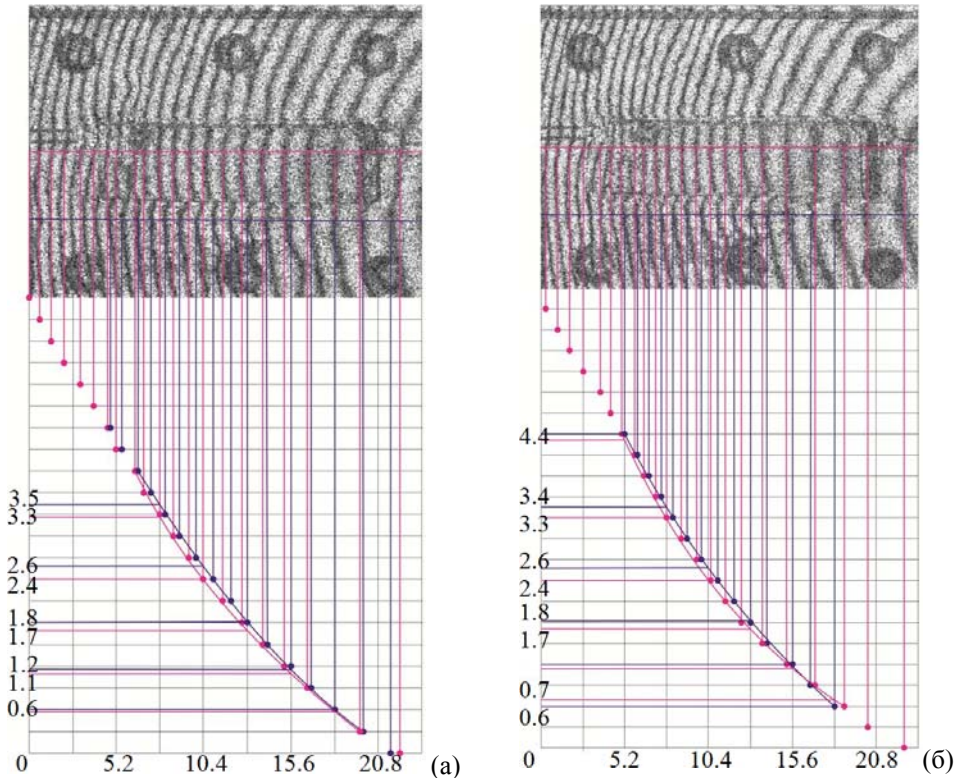


Рис. 11. Пример обработки двух из четырех интерферограмм с разностью температуры (а)- 50-40 и (б)- 80-70.

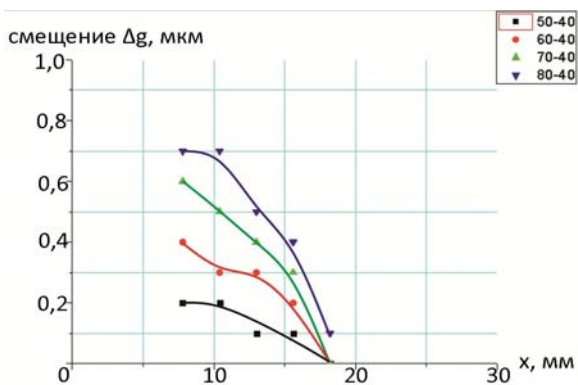


Рис. 12. График смещения поверхности фильтра.

С субмикронной точностью были определены поля микросмещений полей поверхности электронной платы в ходе тепловых деформаций в рамках эксплуатационных температур. Рассчитана величина смещения прогиба платы при равномерном теплоотводе, построен график величины смещения, создан демонстрационный фильм, показывающий в динамике процесс деформации платы. Исследована деформационная картина при неравномерном отводе тепла от платы, создан демонстрационный фильм динамики остывания электронной платы при неравномерном отводе тепла. Проведены эксперименты с использованием специального фиксирующего устройства, выявлена и проанализирована интерференционная картина при нагреве

всего крепежного узла и при нагреве отдельно только платы. При ориентации фиксирующего устройства выпирающей частью в сторону камеры было выявлено влияние восходящих потоков горячего воздуха на картину полос интерферограммы. Проведен отдельный эксперимент по изучению влияния искажающих интерференционные полосы восходящих потоков воздуха. Проводился эксперимент с возвращением на место верхней крепежной платформы и показано, что возвращение на место происходит с субмикронной погрешностью. Выявлена сильная деформация поверхности электронной платы в ходе циклической тепловой нагрузки. С субмикронной точностью рассчитаны смещения элементов поверхности ПАВ фильтров относительно всей поверхности электронной платы в ходе тепловой деформации.

В данной работе представлена лишь часть экспериментов и результатов. Также имеется необработанный материал включающий в себя интерферограммы и голограммы различных экспериментов: тепловой, механической, а также комбинационной деформации электронной платы. Не исследованными остались интерферограммы, полученные в ходе микроскопического эксперимента изучения локальных смещений интерференционных полос, вызванных, возможно, браком исследуемого изделия.

Исследования показали эффективность метода цифровой голографической интерферометрии для решения задач, связанных с контролем и анализом тепловых деформационных процессов композиционных изделий для оценки их напряженно-деформированного состояния и прочности конструкций при термоциклических нагрузках.

Литература

1. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. - М.: Мир, 1973. -686 с.
2. Островский Ю.И., Бутусов М.М., Островская Г.В. Голографическая интерферометрия. – М.: Наука, 1977. 336 с.
3. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия. Пер. с англ. - М.: Мир, 1986. 328с.
4. Kreis, T. Handbook of Holographic Interferometry: Optical and Digital Methods. – Wiley, 2005. 547 p.
5. Schnars U., Jueptner W. Digital Holography. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. 164 p.
6. Алексеенко И.В., Гусев М.Е. // Автометрия, 2008, Т. 44, № 1, с. 111–117.
7. Гусев М.Е., Воронин А.А., Гуревич В.С. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика, 2011, Т. 2, №. 1, с. 23–39.
8. Диков О.В., Савонин С.А., Качула В.И. и др. // Компьютерная оптика, 2012, Т.36, №.1, с. 51-64.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА В ИСКРИВЛЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ-ВРЕМЕНИ

Ю.Н. Зайко

Поволжский институт управления им. П.А. Столыпина, Саратов

В работе рассмотрена задача о распространении света в пространстве-времени, кривизна которого определяется не материальными источниками, а самой распространяющейся световой волной.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена задаче о распространении света в пространстве-времени, кривизна которого определяется не материальными источниками, а самой распространяющейся световой волной. Поскольку основные результаты, полученные в работах[1-6], известны, главное внимание будет сосредоточено на некоторых вопросах методологического характера, которым в указанных работах не было уделено достаточного места.

Как известно, решение поставленной задачи требует нахождения решений системы связанных уравнений Максвелла-Эйнштейна:

$$R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R = \frac{8\pi K}{c^4} T_{ik}; F_{,k}^{ik} + \Gamma_{kl}^l F^{ik} = 0 \quad (1)$$

Здесь R – след тензора Риччи R^i_k ; $R = R^i_i$; g_{ik} - метрический тензор; T_{ik} и F^{ik} – тензор энергии-импульса и электромагнитный тензор; Γ_{kl}^i – символы Кристоффеля; c - скорость света в вакууме, K – постоянная тяготения; индексы i, k, l пробегает значения 0, 1, 2, 3; по повторяющимся индексам предполагается суммирование; запятая означает обычную, т.е. не ковариантную производную [7]. Исследовались решения (1), соответствующие наличию на пространственной бесконечности сферических электромагнитных волн (ЭМВ).

Тензор T^{ik} имеет вид[7]

$$T^{ik} = \frac{1}{4\pi} \left(-F^{il} F_l^k + \frac{1}{4} g^{ik} F_{lm} F^{lm} \right) \quad (2)$$

При решении системы (1) был сделан ряд предположений, требующих детального обоснования.

1. Было предположено, что метрика, соответствующая искомому решению (решениям) (1) сферически симметрична, т.е. зависит только от сферической координаты r .

То, что это предположение требует обоснования ясно с самого начала – непонятно почему решения уравнений Эйнштейна (компоненты метрического тензора) не зависят от угловых координат, если источник гравитационного поля – тензор энергии импульса ЭМВ (2) от них зависит.

2. При решении уравнений Эйнштейна постоянная, входящая в выражение для метрики, определялась из уравнений Максвелла, аналогично тому, как подобная процедура в ходе решения шварцшильдовской задачи привлекала уравнения Ньютона [7].

Действительно, привлечение уравнений Ньютона не вызывает вопросов, поскольку они являются предельным случаем уравнений Эйнштейна для плоского пространства-времени, в то время как использование для аналогичной цели уравнений Максвелла требует обоснования.

3. Предполагается, что решения уравнений МЭ, переходящие на пространственной бесконечности в сходящуюся и расходящуюся электромагнитные волны, относятся к разным вакуумам теории и не могут классическим образом перейти одно в другое.

Этот тезис по сути дела связан с проблемой фокусировки сферической ЭМВ. Ее решение, предложенное в работах [1-6] требует пересмотра взглядов на топологию пространства. Без обоснования перечисленных предположений решение поставленной задачи выглядит неубедительным и вызывает возражения специалистов¹.

СФЕРИЧЕСКИ СИММЕТРИЧНАЯ МЕТРИКА

Прежде всего, напомним, что в работе [1] рассмотрение проводилось в системе координат, в которой проекция момента ЭМВ на ось OZ равна нулю, что позволяет устранить зависимость поля ЭМВ от азимутального угла $\sim e^{im\varphi}$, положив $m = 0$. Подобные состояния описаны в [8]. Соответствующим преобразованием системы координат общий случай сферической волны с $m \neq 0$ может быть сведен к рассматриваемому. При этом используется возможность, предоставляемая ОТО, решения поставленной задачи в произвольной системе отсчета, в той, которая наиболее удобна для этого. Такой прием сокращает число символов Кристоффеля, необходимых для записи уравнений Эйнштейна.

Можно предложить альтернативный способ рассуждений. Рассмотрим симметрию обобщенных уравнений Максвелла (и Максвелла-Эйнштейна), т.е. учитывающих наряду с электрическими зарядами и токами еще и магнитные, относительно дуального преобразования $\vec{E}' + i\vec{H}' = (\vec{E} + i\vec{H})e^{i\alpha}$, где \vec{E}, \vec{H} – электрическое и магнитное поле ЭМВ до преобразования и \vec{E}', \vec{H}' – после, α – дуальная фаза. Устранить зависимость от азимутального угла в выражениях для полей можно, положив $\alpha = -m\varphi$. Как показано в работе [9], из условия сохранения формы² уравнений Максвелла относительно дуальных преобразований следует уравнение для α : $\alpha_t + \vec{V}\nabla\alpha = 0$, где $\vec{V} = \vec{S}/W$, $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$, $W = (\vec{E}^2 + \vec{H}^2)/2$ (в системе Хевисайда-Лоренца). Для рассматриваемого случая сферической ЭМВ это уравнение выполняется для $\alpha = -m\varphi$, что легко можно показать, например, для ЭМВ, возбуждаемой элементарным электрическим диполем [10].

Займемся теперь непосредственно вопросом метрики. В работе [1] метрика определялась видом интервала

$$ds^2 = g_{00}c^2 dt^2 + g_{11}dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta \cdot d\phi^2) \quad (3)$$

$$g_{00} = e^v, g_{11} = e^\lambda$$

$v = v(t, r, \theta)$, $\lambda = \lambda(t, r, \theta)$; $x^0 = ct$, t – время; $x^1 = r$, $x^2 = \theta$, $x^3 = \varphi$ – сферические координаты. Для разделения переменных накладывалось дополнительное условие: $\lambda = \alpha(r, t) + \beta(\theta)$, $v = -\alpha(r, t) + \beta(\theta)$. Согласно [1], угловая часть поля ЭМВ определяется известными шаровыми функциями, характеризуемыми набором величин: j, l, m , задающими полный и орбитальный моменты и проекцию

¹E. Weinberg, Editor Physical Review D (private communication)

² Т.е. содержащих только электрические или только магнитные заряды

полного момента на ось OZ , при условии $\beta = 0$. После этого в левой части уравнений Эйнштейна зависимости от r и θ входят аддитивно, а в правой – мультипликативно, что ведет к противоречию, для устранения которого выполнялось усреднения по θ .

Для обоснования этой процедуры усреднения рассмотрим наблюдателя, помещенного в точку воображаемого фокуса сходящейся сферической ЭМВ. Освещенность, которую он наблюдает, без учета эффектов ОТО будет в соответствии с характером шаровых функций иметь максимумы, соответствующие экстремумам шаровых функций, разделенные угловым интервалом $\Delta\theta = \pi/l$ для функции с орбитальным числом l . Такая картина соответствует пренебрежению эффектом отклонения луча света в искривленном пространстве-времени. Учет этого эффекта [5] приведет к перекрытию соседних максимумов освещенности для $l \geq 3$ ³. Так что, для больших l , реально наблюдатель “видит” равномерно освещенную сферическую поверхность, соответствующую фронту сходящейся ЭМВ⁴. Таким образом, процедура усреднения по углу θ получает физическое обоснование. Приведем окончательный вид метрики, полученной в [1]:

$$-g_{11} = g_{00}^{-1} = e^\alpha, \alpha = \frac{r_c}{r}, r_c = \frac{l(l+1)c}{\omega} \quad (4)$$

ω – частота сферической ЭМВ. Как отмечалось в работе [2], этот результат может быть получен с помощью одних только уравнений Максвелла, записанных в искривленном пространстве-времени, на что указывает отсутствие гравитационной постоянной в (4). Для этого надо воспользоваться равенством компонент тензора энергии-импульса $T_{22} = T_{33}$, которое является следствием изотропии пространства. Это лишний раз подчеркивает сходство электромагнитных и гравитационных явлений. Искривление метрики в этом приближении названо в работе [2] “дифракционным”, поскольку отклонение луча света в метрике (4) напоминает эффект самодифракции в нелинейной оптике.

Какие есть альтернативы этой процедуре? Самая простая и правильная – использовать точную метрику для задачи. К сожалению, на сегодня она неизвестна.

Скажем два слова об асимптотическом характере решения (4). Оно получено из уравнений Максвелла для радиальной части $F_{0l} = \Psi(r,t)P_l(\theta)$, где $P_l(\theta)$ полином Лежандра порядка l [1]:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[e^{-\alpha} \frac{\partial f}{\partial r} \right] - e^\alpha \frac{\partial^2 f}{c^2 \partial t^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f = 0, f = r^2 \Psi$$

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

В работе [1] это уравнение решалось в приближении малости члена $\sim \alpha'$, возникающего при вынесении $e^{-\alpha}$ за знак производной по r в первом слагаемом в (5) (штрих означает производную по r), которое приводит к условию $r > c/\omega$ и которое заведомо выполняется при $r > r_c$ для всех l .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ В ВЫРАЖЕНИИ ДЛЯ МЕТРИКИ

В работе [2] было получено уточнение (4) с использованием полной системы уравнений МЭ, которые с учетом сделанных предположений после усреднения по углу θ имеют вид

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

$$\frac{1}{2} e^{-\alpha} \left[\alpha'' - (\alpha')^2 + \frac{2\alpha'}{r} \right] = -\frac{r_s^2}{r^4}, r_s^2 = \frac{K}{2c^4} |G|^2 \quad (6)$$

G – амплитуда сферической ЭМВ, не зависящая от r . Уравнения (6) приводят к выражению для метрики

$$e^{-\alpha} = g_{00} = 1 + t(C + t), t = \frac{r_s}{r} \quad (7)$$

Постоянная C должна быть определена. Если выбрать $C = -r_c/r_s$, то (7) примет вид:

³ Если учесть, что отклонение следует учитывать *дважды*, т.е. для соседних максимумов, то условие выглядит иначе: $l \geq 2$ (Ю.Н. Зайко, не опубликовано).

⁴ Исключение составляют волны с малыми $l = 1, 2$ [5] (или, по уточненным данным $l=1$)

$$e^{-\alpha} = g_{00} = -g_{11}^{-1} = 1 - \frac{r_c}{r} + \left(\frac{r_s}{r}\right)^2 \quad (8)$$

что в асимптотике $r > r_c \gg r_s$ совпадает с найденным ранее асимптотическим значением $\exp(-r_c/r) \approx 1 - r_c/r$. Какие есть основания для использования асимптотики (4) для определения постоянной C ?

Строго говоря, если оставаться в рамках 3+1 теории, то никакими строгими методами вышеприведенную процедуру обосновать не удастся. Единственный способ сделать это – предположить, что гравитационное и электромагнитное поля составляют вместе некое единое поле. На наш взгляд, наиболее естественный выбор – 4+1-мерная теория Калуцы-Клейна [11, 12].

ТОПОЛОГИЯ РЕАЛЬНОГО ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ

В последнее время повысился интерес к исследованию топологии реального пространства в связи с доказательством в 2003 г. Г. Перельманом гипотезы Пуанкаре [13], сформулированной им в 1904 г., суть которой сводится к тому, что если любой произвольный одномерный замкнутый контур в n -мерном многообразии может быть стянут в точку, то такое многообразие гомеоморфно n -мерной сфере (имеет топологию сферы).

В многочисленных популярных изложениях (см., напр., [14]), посвященных этому вопросу, делаются попытки применить полученный математический результат к реальному пространству и «доказать» факт, считающийся очевидным, а именно, что наша Вселенная напоминает сферу, а не, например, тор. При этом, в свойственной математикам манере, вопрос о физической реализации подобных доказательств не рассматривается⁵.

В докладе [4] исследованы различные физические способы проверки этого результата и показано, что все они несостоятельны – во всех случаях контуры, реализованные с помощью физических объектов (световых лучей) не могут быть использованы для поставленной цели по причинам, не связанным с топологией.

В докладе [4] исследован также вопрос о топологии пространства с помощью другого гомотопического отображения - сферы в сферу. Согласно работам [1-6], фронт сходящейся сферической ЭМВ не может быть стянут в точку. Этот вопрос тесно связан с вопросом о фокусировке сферической ЭМВ. Как утверждается в работах [1-6], сходящаяся ЭМВ не может классическим образом преобразоваться в расходящуюся. Это связано не столько с сингулярностью решений уравнений МЭ, сколько с захватом некоторых лучей метрикой (7) [2]. Процесс преобразования идет квантовым образом через промежуточное состояние – инстантон, который за счет туннелирования связывает решения исходных уравнений МЭ, реализующиеся вблизи разных вакуумов.

Иными словами, искривление пространства-времени, связанное со сферическими ЭМВ приводит к перестройке вакуума теории. Сходящаяся и расходящаяся ЭМВ существуют каждая в своем вакууме, переход между которыми осуществляется с помощью инстантона. Обращает на себя внимание косвенный характер доказательства этого утверждения – если есть инстантон, то должны быть и различные вакуумы, которые он связывает. Непосредственного доказательства этого утверждения сегодня нет. Можно, однако, поставить вопрос об изменении характера электромагнитного вакуума вблизи горизонта событий.

Рассмотрим классическое действие для электромагнитного поля [7]

$$S = -\frac{1}{16\pi c} \int F_{ik} F^{ik} \sqrt{-g} dx^0 dx^1 dx^2 dx^3 \quad (9)$$

где g – определитель, составленный из величин g_{ik} . С учетом сказанного выше (9) можно записать в виде (P_l^1 - присоединенный полином Лежандра)

$$S = -\frac{1}{8\pi c} \int r^2 dr dx^0 d\Omega \left\{ \left[e^\alpha \left(\frac{\partial f}{\partial x^0} \right)^2 - e^{-\alpha} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)^2 \right] \frac{[P_l^1(\theta)]^2}{[l(l+1)]^2} - \frac{f^2}{r^4} [P_l(\theta)]^2 \right\} \quad (10)$$

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$$

Выполняя интегрирование по угловым координатам, приведем (10) к виду

⁵ Вербка, фигурирующая в [14], не более чем метафора.

$$S = -\frac{1}{2(l+1)c} \int d\rho dx^0 \left\{ \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x^0} \right)^2 - \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)^2 \right] \frac{1}{l(l+1)} - V(\rho) \right\} \quad (11)$$

$$d\rho = e^\alpha dr, V(\rho) = e^{-\alpha(\rho)} \frac{f^2}{r^2(\rho)}$$

Выражение в фигурных скобках представляет (с точностью до множителя) плотность лагранжиана электромагнитного поля сферических волн с амплитудой $f(x^0, \rho)$, а $V(f, r(\rho))$ - плотность потенциальной энергии. По ее поведению, точнее по поведению $\partial^2 V / \partial f^2$ можно судить о характере устойчивости вакуума электромагнитного поля⁶. Беря для $e^{-\alpha}$ выражение (8), в котором для простоты положим $r_s = 0$ приходим к выводу, что для $r > r_c$ ⁷ электромагнитные волны устойчивы, а для $r < r_c$ - нет, что и является причиной появления неволновых решений уравнений Максвелла, которые были в работах [1-6] отождествлены с инстантонами.

Поскольку все описываемые явления разыгрываются на расстояниях порядка r_c , на которых собственно гравитационные явления еще не сказываются (они начинают сказываться на расстояниях $r_s \ll r_c$) можно говорить не об инстантонах уравнений Максвелла-Эйнштейна, а об инстантонах уравнений Максвелла. Формально уравнение для инстантона уравнений Максвелла получается из условия $T_{00} = T_{11}$, которое выполняется для сферически симметричной метрики [1].

Инстантон является решением уравнений МЭ (и Максвелла) неволнового характера. Он подробно описан в работе [3]. Изучение гравитационных инстантонов восходит еще к работе С. Хокинга [16]. Заметим, что большинство работ по гравитационным инстантонам, например, доступных на ресурсе [17], посвящены классификации инстантонных решений уравнений Максвелла-Эйнштейна на многомерных римановых многообразиях и их приложениям к физике черных дыр.

Гомотопия, о которой говорилось выше, касается стягивания фронта сферической ЭМВ, которое может быть выполнено только до размеров инстантона. Невозможность стягивать фронт далее обусловлена тем, что на меньших расстояниях волн не существует. Хотя этот факт и не имеет прямого отношения к теореме Пуанкаре, он также связан с топологией пространства. Полученный результат говорит о том, что физическое пространство негомеоморфно сфере, а имеет более сложную топологию.

Другим указанием на это является нарушение инстантонами уравнений МЭ т.н. “слабого энергетического условия” $T_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta > 0$ [3, 18], где $T_{\alpha\beta}$ - тензор энергии-импульса электромагнитного поля, а ξ - любой непространственноподобный 4 - вектор [19]. Как известно, выполнение этого условия связано с требованием отсутствия т.н. “кратовых нор” [20], представляющих топологические особенности пространства-времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе подводится итог работам автора по исследованию распространения света в пространстве-времени, искривленном электромагнитным полем самой волны. Как подчеркнуто, решение этой задачи связано с принятием ряда предположений. Некоторые из них удается обосновать в рамках общепризнанных теорий, другие ведут к изменению представлений о структуре пространства-времени, характере распространения электромагнитных волн и их связи с гравитационными явлениями. Особо следует остановиться на результатах, описанных в разделе 2. Теория Калуцы-Клейна, в отличие от аналогичной теории Вейля не противоречит фактам. Единственным возражением против нее является то, что она не выполняет требований, предъявляемых ко всяким новым теориям - она не предсказывает никаких новых результатов. Если принять во внимание, что рассматриваемая задача не может быть решена вне рамок объединения электромагнитных и гравитационных явлений, то ее решение можно рассматривать как тот самый новый результат, который необходим для признания данной теории. До недавнего времени

⁶ Обычно неустойчивость вакуума связывают с рождением пар частиц [15], что можно учесть, добавляя к (9) слагаемое первого порядка по \hbar . Здесь термин “неустойчивость” понимается в несколько ином смысле, а именно в смысле устойчивости (или неустойчивости) волновых решений полевых уравнений. Можно показать, что учет упомянутой поправки не меняет настоящих выводов.

⁷ В сделанном приближении ($r_s = 0$) горизонт событий расположен при r_c .

считалось, что единственное решение системы (1) – статическое и соответствует метрике Нордстрема-Рейсснера, создаваемой массивным заряженным телом. Совпадение полученного решения (8) по форме с указанной метрикой, хотя и выглядит случайным, в действительности является указанием на ограниченность электродинамики Максвелла-Эйнштейна при решении данной задачи расстояниями порядка длины волны на расстояниях порядка r , использования для этого неабелевых калибровочных теорий [21].

Благодарности.

Автор благодарит Смолянского С.А. и Прозоркевича А.В. за внимание к работе.

Литература

1. Зайко Ю.Н. // Известия Саратовского Университета, сер. Физика, 2010, Т. 10, Вып. 1, с. 15-21.
2. Зайко Ю.Н. // Известия Саратовского Университета, сер. Физика, 2013, Т. 13, Вып. 2, с. 50-58.
3. Зайко Ю.Н. // Известия СГУ, сер. Физика, 2014, Т. 14, Вып. 2, с. 29-36.
4. Зайко Ю.Н. Топология реального пространства. Евразийский союз ученых. Труды IV Международной научно-практической конф., Ч.2, № 4, с. 165-168, М. 25.06.2014.
5. Zayko Y.N. // Physical Science International Journal, 2015, №5(1), p.18-25.
6. Zayko Y.N. // Physical Science International Journal, 2014, 4(7), p.954-961.
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория поля. М.: Наука, 1967.-460 с
8. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяния, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971.-544 с
9. Зайко Ю.Н. Динамика дуальной фазы. Известия СГУ, сер. Физика, 2012, Т. 12, вып. 1, с. 25-39.
10. Николис, Дж. Динамика иерархических систем. Эволюционное представление. М.: Мир, 1989.- 486 с.
11. Калуца Т. К проблеме единства физики. Альберт Эйнштейн и теория гравитации. М.: Мир, 1979.С.529-534.
12. Ходос А. // УФН, 1985, Т. 146, № 4, с. 647-654.
13. Perelman Grisha (Nov. 11, 2002), "The entropy formula for the Ricci flow and its geometric applications", arXiv:math.DG/0211159 [math.DG]; (Mar. 10, 2003), "Ricci flow with surgery on three-manifolds", arXiv:math.DG/0303109 [math.DG];
14. Садовничий В.В. От гипотез и ошибок - к научной истине. Взгляд математика. 2-я лекция, http://http://tvkultura.ru/video/show/brand_id/20898/episode_id/975155
15. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория. Часть 2. М.: Наука, 1971.
16. S.W. Hawking // Phys. Lett., 1977, Vol. A60, p. 81.
17. Cornell University Library: <http://arxiv.org>.
18. Zayko Y.N. // Phys. Sci. Int. Journ, 2014, №4(9), p. 1280-1292.
19. С. Хокинг, Дж. Эллис. Крупномасштабная структура пространства-времени. М.: Мир, 1977.
20. Бронников К.А., Рубин С.Г. Лекции по гравитации и космологии. М.: МИФИ, 2008.
21. Зайко Ю.Н. О Пондеромоторной силе, действующей со стороны электромагнитной волны на пробную частицу, в печати.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗБИЕНИЕ И ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

О. М. Паршков, В. В. Будяк, А. Е. Кочеткова

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Саратов

Представлены результаты численного моделирования эффекта разбиения линейно поляризованных коротких пробных импульсов электромагнитно индуцированной прозрачности в поле линейно поляризованного управляющего излучения. В случае слабого входного пробного поля поляризация одного из двух пробных импульсов, возникших в результате разбиения, параллельна, а другого перпендикулярна поляризации управляющего излучения. Указанный эффект в определённой степени аналогичен эффекту, который должен происходить при распространении короткого лазерного импульса вдоль одной из главных оптических осей двусосного кристалла ввиду различия групповых скоростей нормальных мод.

ВВЕДЕНИЕ

Деструктивная интерференция амплитуд вероятностей заселения энергетических уровней квантовых переходов при резонансном возбуждении когерентным лазерным излучением [1] представляет собой интенсивно изучаемое и практически важное физическое явление. В зависимости от специфики постановки эксперимента оно лежит в основе ряда эффектов, наиболее значимыми из которых являются эффекты пленения населённостей [2] и электромагнитно индуцированной прозрачности (ЭМИП) [1,3]. Будучи тесно связанными между собой, эти эффекты имеют многочисленнее перспективы практического применения в областях оптических систем

квантовой памяти [4], квантовых коммуникаций [4-6], теории квантовой информации [1, 4, 7], систем точных магнитных измерений [8], систем хронометрии [9], создания больших оптических нелинейностей [7, 10], усиления излучения без инверсии населённостей [11, 12].

Упомянутая выше деструктивная интерференция амплитуд вероятностей может специфическим образом проявляться и в эволюции поляризационных характеристик взаимодействующих полей. Так, в работах [13-18] исследовались поляризационные эффекты, сопровождающие ЭМИП в стационарном режиме взаимодействия волн. В работах [19-21] изучались поляризационные эффекты в нестационарном режиме ЭМИП в случаях, когда одно из полей поляризовано линейно, а другое – по кругу.

В настоящей работе приведены результаты численного моделирования влияния деструктивной интерференции амплитуд вероятностей на поляризационные характеристики полей в нестационарном режиме в случае линейно поляризованных входных излучений. Расчёты проводились для схемы квантовых переходов между вырожденными энергетическими уровнями 3P_0 , 3P_2 , $^3P_1^0$ изотопа ^{208}Pb , в парах которого экспериментально наблюдалось ЭМИП поляризованных по кругу лазерных полей [22, 23].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим Λ -схему из невырожденного нижнего (3P_0), пятикратно вырожденного среднего (3P_2) и трёхкратно вырожденного верхнего ($^3P_1^0$) уровней изотопа ^{208}Pb . Пусть ϕ_k ($k=1, 2 \dots 9$) – ортонормированный базис из общих собственных функций операторов энергии, квадрата и проекции момента импульса на ось z для изолированного атома, соответствующих нижнему ($k=1, M=0$), верхнему ($k=2,3,4, M=-1,0,1$) и среднему ($k=5,6, \dots 9, M=-2,-1,0,1,2$) уровням. Пусть D_1 и D_2 – приведённые электродипольные моменты переходов $^3P_0 \rightarrow ^3P_1^0$ и $^3P_2 \rightarrow ^3P_1^0$ соответственно, а ω_1 и ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) – частоты этих переходов для покоящегося атома. Положим также $T_1 = 1/\Delta_1$, где Δ_1 – полуширина (по уровню e^{-1} высоты) плотности распределения частот ω'_l переходов $^3P_0 \rightarrow ^3P_1^0$ ввиду эффекта Доплера.

Электрическое поле двух лазерных импульсов, распространяющихся вдоль оси z , имеющих несущие частоты ω_1 и ω_2 (пробный и управляющий импульс соответственно; $\omega_1 > \omega_2$), представим в виде

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

где $\mu_l = \hbar \sqrt{2l+1} / (|D_l| T_1)$, $\mathbf{e}_+ = \mathbf{e}_-^* = (\mathbf{i} + \mathbf{j}) / 2$, \mathbf{i}, \mathbf{j} – орт-векторы осей x и y , f_l, g_l – комплексные амплитуды σ_- и σ_+ компонент пробного ($l=1$) и управляющего ($l=2$) полей, являющиеся функциями от z и t , $k_l = \omega_l / c$. Следуя [24], далее мы именуем σ_- и σ_+ правой и левой круговыми компонентами соответственно, хотя часто используется противоположная терминология [25].

Волновую функцию Ψ атома в электрическом поле (1) представим в виде

$$\Psi = \bar{c}_1 \phi_1 + \left(\sum_{k=2}^4 \bar{c}_k \phi_k \right) \exp(-i\xi_1) + \left(\sum_{k=5}^9 \bar{c}_k \phi_k \right) \exp[-i(\xi_1 - \xi_2)],$$

где $\xi_l = \omega_l t - k_l z$, $l=1, 2$. Введём величины c_i по следующим формулам:

$$c_1 = p_1^* \bar{c}_1, \quad c_2 = \bar{c}_2, \quad c_4 = \bar{c}_4, \quad c_5 = p_2 \bar{c}_5, \quad c_7 = (1/\sqrt{6}) p_2 \bar{c}_7, \quad c_9 = p_2 \bar{c}_9,$$

где $p_l = 2D_l / |D_l|$, $l=1, 2$. Определим нормированные независимые переменные s и w

$$s = z/z_0, \quad w = (t - z/c)/T_1, \quad (2)$$

где $z_0 = 3\hbar c / (2\pi N |D_1|^2 T_1 \omega_1)$, N – концентрация атомов. Исходя из уравнения Максвелла и Шредингера, используя (1) и (2), получим в приближении медленных амплитуд следующую систему уравнений:


$$\frac{\partial f_1}{\partial s} = \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, \quad \frac{\partial f_2}{\partial s} = -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1,$$

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

где

$$\varepsilon_1 = (\omega'_1 - \omega_1)/\Delta_1, \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1} \varepsilon_1, \quad \xi = 0.75 \frac{\omega_2}{\omega_1} |D_2/D_1|^2. \tag{4}$$

Отсутствие амплитуд \bar{c}_3 , \bar{c}_6 и \bar{c}_8 в уравнениях (3) согласуется с правилами отбора ($\Delta M = \pm 1$) для переходов под действием круговых компонент поля (1). В уравнения для c_2 и c_4 феноменологически введены слагаемые $-\gamma c_2$ и $-\gamma c_4$ для учёта спонтанного распада состояний верхнего уровня рассматриваемой Λ -схемы. Учёт доплеровского уширения линий квантовых переходов с помощью усреднения дипольных моментов атомов по параметру ε_1 привёл к появлению интегралов в первых четырех уравнениях системы (3).

Для описания состояния поляризации излучений используются параметры a_l , α_l , γ_l эллипса поляризации пробного () и управляющего ($l=2$) излучений. Здесь a_l – большая полуось эллипса, измеренная в единицах μ_l , α_l – угол её наклона к оси x , γ_l – параметр сжатия ($0 \leq \alpha_l < \pi$, $-1 \leq \gamma_l \leq +1$ [24]). Величина $|\gamma_l|$ определяет отношение малой оси эллипса к его большой оси. Граничные условия, описывающие пробное излучение на входной поверхности $s=0$ резонансной среды, выбирались в виде

$$\alpha_1 = \alpha_{10}, \quad a_1 = a_{10} \operatorname{sech}[(w - w_0)/5], \quad \gamma_1 = \gamma_{10}, \tag{5}$$

($w \geq 0$), а входное управляющее излучение задавалось соотношениями

$$\alpha_2 = 0.5, \quad a_2 = a_{20}, \quad \gamma_2 = 0, \tag{6}$$

где α_{10} , γ_{10} и a_{10} , $l=1,2$ – некоторые постоянные величины.

Равенства (5) описывают входной колоколообразный импульс пробного излучения с длительностью 1.5 нс. Равенства (6) описывают входное управляющее излучение, интенсивность которого не меняется в течение всего процесса взаимодействия волн. Предполагается, что входное управляющее излучение линейно поляризовано под углом 0.5 рад к оси x . В качестве начальных условий полагалось, что до прихода пробного импульса ($w < 0$) заселён только нижний энергетический уровень.

Согласно [26], для выбранных переходов ^{208}Pb в формулах (3), (4) $\omega_2/\omega_1 = 0.7$, $\xi = 2.11$ и (при $T = 900 - 1000$ К) $\gamma = 1.5 \cdot 10^{-2}$. В случае $T = 950$ К имеем $T_1 = 1.63 \cdot 10^{-10}$ с. Выбирая для оценок насыщенные пары ^{208}Pb и используя данные [27], находим при той же температуре $N = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $z_0 = 0.03$ см. Отметим, что величина z_0 сильно зависит от температуры. Так, $z_0 = 0.1$ см при 900 К, и $z_0 = 0.01$ см при 1000 К. Время τ радиационного распада уровня $^3P_1^0$ составляет около 6 нс [26].

Ниже используются безразмерные интенсивности I_l , $l=1,2$ – плотности потока энергии пробного ($l=1$) и управляющего ($l=2$) полей, измеряемые в единицах $c\mu_1^2/(8\pi)$. Размерные интенсивности \bar{I}_l пробного и управляющего полей в диапазоне температур 900–1000 К можно оценить в кВт/см² по формулам $\bar{I}_l = 1.3I_l$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

А. Слабый входной пробный импульс.

Положим в (5) и (6) $\alpha_{10} = 1.2854$, $a_{10} = 0.22$, $\gamma_{10} = 0$, $a_{20} = 6.94$ (расчёт 1). Такой выбор параметров относится к ситуации, когда пиковая интенсивность входного пробного импульса составляет 0.065 кВт/см^2 , а интенсивность входного управляющего поля примерно равна 21 кВт/см^2 (т. е. почти в 320 раз больше). Пробное и управляющее излучения на входе в резонансную среду поляризованы линейно, причём угол между их плоскостями поляризации равен 45° .

Результаты расчёта представлены на рис.1. Графики величин I_1 , приведённые на этом рисунке, показывают, что при распространении одиночный входной пробный импульс распадается на два отдельных импульса. На достаточно больших расстояниях (рис.1,в,г) в области первого пробного импульса $\alpha_1 = 0.5$, а в области второго $\alpha_1 = 2.07$. Для всех расстояний s , используемых в расчётах, выполняется условие $\gamma_1 = 0$. Следовательно, пробные импульсы, в которых на больших расстояниях сосредотачивается энергия пробного излучения, поляризованы линейно. При этом направление поляризации первого из них совпадает с таковым для входного управляющего излучения, а второго – перпендикулярно этому направлению. Графики величины $I_2 - I_0$ ($I_0 = 15.983$) на рис.1 показывают, что интенсивность управляющего излучения в среде имеет горб, распространяющийся со скоростью света в вакууме. В области расположения каждого из пробных импульсов на кривой интенсивности имеется провал. Используя терминологию работы [28], структуру из пробных импульсов и провалов можно назвать двойным адиабатомом. Отметим, что $\alpha_2 = 0.5$, $\gamma_2 = 0$ для всех расстояний s , т. е. состояние поляризации управляющего излучения остаётся неизменным.

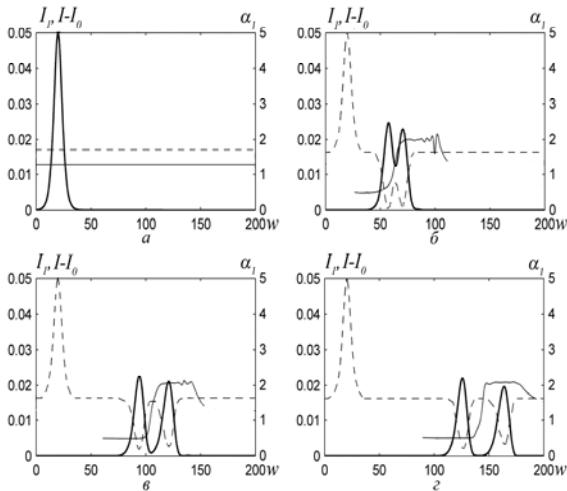



Рис.1. Эволюция величин I_1 , $I_2 - I_0$ (толстые и пунктирные линии соответственно) и величины α_1 (тонкие линии) для $s=0$ (а), $s=280$ (б), $s=560$ (в) и $s=800$ (г).

В работе [21] было показано, что при круговой поляризации входного пробного импульса и линейной поляризации входного управляющего поля одиночный входной пробный импульс распадается в среде на линейно поляризованные импульсы с такими же направлениями поляризации, как и импульсы расчёта 1. В связи с этим был проведён расчёт при условиях, что $\alpha_{10} = -0.1$, $a_{10} = 0.22/\sqrt{2}$, $\gamma_{10} = -1$, $a_{20} = 6.94$ (расчёт 2). Данные условия описывают входной пробный импульс той же формы, длительности и пиковой интенсивности, что и в расчёте 1, однако с левой круговой поляризацией. Сравнение результатов расчётов 1 и 2 показало практически точное совпадение кривых, описывающих интенсивности I_1 для всех расстояний s . Такое же совпадение характерно и для кривых интенсивности I_2 .

На рис.2, а,б представлены графики величин I_1 , α_1 и γ_1 для расчётов 1 и 2 соответственно на расстоянии $s = 80$, а на рис 2,в,г – графики тех же величин при $s = 800$. Сравнение рис. 2,а и 2,б показывает, что несмотря на тождественность графиков интенсивности I_1 , на малых расстояниях структура пробных импульсов расчётов 1 и 2 существенно различна. Для импульса расчёта 1 имеем $\gamma_1 = 0$ (пунктирная линия на рис. 2,а), и, следовательно, этот импульс поляризован линейно. График величины α_1 (тонкая линия на рис. 2,а) свидетельствует о том, что плоскость поляризации пробного импульса поворачивается на угол около 40° по мере прохождения импульсом фиксированной точки s . Анализируя рис. 2,б, заключаем, что импульс расчёта 2 имеет эллиптическую поляризацию

переднего и заднего фронтов (), превращающуюся в круговую ($\gamma_1 = -1$) в момент, когда интенсивность достигает максимума. Большая ось эллипса поляризации имеет постоянное направление на каждом из фронтов, и это направление меняется скачком на угол 90° в этот момент времени. Сравнение рис. 2,а и 2,б показывает, что в области нахождения обоих пробных импульсов графики величин α_1 и γ_1 расчёта 1 совпадают с графиками соответствующих величин расчёта 2. Следовательно, на достаточно больших расстояниях структуры пробных импульсов расчёта 1 совпадают со структурами соответствующих пробных импульсов расчёта 2.

Распад пробного импульса в среде до некоторой степени аналогичен распаду, который может произойти с импульсом в двуосном кристалле. Действительно, пусть одна главная ось эллипсоида поляризации кристалла совпадает с направлением распространения управляющего поля, а другая – с направлением его поляризации. Входные пробные импульсы расчётов 1 и 2 являются суперпозицией линейно поляризованных нормальных мод упомянутого кристалла. Ввиду равенства интенсивностей входных пробных импульсов и условию $\alpha_{10} = 45^\circ$ (в случае расчёта 1) эти нормальные моды для расчётов 1 и 2 имеют одинаковые действительные огибающие (но разные фазовые соотношения). Из-за различия групповых скоростей нормальных мод связанные с ними пробные импульсы пространственно разделяются внутри кристалла. Действительные огибающие пробного излучения, описывающие два пробных импульса расчётов 1 и 2 в среде, при этом остаются идентичными на всех расстояниях.

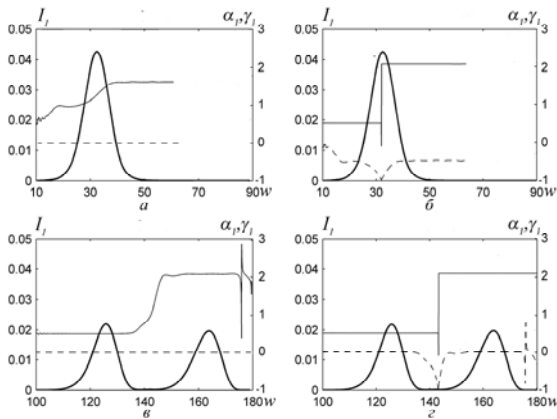


Рис.2. Эволюция величин I_1 (толстые линии), α_1 (тонкие линии), γ_1 (пунктир) для расчёта 1 (а), расчёта 2 (б) при $s = 80$ и для расчёта 1 (в), расчёта 2 (г) при $s = 800$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчёты показали, что линейно поляризованное управляющее излучение порождает оптическую анизотропию газообразной среды. Такую анизотропию естественно называть электромагнитно индуцированной. В случае, если линейные поляризации входных взаимодействующих полей не параллельны и не взаимно перпендикулярны, она приводит к разбиению в среде короткого входного пробного импульса на импульсы с линейной поляризацией. Если интенсивность входного пробного излучения достаточно мала по сравнению с интенсивностью входного управляющего поля, то первый из этих импульсов поляризован параллельно, а второй перпендикулярно входному управляющему полю. На больших расстояниях внутри среды результат распада подобен результату распада импульса внутри двуосного кристалла при распространении пробного излучения вдоль одной из главных осей эллипсоида поляризации.

Литература

1. Harris S.E. // *Physics Today*, 1997, Vol. 50, p.36.
2. Агапьев Б.Д., Горный М.Б., Матисов Б.Г. и др. // *УФН*, 1993, Т.163, с.1.
3. Marangos J. P. // *J. Mod. Optics*, 1998, Vol.45, p.471.
4. Lukin M.D. // *Rev. Mod. Phys.*, 2003, Vol. 75, p.457.
5. Duan L.-M., Lukin M.D., Cirac J.I. et al. // *Nature*, 2001, Vol. 414, p.413.
6. Sinatra A. // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, Vol. 97, p.253601.
7. Fleischhauer M., Imamoglu A., Marangos J.P. // *Rev. Mod. Phys.*, 2005, Vol. 77, p.633.
8. Martinelli M., Valente P., Failache H. et al. // *Phys. Rev. A*, 2004, Vol. 69, p.043809.
9. Godone A., Micallizio S., Levi F. // *Phys. Rev. A*, 2002, Vol. 66, p.063807.

10. Lukin M.D., Imamoglu A. // Nature, 2001, Vol. 413, p.273.
11. Kocharovskaya O., Mandel P. // Phys. Rev. A, 1990, Vol. 42, p.523.
12. Попов А.К. // Изв. РАН, Сер. физич., 1996, Т. 60, с. 99.
13. Wielandy S., Gaeta A.L. // Phys Rev. Lett., 1998, Vol. 81, p.3359.
14. Bo Wang, Shujing Li, Jie Ma, Hai Wang et al. // Phys. Rev. A, 2006, Vol. 73, p.051801(R).
15. Agarwal G.S., Shubhrangshu Dostgupta // Phys. Rev. A, 2003, Vol. 67, p.023814.
16. Sautenkov V. A., Rostovtsev Y.V., Chen H., Hsu P. et al. // Phys. Rev. Lett., 2005, Vol. 94, p.233601.
17. Tai Hyun Yoon, Chang Yong Park, Sung Jong Park // Phys. Rev. A, 2004, Vol. 70, p.061803(R).
18. Kis Z., Demeter G., Janszky J. J. // Opt. Soc. Am. B, 2013, Vol. 30, p. 829.
19. Волков А.В., Дружинина Н.А., Паршков О.М. // Квантовая электроника, 2009, Т.39, с.845.
20. Паршков О.М. // Квантовая электроника, 2011, Т. 41, с.1010.
21. Паршков О.М. // Квантовая электроника, 2015, Т. 45, с.1010.
22. Kasapi A., Maneesh Jain, Yin G.Y. et al. // Phys. Rev. Lett., 1995, Vol. 74, p.2447.
23. Maneesh Jain, Kasapi A., Yin G.Y. et al. // Phys. Rev. Lett., 1995, Vol. 75, p.4385.
24. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970.
25. Салех Б., Тейх М. Оптика и фотоника. Принципы и применения, Т.1 (Долгопрудный, Изд. Дом Интеллект, 2012).
26. De Zafra R.L., Marshall A. // Phys. Rev., 1968, Vol. 170, p.28.
27. Физические величины. Справочник. Под. ред. И. С. Григорьева, Е.З. Мейлихова / М.: Энергоатомиздат, 1991.
28. Grobe R., Eberly J.H. // Laser Phys., 1995, Vol. 5, p.542.

КИНЕТИКА ЗАХВАТА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

С.А.Евсейко, Г.Н.Васильев, Е.А.Романова

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

Настоящая статья посвящена изучению нелинейного оптического отклика и кинетики носителей заряда в образце халькогенидного стекла состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$ при облучении сверхкоротким лазерным импульсом большой интенсивности с помощью трехимпульсного интерферометрического метода "накачка-зондирование".

ВВЕДЕНИЕ

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

Для достижения больших значений интенсивностей используются сверхкороткие импульсы. Такие импульсы генерируются за счет синхронизации мод в лазерах. Развитие оптики сверхкоротких импульсов, волоконной и интегральной оптики привело к созданию новых оптических устройств передачи, обработки и хранения информации.

Изучение нелинейных оптических процессов, протекающих в веществе, предоставляет новые возможности для решения различных имеющихся в области физики задач, а также открывает перспективы для постановки новых. В частности, нелинейные оптические свойства, которые проявляются при воздействии на вещество сверхкороткими лазерными импульсами большой интенсивности, находят свое применение при создании волноводов. Одним из главных преимуществ метода «рисования» лазерными импульсами является возможность создания трехмерных структур в объеме стекла. Нелинейным эффектом, позволяющим создать структурные изменения внутри вещества, является многофотонное поглощение. При использовании лазерных импульсов процесс создания волноводов упрощается и удешевляется, что позволяет сделать его потоковым.

В последнее время халькогенидные стёкла рассматриваются в качестве перспективного прозрачного материала для среднего инфракрасного диапазона длин волн (3 - 25 мкм). Халькогенидные стеклообразные полупроводники отличаются рядом уникальных свойств: феноменальная радиационная стойкость, обратимое электрическое переключение и память, фотоиндуцированные структурные превращения, простота технологий. Среди оптических стекол, халькогенидные стекла имеют наибольший нелинейный оптический отклик третьего порядка.

В данной работе проводится измерение нелинейного оптического отклика и кинетика фотоиндуцированных носителей заряда в образцах халькогенидного стекла состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$ с использованием трехимпульсного интерферометрического метода «накачка-зондирование» [1]. В таком стекле, в отличие от состава $As_{40}S_{60}$ [2], возможны не только двухфотонные переходы, но и однофотонные переходы через связанные состояния в запрещенной зоне.

МЕТОД «НАКАЧКА-ЗОНДИРОВАНИЕ»

Измерения проводились на экспериментальной установке, описанной в [1], которая находится в лаборатории по изучению воздействия излучения на вещество в Техническом университете (Ecole Polytechnique) в г. Палезо (Франция). Оптическая схема установки показана на Рисунке 1. Источником излучения является титан-сапфировый лазер, генерирующий импульсы длительностью 50 фс с частотой повторения 20 Гц на длине волны 790 нм.

Особенность реализации трехимпульсного интерферометрического метода «накачка-зондирование» в данной установке заключается в том, что два пробных импульса формируются в интерферометре Майкельсона уже после прохождения образца пробным пучком. Поскольку диаметр пробного пучка в несколько раз превышает диаметр пучка накачки, нелинейная модуляция фазы происходит в узкой центральной области пробного пучка. Это позволяет сложить два пробных импульса, сформированных в интерферометре Майкельсона, таким образом, что на выходе спектрофотометра центральная часть одного пробного импульса перекрывается с периферийной частью другого. По модуляции интерференционной картины в области перекрытия можно определить сдвиг фазы. Такая конфигурация позволяет исследовать нелинейный оптический отклик при большой (по сути, неограниченной) временной задержке между импульсом накачки и пробным импульсом.

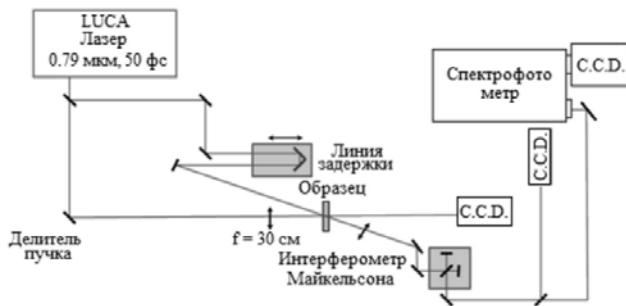


Рис. 1. Оптическая схема установки для измерений трехимпульсным интерферометрическим методом «накачка-зондирование».

Энергия импульса накачки варьировалась в пределах от 0.2 мкДж до 12 мкДж. Пиковая интенсивность импульса внутри образца рассчитывалась по формуле $I_0 = E / \tau / S$, где E – энергия импульса накачки с учетом отражения от поверхности образца, $\tau = 50$ фс – полная ширина импульса на половине высоты, $S = \pi w^2$. Радиус пучка w определялся по поперечному профилю сдвига фазы при малых значениях энергии импульса.

МОДЕЛЬ ДРУДЕ – ЛОРЕНЦА

Основываясь на модели Друде – Лоренца [1], предположим, что пробный импульс «видит» три различные электронные заселенности: плотность электронов в зоне проводимости N_{CB} , плотность электронов в связанных состояниях в запрещенной зоне N_{tr} и плотность электронов $N_0 - N_{CB} - N_{tr}$ в основном невозбужденном состоянии. Кроме того, пока в веществе присутствует импульс накачки, он вносит вклад в диэлектрическую функцию включением в нее нелинейной поляризации, известной как эффект Керра. В этом случае диэлектрическая проницаемость может быть записана в виде:

$$\epsilon_2(\omega) = 1 + \left(\frac{e^2}{m \epsilon_0} \right) \cdot (N_0 - N_{CB} - N_{tr}) \cdot f_{12} / (\omega_{12}^2 - \omega^2 - i\omega / \tau_{12}) + \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot \left(-N_{CB} f_{CB} / m^* / (\omega^2 - i\omega / \tau_{l-p}) + N_{tr} f_{tr} / m / (\omega_{tr}^2 - \omega^2 - i\omega / \tau_{tr}) + \chi_{eff}^3 E_p^2 \right) \quad (1)$$

где m^* – эффективная масса электрона в зоне проводимости;

ω_{tr} – частота перехода между основным и первым возбужденным состояниями;

f_{tr} – сила осциллятора, действующая между основным и первым возбужденным состояниями;

f_{CB} – сила осциллятора, отвечающая за переходы, происходящие в зоне проводимости;

$1/\tau_{e-p}$ – слагаемое, имитирующее электронно-фотонные столкновения в в зоне проводимости;

χ^3_{eff} – эффективная нелинейная восприимчивость третьего порядка;

E_p – электрическое поле, связанное с импульсом накачки лазера.

В уравнении (1) не учитывается вклад дырок, поскольку большинству материалов эффективная масса дырок значительно больше, чем эффективная масса [1]. Отметим также, что в (1) переходы электронов в связанные состояния описываются только одной частотой перехода, в то время как в реальности имеется некоторое распределение энергетических состояний в запрещенной зоне.

Поскольку плотность возбужденных электронов мала по сравнению с плотностью электронов в основном состоянии $N_0 \gg N_{CB}, N_{tr}$, из уравнения (1), как показано в [1], можно получить следующее выражение для сдвига фазы $\Delta\Phi$ пробного импульса:

$$\Delta\Phi = 2\pi L / \lambda \cdot (n_2 I_p + e^2 / (2n_0 \epsilon_0) \cdot (-N_{CB} f_{CB} / (m^* \omega^2) + N_{tr} f_{tr} / m(\omega_{tr}^2 - \omega^2))) \quad (2)$$

Здесь I_p - интенсивность излучения импульса накачки, n_2 - керровская постоянная.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На Рисунке 2(а) показан измеренный сдвиг фазы $\Delta\Phi$ пробного импульса, усредненный по поперечной координате, в зависимости от временной задержки Δt пробного импульса относительно импульса накачки для образца состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$. Для этого состава отношение энергии фотона накачки $h\nu$ к оптической ширине запрещенной зоны E_g составляет: $h\nu/E_g = 0.78$, что соответствует низкочастотному краю области Урбаха [3]. Для данного состава становятся возможными прямые переходы электронов в связанные состояния в запрещенной зоне (Рисунок 2(б)).

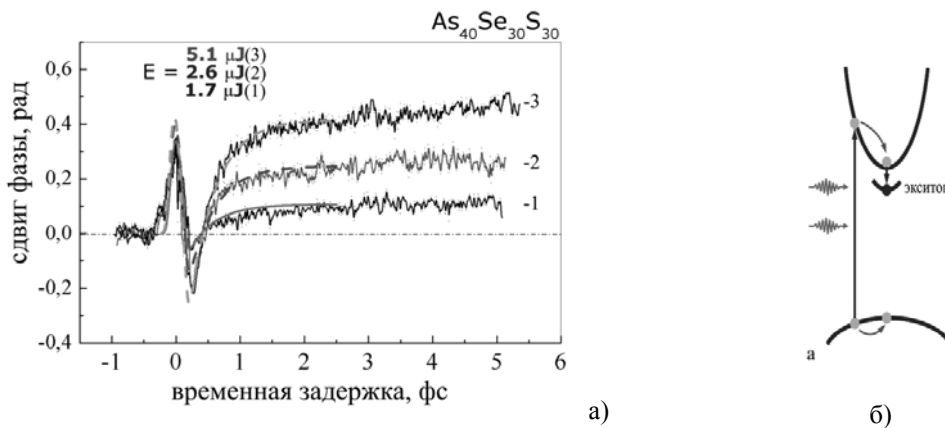


Рис. 2. Усредненный по поперечной координате сдвиг фазы пробного импульса как функция временной задержки относительно импульса накачки для состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$ при различной энергии импульса накачки (символы), результаты расчета (сплошные линии) (а). Захват фотоиндуцированных электронов на связанные (экситонные) уровни в запрещенной зоне (б).

В эксперименте энергия импульса накачки E варьировалась от 3.1 мкДж до 9.2 мкДж. Как и в случае широкозонных кристаллических диэлектриков [1], вначале $\Delta\Phi$ постепенно нарастает при увеличении Δt , что соответствует эффекту самомодуляции фазы импульса накачки и кросс-модуляции фазы пробного импульса в среде с керровской постоянной $n_2 > 0$. После достижения максимального значения $\Delta\Phi$ уменьшается. Чем больше E , тем больше максимум кривой $\Delta\Phi(\Delta t)$ – так называемый «керровский пик», но соответствующая этому максимуму Δt фактически не меняется. Появление свободных электронов в зоне проводимости вследствие частичного поглощения импульса накачки приводит к уменьшению максимального значения $\Delta\Phi$. Глубина минимума $\Delta\Phi$ в области отрицательных значений также зависит от E . Далее пробный импульс и импульс накачки уже не перекрываются в образце, и величина $\Delta\Phi$ постепенно уменьшается по величине вследствие рекомбинации носителей заряда или захвата носителей заряда связанными состояниями в запрещенной зоне. Время захвата Δt_0 , которое определяется в точке перехода $\Delta\Phi$ от отрицательных к положительным значениям, не зависит от E . Известно, что в случае широкозонных кристаллических диэлектриков положительные значения $\Delta\Phi$ в области больших задержек соответствуют эффекту формирования экситонов и захвату носителей на энергетические уровни внутри запрещенной зоны (Рисунок 2(б)).

Аналогичная временная динамика нелинейного оптического отклика наблюдалась в [1] в образцах кристаллического кварца: время захвата свободных электронов не зависело от энергии импульса накачки. Это различие объяснялось тем, что в образцах кварца при фотовозбуждении происходит прямой переход электронов в экситонные состояния.

КИНЕТИКА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Для объяснения фотоиндуцированных изменений структуры в аморфных халькогенидных стеклах (в частности, эффекта фотопотемнения), обычно используется модель взаимодействия самозахваченных экситонов с решеткой стекла. В рамках кластерной модели, фотопотемнение объясняется увеличением ширины валентной зоны вследствие изменения характера взаимодействия слабо связанных внешних электронов в молекулах халькогенов, что соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны.

В нашем эксперименте изменение показателя преломления в образце $As_{40}Se_{30}S_{30}$ происходило вследствие двух- и одно- фотонного поглощения, а также двухступенчатых переходов через связанные состояния в запрещенной зоне. Многофотонное возбуждение представляет собой процесс, в котором электрон переходит из связанного состояния в валентной зоне в несвязанное состояние в зоне проводимости результате поглощения нескольких фотонов излучения большой интенсивности. Такому виду фотовозбуждения соответствует кинетика носителей заряда в образце As_2S_3 [2]. В образце $As_{40}Se_{30}S_{30}$ становятся возможными двухступенчатые переходы через связанные состояния в запрещенной зоне. Такому виду кинетики носителей заряда соответствует следующая система уравнений:

$$dn_{fe}/dt = \sigma_2 I^2 / N_c + \sigma_x n_{tr} I - n_{fe} / \tau_r, \tag{3a}$$

$$dn_{tr}/dt = \sigma_1 I / N_c - \sigma_x n_{tr} I + n_{fe} / \tau_r. \tag{3б}$$

Здесь N_c – критическая плотность плазмы, $\sigma_2 = \beta_2 / (2 \cdot h\nu)$ – сечение многофотонного поглощения, $\sigma_1 = \alpha / (h\nu)$ – сечение однофотонного поглощения, σ_x – сечение экситонного поглощения, τ – характерное время захвата или время рекомбинации.

Для расчетов по формулам (2), (3) использовались данные, представленные в Таблице 1.

Таблица 1.

Физические постоянные

Параметр	Физический смысл	Значение
τ_r	время рекомбинации электронов	300 фс
β_2	коэффициент двухфотонного поглощения	$2.7 \cdot 10^{-9}$ см/Вт
α	коэффициент однофотонного поглощения	3 см ⁻¹
n_2	керровская постоянная	$0.4 \cdot 10^{-14}$ см ² /Вт

Результаты расчетов сдвига фазы показаны на Рисунке 2 сплошными линиями. Видно, что все кривые пересекают горизонтальную ось при одной и той же временной задержке. Это означает, что переход свободных носителей заряда в связанные состояния не зависит от энергии импульса накачки. Полученный результат согласуется с результатами измерений динамики нелинейного отклика на Рисунке 2 (символы). Отрицательное изменение сдвига фазы связано с появлением и рекомбинацией свободных электронов, а положительные значения $\Delta\Phi$ в области больших задержек соответствуют эффекту формирования экситонов и захвату носителей на энергетические уровни внутри запрещенной зоны

Структурные изменения в стекле связаны с появлением связанных состояний. Поскольку в эксперименте не обнаружено уменьшения плотности связанных состояний со временем, постоянный положительный сдвиг фазы означает, что в облученной области увеличился показатель преломления, причем, это изменение является постоянным. В рассматриваемом случае падения на образец плоской волны наибольшие структурные изменения происходят вблизи передней поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе теоретически и экспериментально исследован нелинейно-оптический отклик в образце халькогенидного стекла состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$. Измерены сдвиг фазы и поглощательная способность для пробного импульса в зависимости от задержки по времени относительно импульса накачки. Построена численная модель кинетики носителей заряда. Показано, что результаты расчета сдвига фазы пробного импульса хорошо согласуются с результатами измерений, что подтверждает правильность выбора данной теоретической модели.

Поскольку в полученных результатах не было обнаружено уменьшения плотности связанных состояний со временем, постоянный положительный сдвиг фазы означает, что в облученной области увеличился показатель преломления, причем, это изменение является постоянным. Это позволяет создавать в образце стекла оптические волноводы и более сложные структуры.

Таким образом, использование данной компьютерной модели позволяет эффективно исследовать характер фотоиндуцированных процессов в образцах халькогенидных стекол и управлять процессами лазерной записи волноводов.

Литература

1. Martin P., Guizard S., Daguzan Ph. Et al. // Phys. Rev., 1997, Vol. B 55, p. 5799.
2. Федюкина Н.А, Кузюткина Ю.С., Денисова Е.П. и др. Изучение нелинейного оптического отклика халькогенидных стекол методом "накачка-зондирование", Проблемы оптической физики и биофотоники, SFM-2014, Саратов, 2014, с.64.
3. Guizard S., Mao S.S., Quere F. et al. // Applied Physics A, 2004, Vol. 79, p. 1695.

МЮОННЫЙ ВОДОРОД В КВАЗИПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОДХОДЕ

Н.А. Бойкова, И.С. Святкин

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

Сравнение теоретических результатов по сверхтонкому расщеплению в мюонных атомах и оптических прецизионных измерениях позволяет определить отношения масс мюона и электрона, их магнитных моментов, а также используется для определения значения постоянной тонкой структуры, которое играет ключевую роль в оптике, атомной и квантовой физике.

Одним из наиболее эффективных методов исследования сверхтонкой структуры мюонных атомов в квантовой теории является квазипотенциальный подход, который был предложен А.А. Логуновым и А.Н. Тавхелидзе. Основное уравнение квазипотенциального подхода представляется в виде:

$$(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})\varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int V(\vec{p}, \vec{q}, E)\varphi(\vec{q})d^3q, \quad (1)$$

где E – собственное значение полной энергии, φ – описывающая систему волновая функция. Квазипотенциал для системы двух фермионов связан с релятивистской амплитудой рассеяния $T(\vec{p}, \vec{q}, p_0, q_0, E)$ с помощью оператора:

$$\tau_0 = F^{-1}T_0^+F^{-1}, \quad (2)$$

$$T_0^+ = \overline{(G_0TG_0)^+}, \quad F^{-1}(\vec{p}, \vec{q}; E) = (2\pi)^3 \delta^3(\vec{p} - \vec{q})(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p}).$$

На массовой поверхности $E = \varepsilon_{1p} + \varepsilon_{2p} = \varepsilon_{1q} + \varepsilon_{2q}$ оператор $\tau_0(\vec{p}, \vec{q}, E)$ и физическая амплитуда $T_+(\vec{p}, \vec{q}, E)$ совпадают. Для анализа релятивистских поправок необходимо использовать амплитуду рассеяния вне массовой поверхности при нулевых относительных энергиях.

Однако существует и другой вариант квазипотенциального подхода, который основывается на амплитуде τ_0 (2) и позволяет изучать поправки к сверхтонкому расщеплению уровней энергии более детально.

Квазипотенциал $V(\vec{p}, \vec{q}, E)$ в низшем приближении соответствует однофотонному обмену между фермионами и выражается через фотонный пропагатор. При описании связанного состояния двух фермионов для фотонного пропагатора $D^{\mu\nu}(k)$ удобно использовать кулоновскую калибровку, которая позволяет выделить в однофотонном обмене две части: (K_c) и (K_T) ,

$$K_c(\vec{k}) = \gamma_{10}\gamma_{20}v_c(\vec{k}), \quad K_T(k) = -\frac{e^2}{(k_0^2 - \vec{k}^2)} \{ \vec{\gamma}_1\vec{\gamma}_2 - (\vec{\gamma}_1\vec{k})(\vec{\gamma}_2\vec{k})(\vec{k})^{-2} \}. \quad (3)$$

Аналитическое выражение, соответствующее обмену одним поперечным фотоном можно представить в виде:

$$\Delta E_T = \langle \varphi_c(\vec{p}) | (K_T(\vec{p}, \vec{q}, E))_+ | \varphi_c(\vec{q}) \rangle, \quad (4)$$

Выясним, в чем причина различия в результатах $\alpha^6 \ln \alpha$ на основе амплитуд T_+ и τ_0 . Из амплитуды T_+ для однофотонного поперечного обмена следует, что учет взаимодействия фермионов обеспечивает фактор

$$(K(\vec{p}, \vec{q}, E))_+ = \frac{4\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|^2} M(\vec{p}, \vec{q}), \quad (5)$$

$$\text{где } M(\vec{p}, \vec{q}) = u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) (\alpha_1 \alpha_2 - \frac{(\alpha_1(\vec{p} - \vec{q}))(\alpha_2(\vec{p} - \vec{q}))}{(\vec{p} - \vec{q})^2}) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q}).$$

Применение амплитуды τ_0 при учете взаимодействия приводит к следующему оператору:

$$(\overline{G_0 K_T G_0})_+ = \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|} F(\vec{p}) F(\vec{q}) B(\vec{p}, \vec{q}) M(\vec{p}, \vec{q}), \quad (6)$$

$$\text{где } B(\vec{p}, \vec{q}) = \left(\frac{1}{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q} + |\vec{p} - \vec{q}|)} + \frac{1}{(\varepsilon_{1q} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2p} + |\vec{p} - \vec{q}|)} \right).$$

Аналитические выражения для сдвигов ΔE_T^1 и ΔE_T^2 на основе выражений (6) и (7).

$$\Delta E_T^1 = \langle \varphi_c(\vec{p}) | \frac{4\pi\alpha}{(\vec{p} - \vec{q})^2} M(\vec{p}, \vec{q}) | \varphi_c(\vec{q}) \rangle, \quad (7)$$

$$\Delta E_T^2 = \langle \varphi_c(\vec{p}) | \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|} B(\vec{p}, \vec{q}) M(\vec{p}, \vec{q}) | \varphi_c(\vec{q}) \rangle. \quad (8)$$

Если пренебречь членами $(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q})$ и $(\varepsilon_{2p} - E_2 - E_1 + \varepsilon_{1q})$ в выражении (8), то мы получаем идентичные выражения для сдвига. Однако, именно эти члены учитывают эффект запаздывания при взаимодействии фермионов в мюонном атоме. Этот эффект не является столь сильным, чтобы оказать влияние на основной вклад порядка α^4 , но весьма существенен при исследовании логарифмических вкладов порядка $\alpha^6 \ln \alpha$.

Выделим в матричной структуре $M(\vec{p}, \vec{q})$ члены, ответственные за сверхтонкое взаимодействие. На основе выражения (8) получаем аналитическое выражение для энергетического сдвига от сверхтонкого расщепления:

$$\Delta E_T^{1hfs} = \frac{4}{3\pi^4} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{1}{(\vec{p} - \vec{q})^2} A(\vec{p}, \vec{q}), \quad (9)$$

$$A(\vec{p}, \vec{q}) = [(\vec{p} - \vec{q})^2 \left(\frac{1}{M_{1p} M_{2q}} + \frac{1}{M_{1q} M_{2p}} \right) - \frac{(p^2 - q^2)^2}{(\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q})(\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} \left(\frac{1}{M_{2p} M_{2q}} + \frac{1}{M_{1p} M_{1q}} + \frac{[\vec{p}\vec{q}]^2}{(\vec{p} - \vec{q})^2 M_{1p} M_{1q} M_{2p} M_{2q}} \right)]$$

Примечательной особенностью данного выражения является наличие вклада порядка α^4 , который содержится в первых двух членах:

$$\Delta E_{1T}^{hfs}(\alpha^4) = \frac{2}{3\pi^4} \frac{1}{m_1 m_2} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \left(\int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \right)^2 = \frac{2}{3} \frac{\alpha^4 \mu^3}{m_1 m_2} \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle = E_F. \quad (10)$$

Отметим присутствие в выражении (10) логарифмического вклада $\alpha^6 \ln \alpha$

$$\Delta E_T^{1hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \left(\frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} \right) \ln \alpha^{-1}. \quad (11)$$

Проанализируем выражение для сверхтонкого сдвига от однофотонного обмена на основе амплитуды τ_0 (2). В отличие от выражения (7) исследование однофотонного взаимодействия на основе амплитуды τ_0 является более громоздким, но и более детальным, позволяющим учесть эффект запаздывания при взаимодействии фермионов. Выделяя в выражении (8) члены, ответственные за логарифмические вклады, получим

$$\Delta E_T^{2hfs} = \frac{1}{12\pi^4} \frac{1}{m_1 m_2} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{d^3 p}{\varepsilon_{2p} \varepsilon_{1p} (p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{1}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \left[1 + \frac{2(\varepsilon_{1p} - m_1)(\varepsilon_{2q} - m_2)}{(\vec{p} - \vec{q})^2} \right] \left\{ \frac{p^2 q^2}{(\vec{p} - \vec{q})^2} \left(\frac{M_{1q} + M_{1p}}{(\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} + \frac{M_{2p} + M_{2q}}{(\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q})} \right) + 2M_{1p} M_{2q} \right\} d^3 q \quad (12)$$

Отметим, что первое слагаемое в фигурных скобках вносит вклады в сверхтонкое расщепление, начиная с членов порядка $\alpha^6 \ln \alpha$, а второе – с членов порядка α^4 . Отличие фактора $(\varepsilon_{1p} - E_1 + \varepsilon_{2q} - E_2 + |\vec{p} - \vec{q}|)$ от $|\vec{p} - \vec{q}|$ является существенным для получения логарифмических поправок при наличии в выражении членов, обеспечивающих вклады порядка α^4 . Вклады $\alpha^6 \ln \alpha$ вносят попарные произведения первых и вторых членов в квадратных и фигурных скобках.

$$\Delta E_T^{2hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \left(\frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} + 2 \right) \ln \alpha^{-1} \quad (13)$$

Получим численное значение результата (13) для мюонного водорода, используя следующие данные:

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836,1526713, \quad \frac{m_\mu}{m_e} = 206,7682843. \quad (14)$$

Для логарифмической поправки шестого порядка по α от однофотонного обмена получаем

$$\Delta E_T^{hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = 21 \text{ мкэв}, \quad (15)$$

Отметим, что величина данной поправки совпадает с вкладом электронной поляризации вакуума и поправкой на структуру ядра порядка α^6 .

Литература

1. Бойкова Н.А., Бойкова О.А., Тюттяев Ю.Н. // Известия Саратовского университета, 2011, Т.11, Вып.1, с.54–59.
2. Бойкова Н.А., Тюттяев Ю.Н., Фаустов Р.Н. // Ядерная физика, 2011, Т.74, №1, с.68–71.
3. Mohr P.J., Taylor B.N., Newell D.V. // Review of modern physics, 2008, Vol.80, p.633–730.
4. Мартыненко А.П. // Теоретическая и математическая физика, 2004, Т.5, с.27–45.

СПЕКТРОСКОПИЯ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ.
КОЖУРА ЛИМОНА**

К.В. Березин¹, А.М. Лихтер², И.Т. Шагаутдинова², М.Л. Чернавина¹, А.В. Новоселова¹
¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*
²*Астраханский государственный университет, Астрахань*

Зарегистрированы экспериментальные FT-IR спектры кожуры лимона в диапазоне 650 - 3800 см⁻¹. Исследовано влияние искусственной и естественной дегидратации кожуры на ее колебательный спектр. Показано, что окрашенный верхний слой кожицы лимона не оказывает заметного влияния на FT-IR спектр. Установлено, что при 28 дневном хранении плода лимона в естественных лабораторных условиях в его колебательном FT-IR спектре кожуры отражаются только процессы дегидратации. В рамках теоретического метода DFT/B3LYP/6-31G(d) построены модели полимерных молекул пищевых волокон, таких как, целлюлоза, гемицеллюлоза пектин и лигнин, а также гликозида флавоноида гесперетина и кластера свободной воды. Используя супермолекулярный подход проведено моделирование колебательного FT-IR спектра кожуры лимона и дана его детальная теоретическая интерпретация.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных актуальных задач молекулярного моделирования является интерпретация сложных спектров полимолекулярных систем природного происхождения. При решении таких задач наиболее эффективным является применение супермолекулярного подхода, который заключается в явном учете всех значимых молекулярных составляющих исследуемого объекта и их определенного взаимодействия с молекулярным окружением. Использование такого подхода, например, позволяет успешно решать задачи, связанные с теоретической интерпретацией сложных составных контуров отдельных колебательных полос некоторых азациклических соединений [1,2]. Развитие в течении последних десятилетий вычислительной техники и методов квантовой химии, основанных на теории функционала плотности [3] позволяют строить адекватные теоретические модели интерпретировать колебательные спектры таких сложных молекулярных систем, как порфирины [4,5], хлорофиллы [6,7], каротиноиды [8] и др.

Первостепенной задачей при молекулярном моделировании сложных систем является выбор относительно простых, но в то же время эффективных моделей, которые с хорошим качеством должны воспроизводить определенные характеристики реальных систем. В данной работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования колебательных ИК спектров такого сложного природного объекта, каким является кожура лимона. Выбор в качестве объекта кожуры лимона, обусловлен тем, что с одной стороны, она представляет собой сложную природную систему, твердую основу которой, составляют известные пищевые волокна, такие как, целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и пектин [9,10], а с другой стороны этот фрукт произрастает в домашних условиях нашего региона и имелась возможность получить экологически чистый образец для исследования. Хорошая изученность различных пищевых волокон методами колебательной спектроскопии [11-17] позволяет проверять на адекватность построенные молекулярные модели этих соединений. При моделировании FT-IR спектра учитывалось и то обстоятельство, что кроме различных пищевых волокон в кожуре лимона содержится достаточно большое количество полифенолов [18] и много свободной воды.

Спектральные исследования кожуры некоторых фруктов уже проводились в работе [19], но интерпретация этих спектров осуществлялась не на основе молекулярного моделирования, а только на основе данных о диапазонах волновых чисел в которые попадают колебания различных функциональных групп.

В данной работе представлены результаты 'экспериментального (FT-IR) и теоретического (методом DFT/B3LYP/6-31G(d)) исследования кожуры лимона. В рамках данного исследования ставилось несколько задач: а) регистрация FT-IR спектров различных по глубине срезов кожуры лимона, с целью определения влияния флавоноидов отвечающих за окраску поверхностного слоя на колебательный спектр; б) регистрация спектров срезов кожуры лимона в разных степенях искусственного ис-

сушения для анализа изменений наблюдаемых в спектрах; с) интервальная (раз в 7 дней) регистрация спектров образцов кожуры при четырехнедельном хранении плода лимона в естественных лабораторных условиях для анализа изменений происходящих в кожуре; d) моделирование структуры и спектральных свойств молекулярных систем входящих в состав стенок растительных клеток кожуры лимона; e) моделирование колебательного спектра кожуры лимона на основе данных о процентном соотношении входящих в состав стенок растительных клеток молекулярных систем; f) отнесение и детальная интерпретация полос поглощения наблюдаемых в экспериментальном FT-IR спектре среза кожуры лимона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в диапазоне 650 см^{-1} – 3800 см^{-1} . ИК-спектры были сняты на приставке НПВО. Для исследований была выбрана кожура лимона, выращенная в домашних условиях г. Астрахань.

При исследовании зависимости вида ИК спектра кожуры лимона от времени его хранения сам лимон хранился в закрытом от света шкафу в течении 28 дней при средней температуре 27°C . ИК спектры верхних срезов кожуры регистрировались один раз в семь дней. При исследовании зависимости вида ИК спектра кожуры лимона от степени ее искусственной дегидратации были зарегистрированы экспериментальные спектры свежего среза лимона и того же среза после 90 минутной сушки в сушильном шкафу ES-4620 фирмы (НПП “Экрос”) при температуре 60°C . При исследовании влияния на ИК спектр верхней окрашенной кожицы лимона был зарегистрирован спектр среза кожуры, который делался на глубине 100 мкм под поверхностным слоем.

Общие условия проведения экспериментов были следующие: толщина среза образца – 100 мкм, атмосферное давление – 762 мм.рт.ст., температура – 27°C , относительная влажность – 72%, разрешение прибора – 4 см^{-1} , режим – 32 scan.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные ИК спектры различных по глубине срезов кожуры лимона и в разных стадиях высушивания показаны на рис.1.

Как видно из рис.1 а) изменение глубины среза на 100 мкм не приводит к значимым изменениям колебательного ИК спектра, это говорит о том, что содержание пигментных флавоноидов в верхней части кожицы лимона довольно низкое, чтобы оказать на спектр заметное влияние. Заметное ухудшение проявления полос в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, которые согласно проведенному моделированию образованы валентным колебаниями С-Н связей на насыщенных углеродных кольцах полисахаридов и валентными колебаниями этих связей в CH_2 группах можно объяснить большим содержанием воды в нижнем слое кожуры по сравнению с верхней кожицей. Это подтверждается при сравнении ИК спектров одного и того же среза нижнего слоя кожуры лимона при различных степенях дегидратации (см. рис. 1 б).

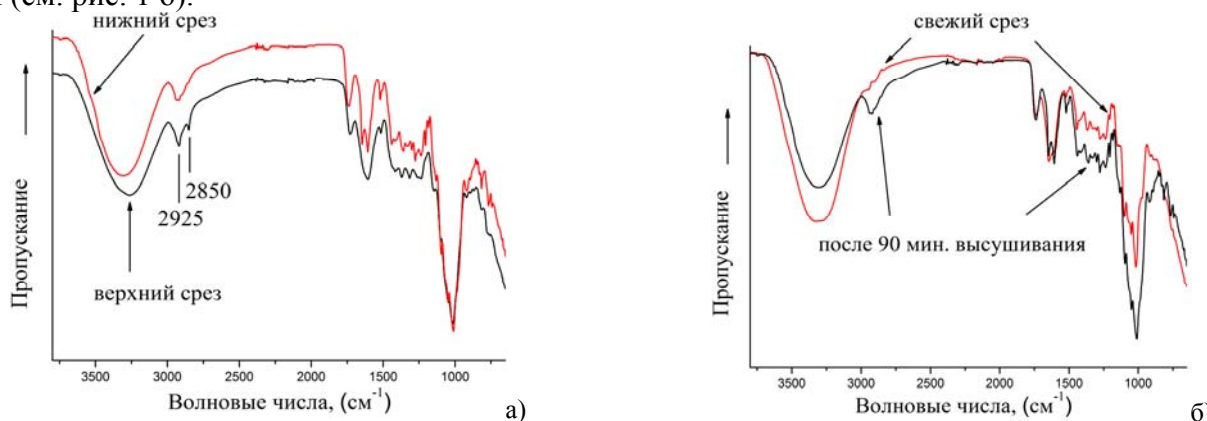


Рис. 1. Экспериментальные ИК спектры свежих верхнего и нижнего среза кожуры лимона: а) нижнего среза кожуры лимона до и после его высушивания в течении 90 минут б). Числами на рисунке показаны значения волновых чисел колебательных полос поглощения в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.

Как видно из рис.1 б) при искусственной дегидратации среза кожуры лимона в ИК спектре происходят следующие изменения: во-первых, происходит понижение интенсивности широкой полосы в области 3200 см^{-1} , которая образована валентными колебаниями О-Н связей молекул воды, а также всех других присутствующих в кожуре лимона соединений с гидроксильными группами; во-вторых, несколько понижается интенсивность полосы поглощения в области 1630 см^{-1} , куда так же попадают

деформационные колебания молекул воды и колебания связей С=С сопряженных углеродных циклов; в третьих, происходит рост интенсивностей полос поглощения в области 650-1500 см^{-1} и в области 2800-3000 см^{-1} . Такие изменения в FT-IR спектре можно объяснить следующим образом:

- падение интенсивности полос в области 3200 см^{-1} и 1630 см^{-1} является следствием дегидратацией образца, т.е. уходом из него значительного количества свободной воды (проведенное взвешивание среза кожуры лимона до и после высушивания в течении 90 минут, показало, что за это время массовая доля образца уменьшается на 62 %);
- рост интенсивностей полос поглощения в области 650-1500 см^{-1} и полос в области 2900 см^{-1} обусловлен стягиванием и деформацией образца при сушки в результате которого увеличивается плотность вещества на единицу объема (проведенное измерение поперечных размеров среза кожуры лимона до и после высушивания показало, что стягивание образца составляет 23 %).

Следует заметить, что повышение интенсивности полос поглощения при изменении плотности образца происходит по всему спектру, но при этом колебания молекул воды дают наибольший вклад в две полосы поглощения, а уход свободной воды является более значимым фактором чем изменение плотности образца, поэтому для этих двух полос наблюдается понижение интенсивности. Аналогичные изменения наблюдаются в ИК спектрах срезов кожуры при длительном хранении плода в естественных лабораторных условиях (см. рис.2а). На рис. 2а) представлены экспериментальные ИК спектры верхних срезов кожуры лимона (свежего и после двухнедельного хранения), для наглядного сравнения на рис.2б) показаны ИК спектры верхних срезов до и после искусственной 90 минутной дегидратации. Как видно из рис.2, в обоих случаях, изменение ИК спектров носят очень сходный характер. Проведенная с интервалами в 7 дней регистрация ИК спектров срезов кожуры лимона в течении 28 дневного периода показала, что в колебательном спектре отражается только процессы последовательной дегидратации.

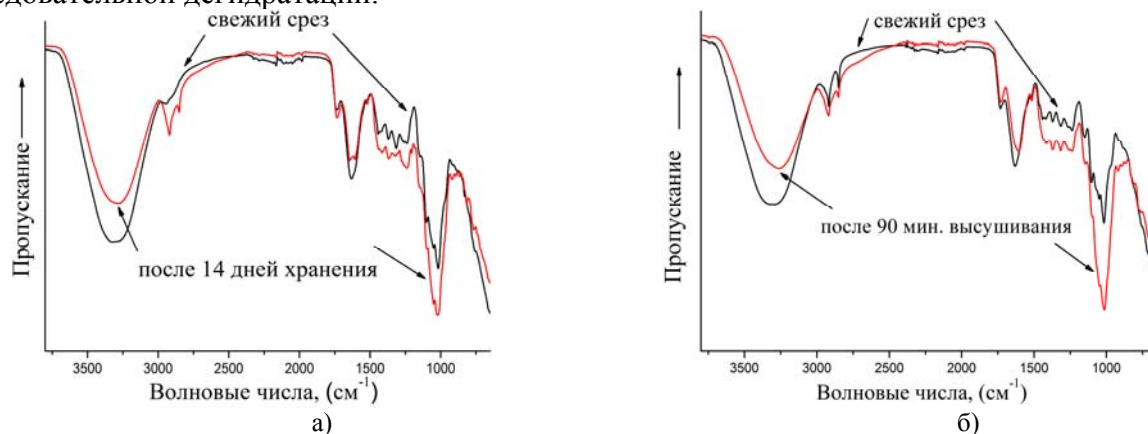


Рис. 2. Экспериментальные ИК спектры верхнего среза кожуры лимона до и после 14 дневного хранения в естественных лабораторных условиях а) и верхнего среза кожуры лимона до и после его высушивания в течении 90 минут б)

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для решения задачи связанной с интерпретации сложного колебательного ИК спектра кожуры лимона были построен и в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G(d) рассчитан ряд молекулярных моделей, включающих в себя модели пищевых волокон с учетом связанной воды, модель флавоноида гиперидина и модель кластера свободной воды. Молекулярная структура и подробное описание построенных моделей приведены ниже.

Молекулярные модели пищевых волокон

В качестве модели полимерных молекул целлюлозы и гемицеллюлозы была построена модель из двух остатков β -глюкозы в которых концевые соединительные С-О мостики были достроены до гидроксильных групп. Для учета молекулярного окружения в модель были добавлены две молекулы воды, которые образовывали по две водородные связи с гидроксильными группами обоих колец. Структура модельного соединения целлюлозы и гемицеллюлозы, рассчитанная методом DFT/B3LYP/6-31G(d) показана на рис.3 а).

Модель полимерной молекулы пектина была построена из двух остатков галактуроновой кислоты в которых концевые соединительные С-О мостики были достроены до гидроксильных групп и на каждом кольце имелась одна метокси-группа. Для учета молекулярного окружения в модель были добавлены две молекулы воды, одна из которых образовывала водородные связи с гидроксильными

группами, а вторая образовывала дополнительную водородную связь с атомом кислорода метокси-группы. Структура модельного соединения пектина, рассчитанная методом DFT/B3LYP/6-31G(d) показана на рис.3б).

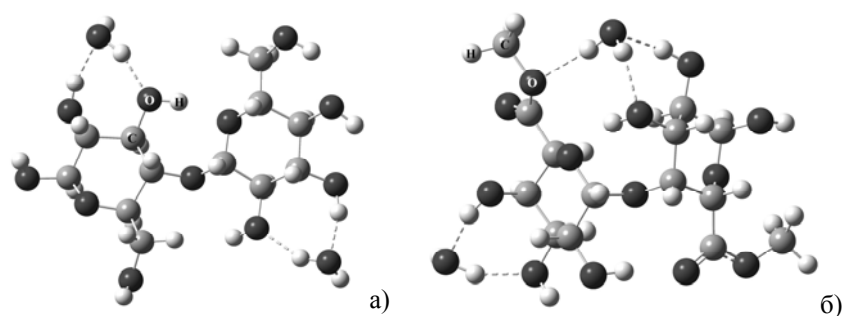


Рис.3. Модель полимерных молекул целлюлозы и гемицеллюлозы а) и пектина б). Пунктирной линией показаны межмолекулярные водородные связи с молекулами воды.

Модель полимерной молекулы лигнина была построена из двух фенилпропановых звеньев C_6-C_3 . Поскольку лигнин в природных соединениях является гидрофобным, то в модель не добавлялись молекулы воды. Структура модельного соединения лигнина, рассчитанная методом DFT/B3LYP/6-31G(d) показана на рис.4 а).

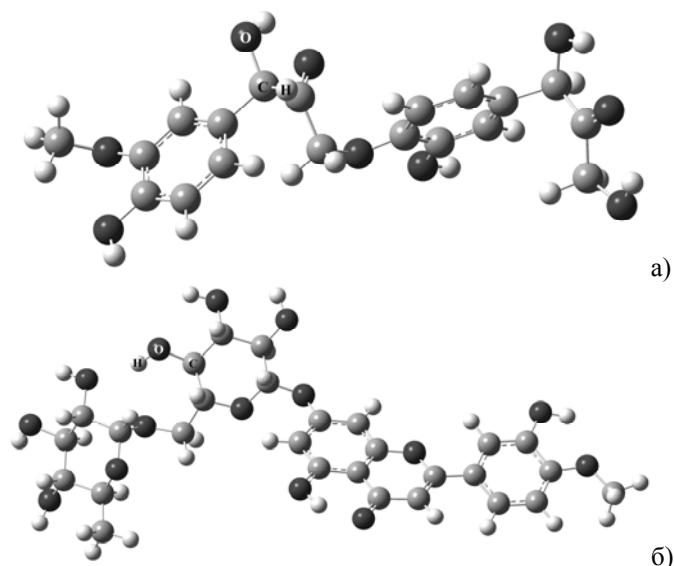


Рис.4. Модель полимерной молекулы лигнина а) и молекулы геспередина б).

Молекулярная модель полифенолов

Выбор модельного соединения для описания полифенолов, содержащихся в кожуре лимона основан на имеющихся данных хроматографического анализа [18], который показывает большое содержания в ней молекул геспередина. Молекула геспередина образована соединением флавоноида гесперетина и дисахарида рутинозы. Структура молекулы геспередина рассчитанная методом DFT/B3LYP/6-31G(d) показана на рис 4б).

Молекулярная модель свободной воды

В качестве модели свободной воды присутствующей в кожуре лимона была выбрана шестимолекулярная кластерная модель. Пространственное строение этого кластера, рассчитанного методом DFT/B3LYP/6-31G(d) показано на рис.5.

После расчета построенных моделей их теоретические колебательные спектры сравнивались с соответствующими экспериментальными [11-17]. Хорошее согласие с экспериментальными данными показали адекватность выбранных моделей. Дополнительным подтверждением правильности выбора положений отдельных молекулярных групп послужило отсутствие в расчетных значениях волновых чисел отрицательных значений, что свидетельствует о нахождении молекулярной структуры в локальном минимуме.

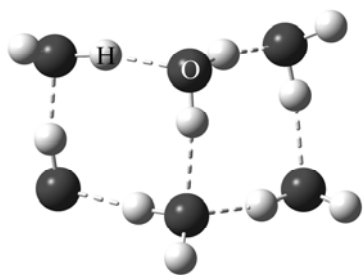


Рис.5. Пространственное строение шестимолекулярного кластера, рассчитанного методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

МОДЕЛИРОВАНИЕ FT-IR СПЕКТРА

При моделировании колебательного ИК спектра кожуры лимона с помощью программы [20] был построен групповой спектр состоящий из наложенных друг на друга теоретических ИК спектров всех построенных моделей. Для лучшего согласия с экспериментом вычисленные значения колебательных волновых чисел были скорректированы с помощью метода линейного масштабирования частот [21]. Соотношение интенсивностей было выбрано исходя из данных [22-24]. Групповой модельный спектр показан на рис 15.

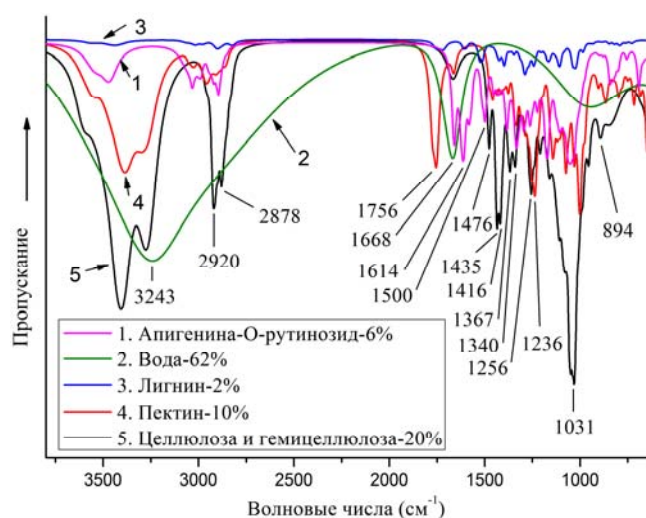


Рис.7. Теоретический ИК спектр поглощения кожуры лимона построенные путем наложения отдельных рассчитанных методом DFT/B3LYP/6-31G(d) спектров моделей молекулярных соединений, входящих в состав лимонной кожуры.

Проведенное моделирование колебательного ИК спектра кожуры лимона в рамках супермолекулярного подхода позволило провести детальную интерпретацию экспериментального спектра не только по проявлению в нем отдельных функциональных групп, как это делалось раньше, но и в ряде случаев по отдельным колебаниям.

Теоретическая интерпретация колебательного ИК спектра поглощения кожуры лимона представлена в таблице 1.

Таблица 1

Теоретическая интерпретация колебательного ИК спектра поглощения кожуры лимона

№	Волновые числа полос поглощения (см ⁻¹) эксперимент	Волновые числа полос поглощения (см ⁻¹) расчет	Интерпретация	Основные вклады
1.	3309, 3262	3251(в)*, 3587(св(ц)), 3405(ц), 3277(ц), 3382(п), 3556(л), 3440(л)	валентные колебания О-Н связей свободной и связанной воды, а также гидроксильных групп	вода, целлюлоза и гемицеллюлоза, пектин
2.	2917, 2851	2915, 2880	валентные колебания С-Н связей на насыщенных углеродных кольцах, а так же колебания этих связей в СН ₂ группах.	целлюлоза и гемицеллюлоза
3.	1735	1759	валентные колебания связей С=О в различных функциональных группах (сложноэфирная, кетонная и т.д.)	пектин
4.	1630, 1605	1670(в), 1667(св(ц)), 1609(л), 1615(а)	деформационные колебания НОН свободной и связанной воды, а так же колебания связей С=C в шести-	вода, целлюлоза и гемицеллюлоза, апигенина рутинозид

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ

			членных сопряженных углеродных кольцах (колебания типа 8 в бензоле по классификации Вильсона [25])	
5.	1514	1521 (л) 1504 (а)	валентные колебания связей С=С в шестичленных сопряженных углеродных кольцах (колебания типа 19 в бензоле по классификации Вильсона)	апигенина рутинозид, лигнин
6.	1442	1435	деформационные колебания О-Н и С-Н связей в концевых группах СН ₂ ОН	целлюлоза и гемицеллюлоза
7.	1416	1419	деформационные колебания О-Н и С-Н связей в насыщенных шестичленных кольцах	целлюлоза и гемицеллюлоза
8.	1374	1367	деформационные колебания С-Н связей в насыщенных шестичленных кольцах	целлюлоза и гемицеллюлоза
9.	1313	1310	деформационные колебания С-Н связей в насыщенных шестичленных кольцах и в концевых группах СН ₂ ОН	целлюлоза и гемицеллюлоза
10.	1264	1256	деформационные колебания О-Н и С-Н связей в насыщенных шестичленных кольцах и в концевых группах СН ₂ ОН	целлюлоза и гемицеллюлоза
11.	1239	1240	деформационные колебания О-Н и С-Н связей в насыщенных шестичленных кольцах и в концевых группах СН ₂ ОН	целлюлоза и гемицеллюлоза
12.	1147	1162(ц), 1143(п)	валентные колебания связей С-О в насыщенных шестичленных кольцах и соединительных мостиках	целлюлоза и гемицеллюлоза, пектин
13.	1100	1106	валентные колебания связей С-О в насыщенных шестичленных кольцах и гидроксильных группах	целлюлоза и гемицеллюлоза
14.	1050	1076	валентные колебания связей С-О в концевых группах СН ₂ ОН	целлюлоза и гемицеллюлоза
15.	1015	1031(ц), 1030(п), 1003(п), 1053(а)	валентные колебания связей С-С и С-О в насыщенных шестичленных кольцах, а также С-О в метокси-группах (пектин)	целлюлоза и гемицеллюлоза, пектин, апигенина рутинозид
16.	921	955	валентные колебания связей С-О в соединительных мостиках	целлюлоза и гемицеллюлоза
17.	891	892	деформационные (маятниковые) колебание СН ₂ групп в концевых группах СН ₂ ОН	целлюлоза и гемицеллюлоза
18.	868	867	деформационные колебания в насыщенных шестичленных кольцах	пектин
19.	816	821	деформационные колебания О-Н связей (гидроксильные группы с внутримолекулярной водородной связью)	пектин
20.	769	749	смешанные дыхательные колебания в насыщенных шестичленных кольцах и деформационные колебания в метокси-группах	пектин

*Примечание: обозначения (ц), (п), (л), (г) – означают целлюлоза и гемицеллюлоза, пектин, лигнин и гесперидин соответственно, а (с) и (св) – свободная вода и связанная вода.

ВЫВОДЫ

Зарегистрированы экспериментальные FT-IR спектры кожуры лимона в диапазоне 650 - 3800 см⁻¹. Исследовано влияние искусственной и естественной дегидратации кожуры на ее колебательный спектр. Показано, что содержания полифенолов в верхней части кожуры лимона (цедре) и отвечаю-

щих за ее окраску недостаточно, чтобы оказать на FT-IR спектр заметное влияние. Интервальная во времени регистрация спектров кожуры лимона показала, что при 28 дневном хранении плода в естественных лабораторных условиях в них отражаются только процессы последовательной дегидратации. В рамках теоретического метода DFT/B3LYP/6-31G(d) построены молекулярные модели пищевых волокон, таких как, целлюлоза, гемицеллюлоза пектин и лигнин, полифенольных соединений (гесперидин) и свободной воды. Используя супермолекулярный подход проведено моделирование колебательного FT-IR спектра кожуры лимона. На основании анализа теоретического спектра дана детальная интерпретация 23 экспериментально наблюдаемым полосам поглощения.

Литература

1. Березин К.В., Нечаев В.В. // Оптика и спектроскопия, 2005, Т. 99, № 4, с. 574.
2. Березин К.В., Нечаев В.В., Козлов О.В. и др. // Изв. Саратов. Универ. Нов. сер. Сер. физ., 2015, Т. 15, Вып. 1, с. 14-20.
3. Nagy Á. // Physics Reports, 1998, Vol. 298, p. 1-79.
4. Березин К.В., Нечаев В.В. // ЖПС, 2003, Т. 70, № 2, с. 182-188.
5. Jarzecki A.A., Kozlowski P.M., Pulay P. et al. // Spectrochim. Acta, 1997, Vol. 53, № 8, p. 1195-1209.
6. Березин К.В., Нечаев В.В. // ЖПС, 2003, Т. 70, № 4, с. 558-560.
7. Нечаев В.В., Березин К.В. // Оптика и спектроскопия, 2004, Т. 96, № 2. С. 251-254.
8. Березин К.В., Нечаев В.В. // ЖПС, 2005, Т. 72, № 2, с. 157-164.
9. Ververis C., Georghiou K., Danielidis D. et al. // Bioresource Technology, 2007, № 98, p. 296-301.
10. Srivastava P., Malviya R. // Indian Journal of Natural Products and Resources, 2011, Vol. 2, p. 10-18.
11. Jerome J. Workman Jr. // Applied Spectroscopy Reviews, 2001, Vol. 36, № 2-3, p. 139-168.
12. Schenzel K., Fischer S. // Lenzinger Berichte, 2004, № 83, p. 64-70.
13. Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. // Cellulose Chem. Technol., 2011, Vol. 45, № 1-2, p. 13-21.
14. Kacurakova M., Capeka P., Sasinkova V. et al. // Carbohydrate Polymers, 2000, Vol. 43, p. 195-203.
15. Winning H., Viereck N., Salomonsen T. et al. // Carbohydrate Research, 2009, Vol. 344, p. 1833-1841.
16. Stewart D., Yahiaoui N., McDougall G.J. et al. // Planta, 1997, № 201, p. 311-318.
17. Карманов А.П., Кочева Л.С., Карманова Ю.А. // Химия растительного сырья, 2014, № 4, с. 109-114.
18. Brito A., Ramirez J.E., Areche C. et al. // Molecules, 2014, № 19, p. 17400-17421.
19. Kamsonlian S., Suresh S., Majumder C.B. et al. // Int. J. Sci. Technol. Manage, 2011, Vol. 2, № 4, p. 1-7.
20. Файфель А. Б., Березин К. В., Нечаев В. В. Программа для моделирования и визуализации колебательных ИК и КР спектров по данным квантово-механических расчетов. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. ГосУНЦ "Колледж". 2003. С. 74-77.
21. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Т. В. // Оптика и спектроскопия, 2003, Т. 94, № 3, с. 398-401.
22. Ververis C., Georghiou K., Danielidis D. et al. // Bioresource Technology, 2007, № 98, p. 296-301.
23. P. Srivastava, R. Malviya. // Indian Journal of Natural Products and Resources, 2011, Vol. 2, p. 10-18.
24. Brito Anghel, Ramirez Javier E., Areche Carlos et al. // Molecules, 2014, № 19, p. 17400-17421.
25. Wilson E.B., Jr. // Phys. Rev., 1934, Vol. 45, p. 706-714.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОПТИЧЕСКОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ БИОТКАНЕЙ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

К.В. Березин,¹ К.Н. Дворецкий,² М.Л. Чернавина,¹ В.В. Нечаев,³
А.М. Лихтер,⁴ Е.Ю. Степанович,⁴ В.В. Тучин^{1,5,6}

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

²Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Саратов

³Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов

⁴Астраханский государственный университет, Астрахань

⁵Национальный исследовательский томский государственный университет, Томск

⁶Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

С помощью метода классической молекулярной динамики исследовалось взаимодействие трех просветляющих тканей агентов (1,2-1,3 пропандиол, 1,2 этандиол) с миметическими пептидом коллагена ((GPH)₃)_n. В рамках метода DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) выполнен полный конформационный анализ рассматриваемых просветляющих агентов, установлены наиболее энергетически выгодные пространственные конфигурации, вычислены значения зарядов на атомах по Малликену, которые и использовались при моделировании. Исследование показало, что имеется хорошая корреляция между временем нахождения просветляющего агента в водородосвязанном состоянии с пептидом коллагена и потенциалом оптического просветления. Также показано, что взаимодействие просветляющих тканей агентов с пептидом коллагена в водном растворе приводят к увеличению расстояния между альфа цепями пептида в среднем на 6%. Высказано предположение, что такие изменения в структуре коллагена могут сказаться на показателе преломления и как следствие на оптическом просветлении биоткани. Рассчитаны зависимости изменения среднего расстояния между альфа цепями пептида коллагена и концентрацией просветляющих агентов в водном растворе.

ВВЕДЕНИЕ

Использование современных методов биомедицинской оптики и фотомедицины для диагностики и терапии заболеваний сопряжено с трудностями, которые обусловлены тем, что кожа обладает сильным светорассеянием в видимой и ближней ИК области. Это рассеяние возникает за счет неоднородностей показателей преломления на границах различных макромолекулярных структур, в основном на коллагеновых волокнах, которые преимущественно ответственны за рассеяние света в коже [1]. Эти трудности преодолеваются путем введения в ткань биосовместимых молекулярных агентов, которые в той или иной степени способствуют ее оптическому просветлению [2,3]. Экспериментальным *in vivo* и *in vitro* исследованиям просветления различных типов биотканей посвящено довольно много работ [4-10]. В работах [11-13] предложены математические модели распространения света в биотканях. В работе [14] рассмотрено влияние модельного сахарного диабета на оптическое просветления мышинной кожи. В работе [15] с помощью визуализации второй оптической гармоники (SHG-imaging) исследовался механизм оптического просветления кожи при использовании глицерина в качестве просветляющего агента. Тем не менее механизмы оптического просветления на молекулярном уровне до сих пор однозначно не определены, а молекулярному моделированию процессов, приводящих к оптическому просветлению кожи посвящены единичные работы [1,16,17] в которых авторы рассматривали корреляции между средним временем нахождения просветляющих агентов в водородосвязанном состоянии с коллагеном и потенциалом оптического просветления (скорости изменения приведенного коэффициента рассеяния от концентрации просветляющих агентов). Кроме этого работе [18] представлены результаты исследований дегитратирующих свойств просветляющих агентов и подчеркивается, что дегидратация - это только один из возможных механизмов, приводящих к просветлению биотканей. Проведение исследований в этой области представляются нам очень важными, так как понимание сути процессов оптического просветления на молекулярном уровне открывает путь к созданию и использованию новых молекулярных агентов с заданными свойствами. Таким образом изучение процессов, приводящих к оптическому просветлению биотканей является актуальной задачей молекулярной биофизики.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе, с помощью метода молекулярной динамики, исследовалось взаимодействие некоторых просветляющих тканей агентов с миметическим пептидом коллагена. Миметические пептиды коллагена это небольшие (7-12 аминокислот в каждой альфа-цепи) домены коллагена. Такие небольшие синтетические пептиды часто используются для быстрого моделирования коллагенов из-за их малых размеров. В данной работе мы использовали $((\text{GPH})_3)_9$ -пептид [19], составляющего основу большей части регулярных доменов коллагена человека. Трехмерная модель пептида строилась по данным из Protein Data Bank (PDB).

В качестве низкомолекулярных агентов, нами были выбраны три двухатомных спирта (1,2-этандиол, 1,2 и 1,3 пропандиол), для которых в литературе [1] имеются экспериментальные данные по потенциалам оптического просветления. Рассматриваемые молекулы спиртов являются конформационно не жесткими, поэтому для корректного проведения молекулярного моделирования был проведен конформационный анализ этих спиртов в результате которого были установлены самые низкоэнергетические равновесные конформации и вычислены заряды на атомах по Малликену. Конформационный анализ проводился в рамках метода DFT/B3LYP/6 - 311+G(d,p) [20,21] по программе Gaussian [22]. Полученные пространственные конфигурации самых низкоэнергетических конформеров двухатомных спиртов показаны на рис.1.

Как видно из рис.1. для всех соединений наиболее выгодными являются гош-конформации в которых гидроксильные группы находятся достаточно близко друг от друга, что приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи. Молекулярное моделирование взаимодействия этих агентов с миметическим пептидом коллагена проводилось с помощью пакета классической молекулярной динамики GROMACS [23] с силовым полем AMBER-03 [24]. Модельная сцена представляет собой трехмерную ячейку в форме прямоугольного параллелепипеда с следующими длинами сторон: 3 нм × 3 нм × 9 нм. Границы ячейки в данной работе выбирались периодическими (в случае столкновения с границей молекула проходит через нее, появляясь со стороны противоположной границы). Перед началом каждого моделирования заданное количество молекул агента и/или раствори-

теля (вода – модель SPC/E [25]) распределяются случайным образом в пределах ячейки. Начальные скорости атомов задавались с помощью случайного генератора чисел пакета GROMACS и имели Максвелловское распределение, соответствующее выбранной температуре. Для моделирования системы использовались термостат и баростат Берендсена [26], обеспечивающие сходимость температуры и давления системы к установленным значениям $T_0 = 300\text{K}$ и $P_0 = 1\text{бар}$. Временной шаг моделирования был выбран равным 0.0001 пс , а так как общее число шагов составляло 10^6 , то полное время моделирования составило 100 пс . Состояние системы записывалось каждую 0.1 пс . Тестовые прогоны показали, что для установления динамического равновесия пептидам в вакууме требуется не более 20 пс . Записанные траектории движения молекул обрабатывались средствами пакета GROMACS и с помощью программы VMD (Visual Molecular Dynamics) [27]. Для каждой исследуемой системы моделирование повторялось 10 раз, полученные результаты усреднялись. Также рассчитывалась стандартная ошибка полученных арифметических средних.

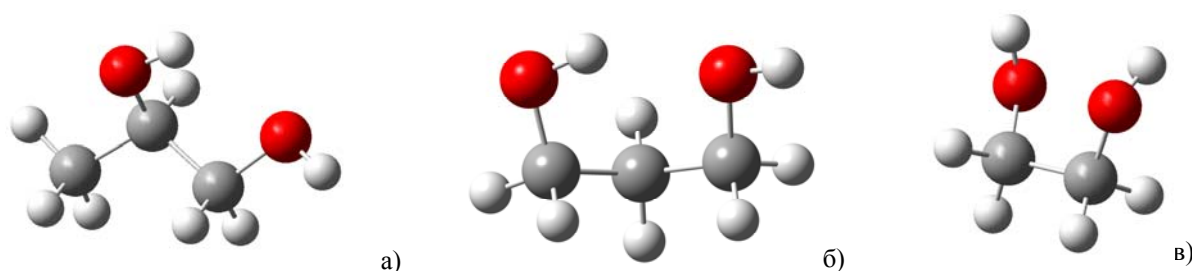


Рис. 1. Пространственные конфигурации самых низких по энергии конформеров двухатомных спиртов: а) 1,2-пропандиол, б) 1,3-пропандиол, в) 1,2-этандиол, вычисленные в рамках метода DFT/B3LYP/6-311(d,p).

На первом этапе нашего исследования оценивалась способность выбранных просветляющих агентов образовывать водородные связи с модельными молекулами коллагена. При молекулярном моделировании считалось, что между атомами образуется водородная связь, если выполняются следующие геометрические критерии: $R \leq 3.5\text{ \AA}$ [28] и $\varphi \leq 30^\circ$, где R – расстояние между атомом «донора» А, ковалентно связанным с атомом водорода Н, и атомом «акцептора» В другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы), а φ – угол, образованный связями АН и АВ. По аналогии с [1], в каждом моделировании 20 молекул двухатомного спирта размещались случайным образом вокруг одной молекулы коллагена в ячейке заданного объема.

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рис.2, показаны образованные в результате молекулярного моделирования взаимодействия молекулы 1,2-этандиола с миметическим пептидом коллагена водородные связи.

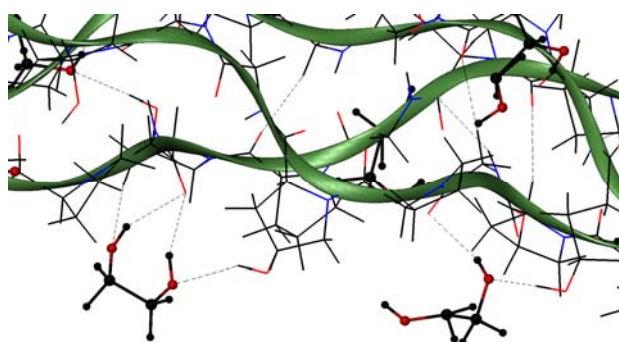


Рис. 2. Фрагмент взаимодействия молекул 1,2-этандиола с α -цепями миметическим пептидом коллагена $((\text{GPH})_3)_n$. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

Из рис. 2, видно, что большинство водородных связей образуется между гидроксильными группами 1,2-этандиола и аналогичными группами гидроксипролина, реже наблюдается взаимодействие с карбонильной группой глицина. Статистика образования водородных связей с различными участками альфа цепей пептида коллагена представлена в табл.1. Из табл.1 видно, что самое большое время нахождения в состоянии водородной связи у молекул 1,3-пропандиола, на втором месте 1,2-пропандиол и на третьем, соответственно – молекулы 1,2-этандиола. Скорее всего, это связано с тем, что у молекул 1,3-пропандиола наибольшая конформационная вариативность, которая выражается в возможности относительно большего изменения расстояния между гидроксильными группами и как следствие лучшая адаптивность под различные посадочные карманы в пептиде, что выражается в более частом образовании двойных водородных связей с молекулами различных аминокислотных

остатков. Представленные результаты хорошо согласуются с данными полученными в [1] для модельного $((\text{GPH})_3)_{10}$ – пептида (табл.2).

Таблица 1.

Зависимость времени занятости (в состоянии водородной связи) молекул двухатомных спиртов с аминокислотными остатками пептида коллагена.

Аминокислотный остаток		Занятость (%)		
Название (сокращение)	Кол-во в коллагене	1,2-этандиол	1,2-пропандиол	1,3-пропандиол
Глицин (GLY)	27	17.5	14.8	15.5
Гидроксипролин (HYP)	27	47.0	52.3	53.4
Пролин (PRO)	27	1.8	1.2	1.4
Всего:		66.4	68.3	70.3

Таблица 2.

Время занятости (в состоянии водородной связи с молекулами коллагена) и величины потенциала оптического просветления для трех двухатомных спиртов.

Просветляющие агенты	Время занятости (%) для коллагенов		Потенциал оптического просветления [1]
	$((\text{GPH})_3)_9$	$((\text{GPH})_3)_{10}$ [1]	
1,2-этандиол	66.35	73.43	0.1826
1,2-пропандиол	68.32	75.30	0.1831
1,3-пропандиол	70.34	76.56	0.3221

Из сравнения результатов, представленных в табл.2 видно, что различие между временами нахождения в водородосвязанном состоянии для $((\text{GPH})_3)_9$ и $((\text{GPH})_3)_{10}$ пептидов не превышает 10%. Это отличие может быть объяснено тем, что в работе [1] моделирование проводилось с помощью другого пакета молекулярной динамики (CHARMM) с использованием другого силового поля. К сожалению, в этой работе отсутствуют сведения об использованных в модельных расчетах конфигурациях молекул двухатомных спиртов и нет полных сведений о геометрических критериях водородной связи. Расхождение в разнице между временем занятости в состоянии водородной связи между молекулами 1,2-этандиола и 1,2-пропандиола для данных полученных в [1] и в данной работе составила 0.4%. Аналогичное расхождение в разнице для молекул 1,2-этандиола и 1,3-пропандиола составила 1.6%, что также говорит о хорошей согласованности полученных независимо друг от друга результатах. Также из табл.2 видно, что наблюдается корреляция между способностью просветляющих агентов образовывать водородные связи с молекулами коллагена и потенциалом оптического просветления.

На втором этапе исследования выявлялась способность двухатомных спиртов оказывать влияние на пространственную структуру модельного коллагена в водной среде, т.е. в состоянии близком к нативному. Для моделирования на данном этапе пространственная ячейка с молекулой коллагена заполнялась водным раствором двухатомных спиртов различных концентраций. Известно, что α -цепи молекул коллагена удерживаются друг около друга за счёт водородных связей, возникающих между amino- и карбоксильными группами пептидного остова разных полипептидных цепей, входящих в состав этой трёхспиральной молекулы. Мы исследовали влияние концентрации двухатомных спиртов на длины этих водородных связей. Для этого в центральной части нашего модельного коллагена $((\text{GPH})_3)_9$ были отобраны 10 водородных связей между остовными группами различных α -цепей. Полученные, в результате молекулярного моделирования, расстояния между выбранными атомами усреднялись, также определялась стандартная ошибка полученных арифметических средних. Результаты представлены на рис.3.

Анализ данных, представленных на рис.6 показывает, что влияние молекул двухатомных спиртов на регулярную структуру коллагена, по сравнению с растворителем (водой), составляет в среднем 6.0% (что соответствует 0.017 нм). Для 1,2-этандиола это значение составляет 5.5%, для 1,2-пропандиола – 6.9% и для 1,3-пропандиола – 5.7%, соответственно. В данном случае отсутствует прямая корреляция между средней величиной изменения расстояния между альфа цепями коллагена и потенциалом оптического просветления. Тем не менее в результате компьютерного моделирования получен на наш взгляд важный результат который состоит в том, что добавление в окружающую коллаген среду двухатомных спиртов приводит к ослаблению гидратной оболочки молекул коллагена, которая оказывает на структуру коллагена стабилизирующее действие [29]. Таким образом можно заключить, что добавление в водное окружение коллагена двухатомных спиртов приводит к оп-

ределенному изменению геометрических размеров молекул коллагена, что, может сказываться на показателе преломления и как следствие на оптическом просветлении биоткани.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации “Ведущие научные школы” (НШ-7898.2016.2).

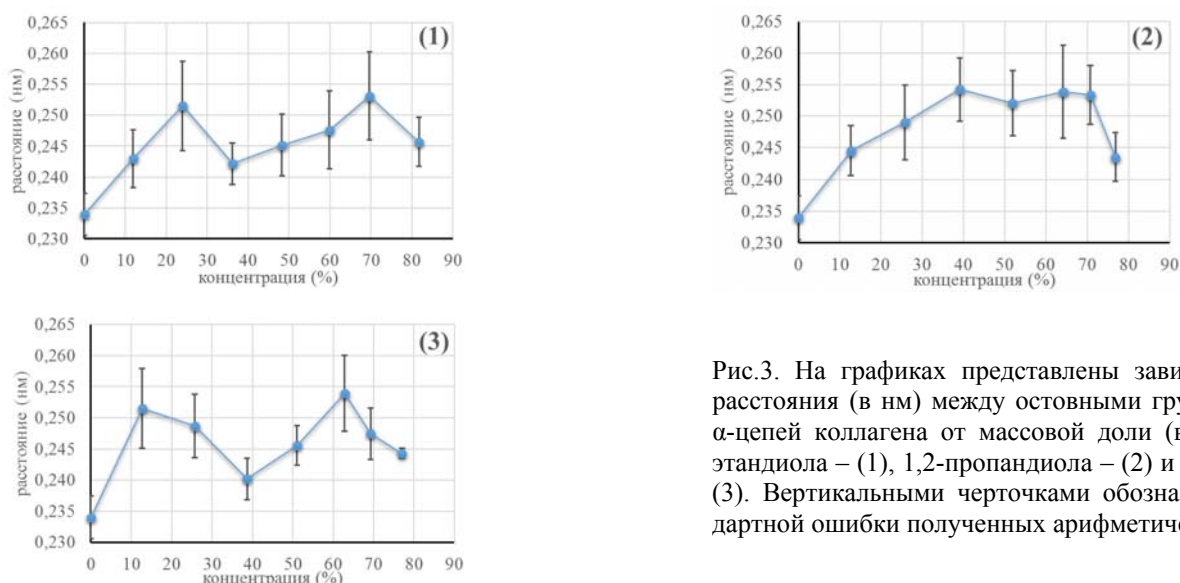


Рис.3. На графиках представлены зависимости среднего расстояния (в нм) между остовными группами различных α -цепей коллагена от массовой доли (в %) молекул 1,2-этандиола – (1), 1,2-пропандиола – (2) и 1,3-пропандиола – (3). Вертикальными черточками обозначен уровень стандартной ошибки полученных арифметических средних.

Литература

- Hirshburg J.M. chemical agent induced reduction of skin light scattering: doctoral dissertation. / Texas A&M University, 2009.
- Tuchin V. V. Handbook of Optical Sensing of Glucose in Biological Fluids and Tissues / V.V.Tuchin. - Taylor & Francis Group LLC, CRC Press, 2009.
- Tuchin V. V. Optical Clearing of Tissues and Blood. / PM 154, SPIE Press, Bellingham, WA, 2006.
- Генина Э.А., Башкатов А.Н., Кочубей В.И. и др. // Оптика и спектроскопия, 2005, Т 98, №4, с. 725-733.
- Генина Э.А., Башкатов А.Н., Синичкин Ю.П. и др. // Квантовая электроника, 2006, Т. 36, №12, с. 1119-1124.
- Bashkatov A.N., Korolevich A.N., Tuchin V.V. et al. // Asian Journal of Physics, 2006, Vol. 15, № 1, p. 1-14.
- Genina E. A., Bashkatov A.N., Tuchin V.V. // Adv. Optical Technologies, 2008, Article ID 267867, 8 pgs.
- Bashkatov A.N., Genina E.A., Tuchin V.V. et al. // Laser Physics, 2009, Vol. 19, №6, p. 1312-1322.
- Wen X., Tuchin V. V., Luo Q. et al. // Physics in Medicine and Biology, 2009, Vol. 54, №22, p. 6917-6930.
- Sudheendran N., Mohamed M., Ghosn M.G. et al. // J. Innovative Optical Health Sciences, 2010, Vol. 3, №3, p. 169-176.
- Simonenko Georgy V., Kirillova Elena S., Tuchin Valery V. // Optical Memory & Neural Networks, 2009, Vol.18, № 2, p.12-15.
- Папаев А.В., Симоненко Г.В., Тучин В.В. // Оптический журнал, 2004, Т. 71, №5, с. 3-6.
- Симоненко Г.В., Папаев А.В., Тучин В.В. // Оптический журнал, 2007, Т. 74, № 10, с. 36-40.
- Tuchina D.K., Shi R., Bashkatov A.N. et al. // Journal of Biophotonics, 2015, Vol.8, №4, p. 273-356.
- Xiang Wen, Zongzhen Mao, Zhenzhen Han et al. // J. Biophoton., 2010, Vol. 3, №1-2, p. 44-52.
- Hirshburg J. M., Ravikumar K. M., Hwang W. et al. // J. Biomed. Opt., 2010, Vol. 15, №5, p. 055002.
- Feng Wei, Shi Rui, Ma Ning et al. // J. Biomed. Opt., 2016, Vol. 21, №8, p. 081207.
- Yu T., Wen X., Tuchin V. V. et al. // J. Biomed. Opt., 2011, Vol. 16, №9, p. 095002.
- Okuyama K., Miyama K., Mizuno K. et al. // Biopolymers, 2012, Vol.97, p. 607-616.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys., 1993, Vol. 98, № 7, p. 5648-5652.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev., 1988, Vol. 37B, № 2, p. 785-789.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian09, Revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2009.
- Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al // J. Comput. Chem., 2005, Vol. 26, p. 1701-1718.
- Duan Y., Wu C., Chowdhury S. et al. // J. Comp. Chem., 2003, Vol. 24, p. 1999-2012.
- Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J.Phys.Chem., 1987, Vol. 91, p. 6269-6271.
- Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., DiNola A. et al. // J. of Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3886-3892.
- W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten. VMD: Visual Molecular Dynamics // J. Molec. Graphics., 1996, Vol. 14, p. 33-38.
- Loof H.D., Nilsson L., Rigler R. // J. Am. Chem. Soc., 1992, Vol. 114, p. 4028-4035.
- Ravikumar K. M., Hwang W. // Proteins, 2008, Vol.72, p.1320-1332.

**СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ***К.В. Березин¹, О.В. Козлов¹, М.Л. Чернавина,¹ А.М. Лихтер²*¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*²*Астраханский государственный университет, Астрахань*

В рамках теоретического метода DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) проведено моделирование образования молекулярных кластеров воды. Рассчитаны пространственные конфигурации 29 кластеров, включающие в себя от 2 до 28 молекул воды. Определены дипольные моменты, полные энтальпии комплексообразования, энтальпии последовательного присоединения молекул воды с учетом базисной суперпозиционной ошибки. На базе полученных теоретических данных проанализированы особенности геометрической структуры и прочность водородной связи в кластерах воды. Выявлена периодическая зависимость изменения энтальпии комплексообразования от числа молекул воды в кластере. Установлено, что наиболее энергетически выгодными являются кластеры с числом молекул кратным четырем. При наращивании молекулярного кластера начиная с 17 молекул происходит изменение структуры кластера, которое выражается в сворачивании одного конца комплекса в призмоподобную конфигурацию.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулы воды образуют кластеры, посредством водородных связей. комплексы образованные молекулами воды представляют объект экспериментальных и теоретических исследований. Понимание их структуры важно для понимания процесса образования льда, химии растворов, а также большого количества биохимических процессов. Исследование структуры кластеров воды и расчет межмолекулярного взаимодействия является первым шагом к пониманию макроскопических свойств воды. Трудность строгого всеобъемлющего описания структуры водных кластеров заключается в том, что существует возможность реализовать множество конфигураций комплексов. На поверхности потенциальной энергии водных кластеров есть множество локальных минимумов, число которых быстро растет с увеличением размера кластера, таким образом делая поиск глобального минимума вычислительно затратной работой. За последние годы был достигнут значительный прогресс в изучении структуры кластеров воды. Для понимания характеристик водородных связей теоретически изучено множество различных конфигураций водных кластеров. Димер молекул воды, наименьший из комплексов, который представляет собой самый первый шаг в изучении кластеров воды. Экспериментальные [1-3], и теоретические [4-6] исследования показали, что наиболее стабильный димера молекул воды имеет симметрию C_s , и что комплекс реализован посредством одной водородной связи с энергией 23.01 ± 2.93 кДж/моль [1-3]. Спектроскопические [7], а также некоторые из ранних теоретических исследований [8] предполагают существование конформера с почти линейными водородными связями, как наиболее стабильную структуру тримера молекул воды. Другие же экспериментальные [9-10] и теоретические [11-15] исследования показывают что структура тримера молекул воды циклическая с симметрией C_1 , с двумя внешними атомами водорода с одной стороны плоскости и третьим с другой. Согласно теоретическим расчетам [6, 16, 17] тетрамер молекул воды имеет циклическую структуру с симметрией S_4 . Пентамеры молекул воды конфигурации кольца, широко распространены в природе, например, в решетках гидратов и в сольватации гидрофобных групп малых молекул, а также в белках и в молекулах ДНК. Согласно экспериментальным данным [5, 18-20] и теоретическим расчетам [5, 21, 22] пентамер имеет кольцевую структуру. Структура гексамера молекул воды представляет собой переход от циклической к трехмерной структуре. Хотя некоторые из расчетов [6, 23, 24] предполагают наиболее стабильной циклическую и призматическую структуры. В последнее время стало ясно, что большое число альтернативных трехмерных структур, таких, как стул, лодка, и клетки, вероятно, будут сравнимы по энергии [17, 25-27].

С увеличением размера кластера, число возможных структур быстро увеличивается, и становится трудно исследовать все возможные конформеры. Таким образом, мы решили исследовать возможность последовательного присоединения молекул воды с образованием двухрядной цепочки. [28].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для расчета геометрических параметров, дипольных моментов, энергии водородной связи комплексов был выбран метод DFT/B3LYP [29, 30] с базисным набором 6-311+G(d,p) [30-31]. Все теоретические расчеты проводились по программе Gaussian [32]. Для более точного расчета термодина-

мических характеристик проведен расчет с учетом базисной суперпозиционной ошибки (*BSSE*) [33]. Текущие оптимизированные пространственные конфигурации комплексов, были использованы для дальнейшего вычисления базисной суперпозиционной ошибки последующих комплексов, разниц нулевых колебательных энергий (ΔZPE) и энтальпий комплексообразования (ΔH_0).

Наращивание кластеров проводилось последовательным добавлением молекул воды в двухрядную цепочку комплекса начиная с двух до двадцати восьми штук. Кроме этого были рассчитаны циклический пентамер молекул воды и призмоподобный гексамер молекул воды.

Энтальпия образования комплекса вычислялась по формуле:

$$\Delta H_{\text{стабилизации}} = E(\text{H}_2\text{O})_N + ZPE(\text{H}_2\text{O})_N - N \cdot (E(\text{H}_2\text{O}) + ZPE(\text{H}_2\text{O})), \quad (1)$$

где $E(\text{H}_2\text{O})_N$ – электронная энергия комплекса состоящего из N молекул воды, $ZPE(\text{H}_2\text{O})_N$ – нулевые колебательные энергии комплекса состоящего из N молекул воды, N – количество молекул воды в комплексе.

Энтальпия приходящаяся на одну водородную связь комплекса вычислялась по формуле:

$$\Delta H_H = \Delta H_{\text{стабилизации}} / n, \quad (2)$$

где n – количество водородных связей в комплексе.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.1, показаны пространственные структуры димера, тримера и тетрамера молекул воды. Равновесная структура димера воды была выбрана согласно данным работ [5-11, 12-25]. Затем последовательным присоединением молекул воды были получены конфигурации тримера и тетрамера. Как показывает проведенный расчет, наибольшей долей энтальпии приходящийся на одну водородную обладает тетрамер (23.2 кДж/моль), что приблизительно на 7 кДж/моль больше чем у тримера и на 8 кДж/моль больше чем у димера.

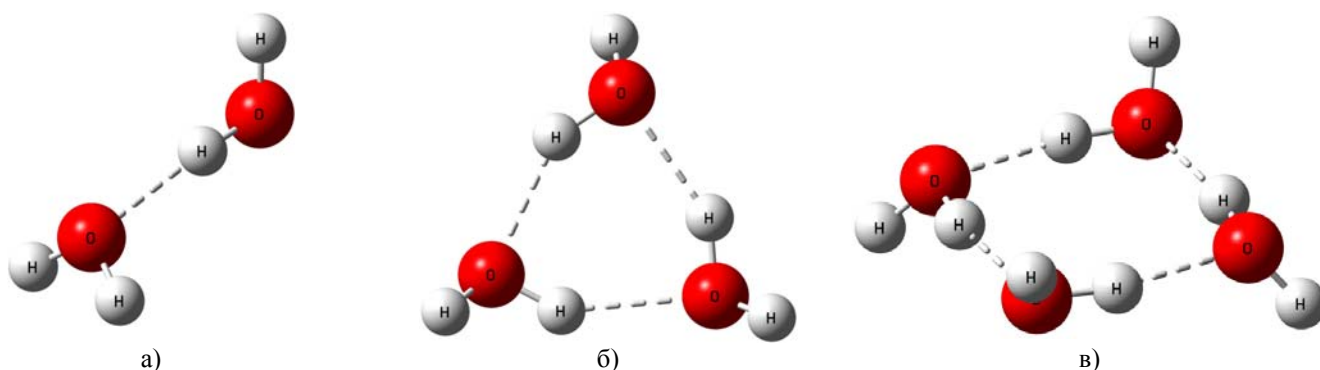


Рис.1. Структуры молекулярных комплексов воды: димер а), тример б), тетрамер в) вычисленные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

На рис.2 приведены структуры двух пентамеров молекул воды в конфигурациях кресло и кольцо. Пентамер в конфигурации кресло, получен присоединением молекулы воды к тетрамеру без нарушения его связей. Пентамер в конфигурации кольцо, получен разрывом одной водородной связи тетрамера и добавлением в получившийся разрыв одной молекулы воды.

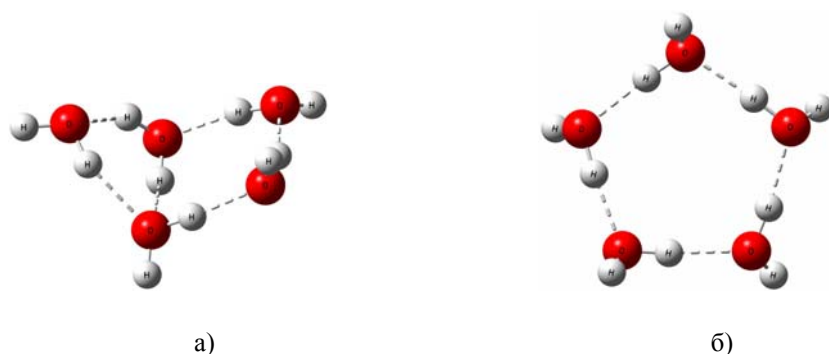


Рис.2. Структуры пентамера молекул воды в конфигурациях кресло а) и кольцо б) вычисленные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

На рис.3 приведены структуры двух гексамеров молекул воды в конфигурации кресло и призма. Структура гексамера в конфигурации кресло получена разрывом связи пентмера такой же конфигурации и добавлением одной молекулы воды. Структура гексамера призмоподобной конфигурации получена соответствующим размещением двух тримеров молекул воды друг над другом.

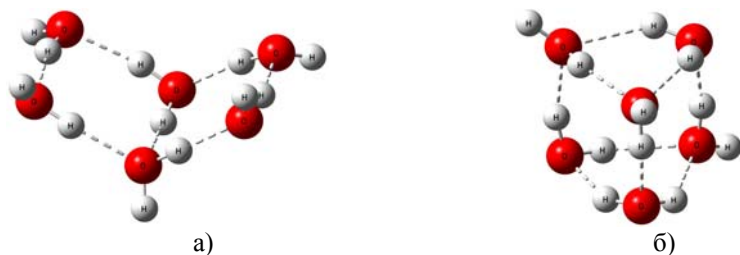


Рис.3. Структуры гексамера молекул воды в конфигурациях кресло а) и призма б) вычисленные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

Дальнейшее увеличение цепочки шло последовательным добавлением молекул, аналогично пентамеру и гексамеру в конфигурации кресло. По мере наращивания кластера в конфигурации кресло происходит постепенный изгиб всей структуры комплекса. Конфигурация кресло сохранялась вплоть до гексадекамера.

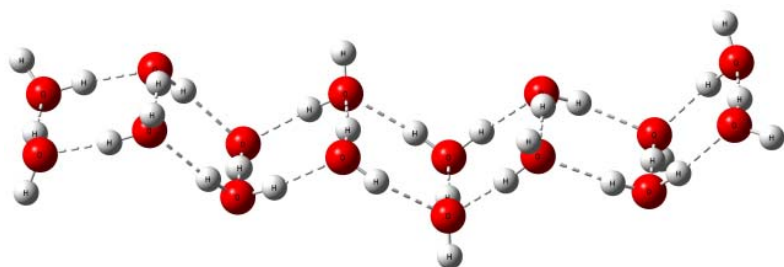


Рис.4. Структура гексадекамера молекул воды вычисленная методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

При присоединении к гексадекамеру молекулы воды, одна сторона комплекса в процессе оптимизации геометрической структуры свернулась в призмоподобную конфигурацию гексамера и дальнейшее наращивание комплекса производилось со свободной стороны, противоположной гексамерному окончанию.

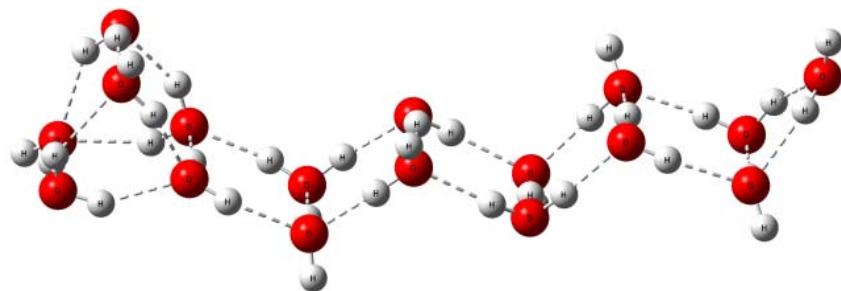


Рис.5. Структура гептадекамера молекул воды вычисленная методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

Из рис.6 видно, что изменение энтальпии при изменении количества молекул воды в комплексе носит периодический характер. Димер и комплексы с нечетным количеством молекул самые высокоэнергетические, исключением является тример молекул воды. Стоит отметить, что наименьшая энтальпия комплексообразования получена, для первого комплекса с гексамерным окончание кластера. Комплексы с четным количеством молекул (кроме димера) лежат по энергии ниже. Самые низкоэнергетические комплексы были получены с количеством молекул кратным четырем.

На графике (рис.7) отображено изменение дипольных моментов комплексов при изменении их конфигурации. Изменение дипольных моментов имеет также периодический характер для комплексов с количеством молекул меньше семнадцати. Видно, что минимальный дипольный момент имеют комплексы с количеством молекул кратным четырем ($N = 4, 8, 12, 16$), так как это наиболее симметричные комплексы. Однако для них наблюдается возрастание дипольного момента с ростом числа N . Так гексадекамер имеет уже заметно изогнутую конфигурацию. Димер и кластеры с числом молекул 6, 10, 14 и имеют максимальный дипольный момент 3,17Д, 2,53Д, 2,72Д, 2,59Д соответственно. Дипольный момент комплексов с числом молекул 7, 11, 15 растет с увеличением их числа. Для комплексов с числом молекул от семнадцати до двадцати восьми возможно наличие более сложной периодической зависимости, кратной восьми.

Как видно из рис.8 изменение энтальпии, приходящиеся на одну водородную связь (ΔH_H) носит периодический характер в зависимости от четности, комплексы с четным количеством молекул низкоэнергетические. Сначала рассмотрим комплексы с числом молекул менее семнадцати. Наибольшая энтальпия приходящиеся на одну водородную связь у тетрамера, далее она постепенно уменьшается для комплексов с номерами 6, 8, 10, -23.2 кДж/моль, -21.8 кДж/моль, -21.6 кДж/моль, -21.1 кДж/моль соответственно, далее ΔH_H для комплексов с номерами 12, 14, 16 практически не изменяется.

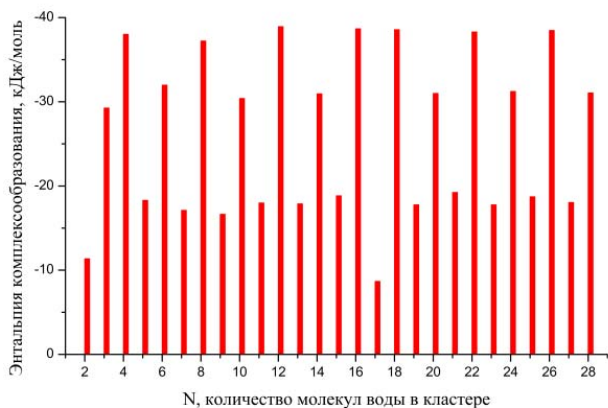


Рис.6. Изменение вычисленных энтальпий образования комплексов в зависимости от числа молекул воды в них

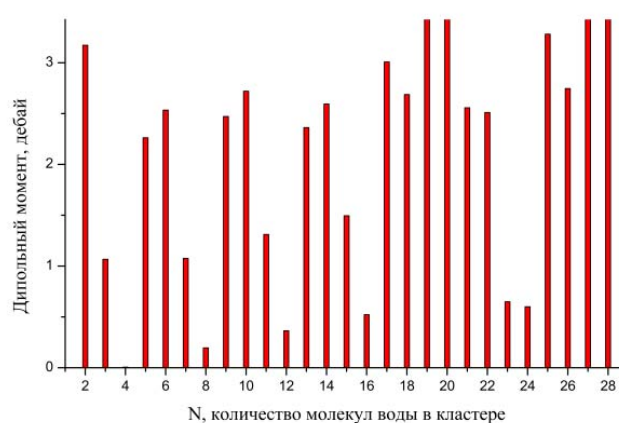


Рис.7. Вычисленные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) дипольные моменты комплексов

Рассмотрим комплексы с числом молекул от 17 до 28. Энтальпии, приходящиеся на одну водородную связь для комплексов с четным количеством молекул лежит в пределах -19.1 кДж/моль – -19.5 кДж/моль. ΔH_H для комплексов с нечетным количеством молекул незначительно выше и лежит в пределах -18.5 кДж/моль – -19.1 кДж/моль.

В статье [34] приводится энергия стабилизации комплексов призматического гексамера 184.0 кДж/моль и креслоподобного 176.1 кДж/моль, с разницей 7.9 кДж/моль в пользу призматического. В наших расчетах разница энтальпии стабилизации комплекса получилась другая, в пользу креслоподобной конфигурации на величину 7.5 кДж/моль. Данное расхождение получено из-за разницы в используемых методах и нуждается в дальнейшей проверке.

ВЫВОДЫ

Выявлена периодическая зависимость изменения энтальпии комплексообразования от числа молекул воды в кластере. Установлено, что наиболее энергетически выгодными являются кластеры с числом молекул кратным четырем. При наращивании молекулярного кластера начиная с 17 молекул происходит изменение структуры кластера, которое выражается в сворачивании одного конца комплекса в призматическую конфигурацию. В силу наибольшей симметрии минимальный дипольный момент имеют комплексы с количеством молекул кратным четырем ($N = 4, 8, 12, 16$).

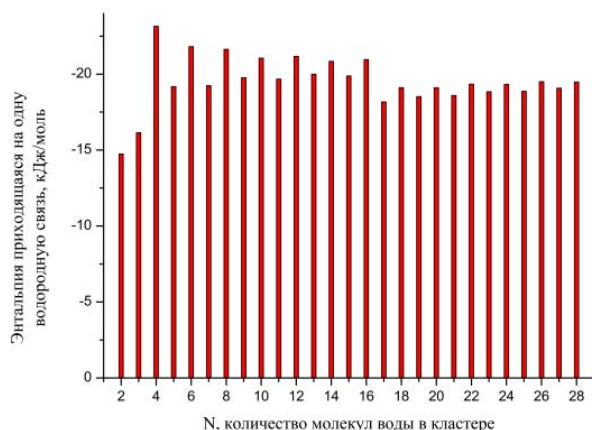


Рис.8. Вычисленные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) значения энтальпии приходящиеся на одну водородную связь в комплексах

Термодинамические характеристики (энергии комплексообразования (ΔE), разница нулевых колебательных энергий (ΔZPE), базисные суперпозиционные ошибки ($BSSE$), энтальпии комплексообразования (ΔH_0), энтальпии приходящиеся на одну водородную связь (ΔH_H), энергия стабилизации комплекса ($\Delta H_{\text{стабилизации}}$) (кДж/моль) и дипольные моменты (D) (в дебаях) молекулярных кластеров воды рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p).

N	ΔE	ΔZPE	$BSSE$	ΔH_0	ΔH_H	$\Delta H_{\text{стабилизации}}$	D
2	-24.41	9.67	3.38	-11.36	-14.74	-14.74	3.17
3	-47.95	14.25	4.44	-29.27	-16.15	-48.44	1.07
4	-56.37	12.21	6.14	-38.01	-23.15	-92.59	0.01
5	-32.25	9.74	4.22	-18.30	-19.18	-115.10	2.26
6	-49.41	11.86	5.57	-31.98	-21.81	-152.66	2.53
7	-31.49	10.99	3.39	-17.11	-19.24	-173.16	1.08
8	-55.47	12.28	5.98	-37.21	-21.63	-216.35	0.20
9	-30.58	9.74	4.20	-16.64	-19.77	-237.18	2.47
10	-47.84	11.34	6.10	-30.40	-21.05	-273.67	2.72
11	-32.91	11.45	3.49	-17.98	-19.68	-295.14	1.31
12	-55.63	11.27	5.43	-38.93	-21.17	-338.69	0.36
13	-31.49	9.44	4.17	-17.88	-19.99	-359.90	2.36
14	-48.89	11.85	6.10	-30.94	-20.84	-396.05	2.59
15	-33.73	11.41	3.48	-18.84	-19.88	-417.48	1.50
16	-56.48	11.89	5.91	-38.67	-20.96	-461.17	0.52
17	-25.03	12.90	3.46	-8.67	-18.17	-472.40	3.01
18	-56.41	11.93	5.92	-38.56	-19.11	-515.98	2.69
19	-31.43	9.47	4.19	-17.76	-18.52	-537.04	4.89
20	-48.78	11.68	6.11	-30.99	-19.11	-573.25	5.21
21	-33.81	11.06	3.51	-19.24	-18.60	-595.10	2.56
22	-56.54	12.33	5.92	-38.29	-19.35	-638.42	2.51
23	-31.54	9.59	4.19	-17.76	-18.84	-659.47	0.65
24	-48.94	11.62	6.09	-31.22	-19.33	-695.89	0.60
25	-33.71	11.48	3.51	-18.72	-18.87	-717.23	3.28
26	-56.51	12.10	5.94	-38.46	-19.51	-760.74	2.75
27	-31.39	9.19	4.17	-18.03	-19.07	-782.04	4.93
28	-48.87	11.75	6.08	-74.35	-19.48	-818.28	5.25
5O					-20.93	-125.58	2.78
6P					-20.73	-145.13	0.95

Литература

- Feller D. J. //Chem. Phys., 1992, № 96, p. 6104-6114.
- Pugliano N., Cruzan J. D., Loeser J. G. et al. //Chem. Phys., 1993, № 98, p. 6600-6617.
- Pribble R. N., Zwier T. S. // Science, 1994, № 265, p. 75-79.
- Millot C., Stone A. J. // Mol. Phys., 1992, № 77, p. 439-462.
- Xantheas S. S., Dunning T. H., Jr. J. //Chem. Phys., 1993, № 99, p. 8774-8792.
- Laasonen K., Parinello M., Car R. et al. // Chem. Phys. Lett., 1993, № 207, p. 208.
- Bentwood R. M., Barnes A. J., Orville-Thomas W. A. J. //Mol. Spectrosc., 1980, № 84, p. 391-404.
- Del Bene J. E., Pople J. A. J. //Chem. Phys., 1970, № 52, p. 4858-4866.
- Dyke T. R., Muenter J. S. J. //Chem. Phys., 1972, № 57, p. 5011-5012.
- Pugliano N., Saykally R. J. //Science, 1992, № 257, p. 1937-1940.
- Schütz M., Bürgi T., Leutwyler S. et al. //Chem. Phys., 1993, № 99, p. 5228-5238.
- Xantheas S. S., Dunning T. H., Jr. J. //Chem. Phys., 1993, № 98, p. 8037-8041.
- Fowler J. E., Schaefer H. F. //J. Am. Chem. Soc., 1995, № 117, p. 446-452.
- Klopper W., Schütz M., Lüthi H. P. et al. //Chem. Phys., 1995, № 103, p. 1085-1099.
- Hodges M. P., Stone A. J., Xantheas S. S. // Phys. Chem., 1997, Vol. 101, p. 9163-9168.
- Masella M., Flamet J.-P. J. //Chem. Phys., 1999, № 110, p. 7245-7256.
- Kim K. S., Dupuis M., Lie G. C., Clementi E. //Chem. Phys. Lett., 1986, № 131, p. 451-456.
- Liu K., Cruzan J. D., Saykally R. J. Water Clusters //Science, 1996, № 271, p. 929-933.
- Liu K., Brown M. G., Cruzan J. D., Saykally R. J. // Phys. Chem. A, 1997, № 101, p. 9011-9021.
- Cruzan J. D., Viant M. R., Brown M. G. et al. //Chem. Phys. Lett., 1998, № 292, p. 667-676.
- Knochenmuss R., Leutwyler S. J. //Chem. Phys., 1992, № 96, p. 5233-5244.
- Burke L. A., Jensen J. O., Jensen J. L. et al. //Chem. Phys. Lett., 1993, № 206, p. 293-296.
- Krishnan P. N., Jensen J. O., Burke L. A. //Chem. Phys. Lett., 1994, № 217, p. 311-318.
- Tsai C. J., Jordan K. D. //Chem. Phys. Lett., 1993, № 213, p. 181-188.
- Kim K. S., Jordan K. D., Zwier T. S. //J. Am. Chem. Soc., 1994, № 116, p. 11568-11569
- Mhin B. J., Kim J., Lee S. et al. //Chem. Phys., 1994, № 100, p. 4484-4487.

27. Lee C., Chen H., Fitzgerald G. J. // Chem. Phys., 1994, № 101, p. 4472-4476.
28. Shruti Maheshwary, Nitin Patel, Narayanasami Sathyamurthy // J. Phys. Chem. A, 2001, Vol. 105, p.10525-10537
29. Lee C., Yang W., Parr R. G. // Phys. Rev. B, 1988, Vol. 37, p. 785-789.
30. Becke A. D. // J. Chem. Phys., 1993, Vol. 98, p. 5648-5652.
31. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. // J. Chem. Phys., 1971, Vol. 54, №2, p. 724-728.
32. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian 09, Revision A.1, // Inc., Wallingford CT, 2009.
33. Березин К. В., Черняев С. Н., Киринос Н. А., Березин В. И. Учет базисной суперпозиционной ошибки при расчетах межмолекулярных расстояний и термодинамических характеристик водородосвязанных комплексов // Проблемы оптической физики и биофотоники // Новый ветер, 2008. С. 176-180.
34. Лобода О.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды, 2009, Т. 31, №2, с. 173-189.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ КР ЛЮТЕОЛИНА И КРИЗИНА С УЧЕТОМ КОМФОРМАЦИОННОЙ МОБИЛЬНОСТИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

К. В. Березин^{1*}, А. В. Новоселова¹, В. В. Нечаев², К.Н. Дворецкий³,
А. М. Лухтер⁴, И.Т. Шагаутдинова⁴

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

²Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, Саратов

³Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов

⁴Астраханский государственный университет, Астрахань

В рамках метода DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) проведено моделирование структуры и колебательных КР спектров молекул флавоноидов кризина и лютеолина. Установлены наиболее низкоэнергетические конформеры этих соединений и вычислены их относительные населенности. Рассчитаны барьеры внутреннего вращения гидроксильных групп и фенильного фрагмента. Вычислены энтальпии образования внутримолекулярных водородных связей. С учетом относительной населенности конформеров построены теоретические КР спектры этих соединений. При моделировании спектров проведен учет ангармоничности колебаний с помощью метода линейного масштабирования частот. Показано, что конформационная подвижность кризина и лютеолина слабо влияет на колебательные волновые числа. Сравнение с экспериментом показывает значительные отличия по интенсивностям некоторых высокочастотных полос: для кризина полосы ~ 1600 и 1250 см^{-1} , а для лютеолина группа перекрывающихся полос $1200\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Высказано предположение, что эти отличия обусловлены влиянием гидратации флавоноидов в жидкостях.

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы молекулярного моделирования и вычислительные возможности современных компьютеров позволяют изучать в реальном времени физико-химические свойства природных молекулярных систем, в том числе обладающих биологической активностью и проводить моделирование различных процессов с их участием на молекулярном уровне. Одними из эффективных методов исследования молекулярной структуры вещества и межмолекулярных взаимодействий являются спектральные методы, к которым, в частности, относятся и методы колебательной спектроскопии. Это объясняется тем, что колебательные полосы являются очень чувствительными к молекулярной структуре и пространственному положению функциональных групп [1,2]. Как известно, многие молекулярные системы природного происхождения являются конформационно нежесткими. Конформационная подвижность молекулярных групп заместителей и целых молекулярных фрагментов приводит к тому, что изучаемое вещество, представляет собой уже смесь различных конформеров находящихся в определенном процентном соотношении. Это соотношение зависит от разницы полных электронных энергий конформеров и температуры. Конформационная неоднородность вещества усложняет процедуру отнесения колебательных полос и их теоретическую интерпретацию. В таких случаях конформационный анализ становится неотъемлемой частью теоретического моделирования и интерпретации колебательных спектров молекулярных систем.

Флавоноиды представляют собой обширную группу биологически активных соединений [3], интерес к которым в настоящее время возрос со стороны молекулярной биофизики, фармакологии и медицины. Кризин и лютеолин относятся к группе наиболее перспективных с этой точки зрения флавоноидов. Растительный флавоноид кризин в природе содержится во многих растениях, в том числе он найден в ромашке, грибах вешенках и пчелиных сотах. Чаще всего его получают из растения *Passiflora caerulea*. Кризин обладает антиэстрогенным эффектом - снижает уровень эстрогенов в крови, способствуя уменьшению их производства в организме за счет угнетения конверсии тестос-

стерона под действием фермента ароматазы [4]. Он также обладает антиконвульсивной [5] и антиоксидантной [6] активностью. Эксперименты *in vivo* [7] показали низкую доступность кризина при приеме его внутрь, поэтому более эффективным на сегодняшний день считается доставка его в организм через кожу в виде кремов и мазей. Растительный флавоноид лютеолин получаемый из листьев растения резеда желтая (*Reseda luteola*), является растительным пигментом оранжевого цвета и используется в качестве красителя. Кроме этого исследования показывают, что лютеолин, присутствующий, также в некоторых овощах, фруктах и травах, таких как морковь, капуста брокколи, зеленый перец, шалфей войлочный, мята, розмарин, ромашка, обладает противовоспалительным и антиканцерогенным действием [8-10].

Наличие в структуре флавоноидов гидроксильных групп и присоединенного к жесткому хромоному фрагменту по одинарной углеродной связи фенильного или как в случае кризина бензольного кольца обуславливает их конформационную подвижность, а также создает возможность образовывать внутримолекулярные водородные связи.

Экспериментальным и теоретическим исследованиям колебательных спектров рассматриваемых соединений посвящены работы [11-13]. Исследованию комплексных соединений кризина и лютеолина посвящены работы [14-19]. В работе [12] методами HF/6-31G(d,p) и DFT/B3LYP/6-31G(d,p) был проведен расчет молекулы кризина с учетом только конформаций бензольного кольца, при этом конформационная чувствительность колебательных полос не исследовалась.

В данной работе представлены результаты молекулярного моделирования структуры и колебательных спектров комбинационного рассеяния света молекул кризина и лютеолина проведенного в рамках теоретического метода DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) с полным учетом конформационной подвижности молекул кризина и лютеолина.

Целью данной работы является теоретический расчет структуры и КР-спектров низкоэнергетических конформеров кризина, лютеолина методами теории функционала плотности и оценка энергии внутримолекулярной водородной связи.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты структуры, частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей полос в ИК и КР спектрах флавоноидов проводились методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(d,p) с использованием программы *Gaussian'03* [20]. Для лучшего согласия с экспериментом полученные частоты нормальных колебаний исследуемых молекул были уточнены методом линейного масштабирования [21,22] по формуле:

$$\nu_{\text{эксп}} = a \nu_{\text{теор}}^2 + b \nu_{\text{теор}}, \quad (1)$$

где $\nu_{\text{эксп}}$, $\nu_{\text{теор}}$ – опытное и вычисленное значение волнового числа в см^{-1} , a и b – коэффициенты, подлежащие определению. Численные значения a и b были найдены в [23] для базиса 6-311+G(d,p). Уравнение (1) дает возможность по вычисленным частотам надежно предсказать опытные частоты. Значения a и b в (1) зависят от используемого базисного набора и типа обменно-корреляционного функционала и, следовательно, должны быть определены снова при переходе к базису, отличному от 6-311+G(d,p). Для интерпретации колебаний использовалась программа визуализации форм колебаний Molekel [24].

Оптимизация плоской исходной геометрии была осуществлена для двух возможных конформеров кризина и четырех наиболее низкоэнергетических конформеров лютеолина. При моделировании спектров интенсивность КР умножалась на относительную процентную долю данных конформеров, учитывалось сечение КР. Конформеры без внутримолекулярных водородных связей являются высокоэнергетическими, и интенсивность их полос в спектре очень мала. При расчете сечения КР задавалась длина волны возбуждающего света 5145Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения влияния заместителей на структуру хромонового остова было проведено сравнение геометрии гидроксихромона, кризина (Рис. 1) и лютеолина (Рис. 2).

Структуры кризина и лютеолина слабо отличаются. В области присоединения фенильного заместителя, изменения длин прилегающих связей не превышают 0.002Å. По отношению к хроному те же изменения составляют 0.005Å, а изменения длины водородной связи – 0.017 Å.

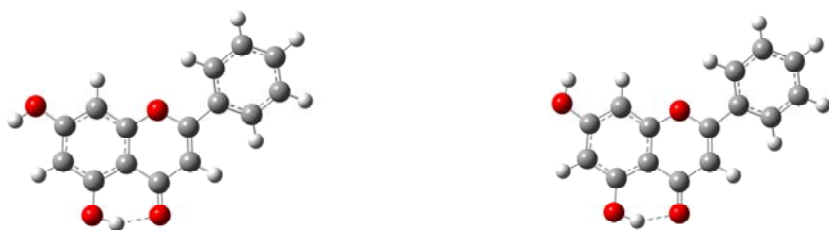


Рис. 1. Молекулярная структура конформеров кризина.

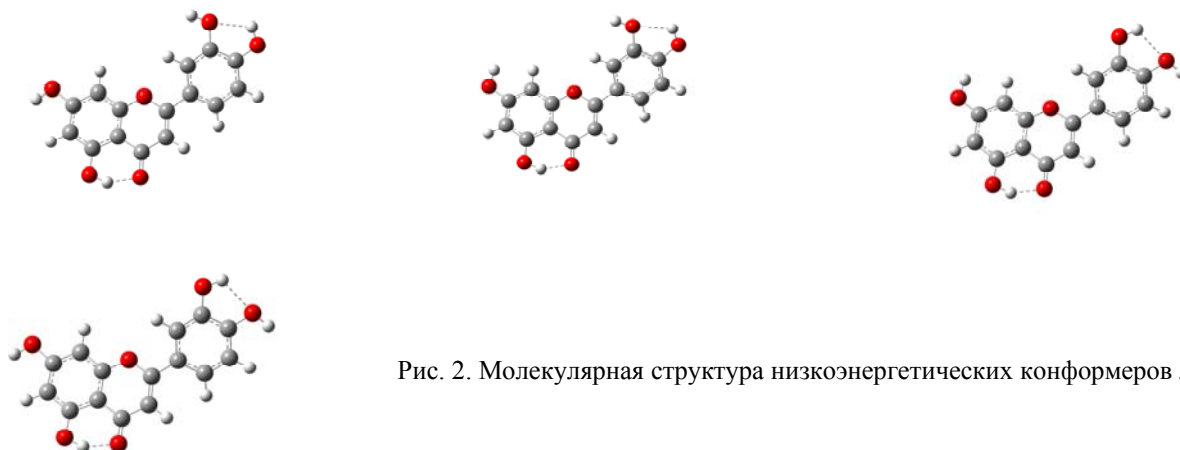


Рис. 2. Молекулярная структура низкоэнергетических конформеров лютеолина.

Конформеры во флавоноидах образуются за счет поворота гидроксильных заместителей на 180° . У кризина возможны четыре конформера, а у лютеолина – 12 при фиксированном положении фенильного заместителя. В следствие стерического затруднения, фенильное кольцо выходит из плоскости хромонового остова на угол $\approx 15\text{-}20^\circ$. Барьер внутреннего вращения вокруг С-С связи относительно плоского положения равен $\approx 50\text{ см}^{-1}$. Для лютеолина поворот фенильного заместителя на 180° приводит к 12-ти новым конформерам за счет вращения ОН-групп. В расчете получены следующие полные энергии конформеров лютеолина в единицах Хартри:

-1029.23509058, -1029.23509084, -1029.23530345, -1029.23596186, -1029.23596262,
 -1029.24141149, -1029.24193035, -1029.24203170, -1029.24207253, -1029.24246850,
 -1029.24260582, -1029.24285206, -1029.25829268, -1029.25843324, -1029.25924028,
 -1029.25953726, -1029.26458171, -1029.26484151, -1029.26512676, -1029.26514712,
-1029.26556029, -1029.26557027, -1029.26597140, -1029.26632702.

Аналогичные величины для четырех конформеров кризина таковы:
 -878.74512312, -878.74599958, **-878.76816510, -878.76904952.**

Значения, выделенные жирным шрифтом, относятся к наиболее низкоэнергетическим конформерам, показанным на рис. 1,2. Они вносят основной вклад в формирование колебательных спектров, в связи с чем вклад остальных конформеров не учитывался.

Имеются два типа внутримолекулярной водородной связи: 1) водородная связь между двумя гидроксильными группами; 2) водородная связь между гидроксильной и карбонильной группами в хромоновом остове.

Энергия водородной связи оценивали, как разницу энергий конформера с водородной связью и поворотного конформера без нее. В лютеолине энергия внутримолекулярной водородной связи первого типа $\Delta E=17.8$ кДж/моль, водородная связь второго типа в обоих соединениях равна 62.8 кДж/моль. Можно ожидать, что в водном растворе водородная связь второго типа будет сохраняться.

Сравнение рассчитанных частот двух низкоэнергетических конформеров кризина и лютеолина показывает, что наиболее сильные сдвиги от 5 до 30 см^{-1} наблюдаются для 7 колебаний кризина и 11 – лютеолина. Формы этих колебаний определяются неплоскими деформациями СН-связей, приле-

гающих к подвижным ОН группам, крутильными и деформационными движениями ОН групп и валентным колебанием ОН сильной молекулярной водородной связи.

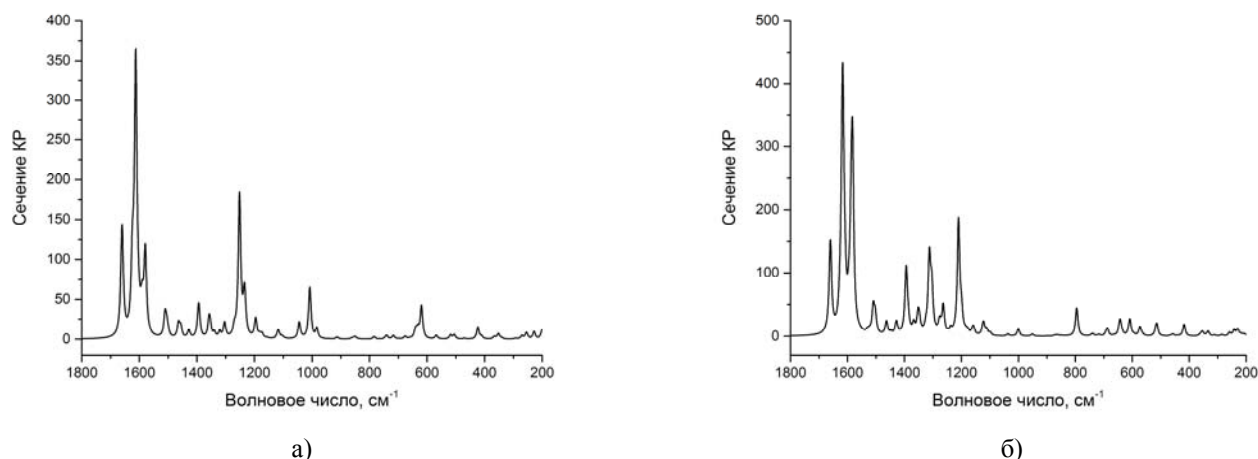


Рис. 3. Рассчитанные спектры КР кризина а) и лютеолина б) с учетом поворотных конформеров ОН-групп

На рис. 3 показаны рассчитанные спектры КР кризина и лютеолина с учетом вклада наиболее значимых конформеров, структура которых приведена на рис. 1, 2. Сравнение модельных спектрограмм с экспериментальными [11] показывает их хорошее согласие как для частот, так и для интенсивностей. Исключение составляют интенсивности ряда высокочастотных полос: для кризина полосы ~ 1600 и 1250 см^{-1} , для лютеолина группа перекрывающихся полос $1200\text{--}1400$ см^{-1} и за исключением полосы 940 см^{-1} для лютеолина. Это можно объяснить расположением гидроксильного фрагмента относительно атомов бензольного кольца и сопряженных шестичленных циклов.

Значение полной энергии для построения потенциальной функции рассчитывались при изменении угла поворота для фенильного заместителя и гидроксильной группы с шагом в 10 градусов с оптимизацией всех остальных геометрических параметров (релаксированное сканирование).

Полученные потенциальные кривые показаны на рис. 4, из которого видно, что формы кривых в лютеолине и кризине для внутреннего вращения гидроксильной группы и фенильного заместителя почти совпадают. Максимумы возникают при взаимно перпендикулярном расположении заместителя относительно хромонового остова. В лютеолине значение минимума у фенильного заместителя несколько отличается из-за неэквивалентного расположения ОН-групп. Для кризина барьер внутреннего вращения для гидроксильной группы приблизительно равен 1275 см^{-1} , а для фенильной – 1745 см^{-1} ; в случае лютеолина – 1530 см^{-1} и 1760 см^{-1} соответственно.

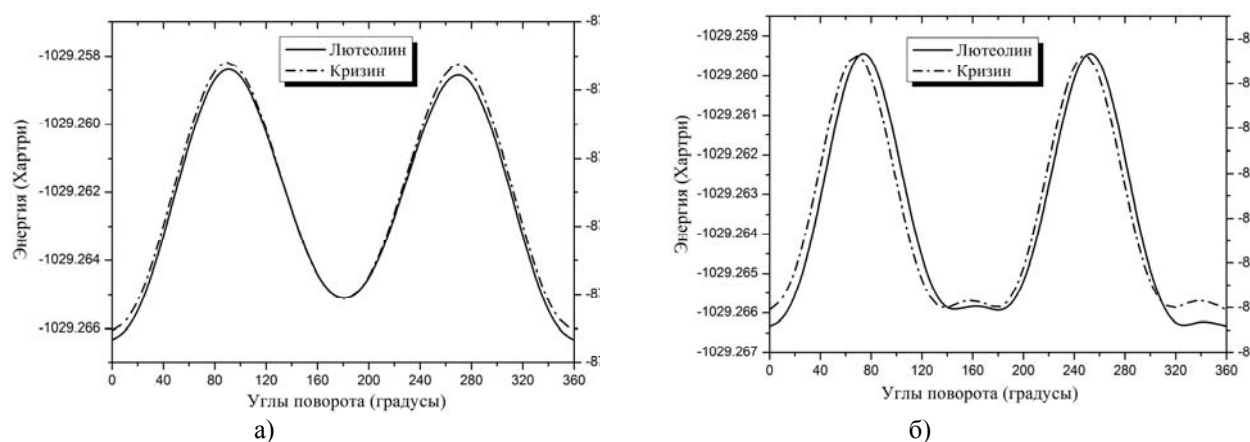


Рис. 4. Барьер внутреннего вращения гидроксильной группы с наиболее сильной внутримолекулярной водородной связью а); Барьер внутреннего вращения для фенильного заместителя б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнены расчеты оптимальных конфигураций 4 конформеров кризина и 24 – лютеолина, а также спектров КР методом B3LYP / 6-311+G(dp).

Частоты нормальных колебаний конформеров отличаются незначительно. При сравнении теоретических спектров КР с экспериментальными обнаружена существенная разница в интенсивностях ряда высокочастотных полос: для кризина полосы ~ 1600 и 1250 см^{-1} , для лютеолина группа перекрывающихся полос $1200\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Отмеченные различия объяснено тем, что соотношение конформеров в растворе отличается от теоретического, полученного в приближении изолированных молекул, за счет возможного образования водородных связей с водой. В целом, распределение интенсивности в спектре КР обоих флавоноидов хорошо согласуется с экспериментальным, за исключением полосы 940 см^{-1} для лютеолина. Рассчитаны барьеры внутреннего вращения фенильного заместителя и гидроксильной группы для наиболее сильной внутримолекулярной водородной связи.

Литература

1. Кэри П. Применения спектроскопии КР и РКР в биохимии. М.: Мир. – 1985. 272 с.
2. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко; АН УССР, Ин-т физики. - Киев: Наук. думка, 1989. - 159 с.
3. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. - Пушино. Synchrobook, 2013. - 310 с.
4. Van Meeuwen J.A., Korthagen N., de Jong P.C. et al. // Toxicol Appl Pharmacol., 2007, Vol. 221, № 3, p. 372–383.
5. Medina J. H., Paladini A. C., Wolfman C. et al. // Biochem. Pharmacol., 1990, Vol.40, № 10, p. 2227–2231.
6. Anandhi R., Annadurai T., Anitha T.S. et al. // J. Physiol. Biochem., 2013, Vol. 69, № 2, p. 313–323.
7. Walle T., Otake Y., Brubaker J. A. et al. // J. Clin. Pharmacol., 2001, Vol. 51, № 2, p. 143–146.
8. Ulubelen A., Miski M., Neuman P. et al. // Journal of Natural Products, 1979, Vol. 42, №4, p. 261–263.
9. Shimoi K., Okada H., Furugori M. et al. // FEBS Letters, 1998, Vol. 438, № 3, p. 220–224.
10. Lopez-Lazaro M. // Mini.Rev.Chem., 2009, Vol.9, № 1, p. 31–59.
11. Corredor C., Teslova T., Canameres M.V. et al. // Vibrational spectroscopy, 2009, Vol. 49, № 2, p. 190–195.
12. Sundaraganesana N., Mariappana G., Manoharanb S. // Spectrochimica Acta Part A, 2012, Vol. 87, p. 67– 76.
13. Jurasekova Z., Garcia-Ramos J. V., Domingo C. et al. // J. Raman Spectrosc., 2006, Vol.37, № 11, p. 1239–1241.
14. Rygula A., Wrobel T.P., Szklarzewicz J. et al. // Vibrational Spectroscopy, 2013, Vol. 64, p. 21–26.
15. Jurasekova Z., Marconi G., Sanchez-Cortes S. et al. // Biopolymers, 2009, Vol. 91, №11, p. 917–927.
16. Sowa M., Slepokura K., Matczak-Jon E. // Cryst. Eng. Comm., 2013, Vol.15, № 37, p. 7696–7708.
17. Ansari A. A. // Main Group Chemistry, 2008, Vol. 7, №1, p. 43–56.
18. Pusz J., Wolowicz S. // J. Therm. Anal. Calorim., 2012, Vol. 110, № 2, p. 813–821.
19. Muñoz V. A., Ferrari G. V., Sancho M. I. et al. // J. Chem. Eng. Data, 2016, Vol. 61, №2, p. 987–995.
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian03, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
21. Yoshida H., Takeda K., Okamura J. et al. // J. Chem. Phys. A., 2002, Vol. 106, № 14, p. 3580–3586.
22. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривожижина Т.В. // Оптика и спектроскопия, 2003, Т. 94, № 3, с. 398 – 401.
23. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. // Chem. Phys. Lett., 2000, Vol. 325, № 4, p. 477 – 483.
24. MOLEKEL 4.3, P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000–2002.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ FT-IR СПЕКТР МАСЛА КОСТОЧКИ ВИНОГРАДА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

К.В. Березин^{1}, А.М. Лихтер², И.Т. Шагаутдинова², М. Л. Чернавина¹, В.В. Нечаев³*

¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

²*Астраханский государственный университет, Астрахань*

³*Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина, Саратов*

Были зарегистрированы FT-IR спектры масла косточки винограда и глицерина в области $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d) были построены молекулярные модели глицерина и ряда жирных кислот, входящих в состав исследуемого масла: линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой, а также их триглицеридов. На основе рассчитанных значений колебательных волновых чисел и ИК интенсивностей триглицеридов жирных кислот и с учетом их процентного содержания было проведено моделирование колебательного FT-IR спектра масла косточки винограда. Определены полосы в спектре триглицеридов образованные колебаниями глицериновой сшивки. Установлено, что триглицериновая сшивка не оказывает существенного влияния на структуру жирных кислот и соответственно на колебательные волновые числа. На основе проведенного молекулярного моделирования дана детальная теоретическая интерпретация 10 экспериментально наблюдаемых полос поглощения в FT-IR спектре масла косточки винограда.

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы молекулярного моделирования, к которым относятся методы молекулярной динамики и квантовой химии, а также текущие вычислительные мощности компьютеров позво-

ляют в реальном масштабе времени получать данные о важнейших физико-химических свойствах сложных органических соединений природного происхождения, исследовать взаимодействия белковых структур с различными молекулярными агентами, комплексными соединениями, устанавливать корреляции структура-свойство и т.д. Решение таких исследовательских задач связанных с изучением различных свойств макромолекулярных систем природного происхождения на сегодняшний является актуальной задачей многих разделов физики, химии, биофизики и медицины.

Триглицериды представляют собой органические вещества, продукты этерификации карбоновых кислот и трёхатомного спирта глицерина. В живых организмах они выполняют, прежде всего, структурную и энергетическую функции. Жидкие жиры растительного происхождения называют маслами. Жиры бывают насыщенные и ненасыщенные. Насыщенные жиры относятся к группе триглицеридов, содержащих лишь насыщенные жирные кислоты. Такие кислоты не имеют двойных или тройных связей, атомы углерода в их составе имеют лишь одинарные связи, таким образом, цепочка углерода полностью «насыщена» атомами водорода. Кислоты, имеющие одну двойную связь, называются мононенасыщенные, две и более двойные связи — полиненасыщенные. В зависимости от расположения двойных связей их называют, например, Омега-3 ненасыщенные жирные кислоты, т.е. имеющие двойную углерод-углеродную связь в омега-3-позиции, то есть после третьего атома углерода, считая от метилового конца цепи жирной кислоты.

Масло виноградных косточек является побочным продуктом виноделия представляет собой растительное масло, получаемое в основном методом горячей экстракции из семян винограда. Поскольку виноградная косточка дает небольшое количество масла при методе холодного прессования, то масло из косточек, как правило, извлекается химическим путем. Химическая экстракция оказывает влияние на вкус масла, но, с другой стороны, это делает его более доступным для потребителя. Масло виноградных косточек имеет светлый цвет, легкий аромат. и весьма богато полиненасыщенной линолевой кислотой Омега-6 (порядка 70%) [1], которая представляет собой карбоновую кислоту с цепочкой из 18 углеродных звеньев и двух цис-двойных связей в положениях 6 и 9. Именно наличие этой кислоты определяет важнейшие косметические свойства этого растительного продукта (в частности, его способность поддерживать оптимальную увлажненность кожи и стимулировать процесс регенерации кожного покрова). В комплексе с мононенасыщенной олеиновой кислотой Омега-9 (ее в виноградном масле порядка 16%) [1] линолевая кислота оказывает противовоспалительное и иммуностимулирующее действие, способствует нормализации липидного обмена, улучшению работы сердца и кровеносных сосудов, улучшению функционирования нервной и эндокринной систем, а также эффективному очищению организма человека от разного рода вредных веществ (токсинов, шлаков, солей тяжелых металлов, радионуклидов и др.). Также в виноградном масле в незначительном количестве присутствуют пальмитиновая, стеариновая, пальмитолеиновая, арахидоновая и линоленовая Омега-3 кислоты.

Установление триглицеридного состава растительных масел описано в работе [1,2]. В работе [3] были исследованы эффекты сушки на физико-химических параметрах их масел. Спектральному изучению растительных масел и жиров методами колебательной спектроскопии посвящены работы [4-14], хроматографическим исследованиям работы [15-20].

Целью нашего исследования была регистрация экспериментального FT-IR спектра масла косточки винограда в области $650-4000\text{ см}^{-1}$ и его детальная теоретическая интерпретация на основе квантово-механического молекулярного моделирования входящих в его состав триглицеридов жирных кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

FT-IR-спектры глицерина и масла косточки винограда регистрировались на спектрофотометре Frontier фирмы PerkinElmer с использованием приставки НПВО. Условия эксперимента были следующие: атмосферное давление — 762 мм.рт.ст., температура — 25°C, относительная влажность — 72%, разрешение прибора — 4 см^{-1} , режим — 32 scan. Коммерческий образец масла виноградной косточки был куплен в аптеке. Все теоретические расчеты равновесных молекулярных структур, колебательных волновых чисел и ИК интенсивностей пяти жирных кислот (линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой) и их триглицеридов, проводились в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G(d), а тригидрата глицерина в рамках метода DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) с использованием программы Gaussian[21]. Полосы поглощения в теоретических спектрах моделировались лоренцевыми контура-

ми. При моделировании FT-IR спектров жирных кислот и их триглицеридов полуширины контуров брались равными 5 см^{-1} , а при моделировании спектра глицерина варьировались в пределах от 5 до 50 см^{-1} . Моделирование проводилось с использованием программы [21]. Для лучшего согласия с экспериментальными вычисленные значения колебательных волновых чисел уточнялись методом линейного масштабирования частот [22,23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные модели основных триглицеридов жирных кислот, входящих в состав масла виноградной косточки, рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-31G(d) показаны на рис.1.

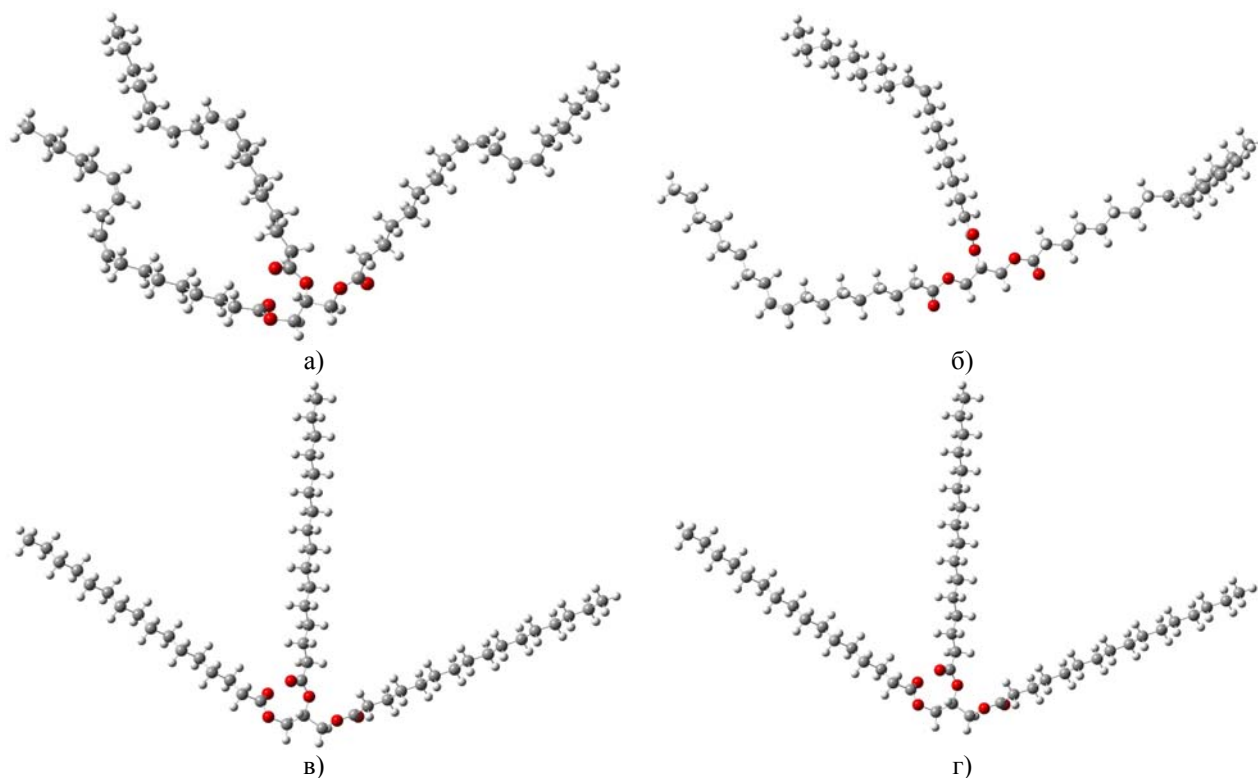


Рис.1. Пространственная структура триглицеридов жирных кислот: а) линолевой, б) олеиновой, в) пальмитиновой г) стеариновой рассчитанная в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G(d).

Как показали предварительные расчеты наиболее низкоэнергетической конформацией положения кислот относительно глицериновой сшивки является та, при которой атомы кислорода карбонильных групп крайних цепей смотрят в одну сторону, а центральной в другую. Отсутствие в расчетах отрицательных значений волновых чисел является подтверждением наличия локальных минимумов в заданных конфигурациях. Сравнения вычисленных значений геометрических параметров триглицеридов и соответствующих жирных кислот показали, что глицериновая сшивка не оказывает существенного влияния на структуру кислот. Максимальные изменения длин валентных С-О и С-С связей вблизи сшивки составили соответственно 0.004 и 0.002 ангстрема, а валентных углов О-С-С и С-С-С -1.4 и 0.1 градуса.

Для отнесения полос поглощения в экспериментальном FT-IR спектре связанных с колебаниями глицеринового фрагмента в рамках метода DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) нами была проведено молекулярное моделирование структуры глицерина. Поскольку глицерин является сильно гигроскопичным веществом, то в качестве модели был выбран тригидрат молекулы глицерина. Пространственная конфигурация тригидрата глицерина показана на рис.2в). Для проверки адекватности построенной модели глицерина был зарегистрирован его FT-IR спектр в области $650-4000 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальный FT-IR спектр глицерина и теоретический колебательный спектр поглощения тригидрата глицерина показаны на рис.2. Как видно из рис.2. теоретический спектр достаточно хорошо согласуется с экспериментальным, что говорит об адекватности выбранной молекулярной модели.

Как было показано выше глицериновая сшивка жирных карбоновых кислот мало влияет на структуру цепей, что находит свое отражение в колебательном ИК спектре. На рис.3. представлены совмещенные друг с другом теоретические ИК спектры линолевой кислоты и ее триглицерида. Для

более удобного сопоставления спектров рассчитанные значения ИК интенсивностей линолевой кислоты были увеличены в три раза.

Как видно из рис.3. наибольшие различия в теоретических спектрах наблюдаются в областях $300-700\text{ см}^{-1}$, и $1000-1200\text{ см}^{-1}$, кроме этого в высокочастотной области спектра линолевой кислоты наблюдается полоса поглощения $\nu_{\text{теор.}} = 3504\text{ см}^{-1}$ образованная согласно расчету валентным колебанием ОН гидроксильной группы, которая отсутствует у триглицерида. В низкочастотной области у триглицерида имеется слабоинтенсивная полоса $\nu_{\text{теор.}} = 342\text{ см}^{-1}$, которая отсутствует у мономера. Это полоса образованная деформационным колебанием с преимущественной локализацией на глицериновом фрагменте. Полоса $\nu_{\text{теор.}} = 508\text{ см}^{-1}$ образована двумя колебаниями с $\nu_{\text{теор.}} = 508\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{теор.}} = 508\text{ см}^{-1}$ первое из них образовано деформационным колебанием связанным с изменением нескольких валентных С-С-С углов вблизи карбонильной группы, а второе деформационным колебанием с участием гидроксильной группы. Три колебания, которые по форме аналогичны первому из вышеописанных имеют в триглицериде очень слабую интенсивность и в теоретическом спектре практически не видны. Полоса $\nu_{\text{теор.}} = 620\text{ см}^{-1}$ образована деформационным колебанием при котором изменяется валентный угол О-С=О. Полоса $\nu_{\text{теор.}} = 662\text{ см}^{-1}$ образована деформационным колебанием гидроксильной группы.

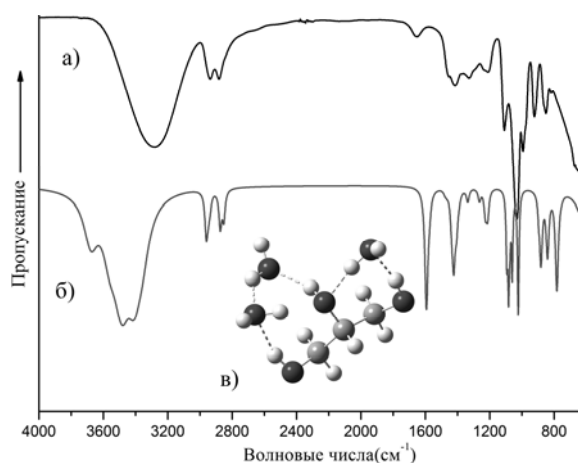


Рис.2. Экспериментальный FT-IR спектр глицерина а), теоретический спектр тригидрата глицерина б) и его пространственная структура в) рассчитанная методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

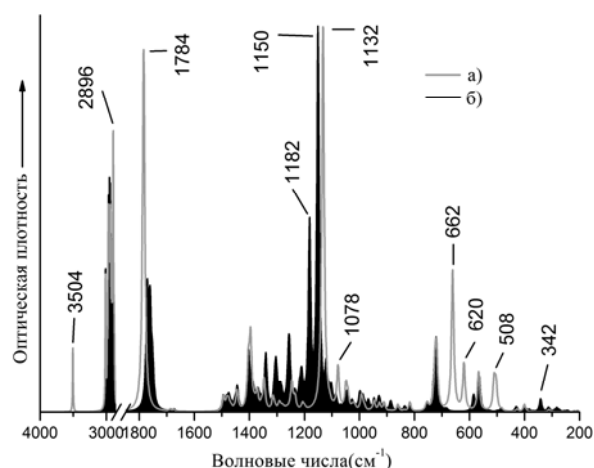


Рис.3. Теоретические ИК-спектры поглощения линолевой кислоты а) (интенсивности полос увеличены в три раза) и ее триглицерида б). Числами на рисунке показаны значения (в см^{-1}) максимумов некоторых полос поглощения.

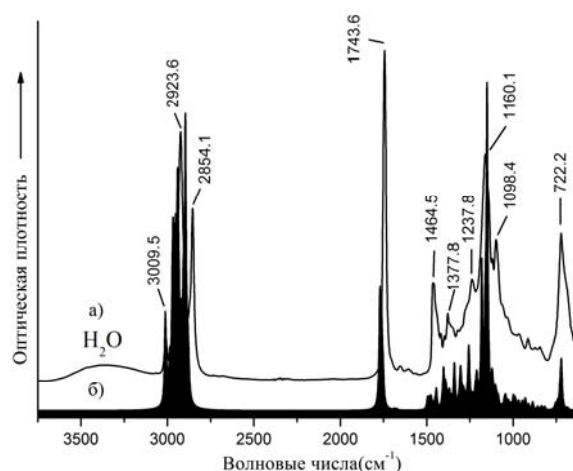


Рис.4. Экспериментальный FT-IR спектр масла косточки винограда в области $650-4000\text{ см}^{-1}$ а) и теоретический спектр б) построенный путем сложения контуров полос поглощения четырех триглицеридов жирных кислот рассчитанных методом DFT/B3LYP/6-31G(d) и взятых в следующих процентных соотношениях [1]: линолевой-72.2%, олеиновой-15.6%, пальмитиновой-7.4%, стеариновой-3.9%. Числами на рисунке показаны значения (в см^{-1}) максимумов наиболее интенсивных экспериментально наблюдаемых полос поглощения.

В области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ в теоретическом спектре то же наблюдается ряд различий, связанных с глицериновой шивкой жирных кислот. Так вместо одной интенсивной полосы образованной валентными колебанием С-О связей $\nu_{\text{теор.}} = 1132\text{ см}^{-1}$, формируются три отдельные полосы, две из ко-

торых $\nu_{\text{теор.}} = 1150 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{теор.}} = 1182 \text{ см}^{-1}$ имеют относительно высокую интенсивность. Такое разделение связано с неэквивалентными пространственными положениями кислот относительно глицеридной сшивки. Этим же объясняется и небольшое различие в положении полос поглощения, образованных валентными колебаниями С=О связей сложноэфирных групп. Аналогичные различия наблюдаются и при сравнении спектров других жирных кислот и их триглицеридов.

Экспериментальный FT-IR спектр масла косточки винограда в области $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, а также теоретический спектр построенный путем сложения контуров полос поглощения четырех триглицеридов жирных кислот взятых в определенных процентных соотношениях показаны на рис.4. Как видно из рис.4. модельный ИК спектр описывает основные характерные особенности экспериментального FT-IR спектра в котором согласно расчету наблюдаются полосы образованные следующими колебаниями: деформационные колебания CH_2 групп (поперечные качания) - полоса $\nu_{\text{эксп.}} = 722.2 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания С-О связей – полосы $\nu_{\text{эксп.}} = 1160,09 \text{ см}^{-1}$, 1098.4 см^{-1} , деформационные колебания CH_2 групп (продольные качания) – полоса $\nu_{\text{эксп.}} = 1237.8 \text{ см}^{-1}$; преимущественно деформационные колебания С-Н на ненасыщенных С=С связях $\nu_{\text{эксп.}} = 1377.8 \text{ см}^{-1}$, деформационные (ножничные) колебания CH_2 групп $\nu_{\text{эксп.}} = 1464.5 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания С=О связей $\nu_{\text{эксп.}} = 1743,58 \text{ см}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарегистрированы FT-IR спектры масла косточки винограда и глицерина в области $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d) были рассчитаны молекулярные структуры глицерина и ряда жирных кислот, входящих в состав исследуемого масла: линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой, а также их триглицеридов. На основе рассчитанных значений колебательных волновых чисел и ИК интенсивностей триглицеридов жирных кислот и с учетом их процентного содержания было проведено моделирование колебательного FT-IR спектра масла косточки винограда. Определены полосы в спектре триглицеридов образованные колебаниями глицеринового фрагмента. Выявлено, что триглицериновая сшивка не оказывает существенного влияния на структуру жирных кислот и как следствие на колебательные волновые числа. Дана теоретическая интерпретация основных экспериментально наблюдаемых полос поглощения в FT-IR спектре масла косточки винограда.

Литература

1. Kamel, B. S.; Dawson H., Kakuda Y. // Journal of the American Oil Chemists' Society, 1985, Vol. 62, №5, p. 881–883.
2. Дейнека В. И., Туртыгин А. В., Дейнека Л. А., Сорокопудов В. Н. // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки, 2008, Т. 43, № 3, Вып.6, с. 159-163.
3. Oomah B. Dave, Liang Jun, Godfrey David et al. // J. Agric. Food Chem., 1998, Vol.46, p.4017-4021.
4. Wua Di, Chena Xiaojing, Shi Pinyan et al. // Analytica chimica acta, 2009, Vol.634, №2, p.166-71.
5. Hong Jin-hwan, Yamaoka-Koseki Sakiyo, Yasumoto Kyoden // Food Sci. Technol., Int., 1996, Vol.2, №3, p. 146- 149.
6. Koashi Katsue, Iwanashi Makio, Ozaki Yukihiro // Applied Spectroscopy, 2004, Vol.57, №12, p.1539-1550.
7. Czamara K., Majzner K., Pacia M. Z. et al. // J. Raman Spectrosc., 2014, Vol.46, p.4–20.
8. Li Shuang, Xu Da-Peng // Spectroscopy and spectral analysis, 2013, Vol.33, №12, p.3240-3243.
9. El-Abassy R. M., Donfack P., Materny A. // Journal of Raman Spectroscopy, 2009, Vol. 40, №9, p.1284 – 1289.
10. Baeten Vincent, Aparicio Ramón // Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 2000, Vol.4, №4, p.196–203.
11. Azizian Hormoz, Kramer John K.G, Kamalian Anthony R. et al. // Lipid Technology, 2004, Vol.16, №10, p.229–231.
12. Yang Hong, Irudayaraj Joseph, Paradkar Manish M. // Food Chemistry, 2005, Vol. 93, Issue 1, p.25-32.
13. Susi Heino // Anal. Chem., 1959, Vol.31, №5, p.910–913.
14. Baeten Vincent, Hourant Pierre, Morales Maria T. et al. // J. Agric. Food Chem., 1998, Vol.46, p.2638–2646.
15. Kramer John KG, Cruz-Hernandez Cristina, Deng Zeyuan et al. // Am. J. Clin. Nutr., 2004, Vol. 79, № 6, p.1137S-1145S.
16. Tarola A.M., Girelli A.M., Lorusso S. // Journal of chromatographic science, 2012, Vol.50, №4, p.294-300.
17. Roacha John A.G, Mossobaa Magdi M, Yuraweczka M. Peter et al. // Analytica Chimica Acta V., 2002, Vol. 465, Issues 1–2, p.207–226.
18. Guarrasi V., Mangione M.R., Sanfratello V. et al. // Journal of chromatographic science, 2010, Vol.48, №8, p.663-668.
19. Acworth I.N., Plante M., Crafts C. et al. // Planta Med., 2011, p.77 – 81.
20. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008, Т.8, Вып.4, с.646-652.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
22. Файфель А. Б., Березин К. В., Нечаев В. В. Программа для моделирования и визуализации колебательных ИК и КР спектров по данным квантово-механических расчетов. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд. ГосУНЦ “Колледж”. 2003. С. 74–77.
23. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Т. В. // Оптика и спектроскопия, 2003, Т. 94, № 3, с. 398– 401.
24. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. // Chem. Phys. Lett., 2000, Vol. 325, № 4, p. 477–483.

МЕТОД ЯМР ^1H СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2Н-ПИРАН-2-ОНОВ

А.Ю. Кострицкий, И.В. Страшила, А.А. Аниськов, О.В. Федотова
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

В работе на основании данных ЯМР ^1H спектроскопии исследовано строение и структурные особенности симметрично построенных арилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-онов.

Одним из актуальных направлений химии гетероциклических соединений, в последние годы, является изучение реакционной способности пиран-2-онов и их производных. Данные соединения проявляют различные виды биологической активности, среди которых выделяются противоопухолевые и противовирусные, в том числе анти-ВИЧ свойства. На сегодняшний момент получено достаточное количество веществ на основе 2Н-пиран-2-она, в том числе, симметрично построенные метиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-оны, бензанилированным аналогом которых является дикумарол, использующийся в качестве антикоагулянта [1,2]. Но в отличие от метиленис-2Н-хромен-2-онов, биспираноны остаются малоизученными соединениями, данные о которых в литературе отрывочны.

В настоящей работе на основании данных ЯМР ^1H спектроскопии исследовано строение и структурные особенности симметрично построенных арилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-онов.

Ранее были записаны УФ спектры в растворителях различной полярности и показано [3], что продукты конденсации 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она и ароматических альдегидов в полярных растворителях находятся преимущественно в дикетонной таутомерной форме с оксогруппой в положении С-4, а в неполярных - в диенольной. Поскольку изучаемые метиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-оны являются структурными аналогами метиленис-2Н-хромен-2-онов, для них было предположено наличие аналогичного таутомерного равновесия.

С целью подтверждения данного предположения были записаны ЯМР ^1H спектры соединений **2b**, **2d** в растворителях различной полярности: ДМСО- d_6 , ацетон- d_6 , бензол- d_6 .

Установлено, что вне зависимости от полярности растворителя исследуемые соединения **2a-d** находятся в диенольной форме с участием оксофункции в положении С-4, о чем свидетельствуют: наличие синглетов енольных гидроксильных групп в слабом поле (11.94-10.73 м.д.) и проявление метинового протона в виде синглета в соответствующей области (6.05-5.91 м.д.), что говорит об отсутствии спин-спинового взаимодействия, которое реализуется в дикетонной форме (рис. 1).

При использовании неполярного апротонного растворителя – бензола наблюдается расщепление сигнала винильных протонов и протонов гидроксильных групп, при этом один из сигналов, характеризующих гидроксильную группу, уширен, а второй имеет более узкую форму, что позволяет полагать возможность о реализации внутримолекулярной водородной связи между енольным протоном одного пиран-2-онового цикла и атомом кислорода лактонного карбонила второго гетерокольца (рис. 1с).

Наличие внутримолекулярной водородной связи приводит к торможению конформационного вращения вокруг С-С связи, которое можно оценить на основании данных ЯМР ^1H спектроскопии. При этом нарушается общая симметрия системы, приводящая к тому что винильные протоны пиран-2-оновых фрагментов становятся магнитно неэквивалентными.

С целью проверки выдвинутого предположения для фенилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-она (**2a**) записана серия спектров в дейтерохлороформе при различных температурах.

Выявлено, что при +40 °С происходит полная коалесценция пиков винильных и гидроксильных протонов, что говорит о полном отсутствии внутримолекулярных пространственных взаимодействий, при этом спектр соединения (**2a**) полностью отвечает симметричной системе (рис. 2).

При понижении температуры до +25 °С наблюдается расщепление сигналов протонов енольных гидроксильных групп (рис. 3), при этом до температуры +12 °С винильные протоны остаются магнитно эквивалентными (рис. 4).

Это можно объяснить вовлечением протона гидроксильной группы в водородную связь, а винильные протоны, будучи более удаленными от взаимодействующих фрагментов, менее зависимы от нарушения геометрии молекулы.

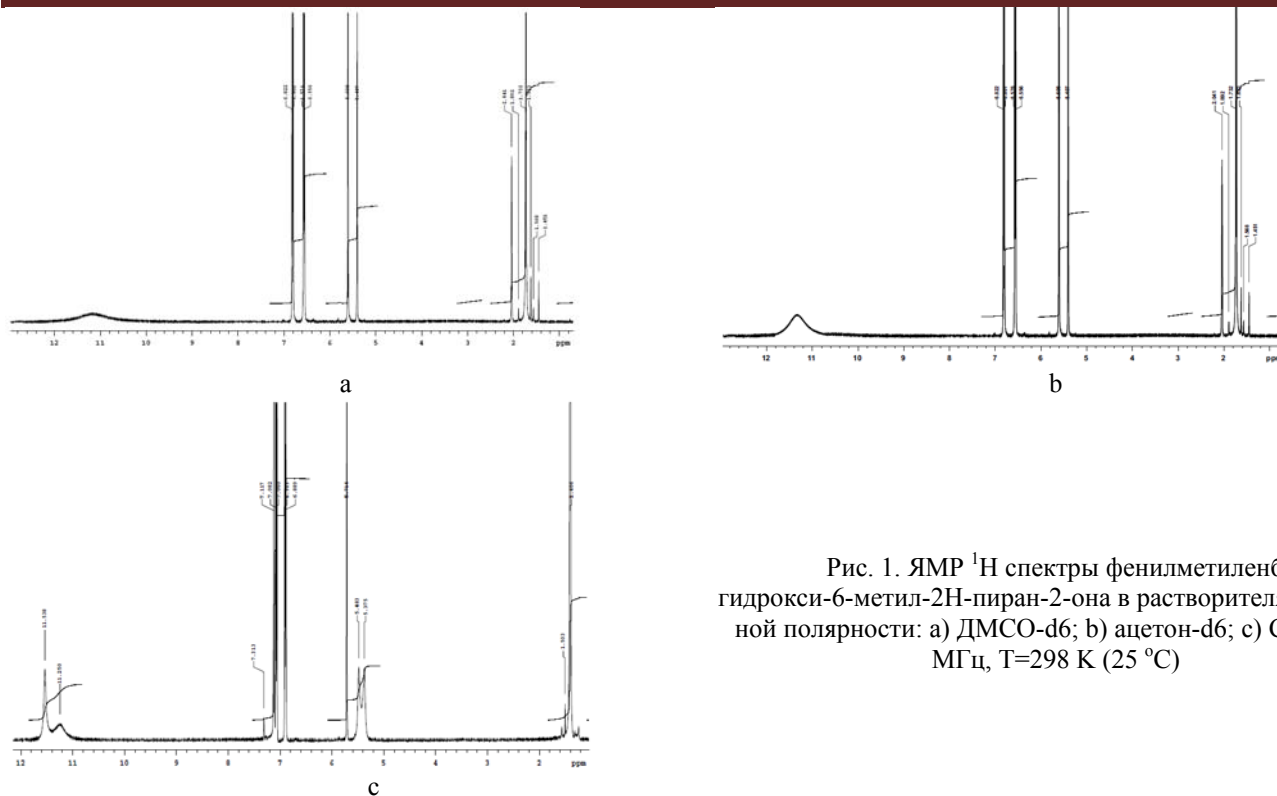


Рис. 1. ЯМР ^1H спектры фенилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она в растворителях различной полярности: а) ДМСО- d_6 ; б) ацетон- d_6 ; в) C_6D_6 ; 400 МГц, $T=298\text{ K}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

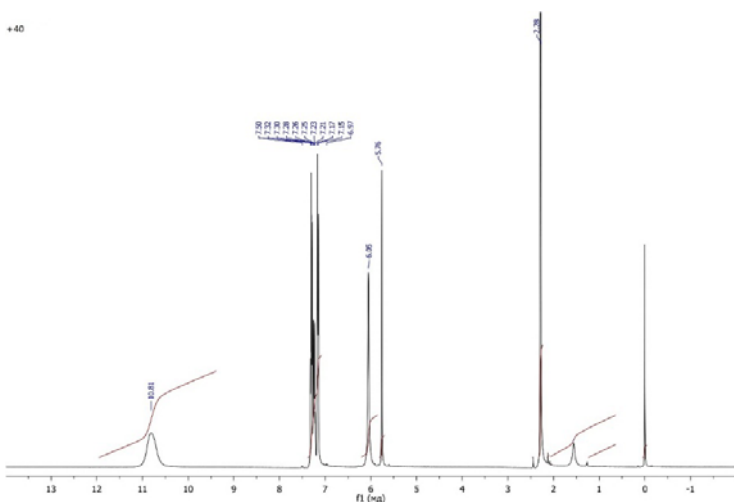


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр фенилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, CDCl_3 , 400 МГц, $T=313\text{ K}$ ($40\text{ }^\circ\text{C}$)

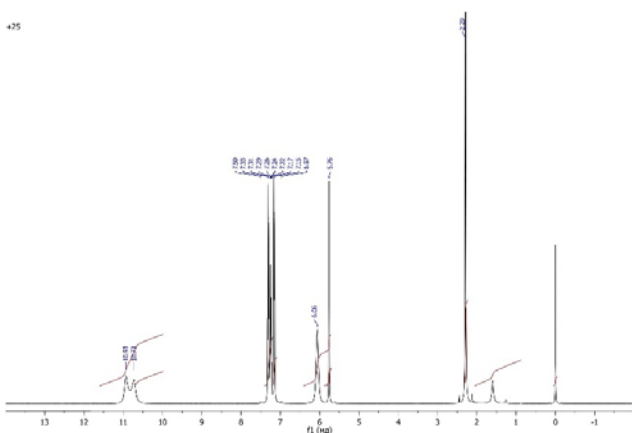


Рис. 3. ЯМР ^1H спектр фенилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, CDCl_3 , 400 МГц, $T=298\text{ K}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$)

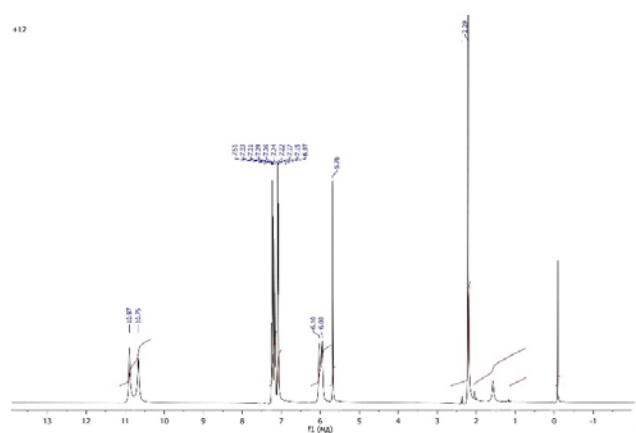


Рис. 4. ЯМР ^1H спектр фенилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она, CDCl_3 , 400 МГц, $T=285\text{ K}$ ($12\text{ }^\circ\text{C}$)

С дальнейшим понижением температуры наблюдается также расщепление сигналов винильных протонов вследствие большей асимметричности структуры, и, наконец, при $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ в ЯМР ^1H спектре отлично полное расщепление сигналов винильных и гидроксильных протонов, что свидетельствует о максимально выгодном ассиметричном трео-расположении в пространстве пиран-2-оновых колец (рис. 5-6). Энергетически такое расположение становится выгодным именно благодаря водородной связи. Для оценки конформационного состояния и прочности водородной связи были проведены расчеты ΔH и ΔG активации конформационного вращения [4]. Данные расчеты производились на основании замера полуширины сигналов магнитно неэквивалентных протонов и разницы значений полуширины пиков. Величина энергии Гиббса пропорциональна энергии, нужной для преодоления барьера вращения. Из этого следует, что чем выше ΔG , тем выше вероятность того, что молекула находится в наиболее выгодном положении и стабилизирована водородной связью. Полученное значение энергий свидетельствует о том, что при температуре $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ молекула находится в трео-конформации, соответствующей минимуму энергии и конформационное вращение невыгодно из-за высокого энергетического барьера.

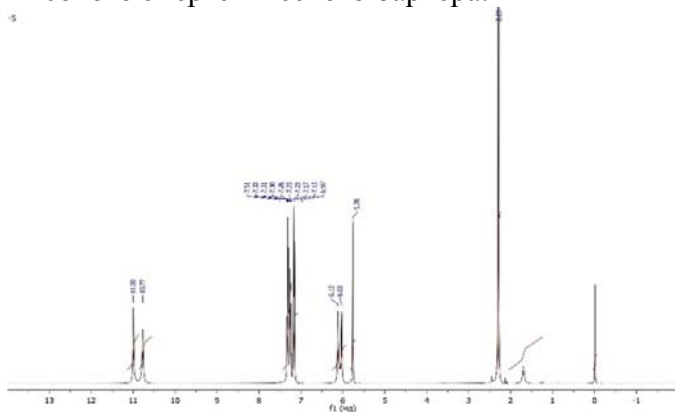


Рис. 5. ЯМР ^1H спектр фенолметиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-она, CDCl_3 , 400 МГц, $T=268\text{ K}$ (-5°C)

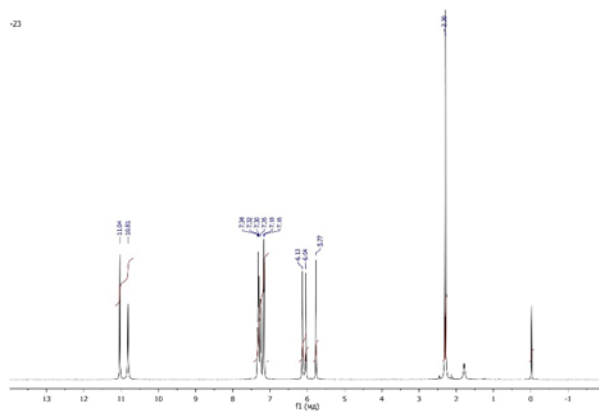


Рис. 6. ЯМР ^1H спектр фенолметиленис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-она, CDCl_3 , 400 МГц, $T=250\text{ K}$ (-23°C)

Результаты работы получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00730).

Литература

1. Федина О. В. и др. //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2009, Т. 1, №. 7, с. 32 - 34
2. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. Синтез бетта, гамма-непредельных 1, 5-дикетонов конденсацией Михаэля. – 1985.
3. Mazhukina O., Monakhova Y., Kolesnikova S. et al. //Journal of Materials Science and Engineering. A, 2012, Т. 2, № 10А, с. 505.
4. Mazhukina O. //Journal of Chemical Education, 1977, Т. 54, № 4, с. 258.

ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КОМПЛЕКСЕ АДАМАНТАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК

И.Л. Пластун, А.Н. Бокарев, К.Е. Агандеева, В.В. Кошельков

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

Проведенная в работе экспериментальная проверка адсорбционных свойств азотистых оснований ДНК показала, что при адсорбции комплементарной пары аденин адсорбируется вместе с тиминном, то есть комплементарные пары не разрушаются. Поэтому возникающая сильная водородная связь позволяет создавать достаточно прочные соединения карбоксилированного адамантана и тимина, что даёт возможность использовать указанное соединение как средство повышения скорости и направленности доставки лекарственных средств на молекулярном уровне, как адсорбент и как средство диагностики и маркирования ДНК.

В настоящее время множество исследований в различных сферах науки связано с изучением биомолекул и их взаимодействия с углеродными наночастицами. Одной из наиболее интенсивно

развивающихся научных отраслей, связанных с нанотехнологиями, является применение наноструктур в биологии и медицине [1]. В частности, существенный интерес представляет использование алмазоподобных соединений, называемых диамондоидами или наноалмазами [2], в качестве средства доставки лекарственных и диагностических препаратов [3] и биомаркеров [1,2]. Подобные возможности достигаются за счёт образования комплексных соединений с биомолекулами, к которым можно отнести, например, азотистые основания ДНК: аденин, тимин, гуанин и цитозин.

Адамантан ($C_{10}H_{16}$) (Рис.1а) представляет собой простейший диамондоид, наименьший алмазоподобный углеводород. Данная молекула является основным «строительным блоком» для более крупных алмазоподобных наноструктур. Производные адамантана нашли практическое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих различной биологической активностью. В настоящей работе рассматривается модифицированный адамантан, который содержит 4 карбоксильных группы $COOH$, называемый 1,3,5,7 - адамантантетракарбоновой кислотой (Рис.1б).

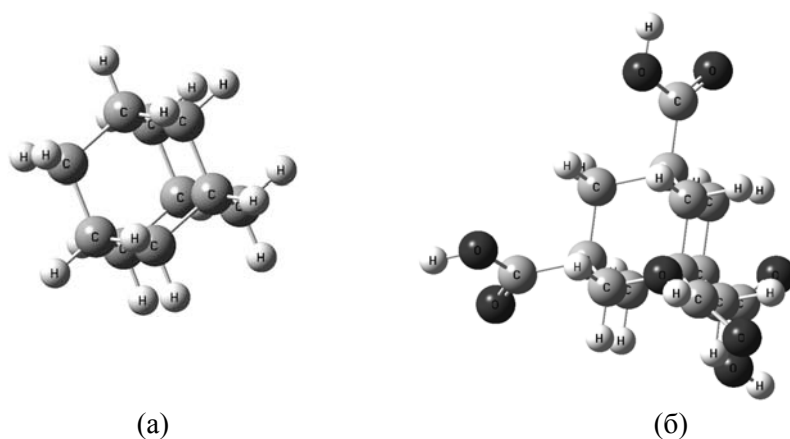


Рис.1. Структура «чистого» адамантана (а) и адамантана, обогащённого 4 карбоксильными группами $COOH$ (1,3,5,7-адамантантетракарбоновой кислоты) (б)

Азотистые основания представляют собой органические соединения, являющиеся основными структурными составляющими ДНК и РНК. В проводимых исследованиях были рассмотрены два основания – аденин ($C_5H_5N_5$) и тимин ($C_5H_6N_2O_2$), которые образуют комплементарную пару (рис.2).

В представленной работе на основе анализа ИК-спектров и структуры соединений исследуется возможность возникновения водородных связей и их влияние на оптические характеристики молекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии комплементарных азотистых оснований ДНК с алмазоподобными наночастицами.

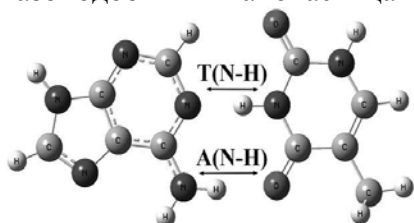


Рис. 2. Структура комплементарной пары аденин (слева) – тимин (справа)

Достаточно подробно исследовано влияние водородных связей на колебательные спектры комплементарной пары аденин-тимин [4,5] и спектральные характеристики диамондоидов [2,6]. Химический состав поверхности алмазоподобных соединений оказывает решающее влияние на их поведение в различных технологических процессах, в связи с этим возникает необходимость в модификации поверхности наноалмазов, что обычно выполняется путём присоединения полярных групп, в частности, карбоксильных групп $COOH$. Исследований, посвящённых анализу межмолекулярного взаимодействия комплементарной пары аденин-тимин и модифицированных алмазоподобных соединений, ранее не проводилось.

Процесс молекулярного моделирования углеродных наноструктур требует большого количества вычислительных ресурсов и времени в зависимости от сложности структуры и числа атомов в составе молекулярного комплекса. По этой причине успешное моделирование крупных алмазоподобных структур в соединении с биомолекулами является очень трудоёмкой процедурой. В связи с этим возникает необходимость использования в расчётах только небольших алмазоподобных наночастиц, поэтому адамантан как наименьший диамондоид, являющийся базисом более крупных алмазоподобных

добных наноструктур, наиболее привлекателен как основа аппроксимационного моделирования более сложных наноалмазов.

Численное моделирование проводилось на основе теории функционала плотности [7] методом VЗLYP, где использовался базисный набор 6-31G, в котором атомные орбитали электронов внутренней оболочки аппроксимируются шестью гауссовыми функциями, а орбитали валентной оболочки описываются соответственно тремя и одной гауссовой функцией. В расчётах был использован программный комплекс Gaussian 09 [8], который широко применяется для решения задач молекулярного моделирования в различных сферах вычислительной физики и химии.

Рассмотрим высокочастотные области рассчитанных ИК-спектров аденина (рис.3а) и тимина (рис.3б). Видно, что в спектрах проявляются резонансы, соответствующие валентным колебаниям связи N-H, участвующей в образовании водородной связи в комплементарной паре аденин-тимин, структура которой показана на рис.2. После использования масштабирующих коэффициентов видно (рис.3) хорошее совпадение рассчитанных спектров с экспериментальными данными, взятыми из работы [4].

В ИК-спектре аденина частота 3439 см^{-1} (A(N-H)) соответствует валентным симметричным колебаниям группы NH_2 , одна из связей N-H которой при объединении аденина с тиминном в комплементарную пару будет участвовать в образовании водородной связи между ними. В свою очередь, в ИК-спектре тимина частота 3434 см^{-1} (T(N-H)) соответствует валентным колебаниям связи N-H, которая при объединении тимина с аденином будет участвовать в образовании водородной связи в комплементарной паре. Таким образом, при соединении аденина и тимина образуется двойная водородная связь, обуславливающая комплементарность пары, что соответствует результатам, полученным в [5].

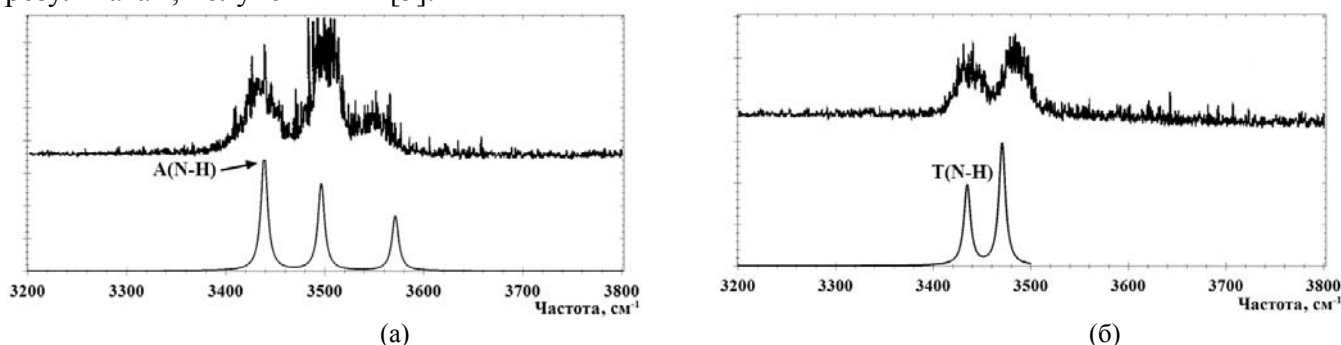


Рис.3. Экспериментальный (вверху) и рассчитанный (внизу) ИК-спектры аденина (а) и тимина (б)

В полученном ИК-спектре адамантана с 4 карбоксильными группами (1,3,5,7 - адамантантетракарбоновой кислоты) (рис. 4) можно выделить 3 характеристические области, которые соответствуют валентным колебаниям связей C-O, C=O и O-H в COOH-группах. Это диапазоны частот от 1000 до 1200 см^{-1} , от 1600 до 1800 см^{-1} и от 3400 до 3600 см^{-1} . При этом частоты наиболее интенсивных пиков в диапазонах составляют 1136 , 1728 , 3456 см^{-1} .

Выделенные в рассчитанном ИК-спектре характеристические области хорошо согласуются с соответствующими областями в экспериментальном ИК-спектре наноалмаза, обогащённого карбоксильными группами (рис. 4). Экспериментальные данные, показанные на рис.4, предоставлены лабораторией лазерной спектроскопии растворов супрамолекулярных соединений и наноструктур (руководитель Т.А.Доленко) физического факультета Московского государственного университета.

Видно, что как в рассчитанном, так и в экспериментальном спектре выделяются резонансы на частотах от 2850 до 2950 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей C-H, что свидетельствует о неполном замещении атомов водорода на карбоксильные группы в структуре наноалмаза.

Для выяснения механизмов адсорбции молекул ДНК на поверхность углеродных наночастиц были исследованы межмолекулярное взаимодействие и структура водородных связей в образующемся молекулярном комплексе аденин-тимин-карбоксилированный адамантан. Структура комплекса изображена на рис.5.

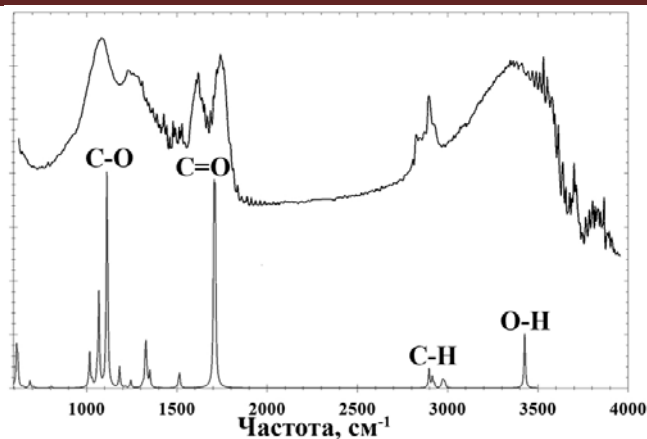


Рис.4. Экспериментальный (вверху) и рассчитанный (внизу) ИК-спектры карбоксилированных алмазоподобных наночастиц

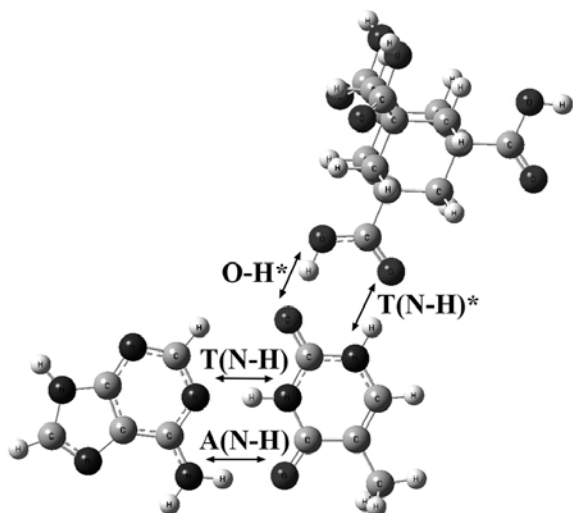


Рис. 5. Структура молекулярного комплекса аденин – тимин - 1,3,5,7-адамантантетракарбоновая кислота

В результате проведённых расчётов для соединений комплементарной пары с 1,3,5,7-адамантантетракарбоновой кислотой, было обнаружено, что молекула карбоксилированного адамантана присоединяется к комплементарной паре только через тимин, и между ними образуются 2 водородных связи.

В рассчитанном ИК-спектре для комплементарной пары с 1,3,5,7-адамантантетракарбоновой кислотой (рис.6), валентные колебания связи O-H в адамантане и связи N-H в тимине, участвующие в образовании водородных связей с тиминном и аденином соответственно, происходят одновременно на частотах 2551 и 2586 см⁻¹ (обозначены как T(N-H) и O-H* соответственно), а валентные колебания связи N-H в тимине, участвующей в образовании водородной связи с адамантаном, происходят на частоте 3030 см⁻¹ (T(N-H)*), частоты колебаний смещаются влево. При этом частота A(N-H), соответствующая валентным симметричным колебаниям группы NH₂ в аденине, одна из N-H связей которого участвует в образовании водородной связи с тиминном, смещается влево на частоту 3192 см⁻¹. По сравнению с ИК-спектром 1,3,5,7-адамантантетракарбоновой кислоты (рис.4) границы характерных областей и частоты наиболее интенсивных резонансов для адамантана практически не изменяются — 1125, 1729 и 3461 см⁻¹.

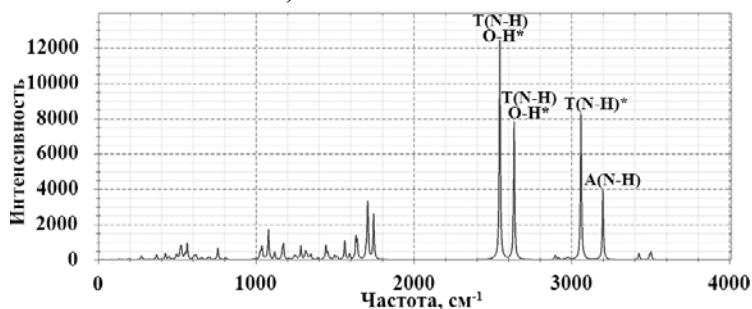


Рис.6. Рассчитанный ИК-спектр молекулярного комплекса аденин – тимин - 1,3,5,7-адамантантетракарбоновая кислота

Рассмотрев динамику изменения рассчитанных значений геометрических параметров связей, участвующих в образовании водородных связей между молекулами, и величины сдвигов частот колебаний таких связей для выбранного состава молекулярных соединений, было выяснено, что после объединения комплементарной пары с карбоксилированным адамантаном наблюдается сдвиг частоты валентных колебаний связи N-H в тимине в длинноволновую область величиной 440 см^{-1} , что свидетельствует об образовании достаточно устойчивой водородной связи.

Экспериментальная проверка адсорбционных свойств азотистых оснований ДНК показала, что при адсорбции комплементарной пары аденин адсорбируется вместе с тиминном, то есть комплементарные пары не разрушаются. Иначе говоря, при адсорбции комплементарных пар на поверхность алмазоподобных наночастиц не происходит денатурации.

Таким образом, возникающая сильная водородная связь позволяет создавать достаточно прочные соединения карбоксилированного адамантана и тимина, что даёт возможность использовать указанное соединение как средство повышения скорости и направленности доставки лекарственных средств на молекулярном уровне, как адсорбент и как средство диагностики и маркирования ДНК.

Литература

1. Гонсалвес К., Хальберштадт К., Лоренсин К., Наир Л. Наноструктуры в биомедицине. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 519 с.
2. Долматов В.Ю. // Успехи химии, 2001, Т.70, №7, с.687-708.
3. Bianco A., Wu W., Pastorin G. et al. // Nanotechnologies for the Life Sciences, 2007, Vol. 10, p. 85-142.
4. Colarusso P., Zhang K.-Q., Guo B. et al. // Chemical Physics Letters, 1997, Vol. 269, p. 39-48.
5. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Панкратов А.Н. и др. // Журнал структурной химии, 2010, Т.51, №5, с.889-895.
6. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. - Екатеринбург.: УрО РАН, 2008. 169 с.
7. Кон В. // УФН, 2002, Т.172, №3, с.336-348.
8. Frisch M. J., Trucks G. W., Cheeseman J. R. et al. Gaussian 09, Revision A.02., Wallingford CT, Gaussian Inc., 2009. 989 p.

ФИЗИКА НАНООБЪЕКТОВ**АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
ГРАФЕНОВЫХ НАНОБЛИСТЕРОВ: ПРОГНОСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ***О.Е. Глухова, П.В. Барков, М.М. Слепченко**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

В работе представлены результаты теоретического прогнозирования энергетической стабильности графеновых наноблистеров с различными геометрическими параметрами. В качестве критерия оценки стабильности исследуемых углеродных объектов предлагается рассматривать величину локальных напряжений атомной сетки наноблистера. Численная оценка напряжений, испытываемых атомами каркаса графенового блистера, осуществляется с помощью оригинальной методики расчета локальных напряжений, в основе которой лежит энергетический подход. В работе впервые были построены атомистические модели графеновых наноблистеров, отвечающие данным натурального эксперимента. В результате анализа данных численного эксперимента были установлены новые физические закономерности влияния топологии на термодинамическую устойчивость наноблистеров. Построены распределения локальных напряжений для графеновых блистерных структур, атомная сетка которых содержит различные структурные дефекты. Показано, как концентрация и расположение дефектов влияет на картину распределения максимальных напряжений, испытываемых атомами наноблистеров.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в рамках мировой индустрии наносистем и материалов решается целый ряд актуальных научно-технологических задач, одной из которых является разработка прорывных энергосберегающих нанотехнологий, используемых в различных прикладных сферах. Примером такой технологии является технология хранения водорода в углеродных наноматериалах. Прогнозируется, что потенциальными сферами ее широкого применения станут создание экологических автомобилей с топливными элементами нового поколения, а также водородная энергетика. Среди разнообразных углеродных низкоразмерных материалов, рассматриваемых в качестве перспективных систем хранения водорода, предпочтение отдается графену и его производным по причине их высокой прочности и адгезионной способности. В частности, в последнее несколько лет интенсивно развивается направление, посвященное экспериментальным и теоретическим исследованиям графеновых наноблистеров, содержащих интеркалированный газообразный молекулярный водород высокого давления [1-3]. Структуры такого типа образуются на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита или эпитаксиального графена при их обработке атомарным газообразным водородом [4-6]. Для расширения спектра практического применения блистеров необходимо детально рассмотреть вопрос об их термодинамической стабильности и определить, какое влияние на эту характеристику материала оказывает топология объекта. Решению этой задачи посвящено данное научное исследование. Наша цель состояла в том, чтобы предложить универсальный критерий оценки стабильности блистерной структуры, посредством которого можно бы установить физическую природу материала данного типа.

ВЫБОР КРИТЕРИЯ ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ГРАФЕНОВЫХ НАНОБЛИСТЕРОВ

В существующих работах, посвященных особенностям строения и свойствам графеновых наноблистеров, в центре внимания исследователей находятся механические свойства объекта, для определения которых используются подходы механики сплошных сред [7,8]. Подобная оценка не является физически корректной для графеновых блистеров, являющихся низкоразмерными структурами, а не объектами сплошной среды. В то же время методы и подходы атомистического моделирования ранее не применялись для изучения блистерных структур. Особенностью указанных подходов является использование энергии объекта в качестве его основного характеристического параметра, количественно оцениваемого в ходе численного эксперимента. В связи с этим, оценку энергетической стабильности наноблистеров целесообразно проводить именно с помощью методов атомистического моделирования.

В качестве критерия оценки стабильности исследуемых углеродных объектов предлагается рассматривать величину локального напряжения атомной сетки наноблистера. Для численной оценки напряжений, испытываемых атомами каркаса графенового блистера, используется оригинальный методика расчета локальных напряжений, в основу которой положен энергетический подход [9]. Согласно предложенной методике каждый атом рассматриваемого объекта обладает

собственной энергией, определяемой его природой и его окружением. Под внешним воздействием распределение энергии атомов в структуре будет изменяться. Поэтому напряжение атомной сетки вблизи выбранного атома нужно определять по разности между объемными плотностями энергий атома каркаса, испытывающего внешнее воздействие, и находящегося в равновесном состоянии. Описанная методика прошла широкую апробацию при изучении прочностных свойств графеновых нанолент и тубулярных наноструктур [10,11].

В рамках данного исследования использовался метод атомистического моделирования, базирующийся на потенциале AIREBO. Этот метод ранее хорошо зарекомендовал себя при исследовании термодинамической устойчивости углеродных наноструктур [12].

Потенциал AIREBO – это трехчастичный потенциал, который можно представить в виде суммы энергетических термов, описывающих ковалентно связанное взаимодействие (потенциал REBO), взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда – Джонса) и торсионное взаимодействие [13]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j, l \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors} \right]. \quad (1)$$

Потенциал REBO имеет форму, предложенную Терсоффом

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R + b_{ij} V_{ij}^A, \quad (2)$$

где V_{ij}^R и V_{ij}^A - парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними r_{ij} ; i и j – номера атомов, b_{ij} – многочастичный терм связи.

Энергетический терм взаимодействия Ван-дер-Ваальса характеризует взаимодействие химически несвязанных атомов и определяется следующей формулой:

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}), \quad (3)$$

где V_{ij}^{LJ} - потенциал Леннарда-Джонса, имеющий вид

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4)$$

C_{ij} – переключательная функция, корректирующая взаимодействие Ван-дер-Ваальса между атомами, являющимися концами цепочки ковалентно связанных атомов

$$C_{ij} = 1 - \max\{w_{ij}(r_{ij}), w_{ik}(r_{ik})w_{kj}(r_{kj}), \forall k, w_{ik}(r_{ik}), w_{kl}(r_{kl})w_{lj}(r_{lj}), \forall k, l\}, \quad (5)$$

где

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})), \quad (6)$$

$$S'(t_c(r_{ij})) = \Theta(-t) + \Theta(t)(1-t) \frac{1}{2} [1 + \cos(\pi t)], \quad (7)$$

$S(t)$ – универсальная переключательная функция вида

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(1-t) [1 - t^2(3-2t)], \quad (8)$$

где $\Theta(t)$ - ступенчатая функция Хевисайда. Переключательная функция $S(t)$ принимает значение 1 при $t < 0$ и значение 0 при $t > 1$. $S(t)$ и ее производная непрерывны на границах области переключения. Для изменения масштаба области определения переключательной функции используется масштабирующая функция следующего вида

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{LJ \min}}{r_{ij}^{LJ \max} - r_{ij}^{LJ \min}}. \quad (9)$$

Если $r_{ij} > r_{ij}^{LJ \min}$, то функция $S(t_r(r_{ij}))$ стремится к нулю, и расстояние между атомами i и j не влияет на энергетический терм Леннарда-Джонса. В случае если $r_{ij} < r_{ij}^{LJ \min}$ первое слагаемое в уравнении (3) отлично от нуля, и энергетический терм Леннарда-Джонса определяется значениями двух других переключательных функций. Следует отметить, что используемое в формуле (3) значение величины

порядка связи b_{ij}^* вычисляется таким образом, чтобы расстояние между атомами i и j являлось максимальным расстоянием, на котором образуется химическая связь для данной пары атомов.

Терм E_{kijl}^{tors} описывает торсионное взаимодействие и определяется выражением вида

$$E_{kijl}^{tors} = w_{ki}(r_{ki})w_{ij}(r_{ij})w_{jl}(r_{jl})V^{tors}(w_{kijl}), \quad (10)$$

где $V^{tors}(w_{kijl}) = \frac{256}{405}e_{kijl} \cos^{10}(w_{kijl}/2) - \frac{1}{10}e_{kijl}$ - торсионный потенциал, который обычно

представляется как функция линейного двугранного угла w_{kijl} , а e – высота потенциального барьера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ГРАФЕНОВЫХ НАНОБЛИСТЕРОВ

Для решения сформулированных выше научных задач впервые были построены атомистические модели графеновых наноблистеров, отвечающие данным натурального эксперимента. В частности, при построении атомистических моделей за основу были взяты данные работы [14]. В качестве инструмента исследования в работе использовался программный продукт KVAZAR [15]. В ходе исследования было построено несколько атомистических моделей графеновых наноблистеров, различающихся диаметром и высотой островка. Диаметр варьировался в диапазоне 3.8-5 нм, а высота в пределах от 0.8 до 1 нм. Пример атомистической модели блистера, построенной в данной работе, показан на рис. 1.

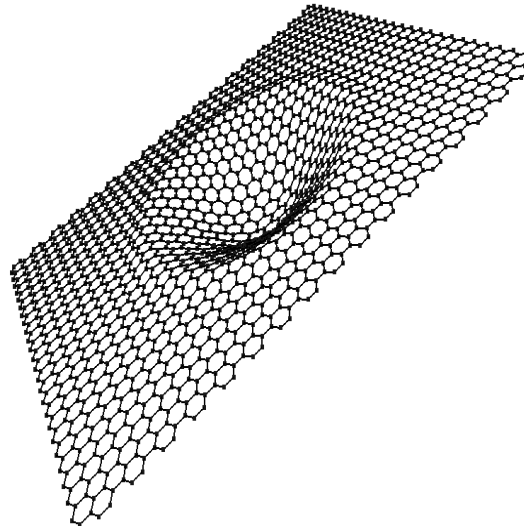


Рис. 1. Атомистическая модель графеновых наноблистеров

Анализ стабильности блистеров осуществлялся для случая, когда атомная сетка объекта содержала структурные дефекты. В качестве такого дефекта в работе рассматривался дефект Стоуна-Велса или дефект поворота связи, наиболее часто встречающийся при синтезе углеродных наноструктур. Для установления закономерности картины распределения локальных напряжений в структуре блистера, содержащей дефект Стоуна-Велса (SW), нами рассматривались случаи с различной концентрацией дефектов. Были рассчитаны распределения напряжений по атомам графеновых блистеров, содержащих 1,2 и 3 дефекта SW, локализованных в области островка. Результаты расчетов для блистеров, имеющих диаметр островка $d=3.8$ нм, а высоту $h=0.8$ нм, представлены на рис. 2-4. Напряжения отмечены на рисунках цветом.

Из представленных рисунков видно, что максимальные значения напряжений приходятся на атомы, расположенные в области появления дефекта, а именно те атомы, связь между которыми поворачивается. Полученный результат полностью оправдан с физической точки зрения, поскольку появление в атомной сетке блистера дефекта Стоуна-Велса сопровождалось значительным изменением энергии всей структуры. С увеличением числа дефектов, приходящихся на площадь островка, величина максимальных напряжений возрастает с 15.29 ГПа (1 дефект) до 28.76 ГПа (3 дефекта). Подобная тенденция наблюдалась и для блистеров больших диаметра и высоты островка. Однако, с увеличением геометрических размеров островка величина максимальных значений напряжений снижалась. В частности, с увеличением диаметра островка с 3.8 до 5 нм и

высоты с 0.8 до 1 нм величина максимальных напряжений снизилась с 28.76 ГПа до 23.75 ГПа. Следовательно, для структур данного типа характерно наличие размерного эффекта. Таким образом, можно заключить, что величина максимальных напряжений чувствительна к концентрации структурных дефектов атомной сетки блистера, а именно изменяется в сторону увеличения. С увеличением геометрических размеров островка блистер будет стабилизироваться по энергии.

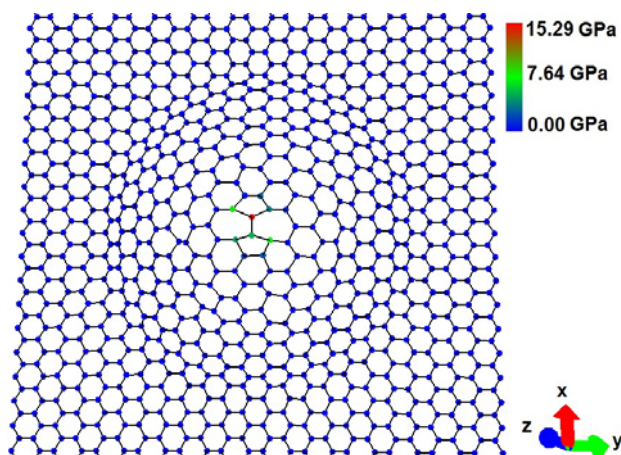


Рис. 2. Картина распределения локальных напряжений по атомам графенового блистера ($d=3.8$ нм, $h=0.8$ нм), содержащего 1 дефект Стоуна-Велса

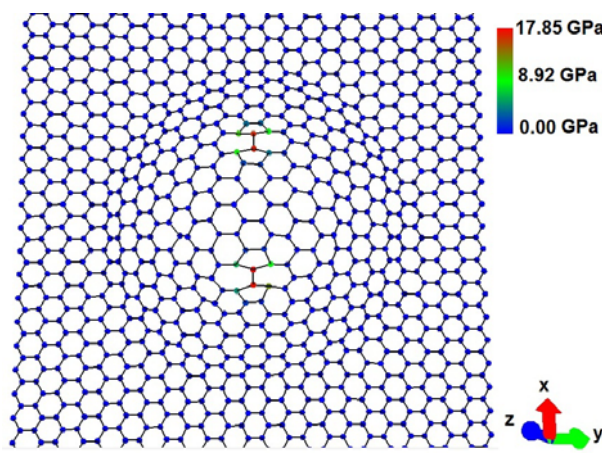


Рис. 3. Картина распределения локальных напряжений по атомам графенового блистера ($d=3.8$ нм, $h=0.8$ нм), содержащего 2 дефекта Стоуна-Велса

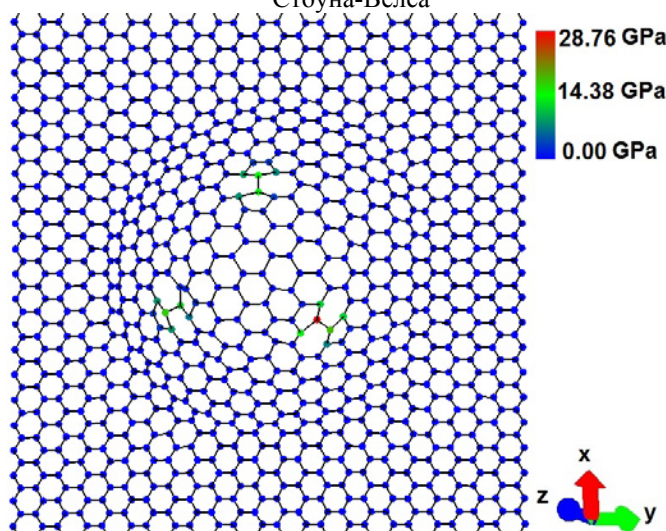


Рис. 4. Картина распределения локальных напряжений по атомам графенового блистера ($d=3.8$ нм, $h=0.8$ нм), содержащего 3 дефекта Стоуна-Велса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами предложено использовать результаты расчетов локальных напряжений атомов в качестве критерия оценки энергетической стабильности графеновых наноблистеров. В процессе численного моделирования обнаружено, что энергетическая стабильность наноблистеров определяется топологией объекта, в том числе концентрацией структурных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам №СП-3135.2016.1.

Литература

1. Nechaev Y.S., Veziroglu T.N. // *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, Vol. 3, № 5, p. 255–280.
2. Xiang H.J., Kan E.J., Wei S.H. et al. // *Physical Review B*, 2010, Vol. 82, p. 165425.
3. Watcharinyanon S., Virojanadara C., Osiecki J.R. et al. // *Surface Science*, 2011, Vol. 605, №. 17-18, p. 1662-1668.
4. Nechaev Y.S. // *J. Nano Res.*, 2011, Vol. 15, p. 75-93.
5. Wang P., Liechti K.M., Huang R. // *Journal of Applied Mechanics*, 2016, Vol. 83, p. 071002.
6. Liao P., Xu P. // *Applied Physics A*, 2015, Vol. 120, № 4, p. 1503-1509.
7. Glukhova O.E., Slepchenkov M.M. // *Nanoscale*, 2012, Vol. 11, p. 3335-3344.

8. Glukhova O.E., Kolesnikova A.S., Slepchenkov M.M. // Journal of Molecular Modeling, 2013, Vol.19, № 10, p. 4369-4375.
9. Глухова О.Е., Колесникова А.С. // Физика твердого тела, 2011, Т. 53, В. 9, с. 1850-1855.
10. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. // J. Chem. Phys., 2000, Vol. 112, № 14, p. 6472-6486.
11. Larciprete R., Colonna S., Ronci F. et al. // Nano Lett., 2016, Vol. 16(3), p. 1808-1817.
12. Pincaka R., Smotlacha J., Osipov V.A. // Physica B Condens. Matter., 2015, Vol. 475, p. 61-65.

ВЛИЯНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ТРАНСПОРТ ФЛАВОНОИДОВ: МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

К.Е. Агандеева, И.Л. Пластун, А.Н. Бокарев, Н.С. Зенкин

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

Исследовано взаимодействие между кверцитином и адамантантетракарбоновой кислотой. Показано, между ними образуются достаточно сильные водородные связи.

Создание новых лекарственных средств на основе природных соединений всегда было одной из наиболее актуальных и востребованных задач фармакологии и биохимии. Однако в настоящее время наблюдается бурный рост исследований новых возможностей растительных препаратов. Среди большого многообразия химических веществ, встречающихся в растительном сырье, одной из наиболее распространенных групп, обладающих высокой биологической активностью, являются фенольные соединения, к числу которых относятся флавоноиды [1]. Они обладают очень широким спектром действия, в том числе противовирусной, противомикробной, противовоспалительной и противоопухолевой активностью. Кроме того, существует необходимость адресной доставки флавоноидов и ускорения их транспорта. Одной из возможностей направленного транспорта флавоноидов в клетки является их соединение с алмазоподобными наночастицами путём покрытия, когда наноалмазы фактически представляют собой основу так называемого вектора [2]. Основная задача вектора — обеспечить поступление биологически активных соединений (лекарств, токсинов, белков, олигонуклеотидов, генов и т.д.) в целевые клетки организма, в том числе в требуемый внутриклеточный элемент (ядро, цитоплазма, органеллы), в очаг патологического поражения, одновременно предотвращая инактивацию и проявление биологической активности этих веществ до накопления в заданной области. Присутствие распознающих молекул на поверхности вектора позволяет ему сконцентрироваться в заданной области (опухоли, очаге воспаления, около зоны ишемии и т. д.) и доставить туда лекарственное вещество. В отличие от обычного введения лекарственного вещества и его распространения по всему организму, направленная доставка позволяет снизить дозу вводимого лекарства и минимизировать его негативное (так называемое побочное) воздействие на другие клетки. При агрессивной терапии опухолей аспект адресной доставки высокотоксичных онкологических препаратов приобретает особое значение.

В представленной работе исследуется межмолекулярное взаимодействие флавоноидосодержащих соединений и алмазоподобных наночастиц методом теории функционала плотности [3]. В качестве примера были рассмотрены кверцетин и адамантан, обогащённые карбоксильными группами.

Выбор кверцетина в качестве объекта моделирования обусловлен тем, что кверцетин содержится во многих фруктах, овощах, листьях и злаковых культурах и является одним из самых сильных антиоксидантов среди флавоноидов и содержит полифенольную химическую подструктуру, выступающую в качестве акцептора свободных радикалов, ответственных за окислительный процесс цепных реакций. Химическая структура кверцетина представлена на рис. 1а. В последнее время данное вещество широко изучается, проводятся клинические исследования по определению его положительного воздействия на ранних стадиях различных заболеваний [4,5].

Адамантан ($C_{10}H_{16}$) - химическое соединение, насыщенный трициклический мостиковый углеводород, представляющий собой простейший диамондоид, наименьший алмазоподобный углеводород. Данная молекула является основным «строительным блоком» для более громоздких алмазоподобных наноструктур. В настоящей работе рассматривается модифицированный адамантан, который содержит 4 карбоксильные группы – $COOH$, называемый адамантантетракарбоновой кислотой. Химическая структура обогащённого адамантана представлена на рис. 1б.

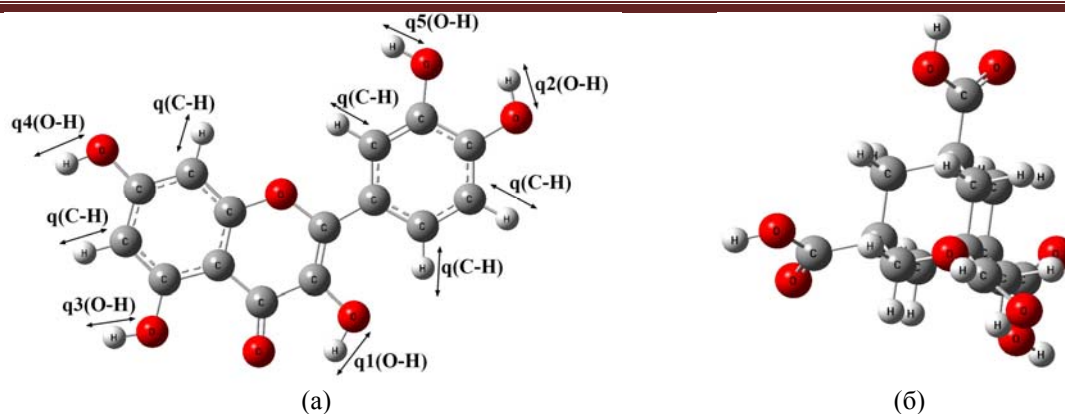


Рис. 1. Структура кверцетина (а) и адамантантетракарбоновой кислоты (б)

Численное моделирование проводилось на основе метода B3LYP [6], где использовался базисный набор 6-31G, в котором атомные орбитали электронов внутренней оболочки аппроксимируются шестью гауссовыми функциями, а орбитали валентной оболочки описываются соответственно тремя и одной гауссовой функцией. В расчётах был использован программный комплекс Gaussian 09 [7], который широко применяется для решения задач молекулярного моделирования в различных сферах вычислительной физики и химии.

Проведено сравнение с экспериментальными данными, предоставленными лабораторией лазерной спектроскопии растворов супрамолекулярных соединений и наноструктур физического факультета Московского государственного университета (руководитель Т. А. Доленко) (рис.2) и взятыми из работы [8] (рис. 3).

В полученном ИК-спектре адамантана с 4 карбоксильными группами (рис. 2) можно выделить 3 характеристические области, которые соответствуют валентным колебаниям связей C-O, C=O и O-H в COOH-группах. Это диапазоны частот от 1000 до 1200 см⁻¹, от 1600 до 1800 см⁻¹ и от 3400 до 3600 см⁻¹. При этом частоты наиболее интенсивных пиков в диапазонах составляют 1136, 1728, 3456 см⁻¹.

Выделенные в рассчитанном ИК-спектре характеристические области хорошо согласуются с соответствующими областями в экспериментальном ИК-спектре (рис.2).

В рассчитанном ИК-спектре кверцетина (рис.3) также хорошо заметно согласие с экспериментальными данными, где чётко можно отследить характерные частоты колебаний.

Полученные результаты дают возможность прогнозировать возможность образования водородных связей и поведение молекул кверцетина и адамантантетракарбоновой кислоты в образующемся молекулярном комплексе.

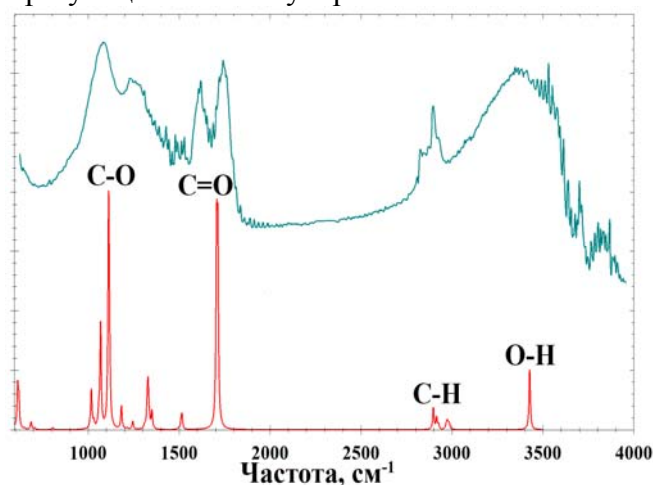


Рис. 2. Рассчитанный (нижний) и экспериментальный (верхний) ИК-спектры обогащённого адамантана (адамантантетракарбоновой кислоты)

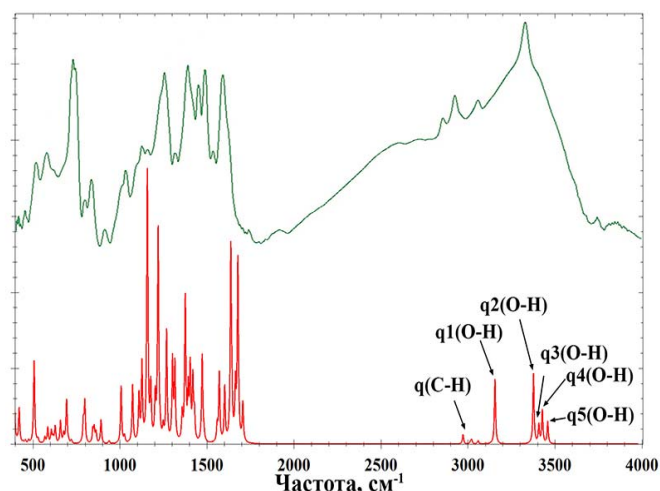


Рис. 3. Рассчитанный (нижний) и экспериментальный (верхний) ИК – спектры кверцетина

На основе молекулярного моделирования были проанализированы ИК - спектры и структура образующегося молекулярного комплекса (рис.4).

Рассмотрим динамику изменения рассчитанных значений геометрических параметров связей, участвующих в образовании водородных связей между молекулами, и величины сдвигов частот колебаний таких связей для выбранного состава молекулярных соединений.

В таблице 1 использованы следующие обозначения: R_{O-H} — длина связи O-H в группе OH, которая участвует в образовании водородной связи с адамантаном, $R_{H...O}$ -длина образующейся водородной связи между атомом кислорода в адамантане и атомом водорода в кверцитине, ν_{O-H} — частота валентных симметричных колебаний группы OH, $\Delta\nu$ — величина сдвига частоты валентных симметричных колебаний группы OH в молекулярном комплексе относительно чистого адамантана.

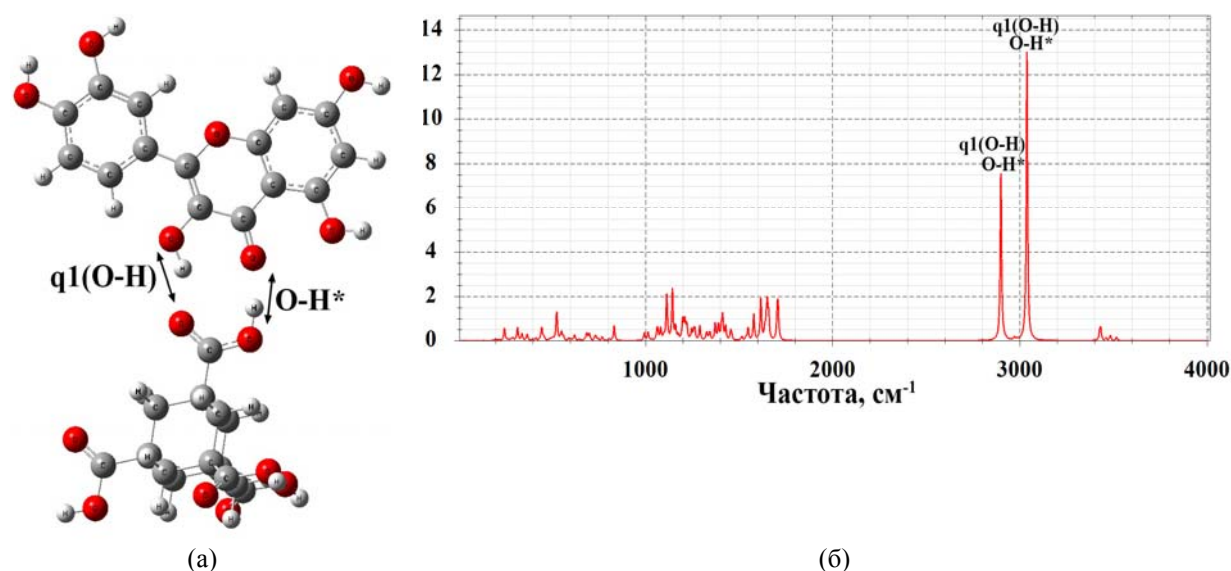


Рис. 4. Структура (а) и рассчитанный ИК – спектр (б) молекулярного комплекса, образованного кверцитином и адамантантетракарбоновой кислотой

Таблица 1.

Рассчитанные параметры возникающей водородной связи O-Hв адамантантетракарбоновой кислоте при объединении с кверцитином

Соединение	$R_{O-H}, \text{Å}$	$R_{H...O}, \text{Å}$	$\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Адамантан	0,98193	-	3427	-
Адамантан + Кверцетин	1,01137	1,56778	2899, 3039	528, 388

При объединении в комплементарную пару адамантан участвует в образовании водородной связи с кверцитином, что отражается появлением частотного сдвига в длинноволновую область в размере 528,388 см^{-1} . Как можно заметить из таблицы 1, длина образовавшегося мостика составляет 1,56778 Å.

Таблица 2.

Рассчитанные параметры возникающей водородной связи O-H в кверцитине при объединении с адамантантетракарбоновой кислотой

Соединение	$R_{O-H}, \text{Å}$	$R_{H...O}, \text{Å}$	$\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Кверцетин	0,99488	-	3209	-
Кверцетин + Адамантан	1,00245	1,72564	3039, 2899	170, 310

В таблице 2 использованы следующие обозначения: R_{O-H} — длина связи O-H в группе OH, которая участвует в образовании водородной связи с кверцитином, $R_{H...O}$ -длина образующейся водородной связи между атомом водорода в адамантане и атомом кислорода в кверцитине, ν_{O-H} — частота валентных симметричных колебаний группы OH, $\Delta\nu$ — величина сдвига частоты валентных симметричных колебаний группы OH в молекулярном комплексе относительно чистого кверцитина.

При объединении в комплементарную пару кверцетин участвует в образовании водородной связи с адамантаном, что отражается появлением частотного сдвига в длинноволновую область в размере $170,310 \text{ см}^{-1}$. Длина образовавшегося мостика составляет $1,72564 \text{ \AA}$.

Таким образом, можно сказать, что между кверцетином и адамантантетракарбоновой кислотой образуются достаточно сильные водородные связи. За счёт образования сильных водородных связей устанавливается прочное межмолекулярное взаимодействие кверцетина и адамантана, благодаря которому возможно реализовать транспорт кверцетина при посредничестве карбоксилированных углеродных наночастиц в ткани на клеточном уровне.

Литература

1. Зенков Н.К., Кандалинцева Н.В., Ланкин В.З. и др. Фенольные биоантиоксиданты. Новосибирск: СО РАМН, 2003. — 328 с.
2. Bianco A., Wu W., Pastorin G. et al. // *Nanotechnologies for the Life Sciences*, 2007, Vol. 10, p. 85-142.
3. Кон В. // *УФН*, 2002, Т.172, №3, с.336-348.
4. Faria A., Mateus N., Calhau C. // *Nutrition and Aging*, 2012, Vol. 1, № 2, p. 89-97.
5. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С. и др. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. - Пущино, Synchronobook, 2013, 309 с.
6. Попл Дж. А. // *УФН*, 2002, Т.172, №3, с.349-356.
7. Frisch M. J., Trucks G. W., Cheeseman J. R., et al. // *Gaussian 09, Revision A.02.*, Wallingford CT, Gaussian Inc., 2009. 989 p.
8. Sathyadevi M., Subramanian S. // *Asian journal of pharmaceutical and clinical research*, 2015, Vol. 8, iss. 1, p. 152-157.

ФИЗИКА И ТЕХНИКА МАГНЕТИЗМА**ПРИМЕНЕНИЕ НЕМАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ДАТЧИКАМ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ***Е.С. Зайцева, Л.А. Романченко**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по применению цилиндрических экранов из алюминия и меди к гетеромагнитному первичному преобразователю магнитного поля для защиты от внешних магнитных помех.

Гетеромагнитный первичный преобразователь магнитного поля (ГМПП, датчик магнитного поля), предназначенный для измерения слабых магнитных полей и обладающий высокой чувствительностью, нуждается в защите от влияния электромагнитных помех различного типа и происхождения [1]. В работах [2-4] было предложено применять для защиты от внешних переменных магнитных помех кольцевые немагнитные экраны. Преимуществом немагнитных экранов перед ферромагнитными является то, что в показаниях датчика сохраняется полезная информация о незначительных медленных изменениях локального магнитного поля.

В работах [5-6] были представлены результаты исследований по применению таких экранов к ГМПП для защиты от помех различной частоты (от 200 до 2000 Гц) и для различных размеров экранирующих цилиндров, выполненных из алюминия. Установлено, что оптимальная высота такого цилиндра 10 см, толщина стенок 2 мм, диаметр следует изменять в пределах от 5 до 30 см. При этом коэффициент подавления помех возрастает с увеличением частоты помехи. Особенно заметно эффект подавления проявляется при частотах выше 1300 Гц.

В данной статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по применению цилиндрических экранов из алюминия и меди к ГМПП. Исследования проводились в лаборатории ОАО «Институт критических технологий» ПАО «Тантал».

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Для создания искусственной помехи использовалась рамка с медной обмоткой, подключенная к генератору. При этом ГМПП размещался в геометрическом центре рамки. Измерения проводились экранированным и неэкранированным ГМПП.

Условия проведения эксперимента: частота генерации ГМПП – 988 МГц; напряжение сигнала генератора 3 В с ослаблением 20 дБ; диапазон создаваемой частоты помехи от 0,1 до 2 кГц. В ходе эксперимента экран устанавливался вертикально, горизонтально и под углом 45° относительно оси подмагничивания датчика. Коэффициент подавления помех Γ определялся как отношение ширины спектра ГМПП без экрана к ширине спектра ГМПП с экраном (рис.2).

Необходимо отметить, что при выключенном генераторе помех ширина спектра сигнала датчика оставалась постоянной и равной 10 кГц независимо от наличия или отсутствия экранирующего цилиндра. Следовательно, можно утверждать, что лаборатория, в которой проводились исследования, была хорошо защищена от всякого рода внешних магнитных воздействий.

Для проведения исследований по оценке коэффициента подавления помех при различной взаимной ориентации экрана и датчика в качестве экранов были применены: алюминиевый и медный цилиндры с диаметром $\varnothing = 7,5$ см, высотой $h = 15,5$ см и толщиной стенок $\sigma = 0,2$ см.

Зависимость коэффициента подавления от частоты помехи f для различных расположений ГМПП и экрана представлены на рис. 3.1, 3.2.

В результате проведенных экспериментов по экранированию ГМПП алюминиевым и медным цилиндрами установлено:

- при отсутствии внешней магнитной помехи экранирование не оказывает никакого влияния на показания ГМПП;
- при переменной частоте помехи от 0,1 до 2 кГц коэффициент подавления меняется от значения $\Gamma=1,2$ до $\Gamma=3,125$ (для алюминия) и до $\Gamma = 4,8$ (для меди) соответственно;
- эффективность применения экрана максимальна в диапазоне частот помехи от 0,5 до 1 кГц;

– взаимная ориентация ГМПП и цилиндра может быть различной, однако наибольшее подавление осуществляется при совпадении оси преобразователя и оси цилиндра.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали эффективность применения немагнитного экрана для защиты ГМПП от внешних переменных магнитных помех, подтвердив предыдущие теоретические исследования.

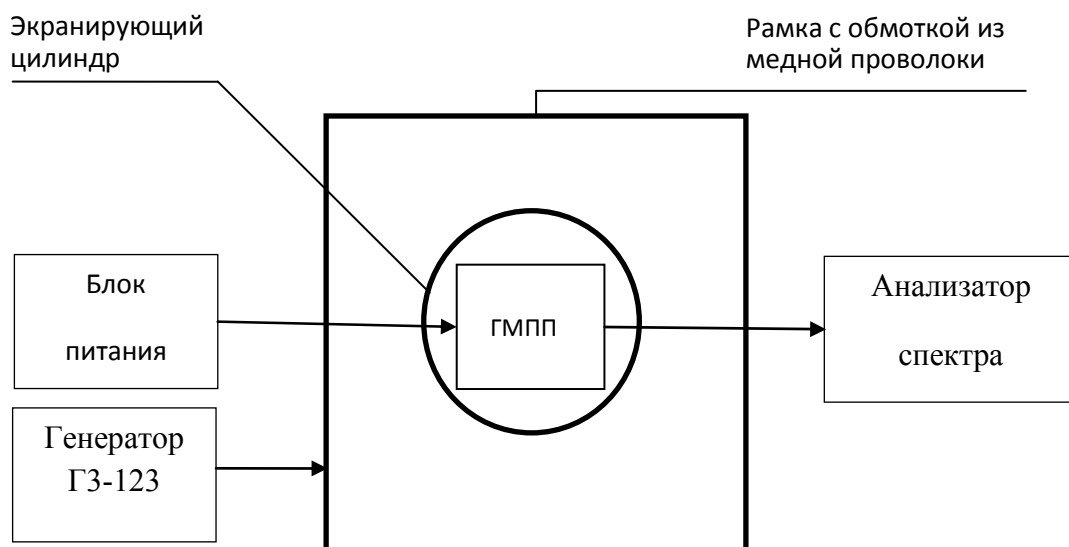
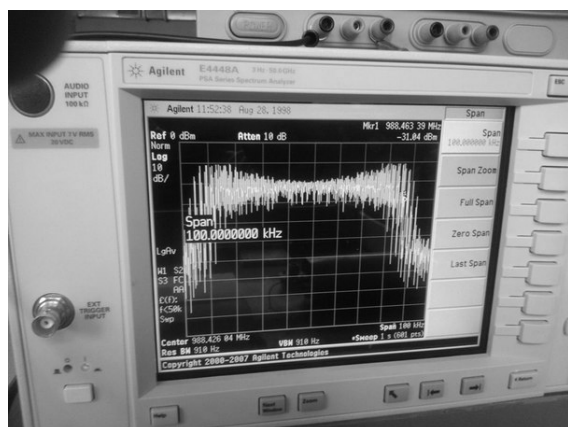
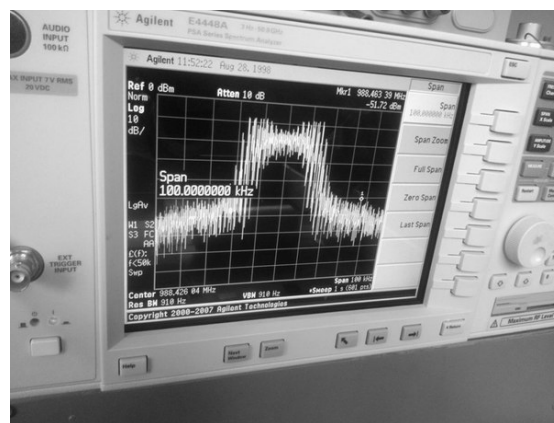


Рис. 1. Схема экспериментальной установки



а



б

Рис. 2. Сигнал ГМПП при частоте помехи 0,6 кГц: а – без экрана; б – с экраном

Литература

1. Гетеромагнитометрия: микро- и наноэлектроника, геоинформационные технологии (под ред. А.А. Игнатьева) // Саратов: Изд-во Саратовского ун-та – 2015.
2. Куликов М.Н., Романченко Л.А. Подавление быстропеременных магнитных помех в устройствах (системах) измерения слабых магнитных полей // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. М.: «Научтехлитиздат», № 5, 2007. С. 43 – 45.
3. Романченко Л.А. Подавление гармонических магнитных помех с помощью немагнитных цилиндрических экранов // Математическое моделирование и информационные технологии в научных исследованиях и образовании // Сборник научных статей. Саратов: Изд-во Саратовская региональная общественная организация «Центр «Просвещение» – 2014. С. 71 – 76.
4. Игнатьев А.А., Романченко Л.А., Солопов А.А. и др. Применение немагнитных цилиндрических экранов для подавления гармонических магнитных помех // Гетеромагнитная микроэлектроника. Сб. докл. И ст. научн.-техн. совещ. /

Изд-во Саратов. ун-та – Саратов, 2014. – Вып. 16 – Гетеромагнитная микро-и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности – С. 37 – 42.

5. Романченко Л.А., Зайцева Е.С. Оценка эффективности подавления магнитных помех в частотном диапазоне от 50 до 1500 Гц. Математическое моделирование и информационные технологии в научных исследованиях и образовании // Сборник научных статей. Саратов: Изд-во Саратовская региональная общественная организация «Центр «Просвещение» – 2015. С. 89 – 92.

6. Зайцева Е.С., Романченко Л.А. Применение алюминиевого цилиндрического экрана для снижения влияния переменных магнитных помех на показания гетеромагнитного первичного преобразователя магнитного поля // Математическое моделирование и информационные технологии в научных исследованиях и образовании // Сборник научных статей. Саратов: Изд-во Саратовская региональная общественная организация «Центр «Просвещение» – 2016. С. 55 – 58.

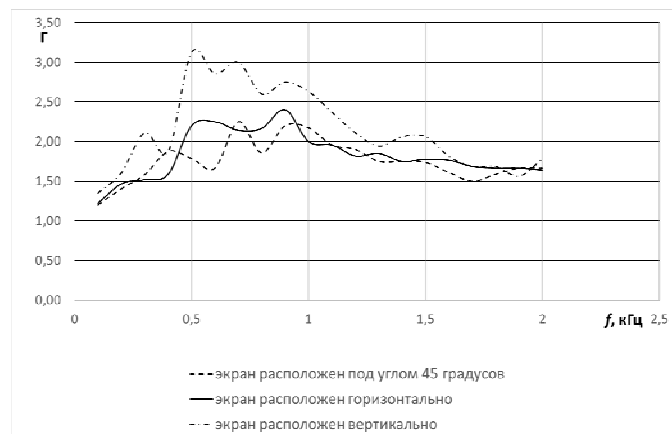


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента экранирования от частоты помехи для алюминиевого экрана

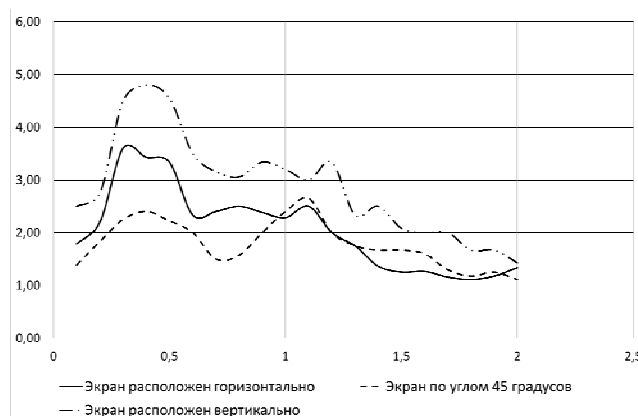


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента экранирования от частоты помехи для медного экрана

ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОДНОЙ СИГНАЛ НЕКОНТАКТА МАГНИТНОЙ ГОЛОВКИ

С.Ж. Жусубалиева, С.П. Кудрявцева

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

В статье представлены результаты исследования влияния на выходной сигнал неконтакта между магнитной головкой и носителем информации в диапазоне частот от 15 кГц до 4,5 МГц.

На величину ЭДС головки воспроизведения оказывают влияние толщина намагниченного носителя информации, величина неконтакта между головкой и носителем и соотношение между величиной зазора головки, частотой воспроизводимых сигналов и скоростью движения носителя [1, 2].

Существование неконтакта между магнитной головкой и носителем информации, достигающие величин порядка долей микрометра, приводят к уменьшению магнитного потока через сердечник головки воспроизведения и, как следствие, к уменьшению амплитуды ЭДС воспроизводимого сигнала. Степень уменьшения ЭДС из-за неконтакта принято называть контактными потерями при воспроизведении сигнала.

Исследовалось влияние величины неконтакта для воспроизводимых гармонических сигналов в полосе частот, включающей звуковые и видеосигналы, от 15кГц до 4,5МГц.

Для исследования влияния неконтакта между головкой воспроизведения и носителем информации проведены расчеты на основе выражения для ЭДС [3], учитывающего только контактные потери:

$$\varepsilon = 2bVB_{ym} \cdot e^{-\frac{2\pi a}{\lambda}} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} Vt\right),$$

где ε - ЭДС головки воспроизведения, b – ширина дорожки записи, V – скорость носителя, B_{ym} – амплитуда магнитной индукции на поверхности носителя, a – величина неконтакта, $\lambda = \frac{V}{\nu}$ - длина волны записи, ν – частота записываемого сигнала, t – время.

Исследовались амплитудные значения ЭДС в нормированном виде (при $t = 0$):

$$\frac{\varepsilon_{\max}}{2bVB_{ym}} = e^{-\frac{2\pi a}{\lambda}}$$

Расчет ЭДС воспроизводимого сигнала проведен для устройств точной записи с характерной для них скоростью движения носителя $V = 300$ м/с [3].

Длина волны записи λ , соответствующая этим параметрам, составляет от 0,2 мм до 0,7 мкм, при $\lambda = 0,7$ мкм число переходов на миллиметр достигает 2800.

На Рис. 1 представлены зависимости ЭДС воспроизведения ε в нормированном виде от величины неконтакта a для двух граничных значений длины волны записи λ :

- λ_1 , соответствующей частоте сигнала $\nu = 15$ кГц;
- λ_2 , соответствующей частоте сигнала $\nu = 4,5$ МГц.

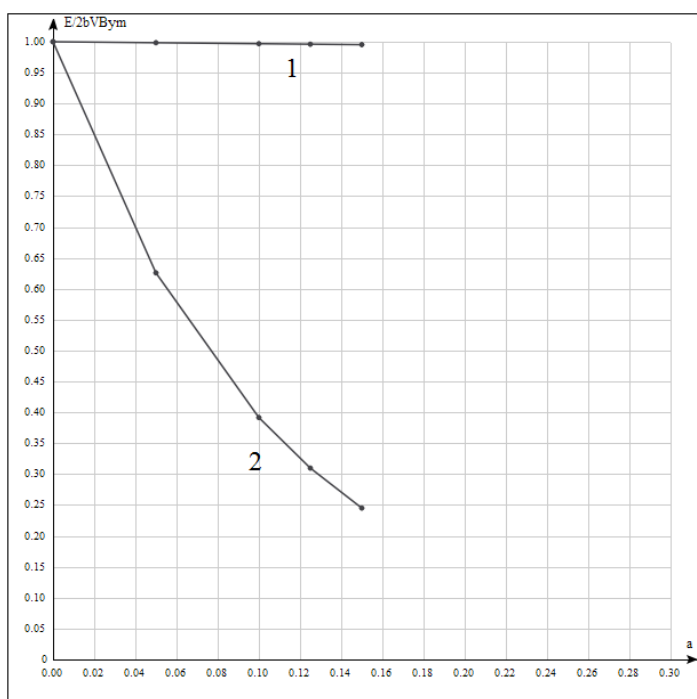


Рис.1 Зависимость нормированной ЭДС воспроизведения от неконтакта между головкой воспроизведения и носителем информации при различных значениях длины волны записи λ : 1 - $\lambda_1 = 2 \cdot 10^{-4}$ м; 2 - $\lambda_2 = 6,7 \cdot 10^{-7}$ м.

Анализ зависимостей показывает, что в низкочастотной области ($\lambda = 0,2$ мм) влияние неконтакта проявляется значительно слабее, чем в высокочастотной области ($\lambda_2 = 0,7$ мкм). Так, при наименьшем неконтакте $a = 0,05$ мкм ЭДС воспроизведения уменьшается при λ_1 на 1,6 %, а при λ_2 на 37%. При наибольшем неконтакте $a = 0,15$ мкм ЭДС воспроизведения уменьшается при λ_1 , на 4,7%, а при λ_2 на 75%.

Следовательно, при воспроизведении звуковых сигналов величина неконтакта может иметь значения 0,05 мкм, а при воспроизведении высокочастотных видеосигналов желательно, чтобы неконтакт был менее 0,05 мкм.

Литература

1. Запись аудио- и видеосигналов: учеб. для вузов / под ред. Ю. А. Ковалгина. Москва: Изд. центр "Академия", 2010. 508 с.
2. Бородина Н.А., Кудрявцева С.П. Зависимость уровня записываемого сигнала от толщины магнитного носителя // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM – 2015: Материалы Международного симпозиума и Международной молодежной научной школы Saratov Fall Meeting 2015 / под ред. Г.В. Симоненко, В.В. Тучина. – Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2015. - С.130-133.
3. Вуд Р. У. // ТИИЭР, 1986, Т.74, №11, с.97 – 111.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИМПУЛЬСНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ МИЛЛИМЕТРОВОГО И СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНОВ ВОЛН НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs

А.А. Игнатьев, В.А. Гергель, В.В. Павловский, А.А. Маслов, А.В. Васильев
 ПАО «Тантал», Саратов

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Саратов

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

Исследования возможности создания импульсного твердотельного генератора миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн на основе многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs. Исследования проводятся совместно с Институтом радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

В институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН разрабатываются импульсные твердотельные генераторы миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн на основе многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs. Исследование характеристик разрабатываемых генераторных структур проводится совместно с ПАО «Тантал» и ФГБОУ ВО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского».

Целью совместного проекта является разработка принципов построения, базовой конструкции и отдельных технологических решений изготовления импульсных твердотельных генераторов для новой электронной компонентной базы (ЭКБ) приемопередающих модулей активных фазированных антенных решеток (АФАР), а также приборов и устройств космической связи.

Разработанные генераторные структуры предназначены для работы в диапазоне частот от 40 ГГц до 1 ТГц. Структуры представляют собой сверхрешетки GaAs/Al_xGa_{1-x}As с туннельно-непрозрачными барьерными слоями (рис. 1, [1]).

Активная область имеет размеры 20x20 мкм и подключена к резонансным антенным структурам с характерными размерами от 0,3 мм до 3 мм (рис. 2). Разработаны различные физико-математические модели и выполнены численные расчеты для определения характеристик и требований к архитектуре многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs. Разработана базовая конструкция импульсного твердотельного генератора на основе многослойной периодической гетероструктуры GaAs/AlGaAs.

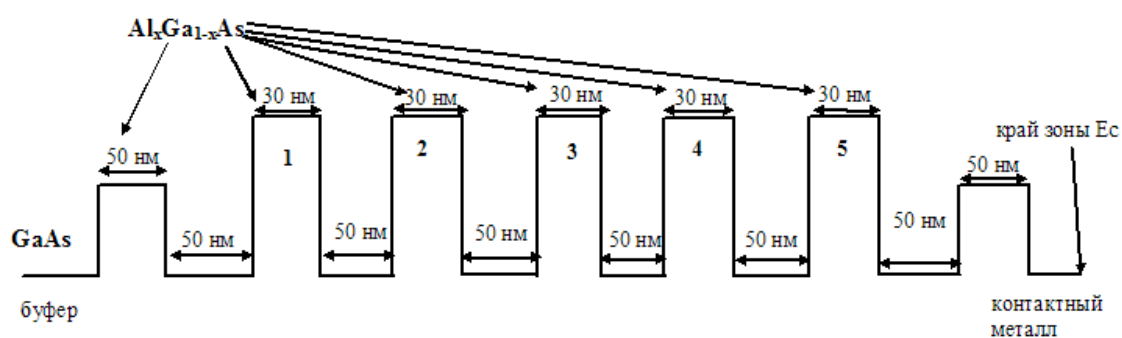


Рис. 1. Сверхрешетка GaAs/Al_xGa_{1-x}As с туннельно-непрозрачными барьерными слоями, образующая генераторную структуру.

Для приема сигнала, излучаемого антенной генератора был разработан зонд, подключаемый посредством зондовой станции позиционирования Summit 9101 к приемнику векторного анализатора цепей Agilent N5250A, способного принимать сигналы частотой до 110 ГГц. Зонд разработан для приема сигнала со структур GS2, GS3 (рис. 2), расчетная частота излучения которых составляет 60 ГГц, и представляет собой антенну (рис. 3) с щелевым резонатором. Зонд изготавливается с использованием подложки Rogers RO4003C толщиной 0,2 мм. Щелевой резонатор выполнен на нижнем слое печатной платы зонда, а на верхнем слое выполнена микрополосковая линия передачи и переход на копланарную линию передачи, которая в свою очередь используется для подключения зонда станции позиционирования Summit 9101.

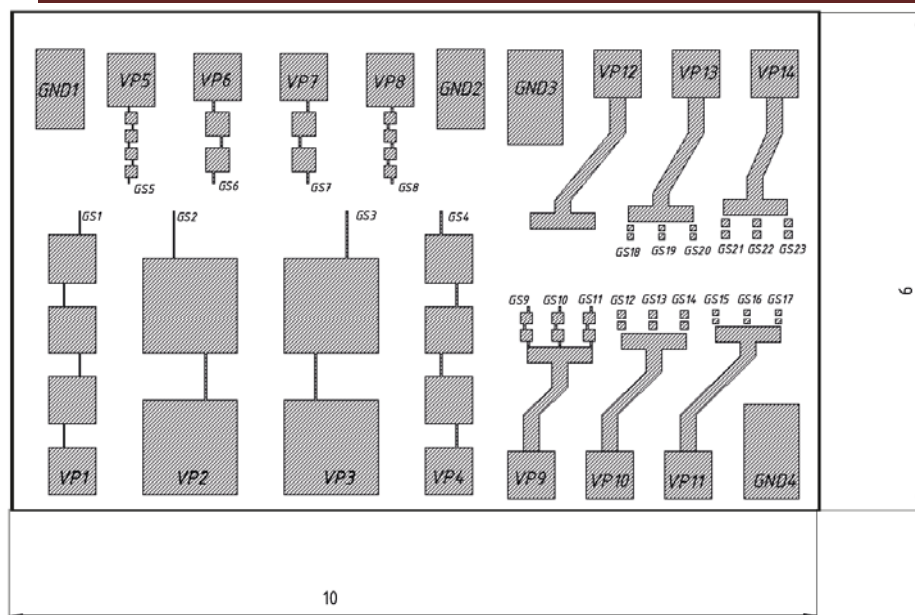


Рис. 2. Топология кристалла, с генераторными структурами, рассчитанными на частоты от 60 ГГц до 830 ГГц.

Характеристики разработанного приемного зонда:

- центральная частота полосы пропускания 60 ГГц
- полоса пропускания по уровню -3 дБ 10 ГГц;
- потери на частоте 60 ГГц -5 дБ.

Таким образом, в ходе выполнения первого этапа проекта разработаны требования к архитектуре, структуре и конструкции импульсного твердотельного генератора миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн на основе многослойной гетероструктуры GaAs/AlGaAs; разработана аналитическая модель эффекта бистабильности и отрицательного дифференциального сопротивления многоямной гетероструктуры с туннельно-непрозрачными барьерами; разработана физико-математическая модель, характеризующая работу импульсного твердотельного генератора миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн на основе многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs; разработана методика детектирования электромагнитного излучения импульсного твердотельного генератора миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн.

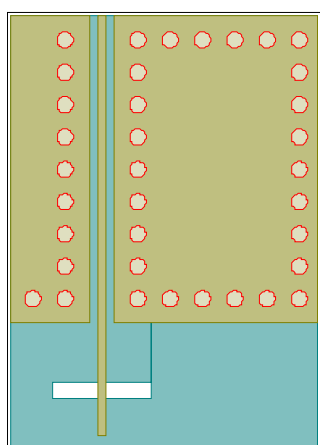


Рис. 3. Зонд для приема сигнала частотой 60 ГГц непосредственно с антенны генераторной структуры.

Литература

1. Гергель В.А., Зеленый А. П., Якупов М.Н. // Физика и техника полупроводников, 2007, Т.41, №3, с. 325-330.

ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

А. В. Васильев, А. А. Игнатъев

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

Теоретические и экспериментальные исследования поведения ферритов в режиме нелинейного ферромагнитного резонанса. Представлена нелинейная модель пленочного резонатора для использования в САПР. Рассматриваются некоторые перспективные направления применения высокочастотных резонаторов ферритовой пленке.

Гетеромагнитные устройства и микросистемы автогенераторного типа имеют в своем составе различные виды и топологии ферритовых резонаторов (ФР) [1], которые представляют собой сферы из монокристаллических ферритов [1], прямоугольные резонаторы из эпитаксиальных пленок ферритов [2], массивы из магнитных углеродных нанотрубок на диэлектрическом основании [3] или сфероиды из различных наноразмерных магнитных материалов [4]. В [5, 6] показан нелинейный характер поглощения входной СВЧ-мощности резонаторами на основе объемных ферритов (сферы, призмы).

В большинстве случаев при проектировании СВЧ-устройств с ЖИГ-резонатором используется линейная эквивалентная схема [7, 8], приведенная на рис. 1.

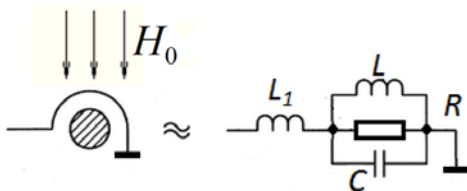


Рис. 1. Линейная эквивалентная схема ЖИГ-резонатора: H_0 – поле подмагничивания ЖИГ-резонатора; L_1 – индуктивность петли связи с ЖИГ-резонатором; C , R и L – емкость, активное сопротивление и индуктивность ЖИГ-резонатора

Применение в расчетах линейных эквивалентных схем имеет ограниченный характер [1]. При проектировании, например, генераторов, уровень мощности которых близок к такому, что ЖИГ-резонатор проявляет нелинейные свойства, необходима нелинейная модель ЖИГ-резонатора.

Ранее [9] авторами предложена нелинейная модель сферического ЖИГ-резонатора, разработанная в среде САПР *Microwave Office*. Модель построена на основе экспериментально полученных характеристик в диапазоне мощностей от 0,1 мкВт (-40 дБм) до 200 мВт (+23 дБм) на частотах от 500 МГц до 4 ГГц.

Спектр поглощения пленочного ЖИГ резонатора имеет более сложную структуру (рис. 2). Это мультичастотный резонанс. Т.к. условия генерации (в ЖИГ генераторе с таким резонатором) могут выполняться на разных компонентах спектра в зависимости от частоты работы генератора (т.е. при перестройки магнитного поля частота генерации из-за этого может меняться скачком), то нужна мультичастотная модель (нелинейная) пленочного ЖИГ резонатора. Таким образом, в качестве эквивалентной схемы можно использовать схему для n спектральных компонент, показанную на рис. 3.

Модель ЖИГ резонатора, показанная на рис. 2 строится на основе экспериментальных данных и учитывает поведение каждой частотной компоненты в зависимости от уровня мощности, т.е. нелинейные характеристики резонатора. Экспериментально снималась зависимость коэффициента передачи K резонатора от уровня входной мощности $P_{вх}$ на частоте ФМР при полях подмагничивания от 180 Э до 1430 Э, что соответствует частотам ФМР от 500 МГц до 4000 МГц. В качестве резонатора использовалась пленка ЖИГ толщиной 40 мкм (подложка галлий-гадолиний 500 мкм) и размером 3x2 мм. Пленка намагничивается нормально к поверхности и располагается на микрополосковой линии, вход и выход которой подключается к измерительным портам панорамного измерителя коэффициента отражения и ослабления Agilent N5250A.

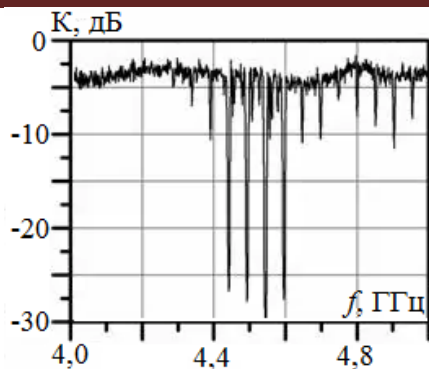


Рис. 2. Зависимость коэффициента передачи K от частоты для пленочного ЖИГ резонатора

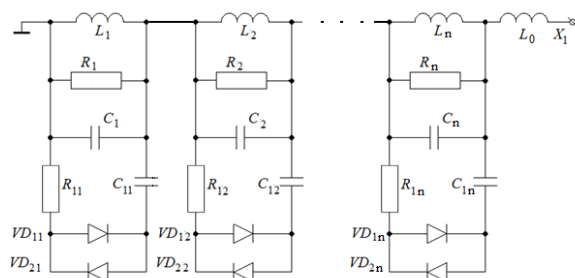


Рис. 3. n -частотная модель пленочного ЖИГ резонатора

Поведение одной из компонент при увеличении уровня подаваемой на резонатор мощности показано на рис. 4. На рис. 4 видно, как модель воспроизводит основные нелинейные эффекты ЖИГ резонатора [5], обозначенные цифрами I и II. I – режим насыщения основного резонанса, II – возникновение дополнительного поглощения.

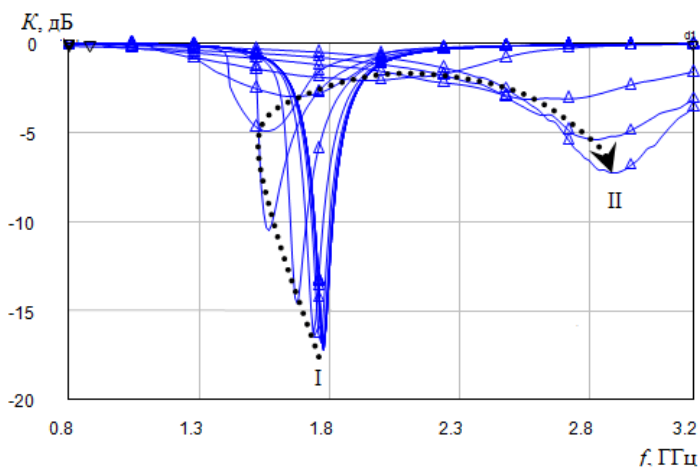


Рис. 4. Нелинейные режимы ЖИГ резонатора. Стрелкой отображена последовательность изменения резонансной характеристики ЖИГ при увеличении входной мощности СВЧ сигнала и, соответственно переход из режима насыщения основного резонанса (I) в режим возникновения дополнительного поглощения (II)

Таким образом, была разработана модель пленочного ЖИГ резонатора, отображающая многочастотность и основные нелинейные режимы работы. Отличительной особенностью является то, что данная модель разработана специально для расчетов в специализированных САПР, таких как Microwave Office, ADS и пр.

Литература

1. Игнатъев А. А., Ляшенко А. В. Гетеромагнитная микроэлектроника. Микросистемы активного типа. М.: Наука, 2007. 612 с.
2. Игнатъев А. А., Ляшенко А. В. Магнитоэлектроника СВЧ-, КВЧ-диапазонов в пленках ферритов. М.: Наука, 2005. 877 с.
3. Игнатъев А. А., Куликов М. Н., Васильев А. В., Митин И. В. Экспериментальные исследования возбуждения СВЧ-колебаний в магнитных углеродных нанотрубках на микрополосковых устройствах // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. Саратов: Изд-во СГУ. 2008. Вып. 3: Гетеромагнитная микро- и нанозлектроника. Прикладные аспекты. С. 81–85.
4. Глебов В. А., Глебов А. В., Сафронов Б. В. и др. // Цветные металлы, 2011, № 1, с. 83–86.
5. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики. М.: Мир, 1965. 675 с.
6. Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 588 с.

7. Ильченко М. Е., Кудинов Е. В. Ферритовые и диэлектрические резонаторы СВЧ. Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1973. 175 с.
8. Ollivier P. M. // IEEE J. of solid-state circuits, 1972, Vol. sc-7, № 1, p. 54–60.
9. Васильев А.В., Игнатъев А.А. Нелинейная модель сферического ЖИГ-резонатора. // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. Вып. 17: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. С. 4-12. ISSN 1810-9594.

ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ ГЕТЕРОМАГНИТНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А.А. Маслов, А.А. Игнатъев

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

Особенности применение цифровой обработки сигналов в магнитометрических датчиках с целью повышения чувствительности при измерениях слабых магнитных полей. Повышение точности измерения сигналов.

Гетеромагнитный первичный преобразователь (ГМПП) [1, 2] представляет из себя ЖИГ генератор, в основе которого лежит ЖИГ резонатор СВЧ-диапазона (Рис. 1а). ЖИГ резонатор имеет высокую добротность порядка 2000-3000, что позволят создавать генераторы с очень низкими фазовыми шумами (-68÷-90 дБ), при этом способные перестраиваться по частоте в широком диапазоне (порядка октавы). Работа ЖИГ резонатора основана на явлении ферромагнитного резонанса в монокристаллах феррита при внесении его во внешнее магнитное поле. Частота резонанса пропорциональна величине внешнего магнитного поля. Постоянное магнитное поле создается при помощи электромагнитов или постоянных магнитов, либо при помощи их комбинации. Из-за сильной зависимости резонанса от формы резонатора, чаще всего используют ЖИГ резонатор в виде сферы, реже – в виде пленки. В генераторе связь с резонатором осуществляется при помощи петли связи (Рис. 1, а, б).

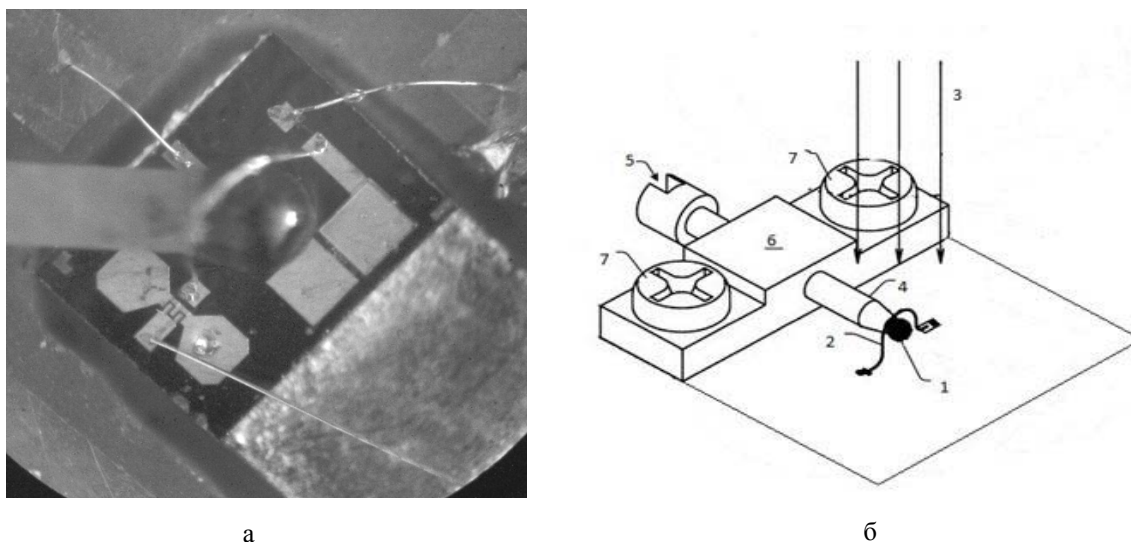


Рис. 1. Сферический ЖИГ резонатор. а – ЖИГ генератор, б – конструкция крепления ЖИГ сферы с держателем и системой подстройки

Измерение основной физической величины – частоты лежит в основе большинства измерительных задач. Приборы для измерения частоты, называемые частотомерами, делятся на резонансные, электронно-счетные, гетеродинные, и др. Измерять частоту можно разными приборами и методами. Для измерения высоких частот и СВЧ используют методы сравнения измеряемой частоты с известной частотой собственных колебаний в резонансной системе.

Для подсчета такой высокой частоты можно использовать микропроцессор с двумя счетчиками – высокочастотным и низкочастотным. В качестве микропроцессорного элемента может выступать 8-битное ядро гарвардской архитектуры MCS8051. В качестве высокочастотного счетчика можно

использовать 8-ми разрядный синхронный счетчик (рис. 2), понижающий исходную частоту входного сигнала в 256 раз (коэффициент деления 8-ми разрядного счетчика). В качестве низкочастотного счетчика достаточно использовать 24-х разрядный счетчик, позволяющий подсчитывать частоту 1,0 - 1,5 ГГц с точностью до 1 Гц.

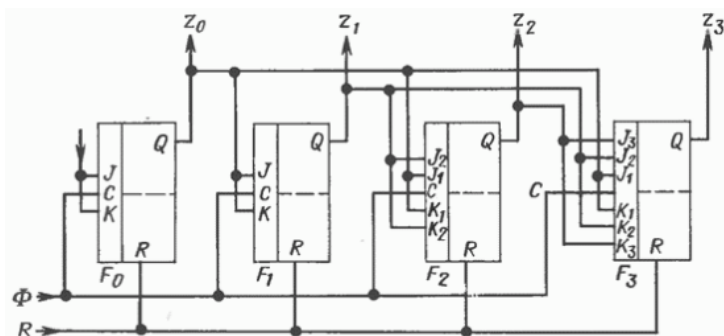


Рис. 2. Синхронный счетчик

Входным каскадом высокочастотного счётчика является буферный усилитель-компаратор, усиливающий сигнал с ГМПП и преобразующий его в цифровую форму в логических уровнях КМОП при напряжении питания цифровой части. Оцифрованный сигнал с выхода усилителя-компаратора стробируется измерительным стробом фиксированной длительности для обеспечения возможности подсчёта количества периодов сигнала генератора за определённое время. Длительность, точность и стабильность строба определяют точностные характеристики при измерении частоты в целевой системе. Такая точность достигается при использовании кварцевых генераторов с частотной стабильностью не хуже $10^{-9} - 10^{-10}$. В настоящее время существуют кварцевые генераторы, как отечественные, так и зарубежные, с частотной стабильностью $1 - 5 \times 10^{-11}$ от номинала (рис. 3). Для предотвращения появления импульсных помех при стробировании синхронизируются моменты начала и окончания измерительного строба с фронтами измеряемого сигнала.



Рис. 3. Прецизионные кварцевые генераторы

Несмотря на то, что синхронные счётчики значительно сложнее асинхронных, представляющих собой простое последовательное соединение счётных триггеров, выбрана синхронная схема счёта. Характерной чертой асинхронного счетчика является то, что импульсы счёта поступают на тактовый вход только первого триггера, а каждый из последующих триггеров управляется выходным сигналом предыдущего. В отличие от асинхронных счетчиков тактовые импульсы в синхронных счетчиках одновременно попадают на входы *С* всех разрядов. Чтобы в каждом такте не переключались все триггеры, для управления процессом переключения используются логические *J* и *K* входы, как показано на рис. 2 [3, 4].

В синхронной схеме каждый регистровый элемент фиксирует по активному фронту тактового сигнала стационарные, установившиеся состояния выходов предшествующего блока. Сам процесс установления сигналов не оказывает влияние на функционирование логики, даже если он сопровождается "дребезгом" фронтов. С этой точки зрения синхронная схема более надёжна. Наконец, неодновременность переходов сигнала в различных узлах схемы представляет собой неконтролируемый процесс. Броски тока в шинах питания происходят в моменты переключения логических схем. При асинхронном переключении множества логических элементов могут

возникнуть ситуации случайного совпадения этих моментов, приводящих к значительным броскам тока в цепях питания и ухудшению помехоустойчивости при передаче сигналов. В синхронной схеме процессы переключения логических элементов цифровой ячейки и передачи сигналов между ячейками разделены во времени, что также увеличивает надёжность работы цифровой схемы.

Частота, подаваемая на счётный вход низкочастотного счётчика в 256 раз ниже частоты измерительного генератора. Учитывая это обстоятельство, специальных жёстких требований к низкочастотному счётчику не предъявляется. По завершению счёта в стробируемый промежуток времени, информация по байтам считывается в процессор для дальнейшей обработки.

Для достижения максимальной точности измерения частоты сигнала ГМПП необходима калибровка кварцевого генератора на микроконтроллере для внесения поправочного коэффициента в программное обеспечение цифрового измерителя. Для калибровки можно использовать частотомер ЧЗ-57, в режиме измерения длительности сигнала. С его помощью измеряется интервал времени с выхода при известных значениях в регистрах настройки таймера.

Так же для повышения точности измерения определяется минимальная мощность входного сигнала, необходимого для запуска цифрового измерителя. Для этого используется прецизионный тактовый генератор, с которого подаются сигналы различной мощности в диапазоне рабочих частот ГМПП.

Литература

1. Игнатъев А. А., Ляшенко А. В. Гетеромагнитная микроэлектроника. Микросистемы активного типа. М: «Наука», 2007. 612 с.
2. Игнатъев А.А., Ляшенко А.В. Многофункциональные гетеромагнитные преобразователи физических величин // Гетеромагнитная микроэлектроника. Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Прикладные аспекты: Сб. науч. тр. Вып.3. Саратов: Изд-во СГУ, 2008. – С. 5–36
3. Титце У., Шенк К. Полупроводниковая схемотехника: Справочное руководство. Пер. с нем. М.: Мир, 1982. - 512 с.
4. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники: пер. с англ. – Изд. 6-е. – М.: Мир, 2003. – 704 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ЧАСТОТЫ ПЕРВИЧНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ГЕТЕРОМАГНИТНОГО ДАТЧИКА МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

В.С. Малышев¹, С.В. Овчинников², А.А. Пишеничный²

¹ОАО «Институт критических технологий», Саратов

²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Первичный преобразователь гетеромагнитного датчика геомагнитного поля построен на основе полупроводникового автогенератора, в цепь обратной связи которого включена ферритовая сфера, находящаяся в поле постоянного магнита. Частота генерации является информационным сигналом датчика. Рассмотрена возможность уменьшения температурного влияния на дрейф частоты генерации путем оптимальной ориентации поля анизотропии сферы и выбора материала постоянного магнита с требуемым температурным коэффициентом обратимых изменений.

Рассматриваемый датчик слабых магнитных полей, в частности, датчик геомагнитного поля, имеет в качестве первичного преобразователя полупроводниковый автогенератор с гетеромагнитным взаимодействием [1]. В цепь обратной связи генератора включена ферритовая сфера (ЖИГ-сфера), находящаяся в поле постоянного магнита. Частота генерации является информационным сигналом датчика.

Вариант конструкции трехосного дифференциального датчика геомагнитного поля содержит 6 идентичных автогенераторов, заключенных в единый корпус, задача которого состоит не только в обеспечении прочности устройства, но и в создании условий для одинаковости рабочих температур всех однотипных элементов блока первичных преобразователей.

Выбор частоты генерации каждого автогенератора задается резонансной частотой ферромагнитного резонанса, которая определяется следующим известным выражением:

$$f_{\text{ФМР}} = \gamma \cdot \left| \vec{B}_{\text{эфф}} \right|, \quad (1)$$

где $\gamma = 28$ Гц/нТл – гиромагнитное отношение для электрона, $\vec{B}_{эфф}$ – результирующая индукция магнитного поля в области расположения ЖИГ-сферы.

Следовательно, при изменении индукции магнитного поля в области ЖИГ-сферы будет изменяться частота основной гармоники генератора. Настройка генератора на определенный диапазон частот обеспечивается полем подмагничивания \vec{B}_0 в области ЖИГ-резонатора, которое создается с помощью постоянного магнита, закрепленного в корпусе генератора.

Индукция результирующего магнитного поля $\vec{B}_{эфф}$ в области ЖИГ-сферы есть суперпозиция известного поля подмагничивания \vec{B}_0 , известного поля магнитной анизотропии \vec{B}_A самого ЖИГ-резонатора и измеряемого внешнего магнитного поля \vec{B}_{BH} , в том числе и поля Земли:

$$\vec{B}_{эфф} = \vec{B}_0 + \vec{B}_A + \vec{B}_{BH}. \quad (2)$$

Таким образом, рассматриваемый автогенератор имеет центральную частоту генерации, определяемую выражением:

$$f = \gamma |\vec{B}_0 + \vec{B}_A + \vec{B}_{BH}| + \Delta f_{\mathcal{E}}, \quad (3)$$

где $\Delta f_{\mathcal{E}}$ – электронная отстройка центральной частоты генерации от частоты ферромагнитного резонанса, связанная с наличием реактивных элементов в конкретной схеме генератора.

Рассмотрим один косвенный способ уменьшения температурного влияния на центральную частоту генерации, то есть на информационный сигнал датчика.

Введем в рассмотрение вектор $\vec{B}_{0i} = \vec{B}_0 + \vec{B}_A$, представляющий сумму векторов поля подмагничивания и поля анизотропии в случае отсутствия внешних магнитных полей. Направление вектора \vec{B}_{0i} называют магнитной осью автогенератора. Максимальное значение вектор \vec{B}_{0i} принимает, очевидно, в случае параллельности векторов \vec{B}_0 и \vec{B}_A в области геометрического центра сферического ЖИГ- резонатора. Управление частотой выходного сигнала автогенератора в пределах некоторого диапазона осуществляется полем постоянного магнита. Поскольку направления векторов \vec{B}_0 и \vec{B}_A корректируются при изготовлении датчика, а частота резонанса с высокой степенью точности линейно зависит от внешнего магнитного поля, то о поле \vec{B}_{0i} можно судить, основываясь на изменении частоты генерации при фиксированном значении внешнего поля \vec{B}_{BH} .

Для тепловой стабилизации сферического ЖИГ-резонатора хотя бы в небольшом температурном интервале можно использовать метод, описанный в патенте [2], а именно переориентировать сферу в пространстве таким образом, чтобы при изменении температуры изменение собственного поля анизотропии резонатора компенсировало тепловое изменение частоты генерации.

На рисунке 1 приведены экспериментальные температурные зависимости частоты выходного СВЧ сигнала автогенератора одноосного датчика, полученные при измерениях, проведенных с помощью климатической камеры, в которой поддерживались различные температуры (ОАО «Институт критических технологий», г. Саратов). В камеру последовательно помещался один и тот же датчик, но с двумя вариантами настройки.

В первом случае (кривая 1 на рис. 1) ось намагничивания ЖИГ-сферы была ориентирована таким образом, что генератор выдавал максимальное значение частоты генерации при комнатной температуре. Во втором случае (кривая 2 на том же рисунке) ось ЖИГ-сферы ориентировали на минимальное значение частоты генерации при той же температуре.

В первом случае поле магнитной анизотропии ЖИГ-сферы практически сонаправленно с полем постоянного магнита в месте расположения сферы, а во втором противоположно ему.

Так как частота выходного сигнала гетеромагнитного генератора с ЖИГ-сферой в режиме магнитного насыщения последней определяется формулой (1), то при настройке положения оси сферы на максимальную частоту из (1) получим:

$$f_{max} = \gamma (B_0 + B_A + B_{BH Z}) + \Delta f_{\mathcal{E}}, \quad (4)$$

где $B_{BH Z}$ – проекция внешнего поля на направление поля подмагничивания.

При настройке сферы на минимальную частоту

$$f_{min} = \gamma (B_0 - B_A + B_{BH Z}) + \Delta f_{\mathcal{E}}. \quad (5)$$

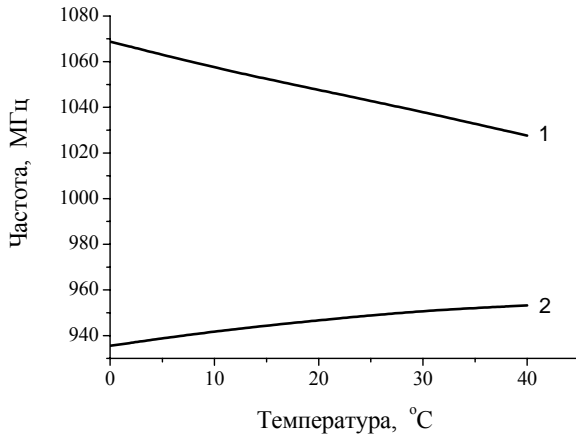


Рис. 1. Типичная характеристика СВЧ сигнала датчика при различных ориентациях поля анизотропии ЖИГ-сферы.

Если настройка генератора на максимальную и минимальную частоту производится при двух разных температурах T_1 и T_2 (для определенности $T_2 > T_1$) и при условии, что

$B_{BHZ} = \text{const}$, из (5) получим следующую систему четырех уравнений:

$$f_{\max}(T_2) = \gamma (B_0(T_2) + B_A(T_2) + B_{BHZ}) + \Delta f_{\text{Э}}(T_2), \quad (6)$$

$$f_{\max}(T_1) = \gamma (B_0(T_1) + B_A(T_1) + B_{BHZ}) + \Delta f_{\text{Э}}(T_1), \quad (7)$$

$$f_{\min}(T_2) = \gamma (B_0(T_2) - B_A(T_2) + B_{BHZ}) + \Delta f_{\text{Э}}(T_2), \quad (8)$$

$$f_{\min}(T_1) = \gamma (B_0(T_1) - B_A(T_1) + B_{BHZ}) + \Delta f_{\text{Э}}(T_1), \quad (9)$$

где $f_{\max}(T)$, $f_{\min}(T)$ – значения максимальной и минимальной частот генерации, а $B_0(T)$, $B_A(T)$ и $\Delta f_{\text{Э}}(T)$ – значения индукций поля подмагничивания, поля анизотропии и электронной отстройки частоты генерации при соответствующих значениях температуры.

Введем величины, определяющие изменения максимальной и минимальной частот генерации автогенератора с изменением температуры:

$$\Delta f_{\max} = f_{\max}(T_2) - f_{\max}(T_1), \quad (10)$$

$$\Delta f_{\min} = f_{\min}(T_2) - f_{\min}(T_1). \quad (11)$$

Тогда из выражений (6) – (9) следует, что

$$B_A(T_2) = (f_{\max}(T_2) - f_{\min}(T_2)) / (2\gamma), \quad (12)$$

$$B_A(T_1) = (f_{\max}(T_1) - f_{\min}(T_1)) / (2\gamma). \quad (13)$$

$$B_0(T_2) = \frac{f_{\max}(T_2) + f_{\min}(T_2)}{2\gamma} - \frac{\Delta f_{\text{Э}}(T_2)}{\gamma} - B_{BHZ}, \quad (14)$$

$$B_0(T_1) = \frac{f_{\max}(T_1) + f_{\min}(T_1)}{2\gamma} - \frac{\Delta f_{\text{Э}}(T_1)}{\gamma} - B_{BHZ}. \quad (15)$$

Определим температурные изменения значений поля анизотропии ЖИГ-сферы и поля подмагничивания как

$$\Delta B_A = B_A(T_2) - B_A(T_1),$$

$$\Delta B_0 = B_0(T_2) - B_0(T_1).$$

Тогда с учетом (12) – (13) имеем следующее выражение для температурного изменения поля анизотропии, приведенное к изменению температуры в 1 градус:

$$\Delta B_A / \Delta T = [(\Delta f_{\max}) - (\Delta f_{\min})] / (2\gamma \Delta T), \quad (16)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$.

Подобным образом, используя (14) и (15), запишем выражение для температурного изменения поля подмагничивания, приведенное к изменению температуры в 1 градус:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta B_0}{\Delta T} &= \frac{[f_{\max}(T_2) - f_{\max}(T_1)] + [f_{\min}(T_2) - f_{\min}(T_1)]}{2\gamma \cdot \Delta T} - \frac{\Delta f_{\text{Э}}(T_2) - \Delta f_{\text{Э}}(T_1)}{\gamma \cdot \Delta T} = \\ &= \frac{\Delta f_{\max} + \Delta f_{\min}}{2\gamma \cdot \Delta T} - \frac{\Delta f_{\text{Э}}(T_2) - \Delta f_{\text{Э}}(T_1)}{\gamma \cdot \Delta T}. \end{aligned} \quad (17)$$

Проанализируем выражения (16) и (17), опираясь на экспериментальные данные, приведенные

на рисунке 1. Из этих данных следует, что для $\Delta T=40$ К $\Delta f_{\max}=-44$ МГц, $\Delta f_{\min}=17$ МГц, поэтому

$$\frac{\Delta f_{\max} + \Delta f_{\min}}{2\gamma \cdot \Delta T} = -12053,57 \approx -12000 \text{ нТл/К},$$

$$\Delta B_A/\Delta T = -27237 \approx -27200 \text{ нТл/К}.$$

Однако из соотношения (17) видно, что по результатам температурных измерений частоты, предоставленных на рисунке 1, мы не можем явно определить величины $\Delta B_0/\Delta T$ и

$$\frac{\Delta f_{\mathcal{E}}(T_2) - \Delta f_{\mathcal{E}}(T_1)}{\gamma \cdot \Delta T}.$$

Но если генератор изготовлен из комплектующих, соответствующих категории military, то величина $\Delta f_{\mathcal{E}}$ слабо зависит от температуры и тогда

$$\frac{\Delta B_0}{\Delta T} \approx \frac{\Delta f_{\max} + \Delta f_{\min}}{2\gamma \cdot \Delta T} = -12000 \text{ нТл/}^\circ\text{C}. \quad (18)$$

С другой стороны, обратимые изменения магнитных свойств стабилизированного магнитотвердого материала при вариации температуры известны и оцениваются с помощью температурного коэффициента магнитной индукции α_B [3]:

$$\alpha_B = \frac{B_0 - B_T}{B_0(293 - T)}, \quad (19)$$

где B_0 – индукция при 293 К; B_T – индукция при температуре T .

Для магнитных материалов системы SmCo, которые используются в рассматриваемой конструкции датчика, $\alpha_B = -0,03\%/^\circ\text{C}$ [3]. Значение индукции магнитного поля на торцевой поверхности таблеточного магнита системы подмагничивания ЖИГ-сферы составляет 0,67 Тл при комнатной температуре, что обеспечивает значение поля подмагничивания в области сферы $B_0=0,03 \dots 0,035$ Тл. Тогда

$$\frac{\Delta B_0}{\Delta T} = \alpha_B B_0 = -(9 \dots 10,5) \cdot 10^{-6} \text{ Тл/К}.$$

Этот результат неплохо согласуется с (18) и дает возможность оценить для конкретного исполнения генератора величину $\Delta f_{\mathcal{E}}(T_2) - \Delta f_{\mathcal{E}}(T_1)$ с помощью (17):

$$\Delta f_{\mathcal{E}}(T_2) - \Delta f_{\mathcal{E}}(T_1) = \frac{\Delta f_{\max} + \Delta f_{\min}}{2} - \gamma \Delta B_0 \approx -(1,7 \dots 3,5) \text{ МГц}.$$

Как видно из представленных данных, величины $\Delta f_{\max}/\Delta T$ и $\Delta f_{\min}/\Delta T$ имеют разные знаки. Следовательно, имеется возможность сориентировать ЖИГ-сферу в такое положение, при котором зависимость резонансной частоты генератора от температуры в некотором диапазоне температур будет существенно уменьшена или компенсирована.

Экспериментальная проверка проводилась в Конструкторском бюро критических технологий ОАО «Институт критических технологий» (г. Саратов). Специально разработанная установка позиционирования сферы в цепи обратной связи автогенератора с компьютерным управлением и высокоточным шаговым двигателем поворота держателя сферы помещалась в камеру тепла и холода «Techno 7006». В ходе эксперимента в память компьютера записываются температура в камере, частота генерации и угол поворота ЖИГ-сферы относительно метки оси легкого намагничивания. Данные обрабатываются специально разработанной программой.

На рисунке 2 приведены три зависимости частоты генерации от угла поворота сферы одного и того же автогенератора для трех температур в камере: минус 50°C , 0°C и $+50^\circ\text{C}$.

На этом рисунке отмечены три значения угла поворота сферы (12° , 92° и 120°), при которых частота генерации остается независимой от температуры в камере. Таким образом, генератор с ЖИГ-сферой, установленной в цепь обратной связи под одним из найденных углов относительно оси поля подмагничивания, должен слабо откликаться на изменение окружающей температуры.

Далее осуществляется проверка выходной мощности первичного преобразователя посредством различных аппаратных средств. Если она оказывается недостаточной для корректной работы датчика в составе измерительного комплекса, то сфера выставляется в следующую найденную позицию по углу.

Найдя оптимальное положение ЖИГ–сферы по параметру выходной мощности первичного преобразователя осуществляется проверка на близость к нулю итогового температурного коэффициента частоты генерации и определяется его численное значение, необходимое для дальнейшей температурной коррекции показаний датчика уже программными средствами.

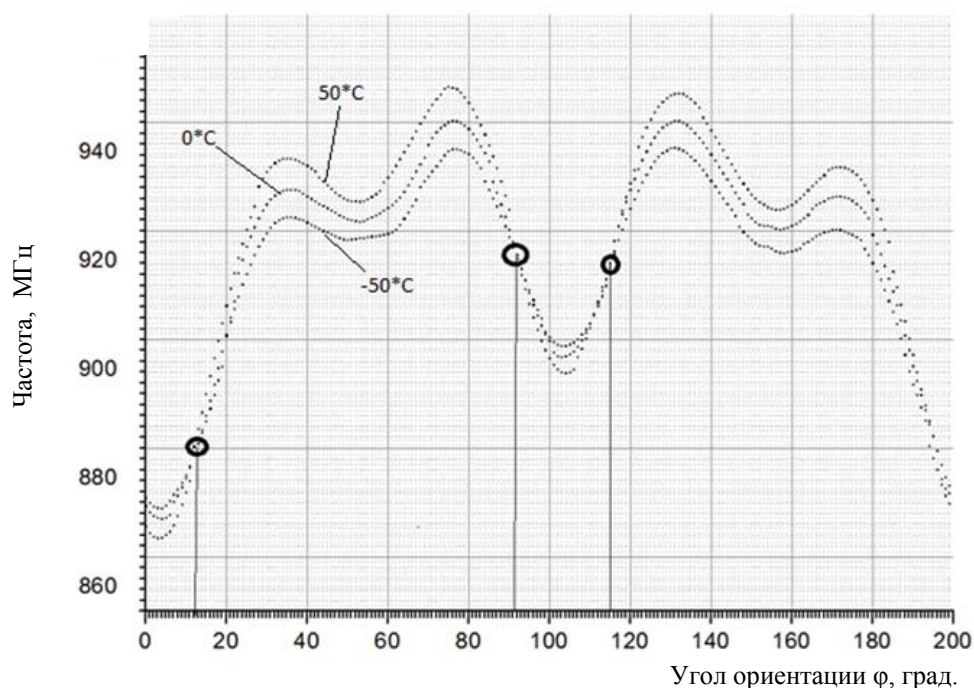


Рис.2. – Зависимости частоты генерации от угла φ ориентации ЖИГ–сферы для температур минус 50°C, 0°C и +50°C

Литература

1. Игнатъев А.А., Ляшенко А.В. Гетеромагнитная микроэлектроника: микросистемы активного типа. – М.: Наука, 2007. – 612 с.
2. Korber Marinus L, Mueller Keith Jeremy US6313711 B1 US 09/652,868, 31.08.2000, 6.11.2001.
3. Куневич А. В., Подольский А. В., Сидоров И. Н. Ферриты: Энциклопедический справочник в пяти томах. Т. 1. Магниты и магнитные системы /. – СПб.: Информационно-издательское агентство «ЛИК», 2004. – 358 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДУЛЕЙ ПЕЛЬТЬЕ ДЛЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ДАТЧИКОВ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Д.С. Гриднев, С.В. Овчинников

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

Рассмотрено применение термоэлектрических модулей Пельтье для термостабилизации гетеромагнитных датчиков слабых магнитных полей. При заданной температуре стабилизации рассчитаны зависимости тока питания модуля Пельтье от температуры окружающей среды для различных значений мощности тепловыделения в датчике. Оговорены условия на предельно возможную мощность тепловыделения датчика, отводимую модулем Пельтье.

Гетеромагнитный датчик слабых магнитных полей представляет собой электронную систему с первичным преобразователем в виде твердотельного автогенератора на полевых или биполярных транзисторах с ферритовым (железотитриевый гранат – ЖИГ) микрорезонатором в цепи обратной связи [1]. Ферритовый микрорезонатор находится в поле постоянного магнита, обеспечивающего требуемый уровень индукции поля подмагничивания.

Параметры ЖИГ-микрорезонатора и магнита системы его подмагничивания зависят от температуры [2–4]. Следствием этого является зависимость от температуры информационного сигнала – частоты генерации первичного преобразователя датчика.

Минимизация влияния температуры на частоту генерации первичного преобразователя датчика возможна путем термостабилизации первичного преобразователя с помощью модулей Пельтье. Термоэлектрические модули (ТЭМ) Пельтье [5, 6] обладают сравнительно высокой надежностью, допускают каскадное использование, что позволяет довести температуру корпусов охлаждаемых электронных элементов до отрицательных значений даже при их значительной тепловой мощности рассеяния. Кроме того, ТЭМ могут работать в инверсном режиме, выполняя функцию нагревателя.

В то же время ТЭМ имеют относительно низкий коэффициент полезного действия и сами являются источниками тепла. Поэтому для системы охлаждения на основе ТЭМ требуется эффективный теплоотвод. И наконец, ТЭМ в случае выхода его из строя изолирует охлаждаемый элемент от теплоотвода.

Модули на эффекте Пельтье особенно удобны при использовании управляемого терморегулирования охлаждаемого устройства, поскольку режим работы ТЭМ может автоматически изменяться с применением соответствующих датчиков. Для этого необходимо знать, как ток питания ТЭМ зависит от температуры стабилизации электронного устройства, температуры окружающей среды и тепловой мощности рассеяния. Определим эту зависимость для гетеромагнитного датчика геомагнитного поля при условии, что интегральная мощность его первичного преобразователя не превышает 4 Вт в зависимости от конструкции датчика (одноосный, трехосный, дифференциальный по осям и т.п.). При этом будем иметь в виду, что рабочие характеристики цифровой части конструкции датчика, обрабатывающей информационный сигнал первичного преобразователя, слабо зависят от температуры. Поэтому использовать ТЭМ для охлаждения цифровой части нецелесообразно в силу низкого к.п.д. ТЭМ.

Пусть блок первичных преобразователей генерирует стационарную тепловую мощность P_T (Вт), которую необходимо отвести от него с помощью элемента Пельтье. Требуемая температура блока $t_{Бл}$, температура окружающей среды $t_{ср}$.

К паспортным параметрам ТЭМ относятся следующие:

I_{max} – максимальный рабочий ток (А);

U_{max} – максимальное рабочее напряжение (В);

Q_{max} – максимальная холодопроизводительность (Вт);

Δt_{max} – максимальный температурный переход на элементе при температуре горячей поверхности элемента Пельтье $t_{Г}=25^{\circ}\text{C}$;

R – омическое сопротивление элемента (Ом),

а также геометрические параметры модуля (размеры контактной площадки и толщина).

В системе охлаждения на основе модуля Пельтье необходимо учесть:

$R_{ТУ}$ (К/Вт) – тепловое сопротивление корпуса блока первичных преобразователей;

$R_{ТС}$ (К/Вт) – тепловое сопротивление элемента сопряжения блока с модулем Пельтье;

$R_{ТПе}$ (К/Вт) – тепловое сопротивление самого модуля Пельтье или его тепловую проводимость $\Lambda = 1/R_{ТПе}$ (Вт/К);

$R_{ТТ}$ (К/Вт) – тепловое сопротивление теплоотвода с учетом устройства его сопряжения с горячей поверхностью модуля Пельтье и теплообмена с окружающей средой.

Проведем оценку связи между отводимой от элемента Пельтье тепловой мощностью, тепловым сопротивлением радиатора и температурой среды.

На основе метода тепловой схемы [7] можно записать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} t_{Бл} &= t_X + P_T \cdot (R_{ТУ} + R_{ТС}), \\ P_{Т ПОЛН} &= P_T + I^2 R, \\ t_{Г} &= P_{Т ПОЛН} \cdot R_{ТТ} + t_{ср}, \end{aligned} \quad (1)$$

где t_X и $t_{Г}$ – температуры холодной и горячей граней элемента Пельтье, I – ток питания элемента,

$P_{T\text{ ПОЛН}}$ – общая тепловая мощность, отводимая от горячей грани элемента в окружающую среду.

Разность температур $t_{\Gamma}-t_X$ будет считать в первом приближении линейной функцией отводимой тепловой мощности, причем

$$t_{\Gamma}-t_X=\Delta t_{\max} \text{ при } P_{T\text{ ПОЛН}}=0 \text{ и } t_{\Gamma}=t_X \text{ при } P_{T\text{ ПОЛН}}=Q_{\max}.$$

Для оценочных расчетов положим $I=I_{\max}$, тогда

$$t_{\Gamma}-t_X=\Delta t_{\max}-\frac{\Delta t_{\max}}{Q_{\max}} P_{T\text{ ПОЛН}}. \quad (2)$$

С другой стороны, разность $t_{\Gamma}-t_X$ можно определить из (1) при $I=I_{\max}$. Отсюда получаем предельное сверху значение теплового сопротивления теплопровода R_{TT} , обеспечивающее работоспособности всей системы охлаждения:

$$R_{TT} \leq \frac{\Delta t_{\max}+t_Y-t_{CP}-P_T \cdot (R_{TY}+R_{TC})-\frac{\Delta t_{\max}}{Q_{\max}} P_T}{P_T+I^2 R}. \quad (3)$$

Поскольку тепловое сопротивление теплопровода не может быть нулевым, то из условия $R_{TT} > 0$ получим ограничение на отводимую от устройства тепловую мощность [8]:

$$P_{T\text{ ПОЛН}} \leq \frac{\Delta t_{\max}+t_Y-t_{CP}}{R_{TY}+R_{TC}+\frac{\Delta t_{\max}}{Q_{\max}}}. \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) позволяют оценить возможность применения того или другого типа элемента Пельтье по их паспортным данным для обеспечения требуемых параметров теплового режима охлаждаемого электронного устройства.

Для определения зависимости силы тока питания модуля Пельтье от температуры окружающей среды при фиксированной мощности тепловыделения в блоке первичных преобразователей введем текущий температурный перепад на модуле Пельтье:

$$\Delta t=t_{\Gamma}-t_X=t_{CP}+(P_T+I^2 R) \cdot R_{TT}-t_Y+P_T R_{T\text{ Пел}}. \quad (5)$$

Общее выражение для тока питания элемента Пельтье известно из [6]:

$$I=\frac{\alpha \cdot T_X}{R} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{2 \alpha \cdot T_X}{R}\right)^2-\frac{8}{R}\left(P_{T\text{ ПОЛН}}+\Lambda \cdot \Delta t\right)}, \quad (6)$$

где α – общий коэффициент термо ЭДС рассматриваемого модуля,

T_X – температура холодной грани модуля по абсолютной шкале.

При проведении расчетов необходимо использовать метод последовательных приближений. В качестве исходного приближения можно принять $t_{\Gamma}=t_{CP}$, затем с помощью (6) определить величину питающего тока I , после чего новое значение Δt определяется по (5). Далее расчет необходимо повторить, пока изменение значения t_{Γ} между итерациями не станет меньше наперед заданного, например, 1 К.

Метод последовательных приближений необходим, поскольку общее выражение (6) для тока питания элемента Пельтье включает общую тепловую мощность рассеяния $P_{T\text{ ПОЛН}}$, которая зависит от силы тока питания. Кроме того, полученную методом последовательных приближений количественную связь между током и температурой среды можно скорректировать по той же формуле (6), определив по паспортным данным тепловую проводимость модуля Пельтье: $\Lambda=Q_{\max} / \Delta t_{\max}$. Коэффициент термо ЭДС α модуля в целом тоже можно оценить по паспортным данным, поскольку в режиме максимального температурного перепада $Q=0$ и тогда:

$$\Lambda \cdot \Delta t=\frac{\left(\alpha T_X\right)^2}{2 \cdot R}, \quad U_{\max}=\alpha \cdot \Delta t_{\max}+I_{\max} R.$$

Поэтому

$$\alpha = (U_{max} - I_{max}R) / \Delta t_{max} \quad (7)$$

Еще раз отметим, что в (7) определен коэффициент модуля Пельтье в целом, а не отдельной пары элементов из составляющих весь модуль.

Приведем пример. Рассмотрим отечественный ТЭМ CP1,0-127-06L. Он имеет следующие паспортные параметры:

$$I_{max} = 3 \text{ A}, \quad U_{max} = 15,5 \text{ В}, \quad Q_{max} = 26,5 \text{ Вт}, \quad \Delta t_{max} = 72 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ число элементов в модуле } 127.$$

Тогда, поскольку $Q_{max} = I_{max}^2 \cdot R$, то $R = 2,94 \text{ Ом}$. Отсюда для всего модуля

$$\alpha = (U_{max} - I_{max} \cdot R) / \Delta T_{max} = 0,0927 \text{ В/К},$$

а для одного элемента модуля $\alpha_1 = \alpha / 127 = 0,73 \cdot 10^{-3} \text{ В/К}$.

Далее, тепловая проводимость модуля $\Lambda = Q_{max} / \Delta t_{max} = 0,368 \text{ Вт/К}$ или тепловое сопротивление самого модуля $R_T = 1 / \Lambda = 2,72 \text{ К/Вт}$.

Теперь у нас есть все параметры для определения зависимости силы тока питания модуля Пельтье от температуры окружающей среды при известных тепловых сопротивлениях всех элементов системы отвода тепла от охлаждаемого объекта, тепловой мощности, отводимой от объекта, и требуемого значения его рабочей температуры.

Для исследования влияния температуры окружающей среды на ток питания термостатирующего элемента Пельтье были использованы характеристики промышленно выпускаемых модулей.

Рассмотрены 5 типов ТЭМ, рассчитанных на возможность отведения от термостатируемого объекта от 0,2 Вт до 5 Вт тепловой мощности. Их характеристики взяты из [9 – 11] и сведены в таблицу.

Таблица.
Характеристики рассматриваемых модулей Пельтье

Модуль №	I_{max} , А	U_{max} , В	Δt_{max} , $^\circ\text{C}$	Q_{max} , Вт	R , Ом	Λ , Вт/К
1	3,4	4,8	74,5	11,3	1,41	0,219
2	5,0	15,4	65	42,5	3,08	1,185
3	8,9	16,3	72,5	89,8	1,83	2,001
4	15,6	16,3	71	187	1,28	3,611
5	22,4	16,3	71	227	0,728	5,143

Результаты расчетов приведены на графиках рисунка 1, где представлены зависимости тока питания рассмотренных модулей от температуры окружающей среды при отведении от термостабилизируемого блока от 0,2 до 5 Вт тепловой мощности. Температура стабилизации составляет 20°C . Тепловое сопротивление теплоотвода принималось равным 1 К/Вт .

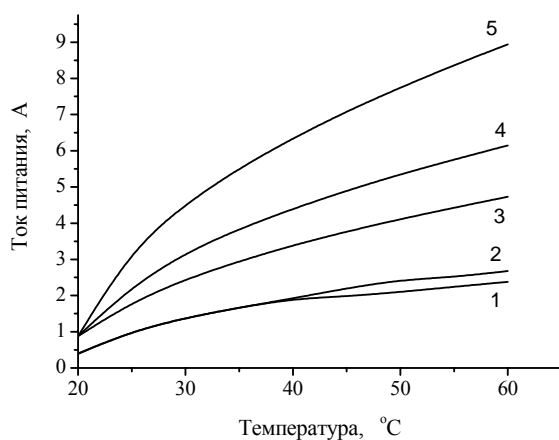


Рис. 1. Зависимости тока питания модулей Пельтье от температуры окружающей среды при различных значениях отводимой тепловой мощности:

- кривая 1 – для модуля № 1 при тепловыделении в блоке 0,2 Вт,
- кривая 2 – для модуля № 2 при тепловыделении в блоке 1 Вт,
- кривая 3 – для модуля № 3 при тепловыделении в блоке 2 Вт,
- кривая 4 – для модуля № 4 при тепловыделении в блоке 4 Вт,
- кривая 5 – для модуля № 5 при тепловыделении в блоке 5 Вт.

Приведенные результаты подтверждают наличие высоких энергозатрат в процессе охлаждения модулем Пельтье электронных систем относительно отводимой от них тепловой мощности. Соответственно, на стадии проектирования устройства необходимо принять решение о целесообразности использования именно такого способа термостабилизации. В случае, если решение будет положительным, то потребуются весьма большие затраты энергии для полноценного функционирования системы и минимизации вероятности её выхода из строя. Поэтому, по нашему мнению, применение модулей Пельтье для термостабилизации элементов радиоэлектронной аппаратуры целесообразно лишь в безальтернативных ситуациях.

Кроме того, при этом необходимо разработать конструкцию теплоотвода, эффективно отводящего тепло от модуля Пельтье в окружающую среду. Интересно рассмотреть возможность использования в этих целях газорегулируемой тепловой трубы, которые имеет возможность выполнять функцию теплового диода, что важно при необходимости инверсного включения ТЭМ для подогрева блока преобразователей в условиях низких температур окружающей среды.

Литература

1. Игнатъев А.А., Ляшенко А.В. Гетеромагнитная микроэлектроника: микросистемы активного типа. – М.: Наука, 2007. – 612 с.
2. Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. – М.: Сов. радио, 1975. – 360 с.
3. Миткевич А.В. Стабильность постоянных магнитов. – М.: Энергия, 1971. – 127 с.
4. Постоянные магниты: справочник / под ред. Ю.М. Пятина. – М.: Энергия, 1971. – 486 с.
5. Термоэлементы и термоэлектрические устройства : справочник / Л.И. Анатъчук. – Киев: Наук. думка, 1979. – 768 с.
6. Краус А.Д. Охлаждение электронного оборудования / пер. с англ. В.Я. Лиознова. Под ред. И.Е. Вильница. – Л.: Энергия, 1971. – 248 с.
7. Дульнев Г.Н., Семяшкин Э.М. Теплообмен в радиоэлектронных аппаратах. – Л.: Энергия, 1968. – 360 с.
8. С.В. Овчинников, А.С. Ретунский. Возможность использования термоэлектрических модулей для термостабилизации гетеромагнитного датчика магнитного поля в условиях повышенной температуры среды // Гетеромагнитная микроэлектроника: сборник научных трудов / под ред. проф. А.В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2015. – Вып. 18. С. 4 – 11.
9. «Чип и Дип. Электронные и приборные компоненты» [электронный ресурс] URL: <http://www.chipdip.ru/product/>
10. Сайт НПФ «Модуль» [электронный ресурс] URL: <http://www.spf-modul.com/ru/>
11. Интернет ресурс «Симметрон» [электронный ресурс] URL: <http://www.symmetron.ru/>

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО НАМАГНИЧИВАНИЯ В НЕМАГНИТНОЙ ЦЕНТРИФУГЕ

Д.М. Спиридонов, А.А. Игнатъев

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

В работе рассматривается принцип работы и формирование собственного динамического магнитного поля испытательного стенда, моделирующего действие длительных линейных перегрузок на магниточувствительные устройства. Строится математическая модель формирования собственного динамического магнитного поля стенда, проводится сопоставление теоретической (модельной) картины формирования магнитного поля с экспериментальными данными.

Испытательный стенд (в дальнейшем «немагнитная центрифуга», НЦ) предназначен для физического моделирования работы испытуемых устройств в условиях действия линейных перегрузки от 0 до 100 g. Принцип работы НЦ основан на возникновении центростремительного (нормального) ускорения при вращении испытуемого объекта в рабочей камере (рис. 1) по окружности в соответствии с выражением (1):

$$a_n = \omega^2 \cdot R_k, \quad (1)$$

где a_n – центростремительное ускорение, ω – угловая скорость, R_k – радиус окружности центра камеры.

На рисунке 1 представлена схема работы НЦ в условиях воздействия на нее внешнего магнитного поля (МП).

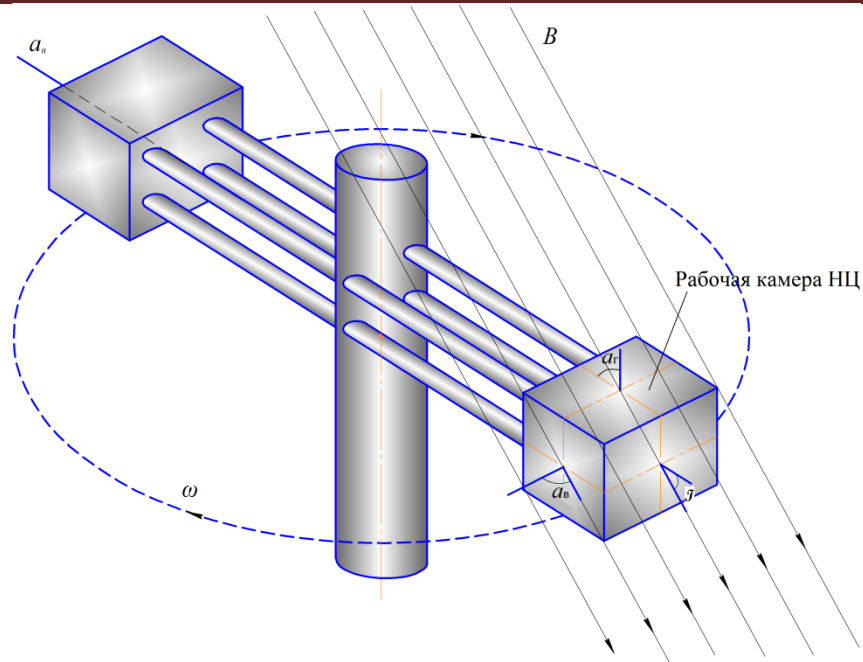


Рис. 1. Схема работы НЦ

Функционирование НЦ осуществляется в условиях воздействия на нее магнитного поля Земли (МПЗ). Магнитный поток, пронизывающий рабочую камеру НЦ, выражается соотношением:

$$\Phi = B \cdot S \cdot \cos \alpha, \quad (2)$$

где B – вектор магнитной индукции,

S – площадь поверхности, пересекаемой силовыми линиями МП,

α – угол между вектором магнитной индукции и нормалью к плоскости S .

Изменение магнитного потока, вызванное вращением рабочей камеры, порождает электродвижущую силу (ЭДС):

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi}{dt}, \quad (3)$$

Наличие ЭДС предопределяет возникновение вихревых токов в стенках рабочей камеры НЦ и порождаемого ими магнитного поля, направленного в соответствии с правилом Ленца, навстречу первичному ПМ [1], [2].

Рассмотрим более подробно механизм взаимодействия МПЗ с рабочей камерой в процессе работы НЦ.

В случае произвольно направленного МПЗ вектор магнитной индукции \mathbf{B} можно разложить на вертикальную и горизонтальную компоненты \mathbf{B}_v , \mathbf{B}_r .

Центр рабочей камеры НЦ описывает замкнутую траекторию (окружность) в горизонтальной плоскости. Из этого следует, что отсутствует ЭДС, порождаемая вертикальной компонентой МП, поскольку отсутствует зависимость магнитного потока от времени. Действительно, при прохождении полного оборота рабочей камеры вокруг оси вращения не меняется ни величина \mathbf{B}_v , ни угол α_r , а следовательно и площадь S пронизываемой поверхности.

Как видно из рисунка 1 в горизонтальных стенках рабочей камеры НЦ магнитный поток имеет одинаковую величину в процессе всего времени движения рабочей камеры по окружности, поскольку не меняется угол α_r , а следовательно и площадь, пронизываемая магнитным полем, само же МП стационарно и однородно. Вследствие стационарности величины магнитного потока отсутствует ЭДС в горизонтальных стенках рабочей камеры.

В вертикальных стенках рабочей камеры магнитный поток зависит от угла α_v , так как меняется площадь поверхности, пронизываемая горизонтальной составляющей вектора магнитной индукции \mathbf{B}_r .

Введем зависимость угла α от времени:

$$\alpha_r = \omega t, \quad (4)$$

Угловая скорость ω может быть выражена через частоту вращения, тогда формула для определения мгновенного значения угла α примет вид:

$$\alpha_r = 2\pi\nu t, \quad (5)$$

где ν – частота вращения рабочей камеры.

Теперь, используя формулы 2 – 5 можно вывести соотношение, описывающее формирование ЭДС в вертикальных стенках рабочей камеры НЦ:

$$\mathcal{E} = -2\pi\nu \cdot B \cdot S \cdot \sin 2\pi\nu t \cdot \cos \Gamma, \quad (6)$$

где Γ – угол магнитного наклона, определяющий зависимость ЭДС только от горизонтальной составляющей вектора магнитной индукции МПЗ.

Для определения вихревых токов, протекающих в рассматриваемой стенке рабочей камеры используем закон Ома, в соответствии с которым:

$$I = \frac{\mathcal{E}}{Z}, \quad (7)$$

где I – величина вихревого тока, \mathcal{E} – электродвижущая сила, Z – полное электрическое сопротивление, испытываемое током, при прохождении через рассматриваемую стенку рабочей камеры.

Для определения полного сопротивления контуров с током воспользуемся следующим соотношением:

$$Z = R + jX, \quad (8)$$

где R – активная составляющая полного сопротивления, j – мнимая единица, X – реактивная составляющая полного сопротивления.

Величина R зависит только от линейных размеров и материала из которого изготовлен рабочая камера НЦ.

Реактивное сопротивление X складывается из индуктивной и емкостной составляющих, которые в свою очередь зависят от частоты ЭДС и геометрии контура:

$$Z = \frac{\rho \cdot l}{S} + j2\pi\nu \cdot L + \frac{1}{j2\pi\nu \cdot C}, \quad (9)$$

где ρ – удельное сопротивление материала, l – длина выделенного в стенке камеры НЦ контура вихревого тока, S – площадь поперечного сечения проводника, L – индуктивность выделенного в стенке камеры НЦ контура вихревого тока, C – емкость выделенного в стенке камеры НЦ контура вихревого тока.

В соответствии с законом Био-Савара-Лапласа соотношение, выражающее зависимость магнитной индукции от протекающего через единичный виток тока выглядит следующим образом:

$$B = \mu_0 \frac{I}{2r}, \quad (10)$$

где B – магнитная индукция порождаемая вихревыми токами в центре единичного витка с током, μ_0 – магнитная постоянная, численно равная $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, r – радиус контура, по которому течет ток.

Тогда окончательное соотношение, описывающее формирование собственного динамического МП произвольной вертикальной стенкой рабочей камеры НЦ будет выглядеть следующим образом:

$$B_c = -\mu_0 \frac{2\pi\nu \cdot B_{МПЗ} \cdot S_c \cdot \sin 2\pi\nu t \cdot \cos \Gamma}{\frac{\rho \cdot l_g}{S_g} + j2\pi\nu \cdot L + \frac{1}{j2\pi\nu \cdot C}} \cdot \frac{1}{2r_g}, \quad (11)$$

где B_c – величина собственного МП, возникающего в стенке рабочей камеры НЦ, $B_{МПЗ}$ – величина магнитной индукции магнитного поля Земли, S_c – площадь поверхности стенки рабочей камеры НЦ, l_g – длина контура по которому течет ток, S_g – площадь контура по которому течет ток, r_g – радиус контура по которому течет ток.

Для проверки работоспособности разработанной модели провели численный расчет собственного динамического магнитного поля НЦ и сравнили результат с полученным экспериментальным путем.

Для проведения расчета используется формулой (11). Введены следующие упрощения:

1. При расчете полного сопротивления витка с током пренебрегаем его реактивной составляющей ввиду малости последней;

2. При расчете активной составляющей сопротивления считаем, что весь ток течет по одному витку. При этом исходим из условия равенности площадей стенки рабочей камеры, для которой проводится расчет и этого витка;
3. Значение магнитной индукции $B_{МПЗ}$ принимается равным измеренному перед проведением эксперимента в стационарных условиях;
4. Рассчитываем мгновенное значение B_c в момент времени, когда она проходит максимум, то есть $\sin 2\pi \nu t = 1$.

Таким образом формула (11) преобразуется к следующему виду:

$$B_c = -\mu_0 \frac{2\pi\nu \cdot B_{Г.МПЗ} \cdot S_c}{\frac{\rho \cdot l_g}{S_g}} \cdot \frac{1}{2r_{г.ср}}, \quad (12)$$

где $B_{Г.МПЗ}$ – величина горизонтальной составляющей магнитной индукции МПЗ, S_c – площадь стенки рабочей камеры, ρ – удельное электрическое сопротивление материала стенки рабочей камеры, l_g – длина витка (вихревого тока), S_g – площадь поперечного сечения витка, $r_{г.ср}$ – средний радиус витка.

На рисунке 2 представлены результат проведенных вычислений зависимости величины собственного динамического магнитного поля НЦ от частоты вращения последней (а), и сравнительный график экспериментальной и расчетной кривых (б), причем расчетная кривая есть результат вычитания формируемого (согласно модели) магнитного поля в рассматриваемой стенке рабочей камеры из стационарного МПЗ заданной величины.

Исходя из реальных условий работы, и геометрических размеров НЦ при расчете были выбраны следующие значения переменных, участвующих в модели:

$B_{Г.МПЗ} = 15590$ нТл, $\nu = 0 \dots 15$ Гц, $S_c = 0.04$ м, $\rho = 0,75 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, $l_g = 0,8$ мм, $S_g = 0,001$ м², $r_{г.ср} = 0,12$ м.

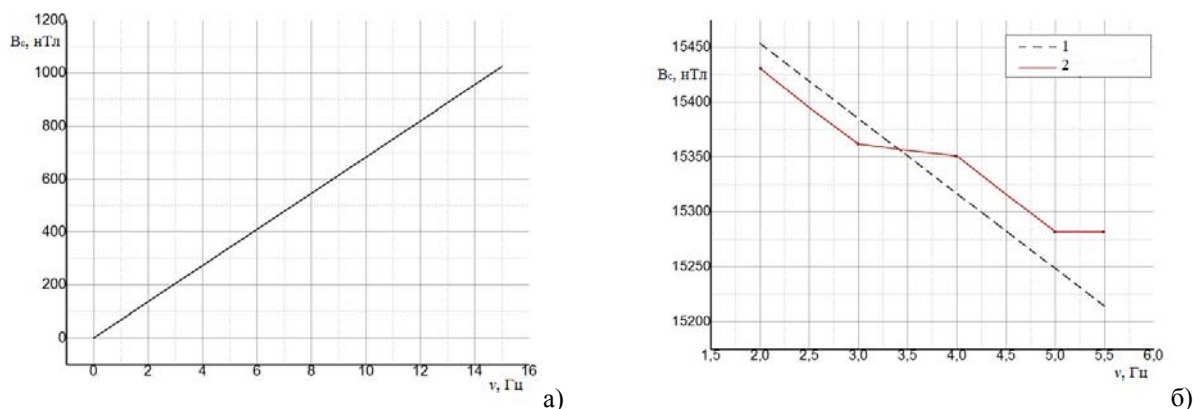


Рис. 2. Расчетная зависимость собственного МП НЦ от частоты (а), теоретическая (1) и экспериментальная (2) кривые зависимости формирования магнитного поля в радиальной стенке рабочей камеры в зависимости от частоты вращения центрифуги (б)

Как видно из рисунка 2 теоретическая зависимость представляет собой прямую линию, то есть является линейной. На экспериментальной кривой присутствуют не учитываемые расчетной моделью изменения крутизны зависимости величины собственного динамического магнитного поля НЦ от частоты, для объяснения которых требуются дополнительные исследования. Тем не менее можно сказать, что в первом приближении теоретическая зависимость близка к экспериментальной, что подтверждает справедливость построенной математической модели.

Литература

1. Савельев, И.В. Курс общей физики, т.2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика: Учебное пособие / И.В.Савельев. 2-е изд., перераб. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 495 с.
2. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. III. Электричество / Д.В. Сивухин. 4-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИБ; Изд-во МФТИ, 2004. – 656 с.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЩНЫХ ТРАНЗИСТОРНЫХ УСИЛИТЕЛЕЙ В
ДИАПАЗОНЕ 2-4 ГГц***А.Л. Хвалин, Л.С. Сотов**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

В статье представлен принципиальный вид конструкции усилительного модуля с выходной мощностью 50 Вт, построенного по схеме суммирования мощностей ряда идентичных каналов усиления. В качестве элементной базы использованы серийно выпускаемые отечественные биполярные транзисторы. Изложены результаты численного моделирования параметров мощных усилительных модулей в диапазоне 2 - 4 ГГц. В частности, коэффициент передачи по мощности усилительного модуля составляет более 24 дБ.

Получение высоких выходных мощностей транзисторных усилителей является весьма сложной и актуальной задачей. Этот класс устройств во многих радиотехнических системах определяет важнейшие тактико-технические параметры системы, такие, как излучаемую и потребляемую мощность, ширину полосы рабочих частот, габариты и массу, надежность и стоимость.

Основной конструктивной особенностью мощных транзисторных усилителей (МТУ) является сложная схема построения выходного каскада. Поскольку отдельный транзисторный кристалл позволяет получить выходную мощность усилителя не более 1- 2 Ватт, в МТУ необходимо применять многоканальное суммирование мощности, что неизбежно усложняет конструкцию и вносит дополнительные потери.

Известно также, что возможности широкополосного согласования транзистора существенно ухудшаются с ростом его выходной мощности (и, как следствие, с увеличением ширины затвора, емкостей активной структуры), что приводит к необходимости использования ряда дополнительных согласующих элементов: емкостей, индуктивностей, отрезков микрополосковых проводников.

В связи с вышеизложенным, актуально проведение исследований по разработке мощных широкополосных усилителей на кристаллах транзисторов 2Т937 (ОАО «НПП «Пульсар», г. Москва) в диапазоне рабочих частот 2- 4 ГГц с выходной мощностью до 50 Вт.

МТУ с диапазоном рабочих частот 2- 4 ГГц и выходной мощностью до 50 Вт включает ряд основных блоков: блоки усиления, деления мощности для включения нескольких каналов усиления, блоки суммирования мощности.

На рис.1 и рис.2 представлена функциональная блок- схема МТУ в микрополосковом исполнении на подложке из поликора толщиной 1 мм.

Мощный усилитель имеет в своем составе: блоки деления мощности (D1- D4, DS), блоки суммирования мощности (S1-S4, DS), унифицированные базовые усилительные модули (VIP1, VIP2), параллельные каналы усиления КУ1- КУ8).

Мощные биполярные транзисторы имеют относительно небольшой коэффициент усиления. Поэтому для достижения значений усиления МТУ не менее 20 дБ возникает необходимость последовательного включения нескольких каскадов усиления. Первый каскад усиления МТУ содержит базовые усилители мощности VIP1 и VIP2, второй каскад усиления имеет 8 каналов КУ1- КУ8 с параллельно- последовательным включением усилителей VIP1 и VIP2. Для получения выходной мощности 50 Вт, при небольшой выходной мощности используемых транзисторов, использовано многоканальное суммирование выходных сигналов усилительных модулей КУ1- КУ8, включенных параллельно. В базовых усилительных модулях (VIP1 и VIP2) биполярные транзисторы включены по схеме с общей базой и содержат цепи согласования.

Блоки МТУ в соответствии с рис.1, после решения задач оптимизации их основных характеристик, сведены в единый расчетный проект всего устройства.

В результате проведенной работы создана конструкция МТУ и его основных блоков: делителей/сумматоров мощности на 2, 4, 8, 16 каналов в микрополосковом исполнении, базового двухкаскадного усилительного модуля. Получены оптимальные характеристики МТУ в рабочем диапазоне частот от 2 ГГц до 4 ГГц.

Методики проектирования, использованные при создании конструкции МТУ, могут применяться при постановке и решении задач структурной и параметрической оптимизации устройств самого разного назначения [1].

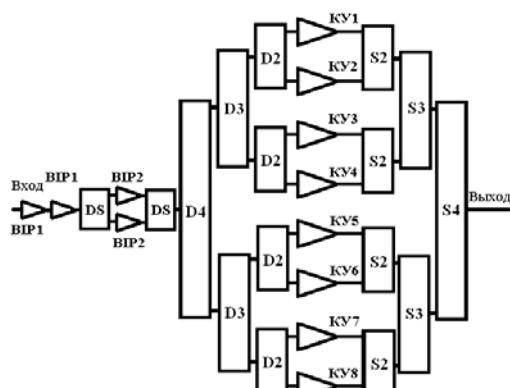


Рис. 1 Блок- схема МТУ

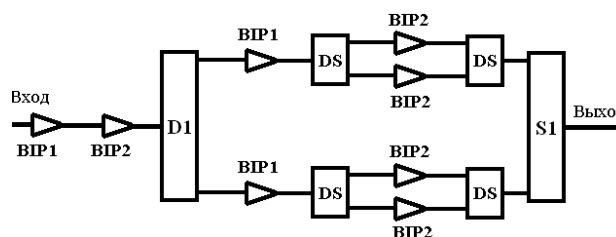


Рис. 2 Блок- схема канала усиления (КУ)

Литература

1. Хвалин А. Л. Анализ и синтез интегральных магнитоуправляемых радиотехнических устройств на ферритовых резонаторах: автореф. дисс. на соискание уч. степени д. техн. н.: 05.12.04. / Поволжская гос. академия телекоммуникаций и информатики: Самара. 2014. 32 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

А. В. Гунствин, Л. Л. Страхова, А. А. Игнатъев

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

В статье рассматривается методика исследования зависимости параметров микроэлементов магнитоочувствительных микросхем от частоты в широком диапазоне частот с использованием прецизионного измерителя *LCR* типа *HM 8118*. Проверена эффективность этой методики при определении таких параметров микроэлементов магнитоочувствительных микросхем, как сопротивление, индуктивность, емкость.

В магнитометре, разработанном в ОАО «Институте критических технологий», в качестве магнитоочувствительного элемента используется ЖИГ - резонатор, резонансная частота которого изменяется в зависимости от поля подмагничивания [1–4]. ЖИГ-резонатор находится в цепи обратной связи генератора. Такой генератор с ЖИГ-резонатором в цепи обратной связи представляет собой преобразователь индукции магнитного поля в сигнал, частота которого несет информацию о величине и направлении индукции измеряемого магнитного поля.

Магнитоочувствительная микросхема ЖИГ-генератора собрана на микроэлементах с сосредоточенными параметрами (дискретных ЧИП элементах).

Статья посвящена разработке методики экспериментального исследования микроэлементов магнитоочувствительных микросхем в диапазоне частот.

Измерения сопротивления R , индуктивности L , емкости C микроэлементов проводились мостовым методом с помощью программируемого измерителя *LCR* типа *HAMEG HM 8118* [5.] компании *Rohde & Schwarz*, который представлен на рис. 1.

Прибор позволяет измерять значения сопротивления R от 0,01 мОм до 100 МОм, индуктивности L от 10 нГн до 100 кГн, емкости C от 0,01 пФ до 100 мкФ с погрешностью 0,05% в диапазоне частот от 20 Гц до 200 кГц.

Так как размеры исследуемых микроэлементов очень малы (2,1×1,3 мм и меньше), то подключить их к измерителю *LCR* типа *HM 8118* с удалось только с помощью измерительного адаптера *HZ188*, представленного на рис. 2, который преобразует 4-проводное измерение в 2-проводное.



Рис. 1. Программируемый измеритель LCR типа *HAMEG HM 8118*



Рис.2. Измерительный адаптер *HZ188*

Измерительный адаптер *HZ188* обладает паразитной емкостью, остаточной индуктивностью и остаточным сопротивлением, которые ухудшают точность получаемых результатов. Чтобы минимизировать данное влияние, необходимо выполнить компенсацию погрешностей измерения импеданса, вызванных адаптером и проводами.

Для компенсации этих погрешностей в приборе *HM8118* следует выполнить калибровку ХХ (холостого хода) и калибровку КЗ (короткого замыкания). Калибровочные значения, полученные в процессе калибровки, сохраняются в приборе *HM8118* и остаются действительными до следующей калибровки. Калибровка проводится автоматически на 69 частотах.

После калибровки исследуемые элементы с помощью специального прецизионного пинцета зажимались между штыревыми (измерительными) контактами измерительного адаптера *HZ188*.

Далее на приборе выставлялось нужное значение частоты F , выбирались измеряемые параметры (индуктивность L , емкость C , сопротивление R , добротность Q , импеданс Z) и проводилось измерение.

Проведены измерения сопротивления шести микроэлементов двух номинальных значений 3,3 кОм и 18 кОм в диапазоне частот от 10 кГц до 200 кГц.

Анализ полученных результатов показывает, что в диапазоне частот уменьшение сопротивления всех трех микроэлементов с номинальным значением 3,3 кОм не превышает 0,13%, а увеличение сопротивления всех трех микроэлементов с номинальным значением 18 кОм не превышает 0,25%, т.е. сопротивления всех шести микроэлементов практически не зависят от частоты. Величины отклонений измеренных значений сопротивления (в процентах) от номинального значения не превышают 0,25% и можно говорить о хорошем совпадении с номинальными значениями, которые определены с точностью $\pm 1\%$ (микроэлементы фирмы *PANASONIC*).

В качестве примера на рис. 3 представлены результаты измерения сопротивления одного из микроэлементов с номинальным значением 3,3 кОм.

В диапазоне частот от 10 до 200 кГц. проведены измерения индуктивности семнадцати микроэлементов фирмы *MURATA* восьми номинальных значений: 12, 15, 18, 22, 27, 33, 47, 68 нГн, которые определены с точностью $\pm 5\%$.

В качестве примера на рис. 4 представлены графики зависимости индуктивности от частоты для одного из микроэлементов.

Анализ кривых показывает, что во всех случаях наблюдается увеличение величины индуктивности с ростом частоты по диапазону от 10 до 200 кГц: на 44,2% (кривая 1), на 46,8% (кривая 2), на 26,7% (кривая 3), на 23,2% (кривая 4).

Наилучшие совпадения с номинальными значениями наблюдаются в следующих случаях: на частоте 20 кГц измеренное значение индуктивности отличается от её номинального значения 22 нГн на 5,9%; на частоте 10 кГц измеренные значения индуктивностей отличаются от их номинальных значения 47 нГн и 12 нГн на 4,3% и на 5% соответственно.

Измеренная индуктивность микроэлемента с номинальным значением 33 нГн даже в лучшем случае отличается от номинала на 12,7%.

В работе была исследована зависимость от частоты емкости семи микроэлементов фирмы *MURATA* двух номинальных значений: 100 пФ и 100 нФ, определенных с точностью $\pm 5\%$.

В диапазоне частот от 10 до 200 кГц проведены измерения емкости пяти микроэлементов с номинальным значением 100 пФ. Во всех случаях при измерениях отмечена небольшая нестабильность в пределах 0,2%. Изменения емкости по диапазону частот не наблюдалось. Отклонения измеренных значений емкости микроэлементов от номинального значения составили: -0,12%, +0,42%, -0,87%, +0,87% и -1,5%.

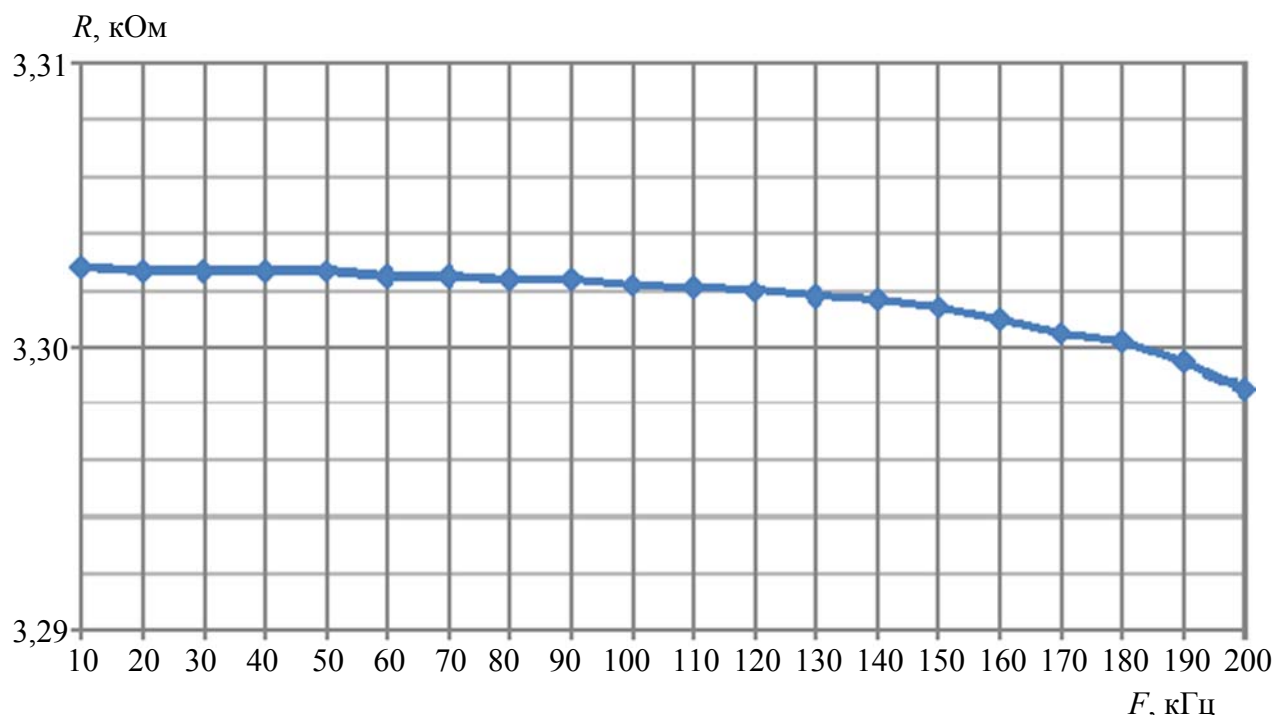


Рис. 3. Зависимость сопротивления от частоты одного из микроэлементов с номинальным значением 3,3 кОм

Измерения емкости двух микроэлементов с номинальным значением 100 нФ, проведенные в диапазоне частот от 10 кГц до 200 кГц, показали незначительное уменьшение емкости по диапазону: 7,1% для одного микроэлемента и 6,4% – для другого.

Лучшее совпадение с номинальным значением для одного микроэлемента наблюдалось на частоте 30 кГц (отклонение от номинального значения на 5,3%), для другого – на частоте 20 кГц (отклонение от номинального значения на 2,9%).

При измерениях на частотах от 10 до 30 кГц наблюдалась некоторая нестабильность, достигающая 7% для одного микроэлемента и 3,5% для другого.

Результаты измерения емкости для одного из исследуемых микроэлементов с номинальным значением емкости 100 нФ представлены на рис. 5.

В ходе работы была исследована зависимость от частоты RLC параметров тридцати микроэлементов в диапазоне частот от 10 до 200 кГц.

Получено, что индуктивность L микроэлементов возрастает с увеличением частоты, сопротивление R , емкость C микроэлементов с номинальным значением 100 пФ практически не изменяются по диапазону, емкость C микроэлементов с номинальным значением 100 нФ незначительно изменяется по диапазону.

Экспериментально полученные значения таких параметров микроэлементов, как сопротивление и емкость достаточно близки к номинальным значениям.

Величина индуктивности изменяется по диапазону и можно говорить о совпадении экспериментально полученных значений индуктивности с их номинальными значениями только на отдельных частотах.

Программируемый измеритель LCR типа *HAMEG HM 8118* позволяет измерять значения индуктивности, емкости и сопротивления микроэлементов с основной погрешностью $\pm 0,05\%$, значительно меньшей погрешностей, с которыми определены их номинальные значения и может быть с успехом использован для измерения этих параметров.

Актуальность данной работы заключается в разработке методики предварительного неразрушающего контроля параметров микроэлементов, используемых в магниточувствительных микросхемах.

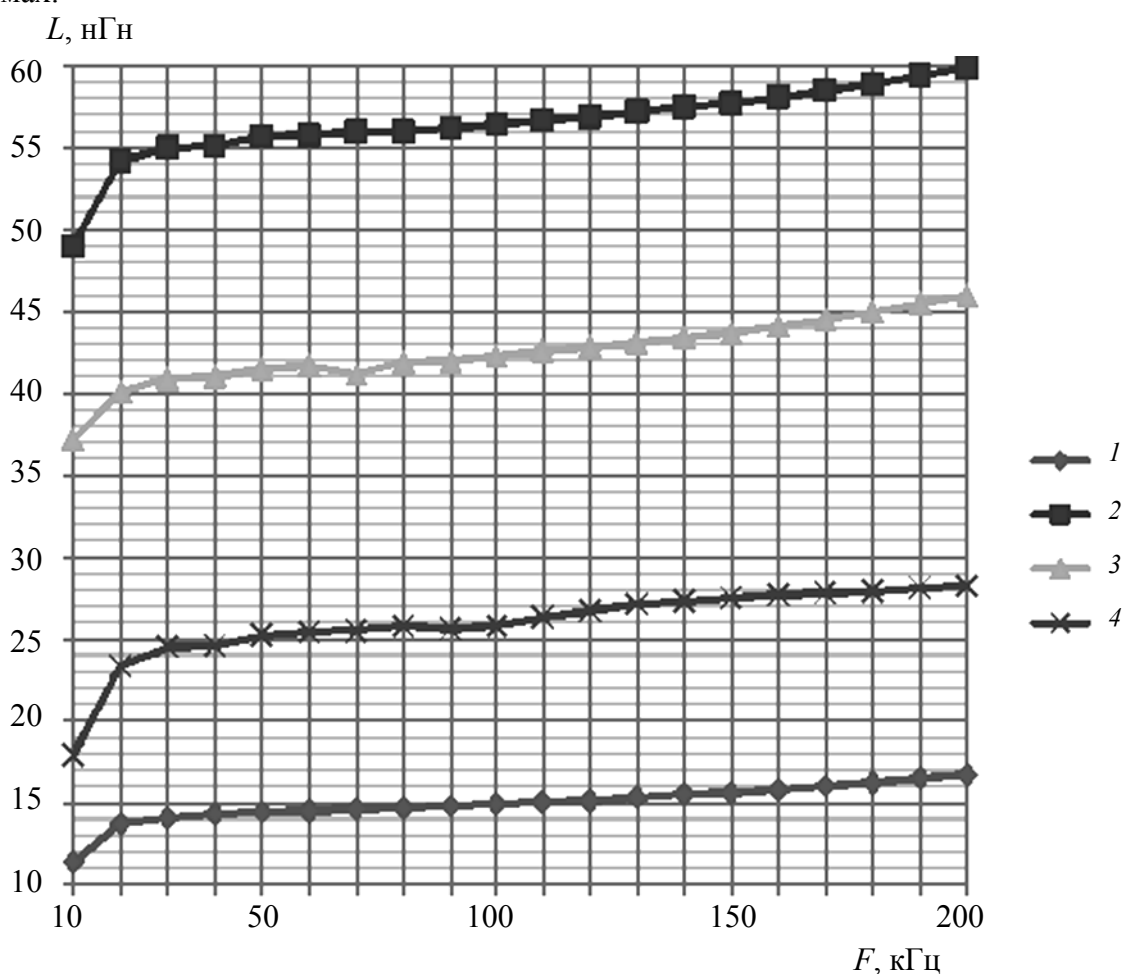


Рис. 4. Зависимости индуктивности от частоты для микроэлементов с номинальными значениями индуктивности: 1 – 12 нГн; 2 – 22 нГн; 3 – 33 нГн; 4 – 47 нГн

Литература

- Игнатъев А.А., Страхова Л.Л., Куликов М.Н., Кудрявцева С.П., Сложеникин К.А. ЖИГ-генераторы с микрорезонаторами на эпитаксиальных пленочных структурах ферритов (анализ патентной документации) // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. Вып. 4: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Прикладные аспекты. Устройства различного назначения. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. С. 74–84.
- Игнатъев А.А., Страхова Л.Л., Куликов М.Н., Хвалин А.Л., Сиротинина Т.Н., Кудрявцева С.П. Магнитоуправляемые высокочастотные устройства с резонаторами на ЖИГ-сферах (Анализ патентной документации) // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. Вып.7: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Прикладные аспекты. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2009. С. 112–135.
- Игнатъев А.А., Страхова Л.Л., Кудрявцева С.П., Хвалин А.Л. Патентные исследования по разработке высокочастотных транзисторов, магнитотранзисторов и устройств на их основе // Гетеромагнитная микроэлектроника. Вып. № 3: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Прикладные аспекты. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. С. 85–104.
- Васильев А.В., Игнатъев А.А. Расчёт характеристик магнитоэлектронного генератора с использованием нелинейной модели ЖИГ-резонатора // Гетеромагнитная микроэлектроника: сб. науч. тр. Вып. 19: Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Методические аспекты физического образования. Экономика в промышленности. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2015. С. 37-42.
- LCR-метр типа HM 8118. URL: <http://static.chipdip.ru/pdf/hameg-2013.pdf> (дата обращения: 03.06.2015).

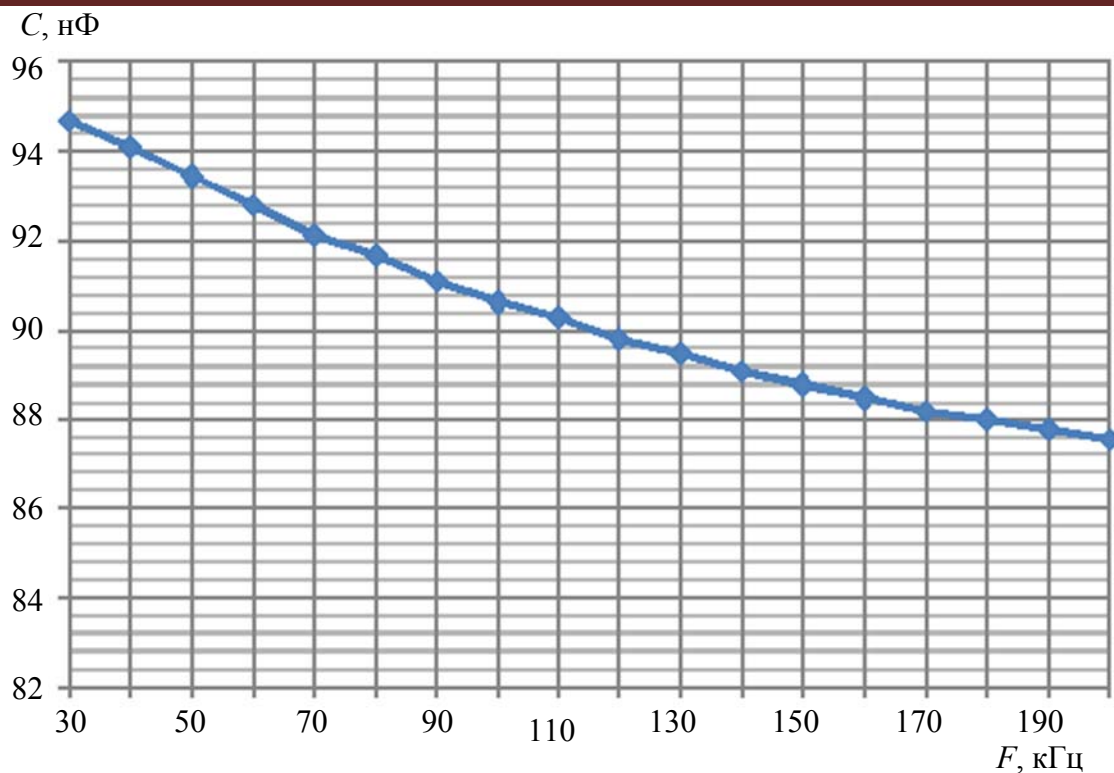


Рис. 5. Зависимости емкости от частоты для одного из исследуемых микро элементов с номинальным значением емкости 100 нФ

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ФИЗИКИ

**НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЁНОВ:
ОТ «СВЕТОНОСНОГО» ФОСФОРА К НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ
(к 60-летию присуждения Нобелевской премии)**

В. М. Аникин

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

В 2016 г. исполнилось 120 лет со дня рождения великого российского учёного Николая Николаевича Семёнова (1896–1986) и 60-летие получения им Нобелевской премии в области химии (1956). Мы описываем некоторые этапы жизненного пути Н. Н. Семёнова к высшему международному научному отличию и некоторые характерные черты его личности: раннее увлечение наукой, блестящие успехи, редкая интуиция в постановке актуальных научных задач, замечательный «нобелевский» эксперимент, первоначально оспоренный квалифицированным оппонентом, глубокое теоретическое осмысление проведенных экспериментальных исследований, открытие нового механизма воспламенения и взрывов, включая атомный взрыв, создание научного фундамента для новой отрасли науки – химической физики, отстаивание новой теории и личного достоинства. Подробно рассказывается также о нобелевских торжествах 1956 г. в Стокгольме.

Кроме того, излагается восстановленная автором биография учителя по физике юного Николая Семёнова в Самарском реальном училище – выпускника Казанского университета Владимира Ивановича Кармилова, будущего инициатора новой волны магнитобиологических исследований в стране в середине прошлого века. Именно Кармилов поддержал юного Семёнова в его стремлении заниматься наукой.

Рассказывается и о более чем 50-летнем творческом сотрудничестве академика Н. Н. Семёнова, уроженца Саратова, с физиками и химиками Саратовского университета.



***Я был свидетелем и по мере моих сил участником
всего пути развития советской науки.***

Н. Н. Семёнов

Николай Николаевич Семёнов
(фото М. С. Наппельбаума, 1950-е гг.)

ВВЕДЕНИЕ

Шестьдесят лет назад, 1 ноября 1956 года произошло историческое для отечественной науки событие – академику Николаю Николаевичу Семёнову решением Шведской академии наук была присуждена Нобелевская премия по химии за исследования механизма химических реакций – открытие разветвленных цепных химических реакций и создание их теории. Это была первая главная международная научная премия, полученная в нашей стране после 1917 г., первая и остающаяся единственной до сего времени Нобелевская премия в области химии, присужденная российскому учёному. Ранее обладателями Нобелевской премии (по физиологии и медицине) в нашей стране становились И.П. Павлов (1904) и И.И. Мечников (1908). Попутно заметим, что в 1903 г. в качестве номинанта на Нобелевскую премию выдвигался будущий первый ректор Саратовского университета В. И. Разумовский.

Одаренный и пытливым от природы, юный Николай Семёнов в годы учебы в Самарском реальном училище встретил Владимира Кармилова, человека, который не только способствовал раскрытию его гениальных способностей, но и сам смог прочертить заметную траекторию в отечественной

биофизике и магнитологии. Параллельный рассказ об этих людях ведется далее в контексте «нобелевской эпопеи» Н.Н.Семёнова.

1. Н. Н. СЕМЁНОВ: ВОЛЖСКИЙ СТАРТ ЖИЗНИ

В Саратов семья Семёновых приехала в 1895 г. из Царского Села, после отставки главы семьи Николая Александровича с военной службы. В Саратове Н. А. Семёнов, которому было пожаловано личное дворянство, получил место помощника делопроизводителя Саратовского удельного округа¹. Собственно, вопрос «трудоустройства» (гражданской службы) и привел Семёновых в Саратов. Супруга Семёнова, Елена Александровна, была образованной и интеллигентной женщиной, окончила Высшие женские (Бестужевские) курсы в Петербурге, преподавала математику. Ее отец был Царско-сельским служащим².

3 (15) апреля 1896 г. у Семёновых в Саратове родился первенец, которого назвали Николаем [1]. Саратовский писатель и краевед В. И. Вардугин в своей книге «Тайна огня» [2, с. 4] сообщает такую подробность: на крестины мальчика приехали родители Елены Александровны – Вера Николаевна и Александр Дмитриевич Дмитриевы, а также и друг семьи Дмитриевых по Царскому Селу Николай Николаевич Бер³. Приезд Бера в Саратов отчасти можно объяснить и «тягой к родным местам»: его отец несколько лет прослужил здесь, да и он в Саратове родился в 1844 г. После военной службы Н. Н. Бер сделал внушительную карьеру. С 1888 г. он занимал пост чиновника особых поручений при министре императорского двора и уделов, будучи действительным статским советником, а с 1901 г. – пост шталмейстера с титулом тайного советника⁴.

Через год, в 1897 г., семья Семёновых переехала из Саратова в большое село Широкий Буерак в связи с тем, что Н. А. Семёнов получил должность управляющего Вольским удельным имением. А с 1906 г. семья Семёновых уже жила на два дома – в Широким Буераке и Вольске, поскольку Николай поступил в Вольское реальное училище (к шести годам он свободно читал и научился писать). Отец постоянно оставался в селе по долгу службы, а мать и дети (в 1898 г. родилась сестра Николая Ксения) обосновались в городе Вольске. Естественно, время для семьи Семёновых делилось между прекрасным двухэтажным домом с садом в Широким Буераке и съёмной «зимней квартирой» в Вольске.

¹ В справке Государственного архива Саратовской области говорится (см.: http://saratov.rusarchives.ru/putgaso/0006/f__1211_.htm): «Удельный округ – административно-территориальная единица удельного управления России. Саратовский удельный округ был создан в числе других 12 удельных округов высочайше утвержденным указом от 26.12.1892 о переименовании Департамента уделов в Главное управление уделов. Во главе удельного округа стояло Управление удельного округа, наделенное административно-хозяйственными функциями. Удельный округ охватывал своей деятельностью несколько губерний, его территория делилась на удельные имения, возглавляемые управляющими, при которых состояли письмоводители. В состав Саратовского удельного округа входило 19 удельных имений, делившихся на лесокультурные участки.

Управление удельного округа руководило сельским хозяйством: выведением новых сельскохозяйственных культур, новых пород в животноводстве, разведением лесов, а также развитием сельскохозяйственных промыслов, строительством заводов и фабрик для переработки сельскохозяйственной продукции и обработки леса. На территории удельного округа существовали сахарные, винные, ткацкие, бумажные, деревообделочные предприятия и действовали училища и ремесленные заведения для крестьян, работавших в удельных округах.

В октябре 1908 года Управление Саратовского удельного округа было ликвидировано. Удельные имения, входившие в его состав, перешли в ведение Симбирского и Самарского удельных округов. Удельные округа ликвидированы постановлением Временного правительства от 14.04.1917».

² В списке жителей Царского Села за 1874–1877 годы можно найти такие сведения об А.Д. Дмитриеве:

1874 – коллежский советник, письмоводитель городской полиции в Царском Селе.

1875 – титулярный советник, письмоводитель городской полиции в Царском Селе.

1877 – титулярный советник, письмоводитель городской полиции в Царском Селе».

(см. : Жители Царского Села. URL : <http://pushkin-history.info/d-dma-eaa-ts.s.html>). Далее в Табели о рангах следовал чин «Коллежский асессор», который присваивался после трех лет службы в предыдущем звании. Личное дворянство давал чин титулярного советника.

³ В названном перечне жителей Царского Села имеется такая запись: «Бер Николай Николаевич, действительный статский советник. Главное Управление уделов. Московская улица, дом Мясникова» (см. : <http://pushkin-history.info/b-baa-bmya-ts.s.html>).

⁴ В мае 1896 г., спустя месяц после посещения Саратова, Н. Н. Бер занимался подготовкой народного гулянья на Ходыньском поле по случаю коронации Николая II. Причастность к ходынской трагедии не могла не сказаться на нем, хотя главным распорядителем коронационных торжеств был московский генерал-губернатор великий князь Сергей Александрович. Бер скончался в своей усадьбе в Рязанской губернии в 1904 году «от припадка сердечной астмы».

Достаточно подробно об этих годах жизни Семёновых и рассказывается в книге В. И. Вардугина «Тайна огня» [2].

Реальное училище, открытое в Вольске в 1875 г., размещалось в просторном, с литыми чугунными лестницами, доме купца Алексея Николаевича Сапожникова на Садовой улице, которому принадлежал и великолепный сад напротив дома, где в оранжереях выращивались лимоны и апельсины, росли редкие для наших широт деревья. Наследники А. Н. Сапожникова в 1854 г. подарили дом и сад городу. Попечителем Вольского реального училища в течение десятилетнего периода, предшествовавшего поступлению в него юного Николая Семёнова, был граф Анатолий Дмитриевич Нессельроде, владевший имением Царевщина в Вольском уезде и известным саратовцам двухэтажным домом на пересечении Московской и Комсомольской (б. Приютской) улиц.



Елена Александровна Семёнова с сыном.
1897 год [1]



Крестный отец Коли Семёнова – его тёзка
Николай Николаевич Бер

Нужно признать, что реальному училищу в Вольске повезло на талантливых учеников. До Николая Николаевича Семёнова в училище обучался Порфирий Иванович Бахметьев (1860–1913), русский физик и биолог, открывший явление анабиоза, а в 1918 г. училище окончил Борис Петрович Токин (1900–1984), биолог, создатель учения о фитонцидах (им и предложен сам термин).

Здание Вольского реального училища таким, каким оно, вероятно, выглядело при Семёнове, изображено на дореволюционной открытке. В наши дни памятная доска на стене Вольской школы № 16 отмечает его знаменитых учеников.



Вольское реальное училище



Портрет А.Д. Нессельроде
(худ. Ф. М. Корнеев, 1901)

В период обучения в Вольском реальном училище Н.Н. Семёнов «заразился» химией. Впоследствии он вспоминал [3, с. 533]:

«Еще в пятом классе я увлекся химией. Один и с товарищами, дома и во дворе, я делал различные простые химические опыты. У нас был неплохой преподаватель химии, но он никогда не старался понять устрем-

ления учеников. И хотя он дал мне возможность ставить опыты в школьном кабинете, больше он мной не занимался.

Я обратился к книгам. Беспорядочно читал все, что мог достать: учебники высшей школы, различные научно-популярные книги. Интерес к наукам все возрастал, но вместе с тем я приходил в отчаяние: один я не мог переварить прочитанный материал.

Я чувствовал, что главная беда в том, что не знаю физики. Смутно сознавал я, что без нее невозможно понять химические явления. Но физику у нас преподавал учитель, которому наука была глубоко безразлична: человек болезненный и какой-то несчастный, видимо, задавленный многолетней нуждой. У него никогда не выходил ни один опыт, физику мы учили кое-как по учебнику и считали ее скучнейшим предметом».

Книгами по химии Николаю помогали родственники из Петербурга. Самодеятельные опыты и взрывы, сопровождавшие их, велись непрерывно и в Вольске, и в Широким Буераке...

В 1910 г. Н.А. Семёнов получил назначение на должность ревизора Самарского удельного округа, и семья переехала в Самару. В фондах Центрального государственного архива Самарской области сохранилось прошение коллежского советника Н.А. Семёнова на имя директора Самарского реального училища о переводе сына его Николая из Вольского реального училища в Самарское [4]. В общей ведомости учеников Самарского реального училища на 1911-1912 учебный год Семёнов Н.Н., «сын чиновника, рожденный 3 апреля 1896 г.», значится учащимся 6 класса [4]. В Самаре Семёновы поселились на улице Саратовской в доме № 140, позднее переехали в дом Курлина на улице Троицкой [4].

Буквально перед поступлением Семёнова в училище, в 1909 г., его здание было реконструировано на средства семьи Субботиных (функционировало же оно с 1880 г.). Здание приобрело облик, который сделал его культурно-исторической достопримечательностью Самары. Были пристроены новые учебный и жилой корпуса с квартирами для педагогов. В училище располагались 14 основных и параллельных классов, химическая лаборатория, естественно-исторический кабинет, классы музыкальные и рисования, библиотека с большим количеством книг. По своим размерам, оборудованию, постановке учебного дела реальное училище заметно выделялось среди других учебных заведений Самары. В 1910 г. число учащихся в нем достигло 546 чел., в 1913–1914 годах – 620 чел.⁵ Среди них основную массу составляли выходцы из «низших сословий» (мещане, крестьяне) – 73,3 %. Учились и потомственные дворяне (3,3%). В 1897–1901 гг. в Самарском реальном училище обучался будущий писатель, граф Алексей Николаевич Толстой. Еще раньше, в 1889 г., училище с отличием окончил Глеб Максимилианович Кржижановский, с именем которого прежде всего ассоциируется план электрификации России 20-х годов двадцатого столетия (план ГОЭЛРО).



Здание Самарского реального училища после реконструкции в 1909 г.

Самарский период для молодого Семёнова ознаменовался не только завершением обучения в реальном училище, но и знакомством осенью 1912 г. с человеком, значительно определившим его дальнейшую судьбу или, по крайней мере, утвердившим его в выборе дальнейшего жизненного пути. Это был молодой преподаватель физики седьмого, выпускного, класса училища Владимир Иванович Кармилов.

⁵ Самарское реальное училище. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Самарское_реальное_училище

Родом из Аткарского уезда Саратовской губернии, сын многодетного сельского учителя, Кармилов в 1912 г. окончил с отличием физико-математический факультет Казанского университета. Он был направлен в Самару «по распределению», поскольку учился в университете на казенный кошт. Отметим только, что в дополнение к школьным занятиям Кармилов организовал для реалистов и «домашний университет», собрания которого, как правило, проходили в доме у Семёновых, где у Николая была оборудована специальная комната для проведения химических и физических опытов. Об этих занятиях физикой Семёнов вспоминал так [3, с. 533, 534]:

«... В один прекрасный день к нам в класс вошел новый преподаватель. Маленького роста, с круглым лицом, с голубыми мечтательными глазами. Это был наш новый учитель физики Владимир Иванович Кармилов. Он недавно окончил Казанский университет, был очень молод и скромен до застенчивости.

Надо напомнить, что дело происходило в начале века, а это было время настоящей революции в физике. Именно тогда закладывались основы великолепного здания современной физики, были открыты новые теории, которые произвели переворот в тогдашней науке.

Наш новый учитель начал свои занятия с того, что ввел нас в курс всех этих новых учений. Мы учились в седьмом классе (всего в реальном училище было семь классов). Перед нами открылся новый увлекательный мир науки, пусть туманный и малопонятный, но вызывающий горячее стремление проникнуть в него и овладеть им. Ожил для нас старый учебник физики, и предмет, считавшийся самым скучным из всех школьных предметов, сразу стал самым интересным. На его уроках всегда была полная тишина – нет дисциплины крепче, чем та, что держится на любви и уважении.

Школьная программа стала для нас тесна. Урок не вмещал всех вопросов, которые нас интересовали. И у нас родилась мысль собираться для изучения этих вопросов вне школы. Собственно говоря, это был кружок, но мы называли его «домашний университет». Мы готовили и обсуждали различные доклады по физике, химии, астрономии, биологии. Собирались чаще всего у меня.

Конечно, душой всего этого был Владимир Иванович. Он пробудил у ребят живой и горячий интерес к науке. Я твердо решил посвятить ей свою жизнь, поступить в университет, изучить физику и математику, чтобы в дальнейшем применить их к химии».



В.И. Кармилов. 1912 год (впервые опубликовано в [2])

Блестяще (с занесением на «золотую доску») окончив реальное училище в 1913 г., Семёнов в том же году уехал в Петербург поступать в университет. Это было вполне осознанное решение. В опросном листе учеников 7 класса Самарского реального училища Н. Семёнов значится единственным из всего выпуска, изъявившим желание поступить в Петербургский университет [4]. В архивах сохранились его аттестат и свидетельство, дающие право «*поступать в высшие учебные заведения с соблюдением правил, изложенных в уставах оных, по принадлежности*» [4]. Поступающие в университет должны были знать латинский язык, который в реальных училищах не преподавался. Тем не менее, выход был найден: Кармилов помог Семёнову найти знатока латыни, благодаря занятиям с которым Семёнов сдал недостающий экзамен по древнему языку при 1-й Самарской мужской гимназии. В июле 1913 года он поступил на физико-математический факультет Петербургского университета...

Когда Семёнов после первого курса (летом 1914 г.) приехал на каникулы в Самару, они с Кармиловым отправились в далекое путешествие на Алтай. Собственно, поначалу собирался ехать один Кармилов, но Николай попросился к нему в компаньоны. Родители юного студента не возражали, так как были уже достаточно хорошо знакомы с Владимиром Ивановичем, доверяли ему и отпустили сына, по выражению дочери В.И. Кармилова Людмилы Владимировны Кармиловой, «на неизведанный, далекий и дикий (по тем временам) Алтай»⁶. Поездка эта оказалась для участников яркой по полученным впечатлениям, но и опасной для жизни: им пришлось пешком, без (не по их воле) потерянных лодки и ружья, трое суток выбираться из тайги [2, с. 65–67]. В итоге поездки родилась совместная «охотничья» фотография Семёнова и Кармилова, сделанная в Самаре после возвращения с Алтая⁷.



Н. Н. Семёнов (слева) и В.И. Кармилов. Самара, 1914 г.
[1,2,5]

Дружба и взаимопомощь сохраняются у Н. Н. Семёнова и В. И. Кармилова на всю жизнь. Некоторое время в военные годы семья Семёнова, по свидетельству его дочери Л. Н. Семёновой, будет жить в Перми у Кармилова [1, с. 208], где тот обоснуется с начала 20-х годов, работая доцентом Пермского государственного университета, а затем и Пермского медицинского института. Здесь развернется его научная деятельность в области магнитологии и магнитотерапии. А в Институте химической физики, организованным Н.Н. Семёновым, будет работать целая династия Кармиловых [5]. «Отец, – сообщала В. И. Вардугину его дочь Людмила Владимировна в содержательном письме от 5–7 сентября 1983 г., – поддерживал постоянный контакт с Николаем Николаевичем до конца своей жизни. Отношения их были теплыми и дружественными. Папа относился к Николаю Николаевичу с огромной любовью, всегда восхищался им как ученым, человеком, другом».

2. БИОГРАФИЯ В. И. КАРМИЛОВА

«Малая родина» В. И. Кармилова. О В. И. Кармилове как учителе и друге Н. Н. Семёнова стало известно из заметки самого Николая Николаевича в газете «Пионерская правда» (текст заметки при-

⁶ Фраза из письма Л. В. Кармиловой саратовскому писателю, журналисту, краеведу, автору книги о Н.Н. Семёнове «Тайна огня» [2] Владимиру Ильичу Вардугину от 5-7 сентября 1983 г. Приводимые далее воспоминания Л. В. Кармиловой почерпнуты из этого письма.

⁷ Впервые эта фотография была опубликована в книге В. И. Вардугина «Тайна огня» [2] в 1986 г. Получил он ее в сентябре в 1983 г. от Л. В. Кармиловой с указанием даты съемки – 1914 год. В 1993 г. была издана книга «Воспоминания об академике Николае Николаевиче Семёнове» [1], где также помещена эта фотография. В создании книги воспоминаний приняли участие 33 автора, хорошо знавшие Николая Николаевича. Однако открывается она общей биографией Н. Н. Семёнова, составленной ... английским профессором Ф. С. Дэйнтон (Frederick Sydney Dainton, 1914–1997). За три года до этого она была опубликована в мемориальном издании Лондонского Королевского общества, членом которого Н. Н. Семёнов состоял с 1958 г. (См. : Dainton F. S. Nikolai Nikolaevich Semenov (16 April 1896 – 25 Sept. 1986) // Biographical memoirs of Fellows of the Royal Society, London, 1990. Vol. 36. P. 527–545. URL : <http://rsbm.royalsocietypublishing.org/content/roybiogmem/36/526>). В дате рождения Николая Николаевича в материале Дэйнтон допущена неточность (см. приведенное выше английское название публикации): будучи специалистом своей области (он, в частности, является автором книги «Chain Reactions: An Introduction» – 22 издания за 1956–1966 гг.), лорд Дэйнтон, видимо, не предполагал, что и даты в России «не измеряются общим аршином». И дата «1912» для «охотничьего» фото, полученного от академика В. И. Гольданского, у Дэйнтон тоже указана неточно. Но описана фотография красочно: «Николай рано заинтересовался химией и физикой и подружился с учителем физики Владимиром Ивановичем Кармиловым, который явно повлиял на выбор его жизненного пути. На фотографии, сделанной в то время (Семёнову 16 лет), запечатлены Николай с Кармиловым, одетые по-охотничьи и позирующие на фоне нарисованного зимнего леса: Семёнов – полулежа, Кармилов – сидя. Позы и выражения лиц (особую значительность придают ружья 12-го калибра) выдают отношения товарищества и обоюдную любовь к охоте» [1, с. 9].

веден в [3]). Правнук В. И. Кармилова Илья Андреевич Кармилов поделился с автором материалами из семейного архива, которые позволяют более подробно рассказать о Владимире Ивановиче [5].

Возможно, одной из причин возникшего доверия между Семёновым и Кармиловым стал и тот факт, что (по большому счету) они являлись земляками. Если Семёнов родился в Саратове (но пробыл там всего лишь несколько месяцев и провел детские и юношеские годы в Вольском уезде), то Кармилов родился в одной из слобод Аткарского уезда Саратовской губернии. Дореволюционный Аткарский уезд занимал большую территорию и включал не только современные районы Саратовской области, но и места, принадлежащие сейчас Волгоградской области.

История семьи Кармиловых уверенно прослеживается, по крайней мере, лет на сто пятьдесят. Владимир Иванович Кармилов родился в конце 1889 г. в семье сельского учителя, впоследствии священнослужителя и преподавателя церковно-приходских школ Ивана Иванович (Иоанна Иоанновича) Кармилова⁸. На исходе 30-х годов прошлого столетия Иван Иванович оставил воспоминания, в которых описаны некоторые наиболее яркие для него события личной жизни. Через их призму сегодня можно представить и ушедший навсегда колорит той эпохи. Выписаны воспоминания с удивительной подробностью, что имеет большую ценность для сохранения исторической и фамильной памяти. С разрешения родственников В. И. Кармилова ниже приводится небольшой отрывок из этих воспоминаний, в котором естественным образом сочетаются рассказы и о личной жизни, и деятельности автора воспоминаний на ниве просвещения:

«В 1882 году, в январе месяце, я перешел на службу учителя в слободу Терновую⁹. А в 1883 году я вступил в брак с Марией Афанасьевной, дочерью Афанасия Александровича Тифлова. Венчались мы в мае месяце в церкви слободы Терновой. Брак совершал Иван Ксенофонтович Макаровский, священник слободы Бабинкиной. На свадебном пиру были с моей стороны – дорогая моя матушка Анна Максимовна, родная сестра Александра Ивановна и двоюродная сестра Мария Андреевна со своим мужем Иваном Ксенофонтовичем Макаровским. Со стороны дорогой Марии Афанасьевны были на брачном пиру брат Кирилл Афанасьевич с семьей, брат Василий, брат Иван, сестра Евдокия с мужем и другие. Народу было много и пировали весело и шумно. На четвертый день после брака проводили домой мою дорогую мамашу и сестру Александру. Вскоре и остальные родственники разъехались по домам. Осталось нас пятеро: теща, тесть, их сын Василий, занимавший должность волостного писаря в слободы Терновой, я и моя дорогая Мария Афанасьевна. Мы с Марией Афанасьевной жили в квартире при школе, жили отдельно от тестя и тещи, но столоваться ходили к ним.

Спустя неделю после брака меня с учениками школы вызвали в слободу Елань на экзамен. Было вызвано несколько школ. Ученики моей школы по всем предметам сдали экзамен на отлично. Они были очень способные, хорошо подготовленные, почему и письменную работу написали без ошибок, и каждый ученик моей школы получил свидетельство об окончании школы и похвальный лист. Председатель экзаменационной комиссии Сергей Алексеевич Садовников выразил мне глубокую благодарность за отличные успехи моих учеников.

На экзамене в качестве члена экзаменационной комиссии был протоиерей Казанской церкви с. Елани Петр Иванович Кириков. До поступления в духовное училище он был помощником смотрителя Саратовского духовного училища, в котором я при нем учился. Он меня узнал и очень вежливо со мной раскланялся, с ним мы долго беседовали, вспоминая школу и наши детские школьные шалости».

После Терновой Иван Иванович Кармилов учительствовал в слободы Александровке, селе Журавке, слободы Баланде. Как он писал, «... школа в Баланде была в одном здании с волостным правлением, при школе была квартира для учителя. Квартира была небольшая: одна комната и рядом с ней кухня. Квартира была очень холодная, и мамаша с ребятами¹⁰ ютилась на печи, а я целый день занимался в школе».

Именно в Баланде (ныне г. Калининск Саратовской обл.¹¹) у Кармиловых родился сын Владимир. Затем Иван Иванович «ушел в духовное звание», и дальнейшие годы его жизни связаны с Хвалынским и Кузнецкими уездами и городом Аткарском (с 1915 г.) Саратовской губернии. В Хвалынском уезде в 1894 г. у него родился сын Сергей, а впоследствии в с. Новокрещеном Кузнецкого уезда родились дочери Таисия, Зинаида, Нина, Антонина, Валентина. Все они получили высшее образова-

⁸ Его отцом был священник Иоанн Васильевич Кармилов.

⁹ Терновская слобода входила в Аткарский уезд Саратовской губернии. Все в дальнейшем называемые поселения, в том числе Бабинкино, также принадлежали этому уезду.

¹⁰ Имеются в виду старшие дети – сын Василий, будущий выпускник медицинского факультета Казанского университета [2, с. 65], и дочь. Всего в семье Кармиловых родилось 10 детей. Сын Борис скончался в младенчестве.

¹¹ В 1919 г. в Баланду приезжал «всероссийский староста» М. И. Калинин по «делам» продрозверстки.

ние (например, трое проработали учителями, двое – медиками), а жизнь рассеяла их довольно широко по стране. Владимир в 1903 г. окончил духовную школу в Петровске, а затем (в 1906 г.) общеобразовательные курсы в Саратовской духовной семинарии¹², после чего поступил в Казанский университет. Семья И. И. Кармилова в начале 10-х годов XX столетия запечатлена на старой фотографии, хранящейся в архиве семьи Кармиловых¹³.



Семья И. И. Кармилова. 1910-е гг. Владимир – первый в третьем ряду (публикуется впервые)



Студент Владимир Кармилов (второй справа) [5]

Кармилов-преподаватель. О встрече Владимира Кармилова, прирожденного педагога, и Николая Семёнова, талантливого и одержимого наукой ученика, рассказывалось выше. Сейчас о последующем периоде жизни Кармилова.

Первая мировая война, Октябрьская революция и Гражданская война внесли свои «коррективы» в «жизненные траектории» многих наших соотечественников. Не стал исключением и Владимир Иванович Кармилов. В 1914 г. он, по данным Л. В. Кармиловой, ушел на фронт в статусе вольноопределяющегося. В материале об истории Пермского университета [6], написанного с использованием данных личного дела В.И. Кармилова, говорится, что он «до 1918 г. преподавал в Самарском реальном училище. С 1918 г. – в Новониколаевском (Новосибирском) институте народного образования». Да, в списке работ, составленном самим Владимиром Ивановичем, имеется датированная 1923 годом 16-страничная брошюра «Краткое природообозрение Ново-Николаевской губернии», написанная «по персональному заданию Губисполкома» (так отмечено в списке работ Кармилова).

Любопытно, но сибирский период жизни пережил и Н. Н. Семёнов, который после окончания с отличием Петербургского университета в марте 1917 г. около двух лет, в 1918–1920 гг., проработал в Томском технологическом институте и Томском университете.

В 1923 г. В. И. Кармилов с семьей обосновался в Перми, начал работать преподавателем – сначала Пермского рабфака, а с 1930 г. – педагогического института (первоначально это был педагогический факультет Пермского университета) [6]. Он был председателем физико-математической предметной комиссии рабфака, председателем бюро заочного обучения при Пермском рабфаке (число заочников доходило до 300 чел, среди них преимущественно были партийные работники)¹⁴.

В 1933–1934 гг. Кармилов работал деканом физико-математического факультета Пермского государственного университета, причем назначен он был на этот пост сразу же после восстановления в университетах факультетской системы [6].

¹² Данные А. А. Бовкало (г. С.-Петербург). В советское время в анкетах старались не писать о получении образования в духовных учебных заведениях: вместо семинарии место обучения называли гимназией, вместо духовного училища – просто училище и т.п. Один академик в своей анкете «задрапировал» Духовную Академию под С.-Петербургский университет.

¹³ Итогом службы И. И. Кармилова стало звание протоиерея и орден св. Анны третьей степени, имевшего девиз «Любящим правду, благочестие и верность».

¹⁴ Детализация должностных обязанностей В. И. Кармилова приведена в машинописном списке его научно-методических работ (архив Кармиловых).

Владимир Иванович Кармилов все годы оставался неутомимым пропагандистом научных знаний. В списке его печатных работ мы находим хранящиеся в библиотеках страны научно-популярные труды, написанные с интервалом в 30 лет: «Значение математики в познании мира и новые области ее приложения. Возможность предсказания войн» (1915 г.)¹⁵ и «О небесных светилах» (1945 г.)¹⁶. А в № 85 от 17 июля 1951 г. газеты «Большевицкая схема» Молотовского областного и городского комитетов ВЛКСМ (читательская аудитория от 14 до 28 лет) В. И. Кармилов как член Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний подробно ответил на вопрос студентки Чердынского педагогического училища, «есть ли жизнь на других планетах». Этот рассказ завершился оптимистической фразой: «Непознанные вещи будут раскрыты и познаны силами науки и практики».



В.И. Кармилов (в центре) со своими учениками-студентами [5]

Методике преподавания физики посвящена брошюра В.И. Кармилова «Сборник упражнений по физике и механике применительно к программе рабочих факультетов, техникумов и школ II степени»¹⁷. Статью В. И. Кармилова «Тест действия при учете знаний по физике», положительно оценил известный физик-методист Петр Алексеевич Знаменский¹⁸. Ряд других статей В. И. Кармилова по методике преподавания физики был напечатан как в Москве¹⁹, так и в местных изданиях Новосибирска, Свердловска, Перми. Приступал Владимир Иванович и к написанию учебника «Курс физика для медиков» (около 500 с.).

Книги и статьи В.И. Кармилова сохранились в библиотеках страны, о чем свидетельствуют, в частности, библиографические карточки из Санкт-Петербургской публичной библиотеки. О стиле

¹⁵ Кармилов В. И. Значение математики в познании мира и новые области ее приложения. Возможность предсказания войн». Самара : тип. А. Козлова, 1915. 55 с.

11. Кармилов В.И. Активизация методов преподавания и учет работы в высшей школе // Научный работник. 1930. № 8-9. С. 54–57.

12. Васильев С., Кармилов В.И. Электрифицированные схемы машин, физических приборов и установок в преподавании физики // Математика и физика в школе. 1936, № 1. С. 69–71.

13. Кармилов В.И. Вещественные задачи (задачи на приборах) для 8, 9 и 10 классов средней школы // Физика в школе. 1946, № 4. С. 79–88.

¹⁶ Кармилов В. И. О небесных светилах. [Молотов] : Молотовгиз, тип. № 8 треста «Полиграфкнига», 1945. 78 с., библ.: «Научно-популярные книги и брошюры для первоначального ознакомления с вопросами астрономии». URL: http://arch.permculture.ru/bitstream/handle/permculture/817/18298_read.pdf?sequence=2&isAllowed=y

¹⁷ Глинков В. А., Кармилов В. И., Кинтцель В. А. Сборник упражнений по физике и механике применительно к программе рабочих факультетов, техникумов и школ II степени. Ч. 1, 2. [Пермь] : Пермкнига, 1925–1927.

¹⁸ Кармилов В.И. Тест действия при учете знаний по физике // Физика, химия, математика, техника в советской школе. 1932. № 4. С. 19–23.

¹⁹ Кармилов В.И. Активизация методов преподавания и учет работы в высшей школе // Научный работник. 1930. № 8-9. С. 54–57.

Васильев С., Кармилов В.И. Электрифицированные схемы машин, физических приборов и установок в преподавании физики // Математика и физика в школе. 1936, № 1. С. 69–71.

Кармилов В.И. Вещественные задачи (задачи на приборах) для 8, 9 и 10 классов средней школы // Физика в школе. 1946, № 4. С. 79–88.

Кармилова как воспитателя и педагога его дочь Людмила Владимировна Кармилова рассказывала так (1983)²⁰:

«Отец мой был человек очень мягкий, крайне деликатный и очень добрый. В общении со мной и братом он был очень заботлив, направлял наши занятия, чтение, причем он никогда не подавлял нас своим авторитетом, никогда в отношении к детям не было ничего похожего на назидания и поучения.

Думаю, что так же было и со студентами. Он умел просто и очень увлекательно объяснять самые сложные вещи любой аудитории, т.к. очень чувствовал аудиторию – ее уровень, настроение и еще потому, что все, о чем он говорил, было «пропущено через нутро». К любой лекции он всегда готовился, дополняя каждый раз ее новыми данными. Он знал и любил литературу, искусство, очень интересовался биологией, а астрономия со студенческих времен осталась его всегдашней любовью. С 1927 года он был членом Общества любителей мироведения, был создателем Всесоюзного астрономо-геодезического общества в Перми, много энергии и сил вложил в организацию в городе места для астрономических наблюдений.

Речь отца была одновременно простой и очень образной, рассказывал он увлеченно, с огромной верой в науку. Вспоминаю, что после одной из лекций, в которой речь шла о Вселенной, возможности межпланетных полетов, работах Циолковского, я спросила его (это было в середине 30-х годов), неужели он верит в то, человек когда-то достигнет, скажем, Луны. Он отвечал (очень убежденно!), что он, конечно, до этого не доживет, но уверен, что мы (дети) будем свидетелями таких полетов. Мне тогда казалось, что папа слишком романтик и идеалист!

Мне кажется, что не только с реалистами, но и со студентами университета, пединститута, рабфака он всегда держал себя как старший товарищ. Многие приходили к нам домой – советоваться по учебным, научным, житейским вопросам. Думаю, что, наверное, для многих он был не только педагогом-предметником, но и учителем Жизни, хотя он всегда держался очень скромно и не считал себя каким-то особенным человеком».

<p>37.62.5.168 Кармилов, Владимир И. ...Значение математики в познании мира и новой области ее приложения. (Возможность предсказания войны Самара, тип. А. Козлова, 1915. 55 стр. 25 см. Перед загл. авт.—Владимира Кармилова.</p> <p>Гос. Публ. б-ка в Ленинград к1876.</p>	<p>A02 Г-4 Кармилов, Владимир И. О небесных светилах. [Молотов], Молотовгиз, тип. № 8 треста «Полиграфкинг», 1945. 78 стр. с илл. и схем. 20 см. 5.000 экз. 1 р. 75 к. Перед загл. автор: В. И. Кармилов. Библиогр.: «Науч.-попул. книги и брошюры для переводов. озаглавленные с вопросами астрономии», стр. 78 (16 изд.).</p> <p>— — — I. Астрономия.</p> <p>№ 7339 [45-9033] 92-2 Вес. кн. палата I VIII 45</p> <p>523-1-01633 K243</p>
<p>Кармилов, Владимир И. Глинков, В. А. ...Сборник упражнений по физике и механике применительно к программе рабочих факультетов, техникумов и школ II ступени. Ч. 1-2. [Пермь], Пермкниг 1925-1927. 2 т. 26 см. Перед загл. авт.—В. А. Глинков, В. И. Кармилов, В. Кюнтцель.</p> <p>(См. след. карт.)</p> <p>Гос. Публ. б-ка в Ленинград г 3228.</p>	<p>Кармилов, Владимир И. Биологическое и лечебное действие магнитного поля и строго-периодической вибрации. (Эксперим. и клинич. материалы). [Сборник статей]. Под ред. доц. В. И. Кармилова, проф. М. Р. Могендовича и проф. А. В. Селезнева. [Молотов], Молотовгиз, тип. газ. «Звезда», 1948. 168 с. с илл. 21 см. (М-во здравоохранения РСФСР. Молотовск. мед. ин-т). 1.500 экз. 15 р. Библиогр. в конце статей. I. Молотовск. мед. ин-т. II. Кармилов, В. И., ред. — 1. Магнитное поле — Биологическое действие. 2. Магнитное поле — Лечебное применение. 3. Вибрации механические, строго-периодические — Физиологическое действие. 4. Вибраторы электромагнитные (мед.)</p> <p>№ 12639 [48-18278] 22 Весоюз. кн. палата 21 VII 45</p> <p>612.014.12+615.814+016.31 Б633</p>

Библиографические карточки книг В.И. Кармилова

В. И. Кармилов входил в сообщество людей разных профессий, интересовавшихся естественно-научными вопросами – Российское общества любителей мироведения (РОЛИМ). Его членский билет от 1928 г. говорит, что он не терял связи со своим бывшим учеником Н. Семёновым (общество с 1909 г. функционировало на территории «северной столицы», имея в составе почетных членов и в других городах, например К. Э. Циолковского)²¹.

²⁰ Письмо Л.В. Кармиловой от 5–7 сентября 1983 г. хранится в архиве писателя В.И. Вардугина.

²¹ В начале 1930-х гг. общество было закрыто, некоторые его члены репрессированы. Поводом послужила критика власти в дневнике ученого секретаря РОЛИМ В. А. Казизина.

Пермский период развития магнитобиологии. Год 1948-й в жизни доцента, заведующего кафедрой физики Молотовского (Пермского) медицинского института Владимира Ивановича Кармилова был отмечен, по крайней мере, двумя приятными событиями. Об одном мы уже сказали: это появление в одной из центральных советских газет заметки академика АН СССР, директора Института химической физики АН СССР Николая Николаевича Семёнова о В. И. Кармилове как о своем учителе физики в годы учебы в Самарском реальном училище [18]²².

А вот у специалистов же в области магнитологии и магнитотерапии имя В.И. Кармилова прежде всего ассоциируется с выходом в 1948 г. в Молотовском государственном издательстве книги «Биологическое и магнитное действие магнитного поля и строго-периодической вибрации» [7], автором и редактором которой был Владимир Иванович. С этой книгой связан бурный всплеск исследований в этой области в нашей стране.



Членский билет общества любителей
естественных и физико-математических
знаний,
мирозведения (астрономии и геофизики)

С 1938 г. основным местом работы Владимира Ивановича стал Пермский (Молотовский) медицинский институт. С 25 июля 1938 года вплоть до своей смерти 18 октября 1954 г. (последний год жизни он тяжело болел) В. И. Кармилов заведовал кафедрой физики (спустя годы она стала именоваться кафедрой медицинской и биологической физики).

В Пермском медицинском институте развернулась активная научная и изобретательско-конструкторская деятельность Владимира Ивановича Кармилова в области магнитологии и магнитотерапии. Ее результаты были систематизированы в книге [7]. В. И. Кармилов написал для этого сборника цитируемые до настоящего времени статьи «К истории вопроса о биологическом и лечебном действии магнитного поля», «Аппаратура, методика лечебного применения и дозировка магнитного поля», «Электромагнитный вибратор». Уже сами названия статей говорят о том, что в книге представлена целостная, логически выстроенная работа: обоснована ее актуальность, проанализировано состояние проблемы, выверены оптимальные характеристики магнитного поля, дано конструкторское решение магнитотерапевтического устройства. Вот мнение Л. В. Кармиловой (из цитированного письма В. И. Варугину):

«Думаю, что, кроме человеческих качеств, людей к отцу привлекала еще его увлеченность наукой. Он много занимался, одним из первых в Союзе, магнитобиологией и магнитотерапией; первые приборы делал своими руками и с помощью механика его кафедры, все это было при нищенском оснащении периферийных вузов приборами, даже самыми элементарными. В то время мало верил в существование таких эффектов, и только с 60-х годов, в связи с развитием космонавтики, космической медицины и т.д. такие исследования стали вестись широко».

Имея довоенный опыт создания медицинских электромагнитов, Кармилов в годы войны нашел им применение в пермских госпиталях. После войны Кармилов продолжил работу в области магнитотерапии с участницей Великой Отечественной войны, хирургом Александрой Александровной Тюряевой, возглавившей в 1954 г. физиотерапевтическое отделение Пермской железнодорожной

²² Посмотреть оригинал статьи: Семёнов Н. Н. «Наши первые друзья. Вспоминая школьные годы» (Пионерская правда. 1948, 16 марта, № 22) – можно по ссылке на созданной нами странице Википедии «Кармилов, Владимир Иванович»: URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Кармилов,_Владимир_Иванович.

больницы, где она начала широко использовать методы магнитотерапии. Эта работа привела, в частности (к сожалению, уже после смерти Владимира Ивановича), к созданию запатентованных магнитотерапевтических устройств по воздействию магнитным полем на биологически активные точки человеческого тела.

3 декабря 1949 г. В. И. Кармилов в Alma mater, на Ученом совете Казанского государственного университета, защитил 145-страничную диссертацию «К вопросу определения напряженности поля ультравысокой частоты плоского конденсатора» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук²³. Эта защита стала формальным актом, подтверждающим признанную высокую квалификацию Кармилова-исследователя.

Свидетельством массового использования электромагнитных устройств в Перми в те годы служить общение В. И. Кармилова к выпускниками медицинского института с призывом использовать при проведении физиотерапевтических процедур и электромагнитные вибраторы²⁴.

«Дорогие товарищи, молодые врачи!

Каждый новый выпуск врачей является праздником для нас, работников института, работающих как на клинических, так и на теоретических кафедрах.

Пять лет прошло с тех пор, как вы изучали физику. За это время вы многое узнали о человеческом организме, убедились, что в нем происходят механические, тепловые, электромагнитные процессы. Вы наблюдали, с каким превосходным лечебным эффектом можно влиять на организм физическими факторами.<...>

Не забывайте о возможности осуществлять вибрации при помощи простейшего электромагнитного вибратора, который был продемонстрирован на занятиях по физике. Эти вибраторы имеются в больницах области, имеются и в облздравотделе, откуда их можно получить. <...>

Кафедры физики, физиологии, терапии обеспечат вас технической консультацией, консультацией по вопросам физиологического и специально-лечебного характера.

Вы молоды и полны энергии. Вам нельзя отрываться от научной жизни института. Мы ждем Ваших запросов, писем, личных посещений. Вы теперь не студенты, а наши товарищи по научной и практической работе. Давайте же вести эту работу вместе, в едином коллективе».

В наши дни фактом использованием физических (в том числе магнитных) полей в медицине уже никого не удивишь, при этом магнитотерапия уверенно занимает одно из ведущих мест в комплексе физиотерапевтических процедур, успешно заменяя при этом в ряде случаев как химиотерапию, так и другие виды физиотерапевтических средств (ультразвук, УВЧ, электротерапию).

Мы не будем здесь говорить о биофизических свойствах магнитных полей и особенностях их воздействия на организм человека. Отметим только, что эти свойства позволяют постоянно расширять «фронт» применения магнитотерапии. Сегодня нужно говорить уже о многообразных формах магнитотерапии, внедренных и внедряемых в практику лечения. Магнитотерапевтические методы можно разделить на группы:

а) собственно магнитотерапия, когда параметры и характер магнитного поля (величина напряженности и режим воздействия) варьируются (выбираются) в зависимости от зоны воздействия и характера лечения; в более усложненном случае используется сочетание магнитных полей: либо попеременное воздействие магнитных полей с разными физическими характеристиками на одну и ту же область, либо одновременная магнитотерапия различных структур и систем человеческого тела;

б) методы магнитотерапии с комбинированным воздействием различных физических факторов – магнитотерапия в сочетании с механическими факторами – вибротерапией, ультразвуковой терапией, с электроимпульсной терапией, с лекарственным электрофорезом, с водолечением, с бальнеотерапией, с фото- и лазеротерапией, с вакуумной терапией;

в) магнитофармакологические методы (магнитофорез), комбинированное воздействие магнитотерапии с медикаментозными средствами.

Таким образом, современная магнитотерапия – это постоянно развивающаяся отрасль физической медицины. Областями ее применения являются физиотерапия, хирургия, травматология, ортопедия, урология, гинекология, терапия, кардиология, педиатрия, неврология, гастроэнтерология, офтальмология, эндокринология, пульмонология, диагностика, рефлексотерапия, реабилитация, косметология ... Качественно применение магнитотерапии выражается в ускоренном заживлении ран, бо-

²³ Тема диссертации и дата ее защиты установлена по списку трудов В.И. Кармилова.

²⁴ Газета «Медик Урала». 1953, 2 июля. № 22 (архив Кармиловых).

лее быстром восстановлении переломов, лечении болезней мозга, кожи, нарушений кровообращения, усилении действия лекарственных препаратов и во многом другом.

Медицинским сообществом признано, что у истоков современной магнитотерапии стоял Владимир Иванович Кармилов. Возвращаясь к этим годам, один из ведущих магнитобиологов страны, доктор биологических наук, профессор Ю. А. Холодов (1931–2002) в книге «Мозг в электромагнитных полях» [8, с. 8] отмечает пионерский вклад В.И. Кармилова:

«Продолжая «магнитную» линию рассказа, я должен переместиться на полвека вперед, к 1948 г., когда в Перми был опубликован сборник «Биологическое и лечебное действие магнитного поля и строго-периодической вибрации» под редакцией физика В. И. Кармилова, физиолога М. Р. Могендовича и клинициста А. В. Селезнева. Через год в СССР была защищена первая кандидатская диссертация по магнитобиологии Р. Г. Скачедуб, посвященная влиянию магнитного поля на проницаемость мышечной ткани. Тогда еще не писали авторефератов диссертаций, и о самом факте защиты мне удалось недавно услышать из уст самого автора. Через два года после этого в Перми появилась вторая кандидатская диссертация по магнитобиологии. О. С. Шерстнева назвала ее «Об изменениях фагоцитоза под влиянием магнитного поля, электронаркоза и химического наркоза». При воздействии магнитного поля на голову кролика отмечали увеличение фагоцитарной активности лейкоцитов периферической крови. Следовательно, в условиях целостного организма магнитное поле оказывает влияние на свойства крови прежде всего через центральную нервную систему.

Пермский период в развитии магнитобиологии закончился в начале 50-х годов из-за смерти инициатора этих исследований В. И. Кармилова²⁵. Остались от этого периода две диссертации, сборник и несколько статей. Прошло еще 8 лет, прежде чем в МГУ была защищена диссертация автором этих строк. Она была третьей кандидатской диссертацией по магнитобиологии в СССР и имела название «К физиологическому анализу действия магнитных полей на животных».

«Массированное вхождение» медиков в область магнитобиологии и магнитотерапии с 1983 г. проходило под эгидой Проблемной комиссии Министерства здравоохранения СССР «Магнитобиология и магнитотерапия в медицине». Комиссию возглавлял профессор Витебского медицинского института А. М. Демецкий (1921–2002), заведующий кафедрой оперативной хирургии и топографической анатомии²⁶. Задачами комиссии ставились координация деятельности 67 научных центров страны в познании механизмов лечебного действия магнитных полей в зависимости от формы, стадии и тяжести патологических процессов в организме человека, разработка научно-обоснованных рекомендаций по использованию магнитных полей для профилактики, диагностики и лечения.

В интервью газете «Советская культура»²⁷ А. М. Демецкий отмечал, что в начале XX века применение магнитного поля в физиотерапии было вытеснено более мощными средствами электротерапии, и «лишь в 40-х годах специалисты вновь вернулись к магнитолечению <...> благодаря работам сотрудников Пермского медицинского института В. Кармилова, М. Могендовича и других, успешно применявших магниты для лечения ряда кожных заболеваний, заживления ран, ликвидации последствий травм и т.п.».

Внимание к первым шагам возрожденной магнитотерапии в стране проявили журналы «Медтехника» (1974 г.) и «Наука и жизнь» (№ 7, 1961 г.; № 3, 1975 г.²⁸), где В.И. Кармилова назвали «пропагандистом нового метода лечения».

В конце 40-х годов прошлого века понятий «инновация», «инноватор» в русском языке, по-видимому, не существовало. Но все компоненты определения человека, занимающегося инновационной деятельностью, вполне соответствуют тому, чем В. И. Кармилов был увлечен в последние годы своей жизни: ему принадлежит ряд идей и изобретений, которые он находил перспективными для широкого использования в медицине и с которых, собственно, на новом уровне начался «магнитотерапевтический бум» в нашей стране. Трудовой стаж В.И. Кармилова, согласно его трудовой книжке, составлял: работа по найму до поступления в Молотовский медицинский институт – 22 года и 1 ме-

²⁵ Не совсем точное утверждение. Например, дискуссия по проблемам магнитобиологии, материалы которой были опубликованы в журнале «Наука и жизнь» в № 7 за 1961 год, проходила с участием пермских медиков. В Перми производились и магнитотерапевтические устройства.

²⁶ Материалы о работе Проблемной комиссии Минздрава СССР.

URL : http://www.surgery.by/pdf/full_text/2011_6_23_ft.pdf.

²⁷ Демецкий А. М. Загадки «волшебного камня» // Советская культура. 1984. 24 марта. № 36(5824).

²⁸ Мирлис А. Магнит врачующий // Наука и жизнь. 1975. № 3. С. 65–68.

сяц, служба в Красной Армии – 1 год; работа в медицинском институте до «исключения из списка работников по случаю смерти» 19 октября 1954 г. – 16 лет 3 месяца. Итого – 49 лет и 4 месяца²⁹.

3. НОБЕЛЕВСКАЯ ЭПОПЕЯ Н. Н. СЕМЁНОВА

«Странная» реакция окисления. Начало «движения» Н. Н. Семёнова к Нобелевской премии началось с экспериментов по окислению фосфора, которые Николай Николаевич поручил провести своему молодому сотруднику Ю. Б. Харитону и аспирантке З. Ф. Вальта в Физико-техническом институте, созданном в Ленинграде А. Ф. Иоффе (будучи студентом Петербургского университета, Семёнов со второго курса занимался научной работой под руководством Абрама Федоровича с публикацией научных статей).

Можно задаться, конечно, вопросом: а почему именно такую задачу поставил Семёнов? Ответ относительно пары выбранных веществ: взаимодействие паров фосфора и кислорода можно легко наблюдать визуально, поскольку реакция (если она идет!) сопровождается световыми вспышками. В более общем и глубоком контексте речь шла о реакциях между веществами, способными к воспламенению и взрыву. Семёнов был научным гением, который одновременно обладал поразительной быстротой проникновения в научные проблемы, потрясающими организаторскими способностями и необыкновенной интуицией. Интуицию Н. Н. Семёнова будущий трижды Герой Социалистического Труда, академик, создатель советской атомной бомбы Юлий Борисович Харитон называл не иначе как «дьявольской» [1, с. 33]³⁰.

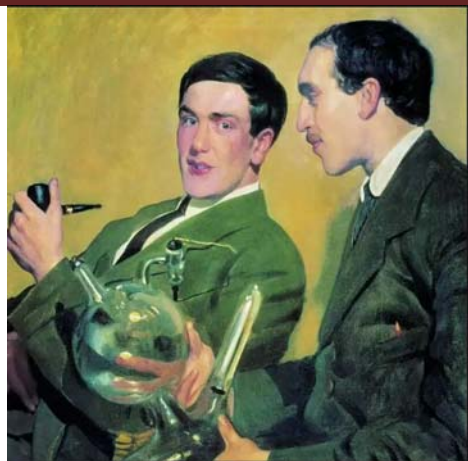


В.И. Кармилов в годы работы в Пермском университете [6]

Но вернемся к эксперименту с фосфором. Харитон и Вальта тщательно провели наблюдения и обнаружили неожиданный факт полного прекращения быстрой реакции при понижении давления кислорода до некоторой определенной величины. Полученные результаты они не смогли объяснить с позиции существовавших в то время воззрений на кинетику химических реакций, но все же опубликовали статью «Окисление паров фосфора при малых давлениях» по материалам своих опытов в немецком научном журнале «Zeitschrift für Physik» за 1926 г.

²⁹ Данные приводятся на основании трудовой книжки В. И. Кармилова в Пермском медицинском институте (архив Кармиловых).

³⁰ Еще два ученика-сотрудника Н.Н. Семёнова за участи в атомном проекте стали трижды Героями Социалистического Труда И. В. Курчатов и Я. Б. Зельдович.



Б. М. Кустодиев. Портрет П. Л. Капицы и Н. Н. Семёнова, 1921

Открытие разветвленных цепных реакций как механизма воспламенения и взрывов. В том же 1926 г. Харитон «по протекции» П. Л. Капицы, близкого друга Н.Н. Семёнова и будущего обладателя Нобелевской премии по физике 1978 г.³¹, уехал на два года на стажировку в Англию к Э. Резерфорду (Нобелевская премия 1908 г.) и будущему нобелевскому лауреату 1935 г. Дж. Чедвику. В Кембридже Харитон обнаружил статью признанного авторитета в области химической кинетики М. Боденштейна с критикой методики проделанного в Ленинграде эксперимента. Н.Н. Семёнов немедленно отреагировал на эту критику, поскольку она задевала честь научных исследований, проводившихся в Физико-техническом институте. Он вспоминал [3, с. 527]:

«Я сам занялся экспериментальной проверкой, тщательно устранив указанные М. Боденштейном возможные причины ошибки. Оказалось, что ранее замеченное нами явление существует реально и еще более ярко выражено. Расширение опытов в разных условиях показало, что отмеченные критические явления имеют не только в отношении давления, но и размера сосуда, концентрации реагирующих газов, наличия примесей и др.

Мы получили экспериментальные закономерности, связывающие перечисленные параметры в единую формулу.

И тут стала ясной сама причина явлений, которая явилась основой для обнаружения большого нового класса так называемых цепных разветвленных реакций <...>. Результаты моей работы были опубликованы в 1927 году. Почти тотчас же я получил письмо от Боденштейна, где он снимал свои возражения и признал наше открытие, а вскоре на съезде электрохимиков сделал это публично. Я очень благодарен профессору Боденштейну за его критику, без которой мы вряд ли продолжили эту работу, определившую во многом направление моей научной деятельности.

В приведенном мной примере видна пронизательность крупного ученого, признанного авторитета в данной области и имевшего определенные точки зрения, который, получив веские доказательства, начал пропагандировать результаты молодых и совсем еще неизвестных ученых вопреки своему прежнему мнению».

Годом позже данные о существовании критических параметрах для некоторых химических реакций были получены в Оксфорде профессором Сирилом Нортон Хиншелвудом для иных веществ, а затем, как это обычно бывает в случае рождения новой научной идеи, последовал вал исследований по цепным реакциям. Ю.Б. Харитон об этом периоде работы лаборатории Семёнова писал так (сотрудники между собой звали его Н. Н.):

«... У Н. Н. фантазия работала с редкой интенсивностью и ему приходили в голову все новые и новые идеи постановки опытов. По мере развития исследований на разных веществах, по мере получения разных типов реакций возникали новые удивительные вещи. Так, сначала был открыт нижний предел окисления, выяснилось, что если окислителя очень много, то реакция прекращается. Потом Н. Н. перешел на исследования в широком интервале температур. Процессы окисления газа проходили в большинстве случаев по типу разветвленных цепных реакций. В диапазоне разных давлений и разных температур с учетом влияния различных добавок это приводило к открытию новых все более и более интересных явлений. Было наблюено невероятное разнообразие типов газовых реакций» [1, с. 35].

³¹ В 1922 г. Семёнов и Капица провели эксперимент по определению атомных магнитных моментов. Их работа предвосхитила опыты немецких физиков О. Штерна и В. Герлаха, за которые эмигрировавший в США Штерн в 1943 г. получил Нобелевскую премию. Художник Б.М. Кустодиев в 1921 г. написал парный портрет молодых российских учёных, веривших в своё блестящее научное будущее.

Чтобы систематизировать данные исследований, неутомимый Н. Н. Семёнов (по выражению Ю. Б. Харитона, «он работал совершенно зверски» [9, с. 437]) по ночам (днем у него была масса организационных дел) засел за написание книги «Цепные реакции» [10], которая была издана в Госхимиздате в 1934 г. и вскоре, в расширенном варианте, переведена на английский язык (в переводе Семёнову помогал Я. И. Френкель, его друг с еще студенческих времен). В книге Семёнов сделал вывод о том, что «цепная теория качественно, а нередко количественно позволяет объяснить и предвидеть поведение весьма разнообразных реакций» [10, с. 549].

На экземпляре книги, подаренном Ю. Б. Харитону, Николай Николаевич оставил такую надпись: «Дорогому Юлию Борисовичу, который первый толкнул мою мысль в область цепных реакций» [9, с. 437].

Кого считать научно одаренным. Свой труд Семёнов посвятил шведскому химику С. Аррениусу и голландскому химику Я. Вант-Гоффу. Их работы увлекли юного Николая Семёнова еще в годы учебы в Вольском и Самарском реальных училищах. Хотя Семёнов родился, как говорилось, в Саратове, «среднее» образование ему пришлось получать в реальных училищах по месту службы своего отца. А в 1913 г. он уехал на учебу в Петербургский университет.

Кстати, одаренность в области науки в возрасте 14–17 лет, как считал Николай Николаевич, неудержимо проявляется прежде всего в том, что «подросток начинает увлекаться всякого рода опытами и в меру своих знаний стремится к наивному, но творческому осмысливанию этих опытов. Отсюда возникает стремление почитать научные и технические книги и журналы сверх программы. Я не знаю ни одного ученого, как из моих сверстников, так и из добившихся научных успехов моих учеников, который именно в этом возрасте не проявил бы подобной активности. Такого рода одаренность не имеет прямого отношения к сумме знаний. Последнее очень зависит от качества школы, где учится молодой человек, от образованности его родителей и т.п. Одаренность же, оцениваемая по его творческой активности, практически не зависит от этих обстоятельств и одинаково видна у окончивших школу в деревне и городе, у детей родителей разных слоев населения. Она выражается прежде всего в страстном стремлении к знаниям, к творческой активной любознательности в какой-либо области науки или техники. Это качество, конечно, развивается тем полнее, чем лучше способствует этому средняя школа» [3, с. 487]. И далее Семёнов добавлял: «Не надо думать, что одаренность или неодаренность к науке делит людей на какие-то категории. Это неверно. Верно лишь то, что для занятия наукой ум должен быть определенным образом направлен».

Здесь уместно еще раз напомнить, что самому Николаю Николаевичу повезло с учителем физики в выпускном классе Самарского реального училища. Им был молодой выпускник Казанского университета Владимир Иванович Кармилов (1889–1954), впоследствии внесший пионерский вклад в развитие магнитобиологических методов лечения [5].

Семёнов и Атомный проект СССР. Открытие Н.Н. Семёновым механизмов воспламенения и взрывов как тепловых, так и на основе разветвленных цепных реакций имело глобальное естественно-научное значение и сыграло огромную роль при реализации Атомной программы СССР [11]. Как писал научный руководитель советского атомного проекта Ю. Б. Харитон, «поскольку Николай Николаевич сам работал с разветвляющимися цепными реакциями и нас приучил к этой культуре, этому мышлению, нам было легко после исследований фосфора перейти к работе с ядерными цепными реакциями деления. Весь прошлый опыт Института химической физики позволил нам очень быстро войти в новую область. <...> По существу, Николай Николаевич (Н. Н., как его звали сотрудники) был одним из тех, кто предопределил наш успех в решении урановой проблемы» [10, с. 438, 439]. Харитон свидетельствовал:

«Еще задолго до открытия явления деления урана Н. Н. что-то чувствовал, его интуиция, как я уже говорил, в этом плане была поразительной. Я отлично помню, как он буквально хватал людей, тащил их к доске и пытался им втолковать, как можно использовать открытие Э. Ферми эффекты ядерных реакций под влиянием нейтронов. От него тогда тогда отмахивались. А он, я уверен, явно чувствовал, что мы находимся на порошке скачка ядерной физики» [1, с. 38].

Значительная часть аппаратуры для измерения параметров атомных взрывов и их поражающих факторов была разработана и изготовлена именно в Институте химической физики, которым руководил Н. Н. Семёнов [9, с. 438].

На пути к Нобелевской премии. Присуждение Нобелевских премий проходило и проходит согласно устоявшимся с 1901 года правилам и традициям. И учитывается не только собственно актуальность, «свежесть», фундаментальная и особая прикладная перспективность номинируемого на премию результата, но и степень его известности и восприятия учёным миром. Международную известность Н.Н. Семёнову приносили его статьи, книги, а также участие в научных конференциях и съездах, личное знакомство с ведущими учеными мира.

Так, одно из заседаний передвижного (Москва – Н. Новгород – Саратов) Шестого Всесоюзного съезда физиков с широчайшим международным участием летом 1928 г. проходило в родном городе Н.Н. Семёнова – Саратове, в Большой физической аудитории Саратовского университета. На съезде присутствовали 5 будущих Нобелевских лауреатов – М. Борн, П. Дебай, П. Дирак, Н. Семенов, Л. Ландау. На съезде Николай Николаевич выступил с докладом «Die Theorie der explosive Gasreaktionen» [12, 13]. Уже в 1929 г. Н. Н. Семёнов был избран член-корреспондентом Академии Наук СССР, а в 1932 г. – академиком.

В сентябре 1934 г. Н.Н. Семёнов принял участие в проходившем в Ленинграде VII Менделеевском съезде, посвященном 100-летию со дня рождения Д. И. Менделеева. Этот съезд тоже собрал немало отечественных и зарубежных ученых. По завершении ленинградской части съезда его работа продолжилась на выездных сессиях в Москве и Харькове.

А летом 1945 г. в Москве состоялась юбилейная сессия Академии наук СССР по случаю 220-летию ее основания, на которую прибыло немало известных иностранных ученых. Среди них были, в частности, люди, которые вскоре оказались причастными к получению Н.Н. Семёновым Нобелевской премии: шведские академики А. Ф. Вестгрен и Т. Сведберг, а также английский профессор С. Н. Хиншелвуд. Иностранные гости сессии смогли побывать в научных учреждениях Москвы, а Хиншелвуд и Семёнов – лично познакомиться друг с другом.

Одним из «последствий» юбилейной сессии Академии наук стали положительно встреченные шведскими экспертами выдвижение кандидатуры Н. Н. Семёнова на Нобелевскую премию 1946 г. (номинатором выступил именно С. Н. Хиншелвуд!), а затем и совместное выдвижение Н. Н. Семёнова и С. Н. Хиншелвуда на Нобелевскую премию в 1947 и 1948 гг. (его инициатором стал Т. Сведберг, нобелевский лауреат 1926 г.). Вывод Сведберга был таков: работы обоих ученых носят фундаментальный характер и удачно дополняют друг друга. Тем не менее, премиальная процедура в нобелевском комитете по химии в отношении этой премии затянулась на целое десятилетие, причем в основном в связи с задержкой советской стороной представления в нобелевский комитет необходимых сведений о научной деятельности соискателя премии. За это время Семёнов, будучи академиком, успел получить восстановленные в стране научно-образовательные отличия – ученую степень доктора химических наук (1946) и ученое звание профессора (1950), вторую по счету Сталинскую премию (1949), правительственные награды.

В 1950 г. Хиншелвуд вторично номинировал Н.Н. Семёнова на Нобелевскую премию. Затем «эстафету» по «продвижению» Семёнова и Хиншелвуда к Нобелевской премии принял эксперт Нобелевского комитета по химии Ларс Гуннар Силлен, профессор Стокгольмского технологического института. Начиная с 1952 г., Силлен направил в посольство СССР несколько полагававшихся запросов на советских кандидатов на получение Нобелевской премии по химии, называя в их числе имя Н. Н. Семёнова и прося выслать оттиски его последних научных трудов. Премия могла состояться уже в 1953 г., но требуемый материал Силлен получил лишь в ... декабре 1954 г., что по срокам не подходило даже для выдвижения на премию 1955 г., когда номинатором выступил тот же Силлен. Весомым аргументом для него было личное знакомство с членами представительной делегации советских физико-химиков, участвовавших в проходившем в конце июля – начале августа 1953 года в Стокгольме XIII Международном конгрессе по общей и прикладной химии. Хотя представление из Москвы на Семёнова опоздало (!) и в следующем, 1956-м, году, Ларса Гуннара Силлена это не остановило – он вновь, и на этот раз успешно, выдвинул кандидатуру Н. Н. Семёнова на получение Нобелевской премии в 1956г.³²

³² Историю присуждения Нобелевских премий представителям СССР на основе архивных данных нобелевских комитетов и отечественных архивов исследовал А. М. Блох в книге «Советский Союз в интерьере Нобелевских премий» [14]. Часто советские номинанты не участвовали в конкурсах из-за бюрократических проволочек с представлением необходимой информации в нобелевские комитеты. Преградой для получения премий нашими учеными премии могла стать и

Сэр Сирил Хиншелвуд и академик Н. Н. Семёнов³³

Нобелевский фестиваль. 10 декабря 1956 г. Николай Николаевич Семёнов получил из рук короля Швеции Густава VI диплом лауреата Нобелевской премии и золотую медаль с профилем Альфреда Нобеля. Премию с ним разделил учёный из Оксфордского университета сэр Сирил Норман Хиншелвуд.

Семёнов, и Хиншелвуд вели тематически близкие исследования, оба достигли значимых результатов. Хиншелвуд в своих работах опирался на открытия Семёнова, а Семёнов в свою очередь цитировал Хиншелвуда. За близкие научные результаты получение Нобелевской премии сразу двумя или тремя учёными допускалось, но только совместно (в один год, не по «очереди» в разные годы). Присуждение премии только одному из них навсегда перекрывало дорогу к нобелевским лаврам за близкие достижения другому. Тем не менее, сэр Сирил Хиншелвуд продемонстрировал удивительный пример научной этики, дважды (в 1946 и 1950 гг.) выступив в роли номинатора своего потенциального «соперника»!

Можно отметить, что и Н.Н. Семёнов отличался научной добропорядочностью. Он, к примеру, никогда не соглашался на вписывание своего авторства в работы, в которых он не принимал непосредственного участия, хотя их постановка работ могла идти от него.

В Стокгольм Н. Н. Семёнова с супругой сопровождал тогдашний посол Швеции в СССР Рольф Сульман. Программа пребывания Семёновых в Швеции была расписана по часам [14]. Вместе с другими лауреатами и почетными гостями Нобелевского фонда они остановились в Гранд-отеле, над которым были вывешены флаги тех стран, представители которых в тот год получали Нобелевские премии, – СССР, США, Великобритании, ФРГ и Испании.

Вручение Нобелевских премий проходило в Концерт-холле с залом на 2000 человек. За главными участниками торжества (шведской королевской семьей, лауреатами, членами нобелевских комитетов по всем направлениям присуждения премий) закреплялись места на сцене. За несколько часов до начала церемонии вручения премий (в 4:30 пополудни) в Концертном зале (в 11:30 утра) прошла своего рода репетиция лауреатов, на которой их познакомили с местами на сцене, церемонией встречи с королем Швеции в определенном месте сцены, очередностью поклонов в сторону короля, членов Нобелевских комитетов, а также публики в зале, встречавшей новоиспеченных лауреатов аплодисментами.

На последовавшем затем банкете, который проводился в тот год в Большом зале приемов Шведской Академии наук, Н.Н. Семёнов выступил с краткой речью-тостом. На сайте nobelprize.org размещен текст этой речи. Там же можно узнать и меню нобелевского обеда 1956 г: лосось с красным

недооценка истинного значения их научных достижений (скажем, большое значение для нобелевских комитетов имели мнения прежде всего шведских ученых). И тем значимее воспринимается нобелевское отличие Н. Н. Семёнова!

³³ Фото из книги: Манелис Г. Б. Химфизики. Черноголовка : Ред.- изд. отдел ИПХФ РАН. 2011. 160 с.

вином по-мадридски, индейка в желе, винный соус, парфе из лапландской ежевики, вина из урожая винограда 1949 и 1953 гг., кофе³⁴.



Вручение Н. Н. Семёнову золотой медали и диплома лауреата Нобелевской премии.



Н. Н. Семёнов и С. Н. Хиншелвуд на вручении Нобелевских премий,

В своей нобелевской лекции, состоявшейся 11 декабря в Технологическом институте Высшей технической школы Стокгольма, Н. Н. Семёнов наметил новые горизонты исследований:

«Теория цепной реакции открывает возможность ближе подойти к решению главной проблемы теоретической химии – связи между реакционной способностью и структурой частиц, вступающих в реакцию. <...> Вряд ли можно в какой бы то ни было степени обогатить химическую технологию или даже добиться решающего успеха в биологии без этих знаний. <...> Необходимо соединить усилия образованных людей всех стран и решить эту наиболее важную проблему для того, чтобы раскрыть тайны химических и биологических процессов на благо мирного развития и благоденствия человечества» [15].

Вечер 11 декабря 1956 г. завершился у Николая Николаевича и других нобелевских лауреатов обедом у короля. 13 декабря все лауреаты оказались вовлеченными в предрождественский шведский праздник – день Санта-Люсии³⁵. Во время пребывания в Швеции Н.Н. Семёнов выступил с докладом в Химическом обществе Швеции, посетил Нобелевский институт химии, познакомился с университетом в Упсале. Побывал он и в Обществе «Швеция – СССР». Впоследствии он возглавил «симметричное» общество «СССР – Швеция». Три дня отводилось для осмотра Стокгольма и посещения музеев. Часть полученной денежной составляющей премии Семёнов тогда потратил на приобретение небольшого (миньон) рояля «Стейнвей» для дочери Людмилы. Инструмент через три месяца доставили морем [1, с. 215].

4. Н.Н. СЕМЁНОВ И САРАТОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

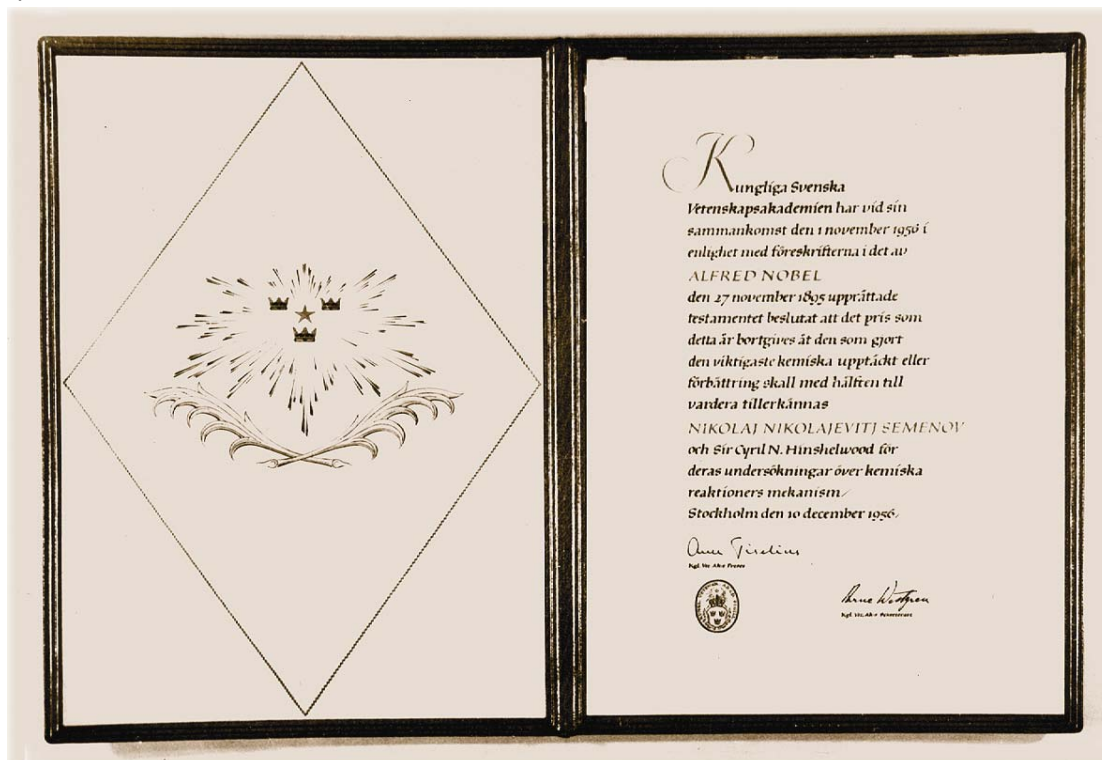
Николай Николаевич Семёнов был в курсе дел, которые велись в Саратовском университете в области химической физики, «отцом» которой он являлся, с конца 1930-х гг. Родившись в Саратове и проведя детские годы на саратовской земле, Николай Николаевич Семёнов всегда особенно тепло принимал гостей из родного города, сотрудников физического и химического факультетов СГУ, приезжавших на стажировку в Институт химической физики и на возглавлявшуюся им кафедру химической кинетики Московского государственного университета.

Первым к нему из Саратова стал регулярно приезжать советоваться молодой, только что перешагнувший двадцатипятилетний жизненный рубеж, аспирант химического факультета СГУ Александр Давидович Степухович. В 1938 г. Степухович досрочно защитил кандидатскую диссертацию, а

³⁴ Нобелевский банкет оплачивается шведским королем. См. : <http://www.mk.ru/science/2016/10/03/arkhivarius-nobelevskogo-komiteta-rasskazal-komu-vruchili-premiyu-po-oshibke.html>

³⁵ Нобелевские мероприятия подробно описал И. Е. Тамм в выступлении «О торжественной церемонии в Швеции» [9, с. 320–322]

после войны, став в 1946 г. доцентом кафедры теоретической физики физического факультета, организовал и специальную лабораторию химической физики. В 1950 г. состоялся первый выпуск студентов, специализировавшихся по химической физике. «Среди первых выдающихся выпускников, воспитанников Александра Давидовича, – отмечается в [16], – Федор Михайлович Митенков, академик РАН, Герой Социалистического Труда, Лауреат Ленинской и Государственной премий, и Леонид Михайлович Тимонин, профессор, лауреат Ленинской премии, дважды лауреат Государственной премии. Будучи дипломниками Александра Давидовича, они изучали кинетику цепного распада этана, а впоследствии исследовали цепные ядерные превращения, работая в крупнейших научных центрах страны».



Диплом лауреата Нобелевской премии Н. Н. Семёнова

С помощью Семёнова в 1950-х гг. на физическом факультете был «налажен» систематический выпуск специалистов по химической физике. Наиболее талантливые выпускники физического факультета из которых продолжили обучение в аспирантуре у Семёнова в Москве, а затем трудились в Институте химической физики Академии наук. Среди них – Александр Михайлович Чайкин, соавтор совместного с Н.Н. Семеновым открытия «Явление энергетического разветвления цепей в химических реакциях» (приоритет от 1962 г.), ведущие доктора наук Валерий Павлович Балахнин, Владимир Иванович Веденеев, Евгений Евгеньевич Никитин...

Цепные реакции в «золотые годы» химической физики были «горячей темой» Института химической физики. Талантливейший экспериментатор Александр Михайлович Чайкин и его коллега и супруга Галина Александровна Капралова обнаружили необычный характер воспламенения в реакции молекулярного фтора с водородом. Этот результат, объясненный с позиции семёновской теории разветвленных химических реакций, был признан научным открытием. Под названием «Явление энергетического разветвления цепей в химических реакциях» оно было зарегистрировано в 1977 г. с приоритетом от 1962 г. Дипломы на открытие были вручены А. М. Чайкину, Н. Н. Семёнову, В. И. Веденееву, А. Е. Шилову и Г.А. Капраловой.

Как уже отмечалось, на базе теории разветвленных цепных реакций тематика Института химической физики обогатилась атомными и ядерными проблемами (в первые послевоенные годы), а в конце 1950 – начале 1960-х годов в институте начались активные работы в области химии полимеров и кинетики полимеризации.

Что же касается Саратова, то в лице А. Д. Степуховича и его учеников Н. Н. Семёнов получил талантливых пропагандистов развиваемого им научного направления. Как подчеркивается в [16],

профессор А. Д. Степухович «своими многочисленными трудами по исследованию заторможенного и инициированного крекинга углеводородов <...> внёс большой вклад в развитие теории радикально-цепных реакций, лежащей в основании активно развивающейся науки – химической физики. <...> С Институтом химической физики АН СССР и академиком Н. Н. Семёновым связаны отечественные кинетические исследования и, в частности, научные интересы профессора А. Д. Степуховича и его школы, посвящённые исследованию кинетики и механизма цепных химических реакций в газовой и жидкой фазах».



Защита дипломной работы А. М. Чайкиным
в Саратовском университете, 1952



Аспирант
Александр Чайкин

Свою докторскую диссертацию А. Д. Степухович защитил в 1958 г. в Институте химической физики Академии наук СССР. Показательно, что официальными оппонентами при его защите выступили крупные учёные – Г. А. Разуваев, В. В. Воеводский и К. П. Лавровский³⁶. И в том же 1958 г. на физическом факультете Саратовского университета была создана первая в стране кафедра химической физики, которую А. Д. Степухович возглавлял в течение последующей четверти века. Он определял направления научных исследований как кафедры, так и лаборатории химической физики, по теоретическому и экспериментальному изучению физических основ химической кинетики атомно-молекулярных и радикально-цепных превращений в газофазных и жидкофазных системах.

Саратовцев, приезжавших к Семёнову, удивляла необыкновенная творческая атмосфера, царившая в Институте химической физики. Так, аспиранты непременно стремились выступить на двухчасовых, регулярно проводимых научных семинарах. «Ларчик открывался просто»: на этих семинарах Семёнов так быстро и глубоко вникал в работу, что своими вопросами и советами помогал определить направления дальнейшей деятельности аспиранта. Поэтому поначалу казавшаяся странной фраза, звучавшая порой в очереди (!) из аспирантов: «Пропустите меня, пожалуйста, а то я совсем не знаю, что мне делать дальше!» – имела для осведомленных и самого стремящегося выступить совершенно определенный смысл!

Эту способность Николая Николаевича «на лету» схватывать суть проблемы отмечали многие. Так, Л. Г. Щербакова-Семёнова писала: «Удивительная черта Николая Николаевича как ученого всегда восхищала меня: вобрав сказанную информацию, он шел дальше, его замечания и вопросы могли составить программу работы на годы вперед. Впоследствии я поняла, почему многие ученые хотели показать Николаю Николаевичу результаты своих исследований, они хорошо знали, что получат объективное доброжелательное мнение и ценные идеи по дальнейшему их развитию» [1, с. 222].

В октябре 1983 г. сотрудников Саратовского университета ждал сюрприз: академик Н. Н. Семёнов неожиданно приехал в Саратов с небольшой делегацией сотрудников Института химической фи-

³⁶ Для официальных оппонентов А.Д. Степуховича год 1958-й оказался весьма удачным: Г. А. Разуваев получил первую в СССР Ленинскую премию по химии и был избран в члены-корреспонденты Академии наук (впоследствии – академик, Герой Социалистического Труда); В. В. Воеводский стал членом-корреспондентом Академии наук (в 1964 г. избран академиком). К. П. Лавровский был членом-корреспондентом Академии наук СССР с 1953 г.

зики, в которую входили член-корреспондент (впоследствии – академик) Академии наук СССР Александр Евгеньевич Шилов, кандидат (впоследствии – доктор) химических наук Лидия Григорьевна Щербакова-Семёнова, кандидат технических наук Антонина Федоровна Абашкина, помощник Н. Н. Семёнова Павел Семёнович Костиков [13].

Этот приезд имел интересную предысторию, связанную с написанием саратовским журналистом Владимиром Ильичем Вардугиным повести о Н. Н. Семёнове «Тайна огня» [2], название которой было созвучно с одной из разработанных Семёновым теорий – горения и взрывов. Любезно приглашенный в Москву для бесед с академиком в июне 1982 г., Вардугин затем в течение года собирал дополнительные материалы, связанные, в основном, с детскими и юношескими годами Семёнова, работал в архивах, просматривал старые газеты, получил воспоминания от сестры Семёнова – Ксении Николаевны, проживавшей в Краснодаре. В июне 1983 года он повез книгу в Барвиху, где отдыхал Семёнов, а при завершении встречи пригласил его (от себя) в Саратов.

Нужно сказать, что Н. Н. Семёнов получал приглашение посетить город еще в 1981 г. от В. К. Гусева, первого секретаря Саратовского областного комитета партии. Приглашение это было связано с открытием в Саратове памятника Семёнову как дважды Герою Социалистического Труда (таково было положение о героях труда). Семёнов тогда не поехал, считая участие в открытии «памятника себе», мягко говоря, не совсем скромным. А тут неожиданный звонок Вардугину: «Едем!».

Естественно, Владимир Ильич понимал, что этот визит носит не личный, а общественно-значимый характер, и поставил в известность о приезде Н. Н. Семёнова руководство города и области. Первого октября делегацию Института химической физики встретили цветами на вокзале, а затем в течение трех дней показывали город, знакомили с исследовательскими институтами, Радищевским художественным музеем, панорамой города со стороны Волги. В Увече Николай Николаевич обратил внимание на горящий газовый факел, называемый в народе «Лисий хвост», и высказал замечание словами Д. И. Менделеева: «Что же вы тут ассигнации-то сжигаете?».



Н.Н. Семёнов
и В.И. Вардугин,
Барвиха, июнь 1983 г..



Встреча Н. Н. Семёнова
на вокзале в Саратове,
октябрь 1983 г.

3 октября 1983 г. Н.Н. Семёнов и другие члены его «делегации» встретились с преподавателями химического и физического факультетов Саратовского университета.

Главный вопрос, который интересовал Н.Н. Семёнова на этой встрече – это как физики «взаимодействуют» с химиками. Высказал он и свое глубокое сожаление по поводу кончины (в мае 1982 г.) А. Д. Степуховича. Но их опосредованная «встреча» в Саратове все-таки состоялась: Николаю Николаевичу были переданы увидевшие свет в 1983 г. две части книги А. Д. Степуховича «Лекции по теории цепных реакций». Сам он оставил памятную надпись на одной из своих книг.

Приезду Н.Н. Семёнова в Саратов Вардугин посвятил последнюю главу своей книги. Повесть была подписана в печать в январе 1986 г., и Вардугин сразу же, когда был отпечатан тираж, отвез несколько экземпляров книги ее герою (Семёнов тогда уже сильно прихварывал). На своем экземпляре

Вардугин получил автограф Николая Николаевича: «Дорогому автору. С благодарностью Н. Семёнов». В апреле 1986 г. к Владимиру Ильичу поступило приглашение на торжественное мероприятие, посвященное 90-летию академика Н.Н. Семёнова. А 25 сентября 1986 г. Николая Николаевич не стало...



Делегация Института химической физики АН СССР и руководство города Саратова. Слева направо: А. В. Россошанская, Н. Б. Еремин, Л. Г. Щербакова-Семёнова, П. С. Костиков, В. И. Вардугин, Ю. А. Мысников, Н. Н. Семёнов, А. Е. Шилов, А.И. Кузьяев (октябрь 1983 г.)



Н.Н. Семёнов на встрече с сотрудниками Саратовского университета, 3 октября 1983 г.

5. ЕСТЬ ПРОРОК В СВОЕМ ОТЕЧЕСТВЕ!

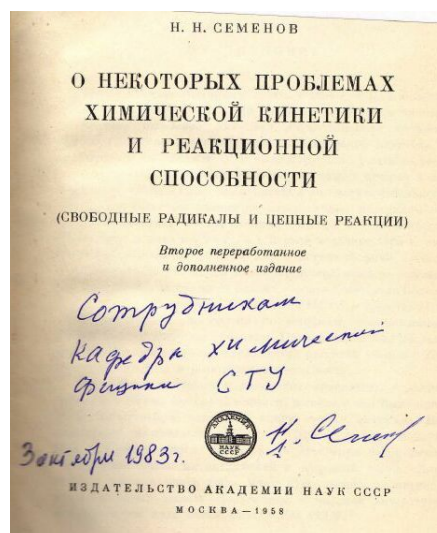
Получение Нобелевской премии в 1956 г. существенно укрепило тогдашнее общественное положение Н. Н. Семёнова, добавив ему дополнительные обязанности в Академии наук СССР и как депутату Верховного Совета СССР. В течение 13 (!) лет перед этим ему пришлось терпеливо нести бремя бесплодных дискуссий с упорными противниками его теории цепных разветвленных реакций в Московском университете³⁷.

³⁷ По общему признанию, Семёнов был доброжелательным человеком. Оно помогал многим, кто обращался к нему за помощью по различным вопросам. И даже в своем оппоненте мог разглядеть симпатичные для себя черты (например, умение поддерживать интересную беседу на разные темы). Такого человека после острой дискуссии он мог подвезти на своем автомобиле, чтобы послушать его вне пределов научного поля.

«Директором Н.Н. был совершенно необычным, – писал Ю.Б. Харитон. – Если у кого-нибудь появлялась свежая идея, он радовался этому и всячески помогал ее реализовывать. – вот это его качество много давало всему делу. Все его очень любили и уважали. Все время, что я работал с Н.Н., я его просто боготворил» [9, с. 437]. И еще у него была симпатичная привычка называть некоторых друзей и молодых людей ласковыми именами. В переписке, например, с П. Л. Капицей он называл его «Петенькой», хотя тот в ответ обращался к нему как «Колька» [9].



Встречи в Саратове, октябрь 1983



Автограф Н.Н. Семёнова

Подвергался Семёнов и серьёзной государственной «опале», будучи отстраненным от атомной программы незадолго до испытательного взрыва первой атомной бомбы.

Тем не менее, его жизненный путь увенчали две звезды Героя Социалистического Труда, 9 орденов Ленина (высшая награда СССР), орден Октябрьской революции (второй по значимости советский орден), орден Трудового Красного Знамени, медали. Он получил Ленинскую и две Сталинские премии. Тематика исследований Института химической физики постоянно обогащалась и сопровождалась практическими «плодами». Под руководством Н. Н. Семёнова был создан филиал Института химической физики в Подмоскowie – Институт проблем химической физики в Черноголовке, который стал образующим для Научного центра РАН в этом наукограде³⁸.

Семёнов был одновременно и благодарным учеником, и умелым руководителем для молодых. Он всегда с признательностью отзывался и о В. И. Кармилове, и об академике Абраме Федоровиче Иоффе, который увлек его в университетские годы «эрудицией в новой физике, фейерверком своих идей, своим научным стремлением проникнуть в самую глубь механизма явлений природы». Николай Николаевич создал и свою блестящую научную школу. Среди его ближайших сотрудников и учеников были академики В. В. Воеводский, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопов, Я. Б. Зельдович, Д. Г. Кнорре, В. Н. Кондратьев, М. А. Садовский, Ю. Б. Харитон, А. И. Шальников, А. Е. Шилов, Н. М. Эмануэль, А. Б. Налбандян и многие другие.

В 1991 г. Российской академией наук был учреждена памятная золотая медаль имени Н. Н. Семёнова, вручаемая один раз в пять лет за выдающиеся научные достижения в области химии.

Непреходящая значимость идей Н.Н. Семёнова для развития современной науки была в очередной раз подтверждена в дни работы Международного научного форума «Современные проблемы химической физики», посвященного 120-летию со дня рождения великого русского ученого.

Ласковыми именами он называл при беседе и двух «милых собутыльников» («терминология» одного из них), заявившихся к нему после некоего «празднования» («излишне розовыми» и с расстройством навыков фотографирования) брать интервью накануне его 90-летия. «Научный обозреватель» в стиле «заезженной пластинки» донимал академика и нобелевского лауреата вопросом: «В детстве вы пасли гусей?». Одетый с иголки (пиджак с многочисленными наградами «без дела» висел на соседнем стуле), дворянин по происхождению, Николай Николаевич тонко поставил вопрошающего на место. Встречаются в неоднократно (!) публиковавшемся материале о «визите к нобелевскому лауреату» и другие пассажи, не соответствующие элементарным нормам приличиям. Правда, эти детали визита «Фотограф» описал уже в постсоветское время, а в напечатанных материалах 1986–1987 гг. целью визита к академику называлось высокое желание «сделать снимок человека, достойно прожившего на земле». Действительно, одни из последних прижизненных фотографий Николая Николаевича тогда были сделаны. Но за комментарии к этим фотографиям, увидевшие свет в 2000-х гг., становится стыдно за автора. Чего стоит только заключительная деталь некрасивого рассказа – «сделав дело», интервьюеры отправились в ... пивнушку (!).

³⁸ И не под влиянием ли, в частности, этих успехов Первый секретарь ЦК КПСС Н. С. Хрущёв в начале 1960-х гг. «усовершенствовал» ленинскую формулу «Коммунизм есть советская власть плюс электрификация всей страны» таким «дополнением»: «плюс химизация народного хозяйства»?!

Форум проводился 14–15 апреля 2016 г. в Московском университете по решению Президиума РАН. Дополнительную значимость ему придали приветствия участникам, присланные Президентом России В. В. Путиным и председателем правительства РФ Д. А. Медведевым.

Выступавшие на Форуме отдали дань академику Семёнову как создателю отечественной школы химической физики, как одному из руководителей Атомного проекта СССР, как научному провидцу, предсказавшему значимость таких проблем, как разработка возобновляемых источников энергии, создание твердого ракетного топлива, использование солнечной энергии, мониторинг состояния климата. При обсуждении перспектив исследований, основанных на продолжении идей Н.Н. Семенова, участники форума обращались к таким проблемам, как горение и взрывы, эффективная солнечная энергетика, биофотоника, самоорганизация в полимерных системах, перспективы создания многокомпонентных материалов, необычные «запутанные» магнитные и электронные свойства полифункциональных нитрозильных комплексов железа [17]³⁹.

Большой вклад в организацию Форума внесла Лидия Григорьевна Щербакова-Семёнова, супруга и ангел-хранитель Николая Николаевича на протяжении 15 последних лет его жизни, хранительница памяти о нем на протяжении всех последующих лет.

6. В БРОНЗЕ И КРАСКАХ

Бюст Н.Н. Семёнову как дважды Герою Социалистического Труда в Саратове открывали в мае 1981 г. в отсутствие здравствовавшего виновника торжества. Но в один из дней пребывания в Саратове в октябре 1983 г. Николай Николаевич и Лидия Григорьевна побывали около него [2].

Неоднократно описывалась история первого живописного портрета Н.Н. Семёнова⁴⁰, на котором он изображен со своим другом, будущим академиком и нобелевским лауреатом П. Л. Капицей. Молодые, энергичные, уверенные в себе ученые изображены с неким атрибутом экспериментальной деятельности. Портрет писался в 1921 г. тяжело болевшим художником Б.М. Кустодиевым в голодном Петрограде, и за картину Капица расплатился заработанными в деревне продуктами. Как будто, Капица и Семёнов, хлопотавшие перед художником через друга Семёнова по Самарской гимназии Петра Сидорова, сказали тогда: «Мы будем знамениты!». Изображения «переодетых» и несколько «повзрослевших» Семёнова и Капицы неожиданно появились на переднем плане другого полотна художника – «Праздник в честь открытия II конгресса Коминтерна 19 июля 1920 года» (Государственный Русский музей).



Открытие памятника Н. Н. Семёнову 13 мая 1981 г.
(фото с сайта СГУ)



Н. Н. Семёнов и Л. Г. Щербакова-Семёнова, октябрь 1983 г. [2]

В 1951 г. художник А. М. Грицай, известный более как пейзажист, написал серию портретов советских академиков, которые попали в различные картинные галереи и экспозиции. Теплый портрет

³⁹ Видеоотчет о Международном научном форуме «Современные проблемы химической физики» размещен на сайте Видеоархива МГУ: <http://media.msu.ru/?cat=429>.

⁴⁰ См., например, публикации в журнале «Наука и жизнь» Л. Кокова (1967, № 3) и Ю. Лебедева (2011, № 10).

55-летнего Н. Н. Семёнова за рабочим столом и с неизменной папиросой в руке – в фондах Киевского национального музея русского искусства.

«Двойной» портрет работы Б. М. Кустодиева хранился у П. Л. Капицы. На квартире же Н. Н. Семёнова на Фрунзенской набережной внимание гостей привлекали и привлекают два портрета – работы А. Е. Шилова и шведской художницы российского происхождения Зои Васильевны Корвин-Круковской, в замужестве Лагеркранс(ц) (швед. – Zoia Korvin-Krukovsky Lagerkrans (z)), подписывавшей картины псевдонимом Zoia. На картине Шилова – мудрый человек, перенесший многие жизненные испытания, в строгом и аккуратном (традиционном для Семёнова) костюме. А в картине Лагеркранс, быть может, менее передающей внешне сходство с оригиналом, удачно схвачены, как полагают, такие составляющие семеновского характера как простота в общении, доброжелательность, ироничность и снисходительность... Сама художница восхищенно признавалась⁴¹:

«Мне очень дорог портрет академика Николая Николаевича Семенова. Вот уж была личность, так личность... Он знал не только свою химию, но и прекрасно разбирался в литературе, в музыке. Однажды меня с ним и митрополитом Питиримом – тоже весьма замечательным человеком, пригласили на незабываемый завтрак в Троице-Сергиеву лавру. О, чего там только не было на столе. Подавали все иноки - икру, овощи, всякую там деликатесную рыбу, много всякого изысканного.

На том завтраке я себя чувствовала так, будто попала в век Достоевского. Николай Николаевич, умница, вел беседу легко, непринужденно и, помнится, очаровал хозяев широтой своей эрудиции, меткостью суждений, глубокими познаниями, в том числе и в религиозной сфере. И как это только у него все умещалось в голове? Великий человек. Я писала его портрет у него в институте».

Как отмечал академик А. Е. Шилов, «умение предвидеть роль физики в развитии химии XX века, осознать исключительную роль биологии в будущем развитии химии, способность самому погружаться в решение важнейших проблем, воодушевлять учеников и сотрудников – все это характеризует Н. Н. Семёнова как уникальное явление в отечественной и мировой науке» [18].

Литература

1. Воспоминания об академике Николае Николаевиче Семёнове / отв. ред. А.Е. Шилов. М.: Наука, 1993. 302 с. (Сер. «Ученые России. Очерки, воспоминания, материалы).
2. Вардугин В. И. Тайна огня : Повесть о Н. Н. Семёнове. Саратов : Приволж. кн. изд-во, 1986. 144 с. URL : <http://ru.calameo.com/read/001277039f2eed14aa42d>.
3. Семёнов Н. Н. Избранные труды: в 4 т. / отв. ред. А.Е. Шилов, Г.Б. Сергеев. М.: Наука, 2006. Т. 4: О времени и о себе. 2006. 611 с.
4. Максакова О.С. «Я не мыслю другой жизни, как жизнь вместе с наукой». URL: <http://rgantd-samara.ru/activity/articles/6777/>
5. Аникин В. М. Физик-инноватор, земляк, учитель и друг Н. Н. Семёнова Владимир Иванович Кармилов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2016. Т. 16, № 1. С. 44–54 (вариант статьи доступен на сайте журнала «Успехи физических наук» в разделе «Трибуна УФН». URL: <https://ufn.ru/tribune/trib128.pdf>).
6. Сорокин М. П. Физический факультет Пермского государственного университета (история становления и развития) : [электронный ресурс]. Пермь, 2006. URL : <http://www.psu.ru/files/docs/ob-universitete/smi/knigi-ob-universitete/sorokin2006.pdf>



Б.М. Кустодиев. Фрагмент картины



А. М. Грицай. Портрет академика

⁴¹ См.: Вуколов Н. Н., Косачев К. И. Шведская мозаика русских судеб на фоне золота. М.: Худож. лит., 2009. 240 с.

7. Биологическое и лечебное действие магнитного поля и строго-периодической вибрации (экспериментальные и клинические материалы): сб. статей под ред. доц. В. И. Кармилова, проф. М. Р. Могендовича и проф. А. В. Селезнева. [Молоотов]: Молотовгиз, 1948. 168 с.
8. Холодов Ю. А. Мозг в электромагнитных полях. М.: Наука, 1982. 123 с. (Научно-популярная сер.).
9. Капица, Тамм, Семёнов в очерках и письмах. М.: Вагриус; Природа, 1998. 576 с.
10. Семёнов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимиздат. 1934. 555 с.
11. Чернышев А. К. Николай Николаевич Семенов – выдающийся ученый и организатор Атомного проекта СССР. Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012. 79 с.
12. Born M. //Die Naturwissenschaften, 1928, Bd. 16, Heft 39, s. 741–743.
13. Аникин В.М., Усанов Д.А. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика, 2016, Т. 16, № 2, с. 109–121.
14. Блох А. М. Советский Союз в интерьере Нобелевских премий. 2-е изд., пераб. и доп. М.: Физматлит, 2005. 880 с.
15. Семёнов Н. Н. Нобелевская лекция. URL:http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1956/semenov-lecture.html
16. Гольдфейн М. Д., Карнаухова Л. И., Кожевников Н. В. Профессор Александр Давидович Степухович – организатор научной школы в области химической физики в Саратов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика, 2011, Т. 11, № 2, с. 85–90.
17. «Жить вместе с наукой». Международный форум «Современная химическая физика», посвященный 120-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии Н.Н. Семенова. URL : <http://www.msu.ru/news/zhit-vmeste-s-naukoj.html>
18. Шилов А. Е. Н. Н. Семёнов и его роль в науке. URL : <http://www.chph.ras.ru/semenov.html>

ПРОБЛЕМЫ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИМПУЛЬСА В МЕТАМАТЕРИАЛАХ

В.И.Цой

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Обсуждаются трудности в описании пондеромоторных сил и электромагнитных импульсов в средах с дисперсией, в особенности в метаматериалах. Одна из них состоит в остающейся в литературе неопределенности выбора тензора напряжений. Другая трудность обнаруживается в неоднозначном соответствии описания макроскопической плотности импульса поля с описанием импульса фотона в среде.

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ИМПУЛЬСОВ МИНКОВСКОГО И АБРАГАМА В ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ

Старая проблема описания сил и импульсов в среде с электромагнитным полем в последние годы привлекает особое внимание в связи с расширением практически используемого круга явлений, в которых проявляются оптические силы [1]. Во-первых, среда испытывает силу со стороны поля при поглощении излучения, импульс которого передается среде. Во-вторых, возникают силы при отражении и преломлении света на поверхности тела, когда возникает разность импульсов падающих на тело и уходящих от него волн, что передается телу соответствующей силой. В-третьих, внутри среды существуют действующие на него со стороны поля объемные силы, в том числе сила Абрагама в прозрачном диэлектрике [2].

Сила Абрагама связана с сохранением скорости центра энергии в системе поле-вещество. Она обнаружена экспериментально путем регистрации момента импульса, возникающего в цилиндрическом конденсаторе с титанатом бария в магнитном поле, на крутильных весах в работе [3]. Не связанный с веществом импульс поля, в соответствии с теорией относительности, определяется плотностью потока энергии \mathbf{S} излучения и равна плотности полевого импульса Абрагама $\mathbf{g}^A = \mathbf{S}/c^2$. Этот импульс был зарегистрирован при выходе излучения из оптического волокна [4].

Кроме того, в случае однородного диэлектрика с электрической и магнитной проницаемостями $\varepsilon > 0$, $\mu > 0$, не зависящими от частоты ω , то есть без дисперсии, возможно такое описание импульса электромагнитного поля, при котором никакие силы в среде не рассматриваются, а поле описывается плотностью импульса Минковского $\mathbf{g}^M = \varepsilon\mu\mathbf{g}^A$ [1]. Так как плотность энергии в среде в этом случае переносится со скоростью $v = c/\sqrt{\varepsilon\mu}$, то импульс Абрагама должен уменьшаться, а импульс

⁴² См.: А.М. Грицай. URL : http://www.art-catalog.ru/gallery.php?id_artist=463&id_museum_list=217

Минковского увеличиваться пропорционально фазовому показателю преломления $n_{ph} = \sqrt{\varepsilon\mu}$. Эксперименты [5] с высокой точностью показали, что импульс, переданный зеркалу в среде, увеличивается пропорционально показателю преломления, в том числе при наличии дисперсии.

То обстоятельство, что возможно рассматривать импульс поля как по Абрагаму, так и по Минковскому, привело к представлению о том, что эти импульсы соответствуют разным способам разложения полного импульса поля и его источника на «кинетические» и «канонические» импульсы среды и поля [6]. Однако до сих пор в литературе нет полного согласия в том, как соотносятся упомянутые величины между собой [7-12]. Прекрасный обзор вековой дискуссии о тензоре энергии-импульса в электродинамике имеется в работе [13]. В настоящем докладе обрисованы основные, по мнению автора, остающиеся спорные моменты в этой теме.

ТЕНЗОР НАПРЯЖЕНИЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В ВЕЩЕСТВЕ

Совместимый с уравнениями электродинамики Максвелла баланс сил в среде без сторонних источников разные авторы интерпретируют по-своему, что приводит к разным результатам. Например, одни получают, что плотность импульса Минковского волны в изотропной среде направлена по волновому вектору $\mathbf{k} = n(\omega/c)\mathbf{k}^0$ [7,8,10], тогда как другие выводят, что она всегда направлена в сторону плотности потока энергии \mathbf{S} [9]. Эти точки зрения приходят в противоречие в случаях, когда волновой вектор и вектор Пойнтинга взаимно противоположны, в частности, в случае метаматериалов с отрицательными проницаемостями [14,15]. Попытки описать взаимодействие поля со средой с помощью обобщенных сил Лоренца на поляризационные токи, например, в работе [12], также представляются ненадежными, так как определения этих токов и сил принимаются как новые постулаты.

Как известно, объемные силы в сплошной среде описываются пространственной частью тензора энергии-импульса - тензором напряжений [2]. Давление на границу раздела определяется скачком соответствующих элементов этого тензора. В наиболее общем виде, как считают авторы работы [8], тензор

$$(\mathbf{T}^{ik}) = \begin{pmatrix} w & \mathbf{S}/c \\ c\mathbf{g} & -\sigma_{\alpha\beta} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

включает в себя для квазимонохроматического поля (на частоте ω , с электрической и магнитной напряженностями \mathbf{E} , \mathbf{H} в несжимаемой среде) плотность энергии w в форме Бриллюэна

$$w = (1/8\pi) [\varepsilon(E_\gamma E_\gamma^*) + (\omega/2)(\partial\varepsilon/\partial\omega)(E_\gamma E_\gamma^*) + \mu(H_\gamma H_\gamma^*) + (\omega/2)(\partial\mu/\partial\omega)(H_\gamma H_\gamma^*)], \quad (2)$$

плотность потока энергии, определяемую вектором Пойнтинга

$$\mathbf{S} = (c/4\pi)(\mathbf{E} \times \mathbf{H}), \quad (3)$$

плотность импульса Абрагама, определяемого как релятивистский импульс потока энергии,

$$\mathbf{g} = (1/4\pi c)(\mathbf{E} \times \mathbf{H}), \quad (4)$$

тензор напряжений Питаевского

$$\sigma_{\alpha\beta} = -P_0\delta_{\alpha\beta} + (1/4\pi) [\varepsilon_\omega \langle E_\alpha E_\beta \rangle + \mu_\omega \langle H_\alpha H_\beta \rangle - (\delta_{\alpha\beta}/2) (\varepsilon_\omega \langle E^2 \rangle + \mu_\omega \langle H^2 \rangle)]. \quad (5)$$

Здесь P_0 - давление неэлектромагнитного происхождения, угловые скобки означают усреднение за период колебаний. Тензор энергии-импульса (1-5) симметричен, поскольку содержит импульс Абрагама и симметричный тензор напряжений. Следовательно, он удовлетворяет закону сохранения момента импульса [2].

Однако тензор (5) построен в квазистатическом приближении и на этом основании некоторыми авторами не принимается, например, в работе [9]. Авторы этой работы считают, что для распространяющихся высокочастотных полей, когда плотность потока энергии и импульс явно выражаются через групповую скорость распространения \mathbf{u} , то есть $\mathbf{S} = w\mathbf{u}$, и $\mathbf{g} = w\mathbf{u}/c^2$, тензор напряжений также должен содержать скорость распространения, так как его элементы представляют собой плотности потоков импульса.

С другой стороны, тензор напряжений, выраженный через фазовую и групповую скорости распространения, был построен Полевым и Рытовым в составе 4-тензора энергии-импульса [7]

$$(\mathbf{T}^{ik})^{PR} = (w/\omega) \sqrt{1-u^2/c^2} K^i U^k, \quad (6)$$

где, $K^i = (\omega/c, \mathbf{k})$ - волновой 4-вектор, $U^i = (c/\sqrt{1-u^2/c^2}, \mathbf{u}/\sqrt{1-u^2/c^2})$, - групповая 4-скорость, нормированная на c^2 .

Нетрудно видеть, что соответствующий тензор напряжений дается формулой

$$\sigma_{\alpha\beta} = -(w/\omega)k_{\alpha}u_{\beta}. \quad (7)$$

В отличие от тензора (1-5) тензор (6) не симметричен, то есть не удовлетворяет закону сохранения момента импульса. Однако при его выводе использовались только полевые степени свободы, то есть рассматривается только часть замкнутой системы поле-вещество. Поэтому ряд авторов считает, что тензор энергии-импульса для полевой части замкнутой системы поле-вещество может быть несимметричным [7,8,10,11], тогда как другие этого не допускают [2,8,9]. Например, авторы работы [9] полагают, что если в системе сохраняются главные условия для сохранения момента импульса - однородность и изотропия, то нет оснований отказываться от симметрии тензора энергии-импульса. В итоге они приходят к такой формулировке тензора энергии-импульса, в которой тензор напряжений принимает вид, отличающийся от (7):

$$\sigma_{\alpha\beta} = -(w/c^2)u_{\alpha}u_{\beta}. \quad (8)$$

Следует в то же время отметить, что на самом деле полевая часть тензора Питаевского (5) для плоской квазимонохроматической волны в среде с дисперсией приводится к тензору Полевого-Рытова (7), как показано в работе [8].

ИМПУЛЬСЫ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ И ИМПУЛЬСЫ ФОТОНОВ В СРЕДЕ

Макроскопическая плотность импульса поля, именно плотность Минковского \mathbf{g}^M , соответствует импульсу фотона в среде $\mathbf{p}_p = \hbar\mathbf{k}$ и энергии фотона $E_p = \hbar\omega$, для которых справедливы законы сохранения [15]. Следует отметить, что эти характеристики для фотона в среде были впервые введены В.Л. Гинзбургом в его квантовой теории черенковского излучения, что отмечалось в нобелевской лекции И.М. Франка [16]. В этой связи следует упомянуть давно предсказанный в работе [17] и относительно недавно экспериментально обнаруженный обратный эффект Черенкова в среде с отрицательными проницаемостями [18]. Тот факт, что направление излучения в этом случае образует тупой угол с направлением сверхсветовой скорости излучающей частицы, также можно объяснить тем, что импульс фотона в среде равен $\hbar\mathbf{k}$ [16]. Таким образом, если помещенное в среду с отрицательными проницаемостями тело поглощает излучение, оно должно приобретать импульс, направленный навстречу потоку энергии излучения [19].

Прямое измерение импульса фотона, распространяющегося в среде, было осуществлено только через полвека после квантового описания черенковского излучения путем экспериментального определения импульса поглощающего атома, и было подтверждено, что атом поглощает импульс Минковского $\mathbf{p}^M = \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_0 n_{ph}$ [20]. В то же время, в полном соответствии с представлением о скорости распространения энергии, было подтверждено экспериментально, что одиночные фотоны проходят через стеклянную пластинку не с фазовой, а с групповой скоростью [21]. Это приводит, в соответствии с соотношением $\mathbf{g}^A = \mathbf{S}/c^2$, к заключению об импульсе фотона по Абрагаму $\mathbf{p}^A = \hbar\omega\mathbf{u}/c^2 = \mathbf{p}_0/n_{gr}$. Таким образом, результаты измерений над одиночными фотонами соответствуют макроскопическим измерениям в том смысле, что импульсы Абрагама и Минковского дополняют друг друга.

Однако соответствие макроскопической и квантовой теорий не столь очевидно. Прежде всего, остается путаница в терминологии. Так в обзоре [13] под каноническим импульсом понимается сохраняющийся импульс полной системы поле-вещество, тогда как в работе [6] и обзоре [1] это такая величина, сохранение которой связано с трансляционной инвариантностью относительно вещественной среды. В этом случае речь идет, по более отчетливой терминологии, о сохраняющемся квазиимпульсе [22-23]. Существенна та неприятность, что квантование импульсов Абрагама и Минковского приводит для последнего к величине импульса фотона, отличающейся от импульса $\mathbf{p}^M = \mathbf{p}_0 n_{ph}$, полученного экспериментально [24]:

$$\mathbf{p}_{theor}^A = \mathbf{p}_0/n_{gr}, \quad \mathbf{p}_{theor}^M = \mathbf{p}_0(n_{ph}^2/n_{gr}). \quad (9)$$

Один из путей преодоления этой ситуации был предложен в работе [6], в которой предлагается при квантовании импульса Минковского рассматривать кванты поля в среде как совокупность фотонов, каждый из которых вносит свой вклад в импульс в соответствии с имеющимся правилом скоростей. Все же этот переход требует дополнительного экспериментального обоснования [25]. Следует учесть также, что при наличии дисперсии может потребоваться обобщение определяющего выражения для импульса Минковского [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя к настоящему времени сложилось достаточно полное общее представление об электромагнитных импульсах и силах в среде, остаются вопросы, касающиеся импульсов в диспергирующих средах. В особенности это касается метаматериалов, в которых фазовая и групповая скорости противоположны по направлению. Для получения надежных методов вычисления этих важных характеристик необходимо устранение существующих разногласий в теоретическом описании электромагнитных импульсов, включая их квантование.

Литература

1. Griffiths D.J. // Am. J. Phys., 2012, Vol. 80 (1), p.7-18.
2. Ландау Д.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. 620 с.
3. Walker G.B., Lahoz D.G. // Nature, 1975, Vol.253, p. 339-340.
4. W.She, J.Yu, and R.Feng // Phys.Rev.Lett., 2008, Vol. 101, p.243601-4.
5. Jones R.V., Leslie B. // Proc.R.Soc.Lond. A., 1978, Vol. 360, p. 347-363.
6. Barnett S.M. // Phys.Rev.Lett., 2010, Vol. 104, p.070401.
7. Полевой В.Г., Рыгов С.М. // УФН, 1978, Т.125, с.549-505.
8. Макаров И.П., Рухадзе А.А. // УФН, 2011, Т. 181, с.1357-1368.
9. Топтыгин И.Н., Левина К. // УФН, 2016, Т.186, с.146-158.
10. Веселаго В.Г. // УФН, 2009, Т.179, с.689-694 .
11. Давидович М.В. // УФН, 2010, Т. 180, с. 623-638.
12. Mansuripur M. // Opt.Comm., 2010, Vol. 283, p.1997-2006.
13. R.N.C. Pfeifer et al. // Rev. Mod. Phys., 2007, Vol. 79, p.1197-1216.
14. Веселаго В.Г. // УФН, 1967, Т. 92, с.517-526 .
15. Гинзбург В.Л. // УФН, 1973, Т. 110, с.309-319.
16. Франк И.М. // УФН, 1959, Т. 68, с.397-415.
17. Rafomov V.E. // Soviet Physics JETP, 1959, Vol. 36 (9), p. 1321-1324.
18. Xi S., Chen H., Tao J et al. // Phys. Rev. Lett., 2009, Vol. 103, p. 194801.
19. Франк И.М. // Письма в ЖЭТФ, 1978, Т. 28, с.482-485.
20. Campbell G. K. et al. // Phys. Rev. Lett., 2005, Т. 94, 170403-4.
21. Steinberg A. M., Kwiat P. G., Chiao R. Y. // Phys. Rev. Lett., 1992, Vol. 68, p.2421-2424 .
22. Gordon J.P. // Phys. Rev.A, 1973, Vol. 8, p.14-21.
23. Пайерлс Р. // УФН, 1991, Т. 161, с.161-176.
24. Garrison J. C., Chiao R. Y. // Phys. Rev.A, 2004, Vol. 70, p. 053826 – 8.
25. Wen-Zhuo Zhang et al. // Rev.A, 2012, Vol. 85, p. 053604 – 5.

ИЗОМОРФИЗМ КОДА ЛЕМЕРА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ МНОГОУРОВНЕВОЙ КОММУТАЦИОННОЙ СХЕМЫ БЕНЕША

Л. С. Сотов, В. С. Чесаков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Коды Лемера используются для кодирования перестановок элементов множества. Мы обнаружили изоморфизм битов кода Лемера и элементов модифицированной многоуровневой коммутационной схемы Бенеша. Это может быть использовано для управления электронными и оптическими многоуровневыми коммутационными схемами.

ВВЕДЕНИЕ

Электронные и оптические многоуровневые сети широко используются в средствах коммуникаций, и компьютерных системах [1]. Создание новых алгоритмов управления такими сетями связано с решением ряда прикладных задач обработки информации в различных областях: генерация шумов [2], кодирование [3], системы связи [4], криптографические шифры [5], комбинаторные автоматы [6]. В данной статье доказано, что коды Лемера [7] биективно отображаются на элементы управле-

ния модифицированной многоуровневой коммутационной схемой Бенеша. Это может быть использовано для управления такими электронными и оптическими схемами.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МНОГОУРОВНЕВАЯ КОММУТАЦИОННАЯ СХЕМА БЕНЕША

Модифицированная многоуровневая переключательной схема Бенеша позволяет выполнить любую перестановку входных данных.

Диаграмма орграфа одного из вариантов схемы для формирования разбиений для случая $n = 16$, $u = 1$ приведена на рис. 1. Перестановки являются частным случаем разбиения при $u = 0$. Согласно результатам работы [8] матрица осуществляет упорядоченное разбиение исходного n элементного множества S , где $n = 2^k$, на подмножества одинаковой мощности равной 2^u , где $u \in \{0, 1, 2, \dots, k - 1\}$, при этом число управляемых переключателей матрицы составляет $n \cdot (\log_2(n) - u/2 - 1) + 1$.

Входная часть матрицы состоит из управляемых и неуправляемых переключателей T_{ij} , где $i = \overline{1, n}$, $j = \overline{1, k - 1}$. Выходная часть состоит из аналогичных управляемых переключателей V_{sg} , где $s = \overline{1, n}$, $g = \overline{1, k - u}$, $u < k$. Неуправляемые переключатели не имеют входа управляющего кода и осуществляют фиксированное соединение первого входа с первым выходом, второго входа со вторым выходом. На первом уровне один переключатель T_{31} неуправляемый. На втором уровне неуправляемых переключателей два (T_{42} , T_{52}), на третьем – четыре (T_{13} , T_{33} , T_{53} и T_{73}).

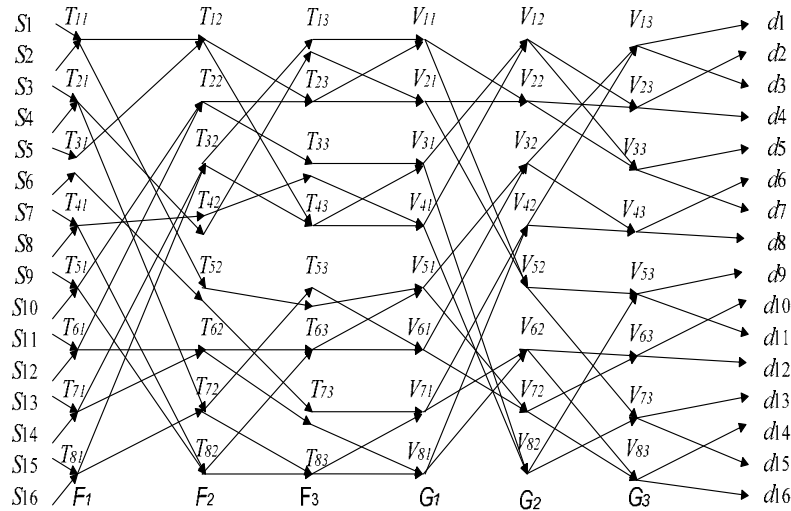


Рис. 1. Диаграмма орграфа одного из вариантов коммутационной матрицы формирователя упорядоченных разбиений для случая $n = 16$, $u = 1$

Переключатели составляют входную часть матрицы с $n/2$ -линиями и $(k - 1)$ -уровнями F_1, \dots, F_{k-1} , и выходную часть матрицы с $n/2$ -линиями и $(k - u)$ -уровнями G_1, \dots, G_{k-u} . Каждый переключатель T_{im} уровня $m = \overline{1, k - 2}$ входной части матрицы своими выходами соединен с входами данных переключателей $T_{h,m+1}$, $T_{p,m+1}$ уровня $m+1$. Каждый переключатель V_{im} уровня $m = \overline{1, k - u - 1}$ выходной части матрицы своими выходами соединен с входами данных переключателей $V_{h,m+1}$, $V_{p,m+1}$ уровня $m+1$. Причем на соединения накладываются ограничения:

$$2^{k-m-1} \operatorname{int} \left(\frac{i-1}{2^{k-m-1}} \right) + 1 \leq h \leq 2^{k-m-1} \operatorname{int} \left(\frac{i-1}{2^{k-m-1}} + 1 \right),$$

$$2^{k-m-1} \operatorname{int} \left(\frac{(i + 2^{k-m-1} - 1) \bmod n}{2^{k-m-1}} \right) + 1 \leq p \leq 2^{k-m-1} \left(\operatorname{int} \left(\frac{(i + 2^{k-m-1} - 1) \bmod n}{2^{k-m-1}} \right) + 1 \right),$$

где int – функция выделения целой части; $(j + 2^{k-m-1} - 1) \bmod n$ – операция вычисления остатка от частного $\frac{i + 2^{k-m-1} - 1}{n}$.

Переключатели входной части матрицы соединены так, что на уровне F_1 входное множество S исходных данных разбивается на 2 множества S_{11} и S_{21} , причем $|S_{11}|=|S_{21}|$. На следующем уровне F_2 каждое из множеств S_{11} и S_{21} разбивается на 2 множества S_{12}, S_{22} и S_{32}, S_{42} , причем $|S_{12}|=|S_{22}|=|S_{32}|=|S_{42}|$. Для обеспечения работы алгоритма настройки матрицы, приведенного выше, каждый переключатель уровня $q < k$ выходной части матрицы может быть соединен через промежуточные переключатели с переключателями *только одного из множеств* $S_{i,k-q}$ уровня $k-q$ входной части матрицы.

На уровне G_1 входные данные выходной части матрицы разбиваются на 2 множества D_{11} и D_{21} , причем $|D_{11}|=|D_{21}|$, и любой элемент множества D_{11} больше каждого из элементов множества D_{21} . На следующем уровне G_2 каждое из множеств D_{11} и D_{21} разбивается на 2 множества D_{12}, D_{22} и D_{32}, D_{42} , причем $|D_{12}|=|D_{22}|=|D_{32}|=|D_{42}|$, и элементы множества D_{12} больше элементов множества D_{22} , элементы множества D_{22} больше элементов множества D_{32} , элементы множества D_{32} больше элементов множества D_{42} .

Коммутационная матрица формирователя упорядоченных разбиений осуществляет полную перестановку элементов при $u=0$. Тогда количество управляемых переключателей матрицы составляет $n \cdot (\log_2(n)-1)+1$, т. е для управления матрицей необходимо $n \cdot (\log_2(n)-1)+1$ битов информации. В случае выполнения перестановок будем называть матрицу модифицированной многоуровневой коммутационной схемой Бенеша.

ВЕКТОРЫ ИНВЕРСИЙ И ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ПЕРЕСТАНОВОК

На векторах инверсий основан один из способов перечисления перестановок. Пусть $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ – некоторая перестановка элементов $1, 2, \dots, n$. Пара (x_i, x_j) называется инверсией, если $i < j$, а $x_i > x_j$. Вектором инверсий называют упорядоченное множество $D = (d_1, d_2, \dots, d_n)$, где d_j – количество элементов x_i таких, что пара (x_i, x_j) является инверсией. Иными словами d_j – это число элементов, больших x_j и стоящих в перестановке X слева от x_j . Очевидно, что $d_1 = 0$ и $0 \leq d_j < j$.

Вектор инверсий однозначно определяется по перестановке. С другой стороны, по корректному вектору инверсий однозначно восстанавливается перестановка.

Рассмотрим алгоритм преобразования вектора инверсий

$$d = (d_0, d_1, \dots, d_{n-1})$$

в перестановку $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{n-1})$.

Пусть S – первоначально пустой упорядоченный список, Для i от $n-1$ до 0 необходимо вставить элемент i на d_i место в списке S . Элементы списка S в конечном итоге составят исходную перестановку σ .

Шаги алгоритма формирования перестановки $\sigma = (2, 3, 1, 0)$ по вектору инверсий $d = (0, 0, 2, 3)$ показаны в табл. 1.

Таблица 1

Алгоритм формирования перестановки $\sigma = (2, 3, 1, 0)$ по вектору инверсий $d = (0, 0, 2, 3)$

Шаг 1		Шаг 2		Шаг 3		Шаг 4	
Множество	Элементы	Множество	Элементы	Множество	Элементы	Множество	Элементы
i	3 2 1 0	i	3 2 1 0	i	3 2 1 0	I	3 2 1 0
d	0 0 2 3	d	0 0 2 3	d	0 0 2 3	d	0 0 2 3
S	<u>3</u> (элемент 3 на 0-е место)	S	<u>2</u> 3 (элемент 2 на 0-е место)	S	2 3 <u>1</u> (элемент 1 на 2-е место)	S	2 3 1 <u>0</u> (элемент 0 на 3-е место)

Соответственно для конвертации бинарной строки из формата хранения согласно данным работы [3] с использованием в качестве дескриптора формата вектора инверсий d может использоваться следующий алгоритм.

Пусть S – первоначально пустой упорядоченный список, Для i от 0 до $n-1$ необходимо вставить элемент a_i на d_i место в списке S . Элементы списка S в конечном итоге составят вектор b в обратном порядке.

Шаги алгоритма формирования вектора инверсий $d = (0, 0, 2, 3)$ по перестановке $\sigma = (2, 3, 1, 0)$ представлены в табл. 2. Таким образом, перестановку по такому алгоритму можно записать в виде

$$(a_0, a_1, a_2, a_3) \xrightarrow{(2,3,1,0)} (a_3, a_2, a_0, a_1).$$

Очевидно, что этот алгоритм довольно трудоемкий для шифрования/дешифрования в режиме реального времени, так как количество операций составляет $O(n^2)$ и не подлежит распараллеливанию, поскольку на i -м шаге мы не можем определить окончательный индекс текущего элемента.

В работе [9] показано, что описания произвольной перестановки в методе динамического форматирования для каждого формируемого блока длиной 16 битов используется дескриптор формата длиной 60 битов (с учетом, что последняя строка дескриптора однозначно вычисляется). В общем случае для блока размером n битов длина дескриптора в битах вычисляется по формуле

$$N=(n-1) \cdot [\log_2(n)].$$

Такое представление обладает избыточностью $n \cdot \log_2(e)$. Этот уровень избыточности можно существенно уменьшить, используя представление перестановок в виде кода Лемера, или в виде координат вектора инверсий.

Таблица 2.

Алгоритм формирования вектора инверсий $d = (0, 0, 2, 3)$ по перестановке $\sigma = (2, 3, 1, 0)$

Шаг 1		Шаг 2		Шаг 3		Шаг 4	
Мно-жество	Элементы	Мно-жество	Элементы	Мно-жество	Элементы	Мно-жество	Элементы
i	$a_0 a_1 a_2 a_3$	i	$a_0 a_1 a_2 a_3$	i	$a_0 a_1 a_2 a_3$	i	$a_0 a_1 a_2 a_3$
d	0 0 2 3	d	0 0 2 3	d	0 0 2 3	d	0 0 2 3
S	$\underline{a_0}$ (элемент a_0 на 0-е место)	S	$\underline{a_1} a_0$ (элемент a_1 на 0-е место)	S	$a_1 a_0, \underline{a_2}$ (элемент a_2 на 2-е место)	S	$a_1 a_0 a_2 \underline{a_3}$ (элемент a_3 на 3-е место)

Эти представления являются наиболее компактными однозначными представлениями перестановок. Например, для данной перестановки σ длиной n вектором инверсий является вектор d длиной n , i -й элемент которого вычисляется как количество элементов в перестановке σ , больших, чем i , расположенных слева от i .

Примеры перестановок чисел от 1 до 4, т. е. $n = 4$, и векторы инверсий для них приведены в табл. 3.

Таблица 3

Перестановки чисел от 1 до 4 и векторы инверсий для них

Перестановка σ				Вектор инверсий d				Примечание
1	2	3	4	0	0	0	0	
1	2	4	3	0	0	0	1	Перестановка 2
1	3	2	4	0	0	1	0	Перестановка 3
4	3	2	1	0	1	2	3	
1..4	1..4	1..4	1..4	0..0	0..1	0..2	0..3	Возможные значения для i -го элемента
2 бита	2 бита	2 бита	2 бита	0 битов	1 бит	2 бита	2 бита	Кол-во информации для i -го элемента
8 битов				5 битов				Кол-во информации

В общем случае для перестановки длиной n соответствующий вектор инверсий потребует N_n битов информации:

$$N_n = \sum_{i=1}^n [\log_2 i]. \tag{1}$$

Квадратные скобки в выражении (1) означают, что берется ближайшее целое число, большее $\log_2(i)$.

В выражении (1) положим $n=2^m$, где $m=1,2,3,\dots,k$. Можно доказать, что

$$N_m = \sum_{i=1}^{2^m} [\log_2 i] = 2^m (\log_2 (2^m) - 1) + 1. \tag{2}$$

Доказательство (2) проведем по индукции. Для $m=1$ выражение (2) верно. Пусть оно верно для m , докажем его для $m+1$

$$N_{m+1} = 2^{m+1} \cdot (\log_2(2^{m+1}) - 1) + 1 = 2 \cdot 2^m \cdot \log_2(2^m) + 1 = N_m + 2^m \cdot \log_2(2^{m+1}). \quad (3)$$

С другой стороны согласно (1)

$$N_{m+1} = \sum_{i=1}^{2^{m+1}} [\log_2 i] = \sum_{i=1}^{2^m} [\log_2 i] + \sum_{i=2^m+1}^{2^{m+1}} [\log_2 i] = N_m + \sum_{i=1}^{2^m} [\log_2 (i + 2^m)]. \quad (4)$$

Рассмотрим сумму $\sum_{i=1}^{2^m} [\log_2 (i + 2^m)]$ из (4). Она содержит 2^m слагаемых длиной $\log_2(2^{m+1})$ битов,

поэтому $\sum_{i=1}^{2^m} [\log_2 (i + 2^m)] = 2^m \cdot \log_2(2^{m+1})$ и

$$N_{m+1} = \sum_{i=1}^{2^{m+1}} [\log_2 i] = N_m + 2^m \cdot \log_2(2^{m+1}). \quad (5)$$

Равенство (5) является доказательством выражения (2).

Некоторые значения m , n , N_m , вычисленные с использованием выражения (2) представлены в табл. 4.

Таблица 4

Длина кода Лемера и число битов управления модифицированной схемой Бенеша N_m для различных значений m .

m	n	N_m
1	2	1
2	4	5
3	8	17
4	16	49
5	32	129
6	64	321
7	128	769
8	256	1793
9	512	4097

Анализируя (2), заметим, что каждому биту вектора инверсий соответствует ровно один бит управления модифицированной схемы Бенеша, при этом обратное отображение обладает тем же свойством. Следовательно, компоненты векторов инверсий биективно отображаются на биты управления модифицированной схемой Бенеша.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена модифицированная многоуровневая коммутационная схема Бенеша. Число переключателей схемы составляет

$$N = n \cdot (\log_2(n) - 1) + 1,$$

где $n=2^m$ – число входов схемы. Доказано, что компоненты векторов инверсий, представляющие собой код Лемера, биективно отображаются на биты управления модифицированной схемой Бенеша.

Таким образом коды Лемера хорошо подходят для управления модифицированными схемами Бенеша, и их можно использовать для управления оптическими многоуровневыми коммутационными схемами, в комбинаторных автоматах, алгоритмах реализации и перечисления перестановок манипуляции битами данных в ЭВМ [10].

Литература

1. Moazez Mahsa, Safaei Farshad, Rezazadeh Majid // Engineering and Information Technology, 2012, Vol.2, №5, p. 3-15.
2. Молодченко Ж. А., Сотов Л. С., Харин В. Н. Математические модели стохастического формирования изоморфных представлений структурных элементов данных в ЭВМ // Гетеромагнитная микроэлектроника : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. Вып. 4 : . Гетеромагнитная микро- и наноэлектроника. Системы информационной безопасности. Прикладные аспекты. С. 29–41.

3. Молодченко Ж. А., Сотов Л. С., Харин В. Н. Аппаратный акселератор сервера форматирования данных // Надежность и качество : тр. междунар. симпозиума. Пенза, 2007. Т. 1. С. 134–136.
4. Ляшенко А.В., Сотов Л.С., Хвалин А.Л. и др. // Гетеромагнитная микроэлектроника, 2015, № 18, с. 72–81.
5. Молдовян Н. А., Молдовян А. А., Алексеев Л. Е. и др. // Вопросы защиты информации, 1999, № 1, с. 41–47.
6. Соболев С. С., Сотов Л. С., Харин В. Н. // Информационные технологии, 2010, № 4, с. 41–46.
7. Lehmer D.H. "Teaching combinatorial tricks to a computer", Proc. Sympos. Appl. Math. Combinatorial Analysis, Amer. Math. Soc. 10: 179–193.
8. Сотов Л. С. // Информационные технологии, 2010, № 10, с. 46–52.
9. Соболев С. С., Сотов Л. С., Харин В. Н. // Информационные технологии, 2010, № 4, с. 41–46.
10. Назаров С. И., Ляшенко А. В., Сотов Л. С. и др. Проектирование микропроцессора с расширенным набором команд манипуляции битами данных на базе архитектуры OPENRISC1200 // Гетеромагнитная микроэлектроника : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2014. Вып. 17. С. 50–65.

НЕЛОКАЛЬНОСТЬ, СЛУЧАЙНОСТЬ, ФИЗИКА И ФИЛОСОФИЯ

О.М. Париков

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А

Корреляция – это статистическая зависимость между результатами случайных событий. Например, одно случайное событие – охотник идёт по лесу, другое – падение птицы, пролетающей над этим лесом. Или гражданин А выбрал сыр марки С в своём магазине, а гражданин Б выбрал ту же марку сыра в другом магазине. В “доквантовый” период считалось, что существуют две различные причины корреляции. Первая причина – прямое воздействие одного случайного явления на другое. В случае охотника такое воздействие представляет собой движение дроби, вылетевшей из ружья при выстреле. Вторая причина может быть названа исторической. Она связана с тем, что два случайных события происходят в условиях, созданных ещё до их наблюдения. При покупке сыра этой причиной может быть один и тот же производитель, поставляющий сыр в магазины. В данном случае воздействие представляет собой перемещение сыра от производителя в магазины. Подчёркнём, что в обоих случаях причина корреляции распространяется непрерывно от точки к точке пространства. Корреляцию, порождённую причинами такого типа, назовём классической корреляцией.

В 1935 г. Альберт Эйнштейн, Борис Подольский и Натан Розен опубликовали знаменитую работу. Аргументы, изложенные в ней, принято называть “ЭПР-парадоксом”. Перед тем, как привести упрощённое описание сути парадокса, рассмотрим некоторую обычную ситуацию.

Представим себе устройство, например кулак фокусника, в которое помещаются две одинаковые монеты. Внутри устройства с монетами что-то происходит. Затем монеты покидают устройство и разлетаются на значительное расстояние. Устройство функционирует непрерывно, испуская по паре монет через определённый промежуток времени. Одна из монет оказывается в руках у наблюдателя Алисы, другая у наблюдателя Боба. Алиса и Боб подбрасывают монеты и фиксируют, какая сторона монеты окажется сверху. Затем они проводят наблюдение с другой парой монет, и так далее.

Если Алиса или Боб просмотрят результаты своих наблюдений, они обнаружат, что орёл или решка на их монетах появлялись столь же часто, как если бы они бросали обычные монеты. Но если Алиса и Боб сравнят результаты своих наблюдений, то окажется, что каждый раз эти результаты совпадали. Следовательно, между результатами Алисы и Боба существует абсолютная корреляция.

Если Алиса и Боб достаточно удалены друг от друга, то первая из перечисленных выше причин корреляции не имеет значения. Однако наблюдаемая корреляция может объясняться исторической причиной. Внутри устройства (в кулаке фокусника) в каждую монету закладывается информация о том, какой результат должен получиться при её бросании. Эта информация наблюдателям Алисе и Бобу не известна, и она случайным образом меняется при испускании устройством очередной пары монет. Другими словами, Алиса и Боб раз от раза получают пары монет в различных состояниях.

Согласно терминологии авторов парадокса ЭПР, следует говорить о наличии в данном эксперименте “скрытого” параметра, неизвестного Алисе и Бобу, определяющего истинное состояние приходящих к ним монет. Отметим ещё одно важное обстоятельство. Случайность, которую по отдельности наблюдают Алиса и Боб, бросая монеты, порождается только неосведомлённостью экспериментаторов о значении “скрытого” параметра. Таковую случайность можно назвать классической.

Теперь перейдём к “ЭПР-парадоксу” в упрощённой интерпретации. Представим себе особого фокусника, владеющего теорией квантовой механики и методикой проведения экспериментов, связанных с этой наукой. В своём кулаке он в принципе смог бы создать особое, так называемое “запутанное” состояние пары монет, существование которого допускает квантовая теория. Более того, он мог бы сделать так, чтобы состояния каждой пары монет, посылаемых к Алисе и Бобу, были в точности идентичны друг другу. Никаких “скрытых” параметров в таком состоянии не существует. Использование законов квантовой теории показывает, что Алиса и Боб будут наблюдать то же самое, что описывалось ранее. А именно, каждый по отдельности будет видеть случайное появление орла или решки, а сравнив свои результаты, они обнаружат, что в каждом наблюдении эти результаты были одинаковы. Другими словами, квантовая механика предсказывает беспричинную корреляцию. Ведь теперь нет ни прямого взаимодействия наблюдателей, ни исторической причины, приводящей к различию состояний пар монет. Вот в этом и состоит с современной точки зрения смысл парадокса ЭПР: квантовая механика допускает нелокальную корреляцию, т.е. корреляцию, не связанную с передачей информации от точки к точке.

Отметим, что случайность результатов подбрасывания монет, которую Алиса и Боб наблюдают по отдельности, не связана с существованием “скрытого” параметра. Эта случайность, согласно квантовой теории, определяется квантовым состоянием объекта и свойством измерительных приборов. В нашем шутовском изложении измерительным прибором служит “квантовая” Алиса со столом, на который падают “квантовые” монеты. Результат измерения физической величины в одном и том же квантовом состоянии случаен. Такую случайность можно назвать квантовой, или истинной случайностью.

Авторы парадокса ЭПР не признавали возможность нелокальной корреляции и придерживались мнения о существовании “скрытых” параметров. Эйнштейн поэтому считал квантовую механику неполной теорией, которую заменит более полная физическая концепция. Экспериментальное разрешение спора о “скрытых” параметрах во времена Эйнштейна было невозможно.

В 1964 и 1966 годах физик Джон Белл опубликовал две научные статьи, в которых предлагал схему проверки наличия “скрытых” параметров. Изложить схему Белла на примерах с монетами невозможно. Поэтому придётся использовать некоторые понятия квантовой механики. Предположим, что мы имеем пары квантовых частиц, например, электронов. Каждая пара электронов помещается в некоторый прибор, создающий из них систему с нулевым полным спином, состояние которой является “запутанным”. Затем электроны разлетаются в разные стороны – один к Алисе, а другой к Бобу. Пусть Алиса выбрала направление, задаваемое вектором \mathbf{a} , а Боб задал направление с помощью вектора \mathbf{b} . Алиса измеряет проекцию вектора спина прилетевшего к ней электрона на направление своего вектора, а Боб – своего. Если эта проекция направлена вдоль вектора, то ей приписывается значение +1, а если против – то -1. Обозначим через А результат измерения Алисы, а через Б результат измерения Боба. Наблюдатели многократно повторяют измерения на новой паре частиц.

Закон сохранения углового момента предсказывает, что по отдельности и Алиса и Боб будут случайным образом получать +1 и -1. Произведение АБ принимает значения ± 1 и различно для разных пар электронов, а его среднее значение $E(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ определяется формулой

$$E(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -\cos \phi, \quad (1)$$

где ϕ – угол между векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} . Если $\phi = \pi$, то $E(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 1$, откуда следует, что АБ=1 во всех опытах. Другими словами, результаты Алисы и Боба всегда совпадают. В данном случае мы имеем полную корреляцию результатов измерений. При произвольных значениях угла ϕ корреляция будет частичной.

Белл рассмотрел следующий мысленный эксперимент. Имеются три попарно неколлинеарных вектора \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} . Сначала Алиса измеряет проекцию спина на направление вектора \mathbf{a} , а Боб – на направление \mathbf{b} . Они проделывают это достаточно много раз, записывают результаты, чтобы потом найти экспериментальное значение величины $E(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Затем, так же многократно, Боб измеряет проекцию спина на направление вектора \mathbf{c} , тогда как Алиса продолжает эксперименты с вектором \mathbf{a} . По результатам этой серии опытов находится экспериментальное значение величины $E(\mathbf{a}, \mathbf{c})$. Затем Алиса измеряет проекцию спина на направление вектора \mathbf{b} , а Боб экспериментирует с прежним вектором \mathbf{c} . По результатам этих измерений находится величина $E(\mathbf{b}, \mathbf{c})$.

Суть первой теоремы Белла заключается в следующем: любая теория, предполагающая наличие скрытых параметров, т. е. локальные причины корреляции между событиями, приводит к неравенству:

$$E(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - E(\mathbf{a}, \mathbf{c}) \leq 1 + E(\mathbf{b}, \mathbf{c}), \quad (2)$$

называемого первым неравенством Белла. Следует отметить, что неравенство Белла вытекает только из основных законов теории вероятностей без использования законов квантовой механики.

Пусть углы между векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} и между векторами \mathbf{b} и \mathbf{c} равны 60° . Используя формулу (1), нетрудно показать, что левая часть неравенства (2) равна 1, а правая часть равна 0.5. Неравенство Белла не выполняется. Наблюдаемая корреляция результатов измерения не может быть объяснена локальными причинами. Подобную корреляцию называют квантовой.

Для подтверждения существования квантовых корреляций требуется эксперимент, который подтвердил бы выводы квантовой теории. Белл и другие авторы доказали несколько неравенств, более подходящих, чем неравенство (2), для экспериментальной проверки. Эксперименты с использованием вместо пар электронов пар фотонов были проведены Аланом Аспе с сотрудниками в течение 1981-1982 гг. Эти эксперименты подтвердили нарушение соответствующих неравенств Белла, а следовательно, отсутствие «скрытых» параметров и нелокальную природу квантовых корреляций.

Таким образом, прогресс квантовой механики привёл к значительному пересмотру сущности столь важных физических и философских понятий, как случайность и корреляция. Оказалось, что случайность может быть истинной, т. е. связанной с квантовой природой изучаемых объектов, и классической, связанной с наличием неизвестных экспериментатору «скрытых» параметров. Истинная случайность может носить нелокальный характер, т. е. результаты экспериментов могут коррелировать без переноса через пространство какой-либо информации во время наблюдения или в прошлом.

НАУЧНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Н.А. Бойкова, И.С. Святкин

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

В основе любого точного измерения значений физических параметров лежит вопрос об эталонах. Роль фундаментальных физических констант в науке и технике неочевидна, но, тем не менее, очень важна. Чтобы сравнить результаты различных исследований, необходимо иметь эталоны измеряемых величин с погрешностями, меньшими, чем допустимая погрешность результатов. Хотя понятие «физические постоянные» известно студентам уже из школьных учебников, как правило, знакомство с ними сводится лишь к узкоспециальным понятиям и сообщениям об их количественных значениях в различных областях физики. О научных проблемах метрологии, связанных с установлением значений физических постоянных в учебной литературе сведений практически не содержится. Вместе с тем эти сведения играют важную роль в формировании современных научных представлений об окружающем нас мире.

Научные проблемы метрологии связаны с установлением значений физических постоянных с достаточной степенью точности и с необходимостью согласования экспериментальных значений физических величин, полученных на основе измерений, выполненных в разных областях физики. В 60–80-е гг. прошлого века произошел постепенный переход от механических эталонов длины, времени, массы и электрического заряда к атомным и квантовым эталонам. При этом возник вопрос о переходе от физических величин (частоты лазерного излучения, массы покоя электрона, скорости света в вакууме и т.д.) к более удобным и привычным для применения значениям старых механических эталонов. Основным условием для использования физических констант в качестве эталона является высокая точность их значений. Поскольку они связаны между собой различными соотношениями, то, уточняя одну из констант, мы тем самым повышаем точность других эталонов.

Фундаментальные постоянные буквально пронизывают все разделы современной физики и входят в качестве важнейших параметров в различные физические теории. Их появление в науке способствует развитию соответствующих физических теорий. Так, с задачами теории гравитации нераз-

ривно связана постоянная теории тяготения G , которая исторически оказалась первой физической константой и была введена Ньютоном в 1687 г. Исследования катодных лучей в электромагнитных полях, выполненные Дж. Томсоном в 1897 году, разрушили представление об атоме, как неделимой частице материи, и обосновали существование первой элементарной частицы (электрона). В результате в физику были введены фундаментальные постоянные: элементарный электрический заряд и масса покоя электрона. Постоянная Планка h , введенная в физику в 1900 году как неотъемлемая часть теории излучения и распределения энергии в спектре черного тела, положила начало физике микромира. Постоянная Планка неотделима от изучения современных проблем атомной, ядерной и квантовой физики. Трудно представить описание теории электромагнетизма и теории относительности без опоры на такую физическую постоянную, как скорость света. Итак, фундаментальные постоянные являются важнейшими составляющими физических теорий и отражают основополагающие свойства.

Первоначально эталон времени основывался на измерении периода вращения Земли вокруг оси, а эталон частоты был производным от него. Эталоны, основанные на астрофизических наблюдениях, оказалось трудно сделать общедоступными. Кроме того, выяснилось, что вследствие явлений, происходящих внутри Земли, суточное вращение Земли происходит неравномерно. Поэтому впоследствии система отсчета времени стала основываться на шкале времени, установленной атомными эталонами, где за основу выбирается атомный или молекулярный переход, соответствующий частоте в диапазоне от 1000 до 30000 МГц. Разности уровней энергии в указанном диапазоне частот в атомах связаны со сверхтонким взаимодействием или сверхтонким расщеплением энергетических уровней. Первым для определения эталона частоты был использован переход в молекуле аммиака на частоте 23870 МГц. Затем широкое применение получил эталон на цезиевом атомном пучке на частоте 9193 МГц. Впоследствии был внедрен эталонный генератор частоты на основе водородного мазера, где определяемой является разность энергий между двумя сверхтонкими уровнями водорода в основном состоянии. Поэтому задачи прецизионного и теоретического исследования сверхтонких сдвигов энергетических уровней водородоподобных атомов приобрели не только научное, но и метрологическое значение.

Одной из таких проблем является уточнение радиуса протона, а также постоянной Ридберга, значения которых имеют существенные расхождения в результатах спектроскопии атома водорода и мюонного водорода.

Таблица 1.
Значения некоторых фундаментальных постоянных

Величина	Обозначение	Значение	u_r
Постоянная Ридберга	R_∞	$10973731,568539(55) \text{ м}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-15}$
Отношение масс протона и электрона	m_p/m_e	1836,15267245(75)	$4,1 \times 10^{-10}$
Масса электрона	m_e	$5,4857990946(22) \times 10^{-4} \text{ а.е.м.}$	$4,0 \times 10^{-10}$
Среднеквадратичный зарядовый радиус протона	R_p	$0,8775(51) \times 10^{-15} \text{ м}$	$5,9 \times 10^{-3}$

В таблице 1 представлены значения некоторых постоянных, опубликованные Комитетом данных для науки и техники (CODATA) в 2010 году [1]. Как видно из таблицы, относительная погрешность измерения зарядового радиуса протона достаточно велика относительно погрешности массы электрона или постоянной Ридберга. Отсюда следует важность уточнения значения радиуса протона и уменьшения погрешности.

Различают два основных метода определения зарядового радиуса протона: рассеяние электронов на протонах (рис.1) и спектроскопический метод (рис.2), который разделяется на анализ разницы энергий уровней с одинаковым главным квантовым числом (например, $2S_{Si} 2P$ – лэмбовский сдвиг) и анализ переходов между разными уровнями, например, $1S_{Si} 2S$.

Энергия уровней может рассчитываться двумя способами: считая массу ядра бесконечно большой (при этом не учитывается движение ядра), либо считая массу ядра конечной. Если расчеты спектров атомов требуется выполнить с высокой точностью, то нужно учитывать движение ядра. Для этого необходимо использовать уравнения релятивистской квантовой теории.

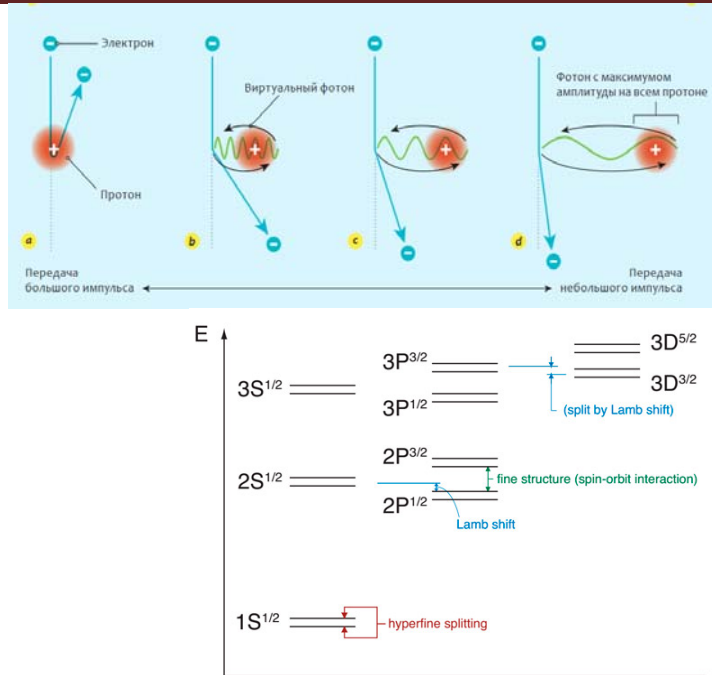


Рис. 1. Рассеяние электронов на протонах

Рис. 2. Структура спектра двухчастичного атома

В 1997 году группа немецкого физика Рандольфа Поля, работающая в Институте квантовой оптики Макса Планка в Гархинге, приступила к эксперименту с мюонным водородом. Работа велась в течение 12 лет, в 2009 году был проведен эксперимент, результат которого оказался весьма необычным. В данном эксперименте использовался мюонный водород, который получают путем бомбардировки пучком μ^- -мюонов газообразного водорода. Орбита мюона в таком атоме меньше в 186 раз по сравнению с обычным атомом и попадает внутрь ядра. Учитывая, что заряд распределен по объему ядра, возникает уменьшение суммарного притяжения между протоном и мюонном, вследствие чего происходит изменение энергий тонкой структуры и лэмбовского сдвига соответственно. Около 1% мюонных атомов после бомбардировки переходят в $2s$ состояние. Каждый мюон, влетающий в сосуд с водородом дает сигнал лазерной системе, которая выстреливает импульсом продолжительностью примерно в одну микросекунду. Если длина излучаемой волны равна разнице между $2s$ и $2p$ уровнями, мюон переходит на уровень $2p$, а затем на основной уровень $1s$. При этом атом испускает фотон рентгеновского излучения, регистрируемый системой. Таким образом определяется разница энергий между $2s$ и $2p$ уровнями экспериментально [3-SPIE Vol.7993 79931K-6,2011]. Используя следующую теоретическую формулу, можно получить информацию о радиусе протона

$$\Delta E_{2S-2P}^{thbo} = 209.9779(49) - 5.2262r_p^2 + 0.0347r_p^3 \text{ meV} .$$

Результат для радиуса протона оказался следующим [4]

$$r_p = (0.8409 \pm 0.0004) \cdot 10^{-15} \text{ м} ,$$

что на 4% отличается от ранее известного значения. Это различие означает, что, либо науке не все известно о протоне, либо что теория квантовой электродинамики недостаточно полная.

Чтобы иметь возможность выполнять измерения различных величин с высокой степенью точности необходимо установить связь между разностью энергий и измеряемой величиной. Такой переход от микроскопических к механическим единицам осуществляется с помощью фундаментальных постоянных, связывающих различные физические величины. При этом чтобы избежать потерь точности к значениям фундаментальных постоянных предъявляются высокие требования. Проблема уточнения и согласования значений фундаментальных физических постоянных представляет собой одну из актуальных и нерешенных проблем науки. Согласование значений фундаментальных констант предполагает совместную обработку и корреляцию разнородных данных, полученных на основе измерений и расчетов, выполненных с помощью разных методов. Совокупная обработка собранных мировых данных является важной задачей метрологии и проводится Международной рабочей группой Комитета данных для науки и техники по фундаментальным константам раз в четыре года.

Итак, между введением той или иной фундаментальной постоянной, ее измерением, осознанием физического значения часто лежит долгий путь. Студент должен представлять этот сложный про-

цесс, поскольку без понимания роли и значений фундаментальных физических постоянных невозможно формирование единой научной картины окружающего мира.

Литература

1. Каршенбойм С.Г. // Прогресс в уточнении фундаментальных физических констант: рекомендованные значения КОДАТА 2010, 2013, Т. 183, № 9, с.936 – 962.
2. Матвеев А.Н. // Атомная физика: Учеб. пособие для студентов вузов. – М.:Высш. шк., 1989. – 439 с.
3. Randolph Pohl et al. // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics. 2011. Vol. 7993 p.79931K-1- 79931K-10.
4. Randolph Pohl, Bernauer Jan C. // Проблема радиуса протона [пер.: Кузнецов А.П.].www.Sci-ru.org. В мире науки. 2014.с.12.

ТЕЛЕСКОП ГАЛИЛЕЯ

М.А. Старшов, М.С. Григорьева

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Изобретение подзорной трубы Галилеем в самом начале XVII века было очень ярким событием в науке Нового времени. Оно интересно даже психологически, поскольку сделано под влияние слуха о том, что кому-то это удалось. Историки науки считают первого автора или авторов устройства для наблюдения удалённых предметов всего лишь практиками, веря заявлению Галилея, что сам он «опирался на учение о преломлениях», т.е. пришёл к открытию теоретически, как настоящий учёный, хотя никаких следов этого исследования нет.

Первая подзорная труба, изготовленная Галилеем, увеличивала всего в три раза [1]. А затем, «не жалея никакого труда и никаких средств, я достиг того, что построил себе орудие, настолько превосходное, что вещи казались через него почти в тысячу раз крупнее и более чем в тридцать раз приближенными, чем при рассматривании естественным путём», цитирует другой профессор, Я. Дорфман [2].

Однако ни Галилей, ни пишущие о нём историки не уточняют, что именно увеличивает труба Галилея. Любой школьник может получить на листе бумаги изображение окна или лампочки с расстояния, например, 5 метров, и заметить, что это действительное изображение примерно в пятьдесят раз меньше размера светящегося предмета, если линза имеет фокусное расстояние около 10 см. А полученное с помощью той же линзы изображение Солнца имеет настолько малую величину, что бумага быстро начинает тлеть и может загореться.

Элементарная схема лучей, проходящих через тонкую собирающую линзу, покажет, что любой предмет, отстоящий от линзы на расстояние больше двойного фокусного, имеет уменьшенное изображение. Для линзы с фокусным расстоянием 1 метр изображение Луны меньше самой нашей спутницы в 400 миллионов раз. Едва ли объектив труб Галилея имел большее фокусное расстояние, а ведь он ещё использовал в качестве окуляра плоско-вогнутую линзу, которая вообще способна только уменьшать изображение. К тому же в трубу наблюдение ведётся одним глазом, и нет никакой возможности оценивать расстояния до видимого изображения. Так что утверждение Галилея «в тысячу раз крупнее и более чем в тридцать раз приближенными» можно принять как выражение восторга изобретателя, если не рекламный трюк.

Фактически во времена Галилея оптики ещё не существовало, и сам он оптикой не занимался, но к современным оптикам нельзя не высказать претензий. Любую зрительную трубу, бинокль или телескоп характеризует не просто увеличение, а угловое увеличение. Мнимое изображение оказывается на расстоянии наилучшего зрения наблюдателя, около 25 см, и сильно уменьшенным, но при этом угол зрения больше того угла, под которым предмет виден невооружённым глазом. Для полевого бинокля угловое увеличение примерно равно отношению фокусных расстояний объектива и окуляра. Если окуляр, как обычная лупа, имеет фокусное расстояние 5 см, а на корпусе бинокля обозначено шестикратное увеличение, (6^{\times}), то фокусное расстояние объектива получим по расчёту около 30 см, что вполне приемлемо при взгляде на габариты бинокля (с помощью призм лучи переворачиваются и «складываются пополам»). С другой стороны, выходной зрачок бинокля должен быть равен примерно зрачку глаза наблюдателя, чтобы в глаз попадал весь свет, входящий в бинокль. Это примерно 6-8 мм. Умножив эту величину на 6, получим диаметр объектива, 30-40 мм, как примерно и есть на практике. Отсюда понятно, что назначение бинокля – собрать как можно больше света от объекта и передать с минимальными потерями в глаз. Вероятно, Галилея именно заметная яркость изображе-

ний больше всего и удивляла, создавая иллюзию приближения и увеличения. Это же объясняет стремление астрономов к телескопам всё больших размеров, что позволяет наблюдать всё более слабые объекты на небе. Правда, сейчас астрономы почти перестали смотреть в окуляры глазами, но все затронутые проблемы полезны для обучения студентов. Иначе можно с изумлением читать в работах специалистов-оптиков об увеличениях «доходящих в параксиальной области (без условий коррекции аберраций) до бесконечности» [3]

Литература

1. Анцелиович Е.С. Галилей. 1955. С.15.
2. Дорфман Я.Г. Всемирная история физики. М., НАУКА. 1974. С.197.
3. Ежова К.В. Оптические системы переменного увеличения военного и гражданского назначения.//Материалы XXXV международной годичной конференции Санкт-Петербургского отделения Российского национального комитета по истории и философии науки и техники РАН. СПб. 2014. С.223

ФИЗИКА В ОПЫТАХ

М.А. Старшов, Ю.А. Лешко

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Сотрудникам физического факультета время от времени приходится выступать перед различными группами населения с лекциями по своей специальности. Регулярно работает школа одарённых детей, где практически все занятия в течение двух летних недель проводятся разнообразные занятия, выступления в школах города и области, знакомящие с факультетом и условиями поступления и учёбы, Фестивали науки, Дни открытых дверей и т.д. Большое значение в таких случаях имеют физические демонстрации, множество которых описано в различной литературе, но часто это не реальное описание, а пересказ уже известного текста из какой-нибудь старой книги или статьи. Это приводит к неудачам при попытке повторения даже самого простого эксперимента. В лекции, проверенной на студенческой и учительской аудиториях, а также в смене для одарённых детей в оздоровительном лагере, отобраны проверенные и модернизированные опыты по разным разделам физики.

Особое место среди всех демонстраций занимает известный, но неисчерпаемый картезианский водолаз. Он безотказно привлекает внимание и задаёт настроение для всей серии демонстраций.

Несколько оригинальных вариантов опыта по атмосферному давлению также производят большое впечатление.

Для школьников и студентов по также полезны интересные демонстрации вращательного движения и центробежной силы.

Эффектны опыты по оптике: демонстрация поляризованного света и хроматической поляризации на самых обычных предметах, включая мобильный телефон; несколько видов демонстрации полного внутреннего отражения, кратные отражения в зеркалах. Очень интересна конструкция перископа с переворотом картинки.

Безусловно, интересных физических опытов огромное количество, но вполне реально на факультете иметь определённый набор оборудования в комплекте для использования на выездных лекциях.

ДРЕВНЕЙШАЯ ПРОБЛЕМА ОПТИКИ

М.А. Старшов, Ю.В. Усольцева

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Приводится простое, но полное решение старинной проблемы в рамках лучевой оптики. Показано, что такой анализ ставит новые проблемы.

В сочинении Евклида «Катоптрика», посвящённом зеркалам и проблеме отражения света, есть единственное описание опыта по преломлению света на границе двух сред.

«Если какой-либо предмет поместить на дно сосуда и удалить сосуд от глаз настолько, что предмет не будет виден, то он вновь станет виден на этом расстоянии, если сосуд залить водой» [1]. С тех пор, за две с половиной тысячи лет, опыт упоминается едва ли не в каждом учебнике физики и в на-

учно-популярных книгах, но нигде не показывается действительный ход лучей света от монеты, лежащей под слоем воды (рис.1) [2-3]. А ведь трудности в анализе этой ситуации мешают понимать даже простейшую ситуацию рассматривания некоторого предмета через обычное плоское стекло. Анализ этой проблемы помогает анализировать механизм зрения.

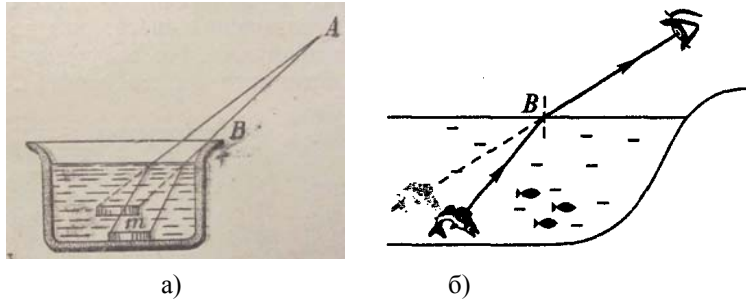


Рис.1. Ход лучей от предмета под слоем воды: а) Я. Перельман. "Занимательная физика". Книга 2. Глава 9. Отражение и преломление света. Зрение; б) Лукашик В.И. Иванова Е.В задача №1571 к главе «VIII. Световые явления. Преломление света».

И ведь что обидно – задача решается длинно, но просто в рамках школьной математики, а из физики нужен только закон преломления света. Ещё надо иметь в голове настоящее определение изображения точки в оптической системе. А вот с этим проблема, столько раз встречается только рецепт построения этого изображения: возьмите один луч, проведите его, теперь нарисуйте ещё один луч, и там, где они встречаются, находится изображение.

Но в действительности, изображением точки в оптической системе называется такая точка, в которой собираются все лучи от данной точки, прошедшие систему, или продолжения всех этих лучей.

Очевидно, что ключевым здесь является слово «все». И если добавить к рисунку 1 третий луч от точки на дне слоя воды, то он совершенно точно не пройдет через точку пересечения двух первых. При переходе через плоскую границу пучок световых лучей перестает быть гомоцентричным. То есть продолжения всех лучей от одной точки при этом в одной точке не пересекаются!

А как же быть в этом случае с изображением, ведь мы же видим камешек или ту же монету в бассейне или в чашке с водой? Вот именно это и составляет интерес для физика, хотя потребуются и представления из других наук, например, физиологии.

Но прежде всего, хорошо бы разобраться, куда смещается «изображение», взяв за основу рисунков из учебников (рис.1), приведенных выше и рассмотрим две пары треугольников (рис.2).

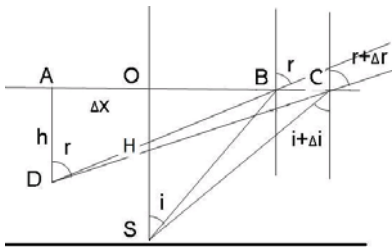


Рис. 2 Ход лучей на границе раздела двух сред

Прежде всего, бросается в глаза, что расстояние между точками выхода из воды двух нарисованных лучей от центра монетки может быть выражено через разности катетов двух пар прямоугольных треугольников, образованных лучами от точки на дне и продолжениями этих лучей после преломления. Найти этот отрезок можно двумя способами:

$$H(\operatorname{tg}(i + \Delta i) - \operatorname{tg}(i)); h(\operatorname{tg}(r + \Delta r) - \operatorname{tg}(r))$$

Отсюда:

$$H \frac{\sin \Delta i}{\cos^2 i} = h \frac{\sin \Delta r}{\cos^2 r}; h = H \frac{\sin \Delta i}{\cos^2 i} \cdot \frac{\cos^2 r}{\sin \Delta r}$$

Используем закон преломления:

$$n \sin(i + \Delta i) = \sin(r + \Delta r); n \sin i \cos \Delta i + n \cos i \sin \Delta i = \sin r \cos \Delta r + \cos r \sin \Delta r.$$

Учитывая, что для малых углов синус равен самому углу в радианной мере, а косинус ~ 1 , получим:

$$\frac{\sin \Delta i}{\sin \Delta r} = \frac{\cos r}{n \cos i}$$

Тогда, кажущаяся глубина водоема:

$$h = \frac{H}{n} \cdot \frac{\cos^3 r}{\cos^3 i}.$$

Найдем расстояние от «изображения» до вертикали, проведенной через данную точку на дне.

$$h \frac{\sin r}{\cos r} - H \frac{\sin i}{\cos i} = \frac{H}{n} \frac{\sin r}{\cos i} \left(\frac{\cos^2 r}{\cos^2 i} - 1 \right).$$

В этом выражении все сомножители положительны, кроме скобки – косинус угла преломления на данном переходе меньше косинуса угла падения, что очевидно. А это значит, что точка пересечения продолжений двух выбранных случайно близких лучей лежит ближе нормали, глядя от наблюдателя.

Зная теперь, где находится «изображение», состоящее из двух лучей, попробуем провести какой-нибудь третий луч. Направим его на точку пересечения первых двух лучей, которую мы только что перенесли через нормаль. После преломления на границе раздела двух сред (вода-воздух) этот луч изменит направление и его продолжение в нашу новую точку не вернется. А это значит, что изображения не существует.

Почему же тогда мы видим происходящее под водой, хотя и в искаженном виде? Отвечая на данный вопрос, одной физики окажется недостаточным, придется обратиться и к другим наукам. Все дело в строении глаза и его роли в жизни человека. Самый необычный и интересный факт про глаза и зрение – человек видит окружающий мир не глазом, а мозгом, функцией глаза является исключительно сбор необходимой информации об окружающем мире со скоростью 10 единиц информации в секунду [4]. Собираемая глазами информация передается в перевернутом виде (данный факт был впервые установлен и исследован в 1897 году американским психологом Джорджем Стреттоном (GeorgeMalcolmStratton) и называется инвертирование) через оптический нерв в головной мозг, где в зрительной коре анализируется мозгом и визуализируется в завершённой форме.

Литература

1. Зверев В.А., Латыев С.М., Тимошук И.Н. Световая волна на границе раздела двух сред. Труды оптического общества им. Д.С. Рождественского IX., 2011.
2. Перельман Я. И. "Занимательная физика". Книга 2. Глава 9. Отражение и преломление света. Зрение;
3. Лукашик В.И. Иванова Е.В «Световые явления. Преломление света».
4. Хьюбел Д. Глаз, мозг, зрение. М.: Мир, 2003. 240с.

ПРОБЛЕМАТИКА ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ КОМПЛЕКСОВ ИЗ МАГНИТОСОМ И БЕЛКОВ ЦИТОСКЕЛЕТА

А. С. Дронкин, Б. А. Медведев, Т. В. Бочкарева

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

Обнаружение магнитосом в тканях мозга человека, их возможное участие в развитии некоторых нейродегенеративных заболеваний актуализирует проблематику применения квантомеханических подходов к описанию комплексов из магнитосом и белков цитоскелета нейрона.

ВВЕДЕНИЕ

В середине прошлого столетия стали появляться новые данные в области исследования биоминерализации. Биоминерализация – это совокупность биохимических процессов, в результате которых организмы синтезируют твердые минеральные включения. Наибольший интерес среди неорганических соединений, образующихся подобным образом, вызывает магнетит (Fe_3O_4). В конце 80-х годов была выпущена монография [1], где подробно описываются свойства биомагнетита, а также проводится анализ его возможного участия в ориентации живых организмах по внешнему магнитному полю - магнитотаксисе. Найденные наноструктуры были названы магнитосомами. Соединения биомагнетита были обнаружены у многих живых организмов, включая магниточувствительных бактерий, пчёл, тунца, и предполагалось их наличие у многих других животных, включая приматов. Однако только в 1992 году были экспериментально обнаружены магнитосомы в тканях головного мозга человека [2]. Оказалось, что они диффузно и достаточно равномерно распределяются по всем долям головного мозга, мозжечку, базальным ганглиям и среднему мозгу. Кристаллы магнетита имеют ку-

бическую форму (обратная шпинель) [1]. В 2010 году было показано [3], что магнитосомы могут участвовать в формировании у человека различных нейродегенеративных заболеваний, в частности болезней Альцгеймера и Паркинсона. Предполагается, что патологические процессы возникают в результате отрыва магнитосом от цитоскелета и их последующего бесконтрольного дрейфа внутри клетки, откуда и следует актуальность формулирования проблематики описания комплексов из магнитосом и белков цитоскелета.

ИЗУЧАЕМАЯ МОДЕЛЬ. МАГНИТОСОМЫ В АССОЦИИ С БЕЛКАМИ ЦИТОСКЕЛЕТА

Считается, что внутри клетки магнитосомы находятся в ассоциации с филаментами цитоскелета. Опишем несколько подробнее компоненты такого комплекса. Магнитосомы - клеточные органеллы, размер которых лежит в диапазоне нескольких десятков нанометров. Они представляют собой магнитное ядро, состоящее из магнетита Fe_3O_4 или грейгита Fe_3S_4 и покрытое липидным бислоем. Их магнитный момент превышает элементарный на 7-9 порядков. Концентрация подобных наночастиц в тканях мозга человека составляет приблизительно 5×10^6 кристаллов на грамм живого вещества, а в мозговой оболочке может быть более 10^8 кристаллов на грамм. Размеры магнитосом у человека варьируются, в предельном случае достигая 200 нм, но основная часть (около 90%) наночастиц имеет размер от 10 до 70 нм [4].

Говоря об ассоциации магнитосом с филаментами цитоскелета, мы подразумеваем филаменты цитоскелета нейрона, учитывая расположение данных нанообъектов в тканях головного мозга. В цитоскелете выделяют несколько основных систем, но мы остановимся на промежуточных филаментах, так как именно они отвечают за жесткое закрепление ядра и других органелл в клетке. В нейроне промежуточные филаменты носят название нейрофиламентов. Они образуют довольно плотную сеть в аксоне (см. рис. 1а.), в которой могут «запутываться» магнитосомы. К такому выводу можно прийти, сравнивая линейные размеры магнитосом и ячеек сети нейрофиламентов. Схематично получаемая структура изображена на рис. 1б. Именно описание подобного комплекса в перспективе и является нашей целью. Рассматривая его, можно считать, что в некоторой локальной области сети нейрофиламентов образуется потенциальная яма. Находясь в ней, магнитосома оказывается в состоянии устойчивого равновесия, однако сохраняет способность совершать колебательные движения. Такая модель может рассматриваться и при классическом описании комплекса. Однако, если мы считаем магнитосому квазимолекулой, то правильнее обратиться к квантовым представлениям. В таком случае нужно записать для магнитосомы уравнение Шрёдингера, которое позволит рассчитать возможные энергетические состояния магнитосомы. Также это позволит проанализировать, как именно или при каких условиях возможен отрыв магнитосомы от цитоскелета или присоединение к нему.

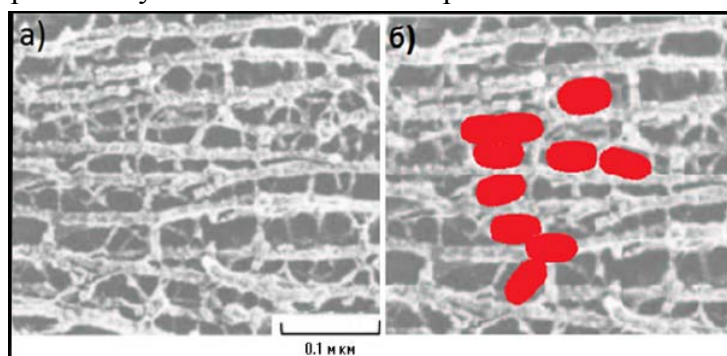


Рис. 1. а) Нейрофиламенты в аксоне;
б) Предполагаемый вид магнитосом в сети нейрофиламентов

На данную модель стоит взглянуть и с другой стороны. Так, например, магнитосома создает область с потенциальной ямой, в которую попадают мономеры цитоскелета. То есть магнитосома самостоятельно присоединяется к сети нейрофиламентов. Такой взгляд на модель не влияет на саму идею данного подхода.

Помимо этого представляется довольно вероятным и, возможно, более корректным рассмотрение липидов бислоя магнитосомы как лигандов белкового взаимодействия с мономерами нейрофиламентов. В таком случае, мономеры встраиваются в оболочку магнитосомы, попадая в своеобразные «кармашки».

Учитывая, что рассматриваемая нами система имеет две подсистемы, логично использовать для ее описания метод 2-х частичной матрицы плотности.

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД. МЕТОД 2-ЧАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

Данный подход обычно используют для описания смешанных квантомеханических систем. Ранее он применялся для описания комплексов из 2-х молекул, одна из которых играет роль плазмона, а вторая абсорбирована на поверхности. Разумеется, наш комплекс более сложный. Данный метод будем применим к нему, только в том случае, если рассматривать связь магнитосомы с отдельным мономером нейрофиламентов и считать магнитосому и мономер квазимолекулами. Насколько такое приближение допустимо и соответствует реальности, можно будет говорить при наличии экспериментальных данных динамики комплекса магнитосомы и белков цитоскелета. Пока будем считать, что такое приближение допустимо. Как же работает метод двухчастичной матрицы плотности? Каждой молекуле (квазимолекуле) в соответствие ставится матрица плотности, которая в полной мере дает ее описание. В частности диагональные матричные элементы дают относительную населенность энергетических уровней, а недиагональные позволяют определять вероятность переходов между энергетическими уровнями. В соответствии с этим вводится 2-частичная матрица плотности, которая характеризует комплекс в целом. Ее удобно представлять следующим образом:

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2 + g_{12} \tag{1}$$

где ρ_1 и ρ_2 – матрицы плотностей молекул, g_{12} – матрица плотности корреляций, которая вводится для описания резонансных или квазирезонансных взаимодействий между компонентами комплекса. В некоторых случаях последнее слагаемое можно опустить полностью или частично.

Далее необходимо воспользоваться кинетическим уравнением для 2-х частичной матрицы плотности, в общем виде выведенным Н. Н. Боголюбовым:

$$\dot{\rho}_{12} + \Gamma_{12} \rho_{12} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_{12}] \tag{2}$$

где Γ_{12} – релаксационный оператор комплекса, а H – гамильтониан комплекса. Для димера он имеет следующий вид:

$$H = H_{01} + H_{02} + V_1 + V_2 + F_{12} \tag{3}$$

где H_{01} и H_{02} – собственные гамильтонианы молекул, V_1 и V_2 – операторы взаимодействия компонент комплекса с некоторым внешним возмущением, а F_{12} – оператор, описывающий взаимодействие компонент. Для случая взаимодействия димера с внешним электромагнитным полем в дипольном приближении имеем:

$$V_i = -\vec{d}_i \vec{E} \tag{4}$$

$$\vec{E} = \sum_j \vec{E}_j \exp(i\omega_j t) + \text{к.с.} \tag{5}$$

где \vec{d}_i – оператор дипольного момента i -ой молекулы, а считая взаимодействие между компонентами в комплексе диполь-дипольным получаем:

$$F_{12} = \vec{d}_1 (\vec{d}_2 - 3\vec{n}(\vec{d}_2 \vec{n})) / r^3 = \vec{d}_1 \alpha \vec{d}_2 \tag{6}$$

где \vec{n} – единичный вектор вдоль прямой, соединяющей молекулы, а r – расстояние между ними.

Произведем непосредственный вывод кинетических уравнений для элементов 2-х частичной матрицы плотности. Для начала перейдем к системе уравнений для одночастичных матриц плотности:

$$\dot{\rho}_1 + \Gamma_1 \rho_1 = -\frac{i}{\hbar} [H_{01} + V_1, \rho_1] - \frac{i}{\hbar} Sp_2 [F_{12}, \rho_{12}] \tag{7}$$

$$\dot{\rho}_2 + \Gamma_2 \rho_2 = -\frac{i}{\hbar} [H_{02} + V_2, \rho_2] - \frac{i}{\hbar} Sp_1 [F_{12}, \rho_{12}] \tag{8}$$

где при выводе предполагается, что $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$, то есть релаксация первой молекулы происходит независимо от другой. Как видим, в (7) и (8) наглядно демонстрируется взаимосвязь между элементами первой и второй матрицы. Произведение $\Gamma_1 \rho_1$ можно представить как:

$$(\Gamma_1 \rho_1)_{nm} = T_{nm}^{-1} \rho_{nm}, \text{ если } m \neq n \tag{9}$$

$$(\Gamma_1 \rho_1)_{nm} = \sum_k (W_{mk} \rho_{mm} - W_{km} \rho_{kk}), \text{ если } m = n \quad (10)$$

где T_{nm} – время релаксации недиагональных элементов 2-х частичной матрицы плотности, W_{mk} – скорость релаксации диагональных элементов 2-х частичной матрицы плотности. Аналогично, записываются уравнения и для одночастичной матрицы плотности второй молекулы. Сделаем следующий переход к оператору:

$$U_0 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\{H_{01} + H_{02}\}t\right) \quad (11)$$

$$V_{nm} = -\sum_j d_{nm} E_j \exp(i\omega_j t) + \text{к.с.} \quad (12)$$

и можно ввести замену:

$$\sigma_{nm} = (U_0^+ \rho U_0)_{nm} = \rho_{nm} \exp(i\omega_{nm} t) \quad (13)$$

где $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. Подставляя (9), (10), (11), (12) и (13) в (7) и (8) можно получить уравнения для элементов матрицы плотности каждой из 2-х молекул. В частности для первой:

$$\left(\frac{d}{dt} + T_{nm}^{-1} + i\omega_{nm}\right)\sigma^{nm} = \frac{i}{\hbar} \sum_k \{d^{nk} E \sigma^{km} - d^{km} E \sigma^{nk}\} - \frac{i}{\hbar} \alpha \sum_{k,p,q} \{d^{nk} d_{pq} \sigma_{qp}^{km} - d^{km} d_{qp} \sigma_{pq}^{nk}\} \quad (14)$$

$$\frac{d}{dt} \sigma^{nn} + \sum_k (W_{nk} \sigma^{nn} - W_{kn} \sigma^{kk}) = \frac{i}{\hbar} \sum_k \{d^{nk} E \sigma^{kn} - d^{kn} E \sigma^{nk}\} - \frac{i}{\hbar} \alpha \sum_{k,p,q} \{d^{nk} d_{pq} \sigma_{qp}^{kn} - d^{kn} d_{qp} \sigma_{pq}^{nk}\} \quad (15)$$

Здесь и далее верхние индексы относятся к первой молекуле, а нижние – ко второй. Решение (14) и (15) стоит искать в виде:

$$\sigma_{nm} = R_{nm} \exp(i\omega_j t), \quad \omega_j \approx \omega_{nm} \quad (16)$$

$$\sigma_{nn} = R_{nn} \quad (17)$$

считая, что можно использовать приближение медленно меняющихся амплитуд. Выразим элементы корреляционной матрицы:

$$G_{pq}^{nm} = R_{pq}^{nm} - R^{nm} R_{pq} \quad (18)$$

Подставим в (14) и (15). Будем считать, что квазирезонансная передача энергии возможно только между теми парами уровней системы, для которых $|\omega_{nm} + \omega_{pq}|$ мало, а для остальных элементами корреляционной матрицы можно пренебречь. Тогда уравнение для R_{pq}^{nm} имеет вид:

$$\left[\frac{d}{dt} + i(\omega_{nm} + \omega_{pq}) + (T_{nm}^{-1} + T_{pq}^{-1})\right] R_{pq}^{nm} = \frac{i}{\hbar} d^{nm} E R_{pq} (R^{nm} - R^{nn}) + \frac{i}{\hbar} d_{pq} E^* R^{nm} (R_{qq} - R_{pp}) + \frac{i}{\hbar} \alpha R_{pq}^{nm} (d^{nn} d_{pp} - d^{mm} d_{qq}) + \frac{i}{\hbar} \alpha d^{nm} d_{pq} (R^{mm} R_{qq} - R^{nn} R_{pp}) \quad (19)$$

Анализ и решение таких уравнений позволили исследовать такие явления как гигантское комбинационное рассеивание в комплексах, образованных ван-дер-ваальсовским взаимодействием между молекулой примесью и резонансно поглощающим атомом, усиление 2-х фотонного фотовозбуждения, усиление излучения на двойной частоте в донорно-акцепторной паре [5,6,7]. Примером результатов применения метода, полученных в приведенных выше работах, может служить иллюстрация возникновения полосы поглощения в спектре излучения донора, при сильных взаимодействиях между донором и акцептором. Кривые приведены на рис. 2.

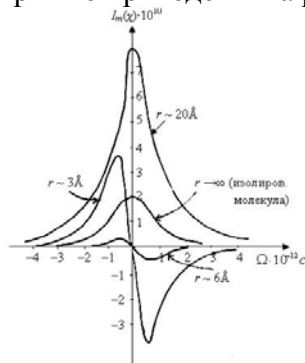


Рис. 2. Контур излучения донора при различных расстояниях между донором и акцептором

Видим, что эффект наблюдается при расстояниях между элементами комплекса порядка единиц ангстрем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирована проблематика применения квантомеханических подходов к описанию комплексов из магнитосом и белков цитоскелета нейрона. Рассмотренный метод 2-х частичной матрицы плотностиможет дать нам возможность предсказывать последующие изменения состояний изучаемых комплексов, в частности взглянуть с другой точки зрения на механизм отсоединения магнитосом с белками цитоскелета. Останутся и другие возможности описания комплекса, в том числе и в классическом приближении.

Литература

1. Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомagnetизме/Под ред. Дж. Киршвинка, Д. Джонса, Б. Мак-Фадцена // М.: Мир. – 1989 г. - 525 с.
2. Kirschvink Joseph L., Kobayashi- Kirschvink Atsuko, Woodford Barbara J. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Biophysics, 1992, Vol. 89, p. 7683-7687
3. Искусных И. Ю., Попова Т. Н. // Биомедицинская химия, 2010, Т. 56, Вып. 5, с. 530-539
4. Бинги В.Н., Рубин А.Б. // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника, 2007, №2-4, с.63-76
5. Гусев В. В., Дубровский В. А., Зотов В. И. и др. // Оптика и спектроскопия, 1986, Т.61, Вып. 2, с. 419-422
6. Гусев В. В., Дмитриева Е. И., Зотов В. И. и др. // Оптика и спектроскопия, 1987, Т. 62, Вып. 2, с. 457-460
7. Коротеев Н.И. Медведев Б. А., Штенцель О. // Вестник Моск. Ун-та, сер. 3, Физика, Астрономия, 1987, Т.28, № 5, с. 40 – 43.

КРУГЛЫЙ СТОЛ: ЧЕЛОВЕК И СВЕТ В ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОЙ И ХУДОЖЕСТВЕННОЙ КАРТИНЕ МИРА

Модератор Медведев Борис Абрамович

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Представлена работа круглого стола: «Человек и свет в естественнонаучной и художественной картине мира» на секции по Истории, методологии и философии оптического образования XX Международной школы для молодых ученых и студентов по оптике, лазерной физике и биофотонике, прошедшей в Саратовском государственном университете 26 – 30 сентября 2016 года.

Участники Круглого стола:

Заведующий кафедрой геометрии СГУ, профессор, д.ф.-м.н. Розен Виктор Владимирович;
 Заведующий кафедрой философии и методологии науки СГУ профессор, д.ф.н. Позднева Светлана Павловна;
 Профессор кафедры философии СГТУ, д.ф.н. Дуплинская Юлия Михайловна;
 Профессор кафедры «Математика и моделирование» СГТУ д.ф.-м.н. Паршков Олег Михайлович
 Профессор кафедры физики полупроводников СГУ, д.ф.-м.н. Роках Александр Григорьевич;
 Заведующий кафедрой теоретической физики СГУ, профессор, д.ф.-м.н. Бабков Лев Михайлович
 Доцент кафедры общей физики, СГУ, к.ф.-м.н. Медведев Борис Абрамович
 Профессор кафедры философии и методологии науки СГУ, д.ф.н. Маслов Роман Владимирович
 Доцент кафедры философии СГТУ, к.ф.н. Довгаленко Наталья Владимировна
 Председатель Саратовского общественного фонда Научных и Культурных Инициатив Межконфессионального Сотрудничества, к.ф.н. Солодовниченко Лия Яковлевна
 Доцент кафедры геометрии СГУ, к.ф.-м.н. Шимельфениг Олег Владимирович
 Профессор кафедры органической химии СГУ Сорокин Виталий Викторович
 Декан Физического факультета СГУ, заведующий кафедрой компьютерной физики и метаматериалов, профессор, д.ф.-м.н. Аникин Валерий Михайлович
 Профессор кафедры морфологии и экологии животных СГУ д.б.н. Аникин Василий Викторович
 Декан социально-гуманитарного факультета СГТУ, заведующий кафедрой Физической культуры, здоровья, спорта, профессор, д.ф.н. Михель Дмитрий Викторович
 Доцент кафедры философии СГТУ к.ф.н Михель Ирина Владимировна
 Доцент кафедры биофотоники СГУ, к.ф.-м.н. Федосов Иван Владленович.

XXI ВЕК: ПРОБЛЕМА ДВУХ КУЛЬТУР В КОНТЕКСТЕ ЭТИЧЕСКОЙ ПАРАДИГМЫ ПРОСВЕЩЕНИЯ

Б.А. Медведев

XXI век: Воплощенное знание закрывает горизонт знания духовного. Сбылись опасения Ч. Сноу, сформулированные им в середине прошлого века постановкой проблемы двух культур, суть которой в поляризации культуры естественнонаучного знания и культуры, ассоциируемой с художествен-

ным творчеством. В настоящее время можно констатировать факт отчуждения разума от чувства: гуманитарная составляющая культуры погребена девятым валом новых технологий. «Не познав себя, человек обратился к познанию природы» /А. Швейцер/, оказавшись морально не подготовленным к своим собственным открытиям. С глобальным духовным кризисом и с некоторой долей «горделивого помешательства» /П. Реньяр/ от технического прогресса и благ общества потребление человечество вступает в эпоху средневековья техногенной цивилизации. Что можно противопоставить этому тектоническому процессу? Очевидно, только одно – «мужество быть» наперекор апокалиптическим ожиданиям.

Мы полагаем, что причины раскола двух культур, как это ни парадоксально, следует искать уже в Новом времени – с зарождения западноевропейской науки, и ее блестящих достижений, связанных с именами Декарта и Галилея, Ньютона и Лапласа. Но именно в это время формируется механистический детерминизм, ставший прокрустовым ложем представлений о микрокосме и макрокосме, единстве мира человека и природы, одушевляющей космос античности (гилозоизм Фалеса и Гераклита, Эмпедокла и Платона) и эпохи Возрождения (Телезио и Патрици, Бруно и Кампанеллы). Известно, что на вопрос Бонапарта, почему у Лапласа в Небесной механике не упоминается Бог, Лаплас ответил; «Сир, я не нуждался в этой гипотезе», на что последовала реакция Лагранжа: «Тем не менее, это хорошая гипотеза». В контексте исторических диалогов здесь нельзя не процитировать Лейбница [Готфрид Вильгельм Лейбниц /Сочинения в четырех томах. Т.1., М.: «Мысль» - 1982.,с.214]: «...все в природе, правда, можно объяснить механически, но сами механические исходные начала зависят от метафизических и некоторым образом моральных начал, а именно от созерцания производящей и конечной причины, т.е. совершеннейшим образом творящего Бога». И далее [там же, с.174]: «О том, что особенно следует остерегаться, как бы за своими занятиями математикой и физикой мы не позабыли о благородных науках и не пренебрегли (не без угрозы для благочестия) вопросами метафизики и морали, особенно, если, объясняя природу только механически, мы вовсе удалим конечные причины»...

Следуя Лейбницу, мы полагаем, что подходы к сближению двух культур следует искать в трансляции общности этических и эстетических истоков культуры естественнонаучного и гуманитарного знания:

1.Принцип Просвещения языком искусства: Рациональность сужает наше представление о реальности, выраженной только в виде логических структур. Нередко логика не имеет никакого отношения к жизни. Эстетическое восприятие мира определяет высоту научного поиска. Возможно поэтому, художественность космического восприятия мироздания Платоном и Пифагором на двадцать веков предшествовала времени возникновения западноевропейской науки. Есть «Некий бессмертный инстинкт, гнездящийся глубоко в человеческом духе, — это, попросту говоря, чувство прекрасного». /Э. По/ По этой причине, художественное познание ближе к постижению истины. Просвещение языком искусства с нравственным императивом художественного познания мира – в средстве выражения мысли через образ, способный донести истину до чувства, в сентенциях М. Хайдеггера «Красота есть судьба истины...» и Ф. М. Достоевского «Красота спасет мир».

2.Принцип неопределенности в познании: Будущее время притягательно для креативной личности в силу индетерминированности его событий. Индетерминизм физики микро- и мега мира и, отмечаемая Хайдеггером принципиальная неточность познания, присущего наукам о человеке сближают естественнонаучное и гуманитарное знание. Картина мира, таким образом, не может быть естественнонаучной или художественной. Она может быть только их единством – миром эмоционального интеллекта, для которого размышление есть лишь метаморфоза переживания. И, можно утверждать, что бытие не только противится завершенности, но и его образам в нашем мышлении. Чем ближе мы в поисках к истине, тем больше она маскируется. Постулируем: Чем ближе к сущности, тем дальше она от дефиниций. Принцип неопределенности познания может быть сформулирован и аналитически в виде соотношения неопределенностей между сущностью и существованием, являясь отражением идей и принципов У. Оккама, Н. Кузанского и Г. Лейбница.

3.Принцип культуры познания: В условиях глобального духовного кризиса креативность есть риск стихии необузданных открытий. И здесь актуален вопрос о мере познания. Соблазн познания *всего* есть безумная попытка лишить бытия его потаенности. И в этом контексте великое, «Познай самого себя» отбрасывает тень соблазна лишить жизнь её тайны. В безудержности познания – не-

обузданность человеческих страстей. Но если, метафизическое по своей природе нравственное сознание, или совесть есть моральное самоограничение, то разве это не должно касаться, как мышления, так и самого познания? Постулируем: культура познания – в мере его этического самоограничения

4. Принцип сохранения в Просвещении феномена культурной памяти: Полагая сохранение культурной памяти в психологической структуре «Я», корнящейся в коллективном бессознательном К. Г. Юнга, прошлое нельзя считать застывшим. Оно модифицируется нашим многократным возвращением к нему, влияя тем самым на будущее. Рассматривая феномен культурной памяти, в контексте интерпретации категории присутствия М. Хайдеггера можно говорить о присутствии отсутствующих, как о сопричастности прошлого и будущего к настоящему. И, искусство напоминает: Нам не двадцать не тридцать, не сорок, нам – бесконечность плюс двадцать, плюс тридцать, плюс сорок. Мы все в Афинской школе Рафаэля. Мы все в соавторстве с ушедшими и с теми, кто придёт. «Мы – воздухоплаватели ума» / Ф.Ницше/...

КОСМОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВСЕЛЕННОЙ

В. В. Розен

Целостное представление о Вселенной формируется на основе изучения её космологических моделей. Все современные космологические модели базируются на *космологическом уравнении* Эйнштейна, полученном им в рамках ОТО в 1916 г. Космологическое уравнение описывает пространственно-временную геометрию Вселенной. При построении любой модели всегда делаются упрощающие предположения. Основные упрощающие предположения, сделанные Эйнштейном при выводе им космологического уравнения – это космологические постулаты: *постулат однородности, постулат изотропности и постулат стационарности Вселенной*. В 1922 г. отечественный учёный – математик и метеоролог А. А. Фридман установил, что космологическое уравнение Эйнштейна имеет так называемое *нестационарное решение*, т. е. решение, зависящее от времени. Отсюда следует факт возможной не стационарности Вселенной, т.е. Вселенная должна либо сжиматься, либо расширяться. Обнаруженное в 1929 г. американским астрономом Эдвином Хабблом смещение спектральных линий в спектрах наблюдаемых галактик (так называемое «*красное смещение*») свидетельствует, в силу эффекта Доплера, о взаимном удалении галактик друг от друга (явление «разбегания галактик»). Найденная Э. Хабблом эмпирическая формула для скорости разбегания галактик показывает, что эта скорость пропорциональна расстоянию между галактиками. Указанные открытия можно отнести к крупнейшим достижениям космологии XX века. Дальнейшая «судьба» Вселенной зависит, главным образом, от одного параметра – средней плотности материи. А именно, если средняя плотность материи окажется меньше так называемой критической плотности, то разбегание галактик никогда не прекратится; если же средняя плотность окажется выше критической, то разбегание галактик заменится их сбеганием. (В этом случае «красное смещение» сменится «фиолетовым смещением» и температура микроволнового фона начнет повышаться). Таким образом, нахождение средней плотности материи становится одной из важнейших задач физики и космологии. Следует отметить, что определение средней плотности материи затруднено наличием «темной материи», которая стала предметом изучения космологов лишь в последнее время. Отметим также, что основные параметры геометрии Вселенной (в частности, является ли она конечной или бесконечной) также связаны со значением средней плотности материи.

ПРОБЛЕМА БУДУЩЕГО СКВОЗЬ ОНТОЛОГИЧЕСКУЮ ПРИЗМУ СВЕТА

Н.В. Довгаленко

«Наступание» будущего, проявляемое и феноменологически, и фактически, оказывается до конца не проясненным. Его выражают переживания, связанные с ожиданием неотвратимого; страхом перед новизной; ощущением скрытой угрозы грядущего. Тем не менее, в «наступании» будущего уже содержится некая открытость, смутная перспектива, зримость. Будущее, предоставляя онтологические возможности, высвечивается из всегда потенциального данного.

Сложность понимания будущего исходит из существа самого пребывания человека в мире, а также его онтологических оснований. Последнее раскрывается как самость, некий «световой горизонт», обращенный, затягиваемый в сторону «ближущего» завтра. Грядущее, не уставая, настигает, захва-

тывает в новые возможности пребывания. Свет втягивая в собственную интенсивность, выделяет метафизическое пространство бесконечно «движимого» человеческого духа, опредмечивает его.

М. Хайдеггер определяет два плана светового горизонта экзистенции: 1) падающе-разомкнутый и 2) брошенно-бросающий. Первый может быть схвачен феноменологически через форму «ужаса», духовное сотрясение, возникающее в результате соприкосновения с разомкнутостью бытия, выставяющего и раскрывающего сам мир как таковой, в его грозном «наседании» на человеческое пребывание. Но «ужас» проявляет так же целостность экзистенции, целостность присутствия, которая всегда находится под угрозой разъятости, разомкнутости самим бытием в его настоящей «мощи» к проявлению. «Ужас, напротив, извлекает присутствие назад из его падающего растворения в мире» (М. Хайдеггер «Бытие и время»), «отшатывает» от падения, уводит человека от бегства себя самого. Так онтологически высвечивается «самость», а затем и ее зеркальность, т.е. «Я», вскрывая подвижность и сложность самоидентификации.

Второй горизонт: брошено-бросающего бытия расположен в человеческом умении быть. Он, прежде всего, связан со способностью быть в отношении к той или иной возможности бытия, которая уже дана неотвратимым «приходом будущего». Ибо свобода здесь заключается не в выборе возможностей, а в способе актуализировать свое отношение к ним. «Бросок» или понимающее набрасывание осуществляется в обращении своей способности быть не только в отношении к возможностям, но и в расположении, разомкнутости самих возможностей. Только так осуществимо достижение со-бытия с другими.

Таким образом, мы получаем определение человечности как бесконечного «настающего бросания» себя в изначальной разомкнутости бытия. Древние именовали это «душой», которую раскрывали через подвижность, умозрение, свет. Метафизика «духовного света» остается тем непререкаемым, логическим условием, при котором «самость», ум, экзистенция способны к существованию. Будущее же является своеобразной мерой очерченности, направленности световой онтологической перспективы, в которой осуществляется зримый набросок.

ГОРЯЧАЯ ВСЕЛЕННАЯ СКВОЗЬ ПРИЗМУ «ХОЛОДНЫХ» ЗНАКОВЫХ СИСТЕМ

Ю.М. Дуплинская

Рассмотрим аналогию, которая, на первый взгляд, может показаться не более, чем софистикой. Проведем параллель между остыванием физической вселенной и «остыванием» языка. В семиотике проводится различие между «горячим» («hot») и «холодным» («cool») состоянием знаковых систем. «Hot»-знак отсылает к предметно выраженному значению (*референциальное значение*). В «cool»-знаках заданы только правила перехода от одного знака к другому (*операциональное значение*). Проще всего различие между «hot» и «cool» в знаковой сфере можно пояснить на примере денежных знаков. Примером «hot»- знака могут быть деньги в форме золотых монет, то есть денежный знак, у которого в наличии не только меновая (операциональное значение), но и потребительная стоимость (референциальное значение). Примером «cool»- знака могут быть бумажные деньги, значение которых сводится только к способности обмениваться на другие знаки. «Остывание» семиотической системы можно проиллюстрировать на примере эволюции денег: от монет к бумажным деньгам, а от них – к различным формам «безнала».

Математический язык, разумеется, принадлежит к классу «cool» семиотических систем. Вместо предметно отнесенного значения, здесь заданы лишь правила преобразования одних знаков в другие. Древние греки признавали деньги только в форме «hot»- знаков, - в форме монет. И язык античной натурфилософии – это также «hot» знаки. А вот в современной культуре, как деньги, так и идеи, существуют в системе «cool». В фундаментальной физике идеи формулируются при помощи «cool» знаков: через поиск инвариантных преобразований одних уравнений в другие уравнения. Вопрос «что» (к примеру, что есть сила гравитационного, электромагнитного и т.д. взаимодействия) здесь подменяется вопросом «как»: как изменяются одни параметры объекта в поле данного взаимодействия, в зависимости от изменения других его параметров. Референциальное «hot» значение («что») заменяется операциональным «cool» значением («как»).

Если аналогия между «остыванием» семиотического и физического универсумов показалась не более, чем софистикой, - то вот аспект этой аналогии, содержащий уже нечто большее, нежели софистический прием. Теории «Великого объединения» (ТВО) современной физики описывают

максимально «горячее» состояние Вселенной, когда имела место симметрия между различными видами взаимодействия, а также «суперсимметрия» между частицами вещества (фермионами) и частицами поля (бозонами). Парадокс в следующем. Реальность, в которой, вместо четырех видов взаимодействия, существует только одна «суперсила» – это, очевидно, *менее дифференцированный* и, соответственно, более *простой* мир, нежели тот, который описывается не одним, а четырьмя различными видами взаимодействия (гравитацией, электромагнетизмом, сильными и слабыми взаимодействиями). Так почему же для описания этого «*простого*» мира требуется столь сложный математический аппарат? Здесь можно провести достаточно интересную параллель с учением неоплатоников. В поздней античности имели место тенденции универсального синтеза, которые можно сравнить с попытками «Великого объединения» в современной физике. Постигание первоисточков реальности, называемых в неоплатонизме словом «Единое», – мыслилось как восхождение к изначальной простоте сущего, – той простоте, которая «превыше всякой единицы». А в теоретическом аппарате современной физики аналогичная процедура восхождения к «Единому»: минимально дифференцированному (и, соответственно, максимально простому) состоянию физической реальности, наоборот, требует построения максимально сложных, абстрактных и дифференцированных математических симметрий. Аналогия с «остыванием» семиотических систем и, в частности, с «остыванием» денежных знаков, – может привести к интересному выводу. Сложность фундаментальных теорий в современной науке обусловлена не сложностью «самой» реальности и даже не глубиной идей, а скорее похожа на инфляционное разрастание денежных знаков в системах безналичного расчета!

ВОЗРОЖДЕНИЕ И НОВАЯ ЖИЗНЬ ПАРАДОКСОВ ЗЕНОНА

О.М. Паришков, А.Е. Кочеткова

Наша классическая интуиция легко справляется с такими понятиями, как движение, локализация, изменение во времени. Однако, подвергнутые строгому логическому анализу, эти понятия уже не кажутся столь простыми. Впервые это заметил Зенон Элейский почти 2,5 тысячи лет назад. Он предложил ряд парадоксов о невозможности логического обоснования движения.

Рассмотрим парадокс “Ахиллес и черепаха”: более быстрый бегун не способен обогнать более медленного. Такой результат получается, если исходить из предположения о бесконечной делимости пространства и времени. Одно из возможных опровержений предложили философы-атомисты: пространство и время, по их мнению, состоят из неделимых частиц. Интересно, что идея атомизма пространства актуальна и в наши дни. Может оказаться, что деление пространства на очень малые расстояния лишено физического смысла. Появление математического анализа позволило применить к парадоксам Зенона понятие предела и дать строгое математическое опровержение парадокса “Ахиллес и черепаха”. Оно сводится к построению числового ряда и доказательству его сходимости. Это означает, что хотя время гонки и складывается из бесконечного числа интервалов, предел частичных сумм этого ряда конечен. Дальнейшее развитие математики выявило ещё одно обстоятельство: неясно, как можно последовательно пройти бесконечное число точек. С точки зрения математики прямая – всюду плотное множество, и не существует точки, следующей за данной. Движение становится невозможным, и парадоксы Зенона снова возрождаются. Причина данного противоречия состоит в том, что математическая модель ошибочно принимается за реальный процесс. Используемые в парадоксе “Ахиллес и черепаха” понятия “точка пространства” и “момент времени” являются частью математического описания, а не объектами физической реальности. Появляющееся на малых расстояниях противоречие между моделью и реальностью говорит о том, что мы подошли к границе области применения модели. Итак, на больших расстояниях наша математическая модель движения верна, а парадоксы Зенона не существенны. На малых расстояниях, где действуют законы квантовой механики, классические парадоксы Зенона неверны в принципе: мы не можем точно определить положение объекта в данный момент времени. Существует квантово-механический эффект, напоминающий одну из апорий Зенона: если непрерывно наблюдать за нестабильной частицей, то она никогда не распадется. Вероятность того, что каждое наблюдение вернёт частицу в первоначальное состояние, оказывается большей, чем вероятность распада частицы. Этот феномен получил название “квантовый эффект Зенона” за сходство с апорией о стреле. Точно так же, как стрела Зенона неподвижна в каждый момент времени, частица стабильна во время каждого измерения. Есть и сходство с парадоксом

“Ахиллес и черепаха”: в обоих случаях мы имеем непрерывный процесс, который не может завершиться. Однако пока остаются сомнения в надежности некоторых экспериментов, проведенных для подтверждения квантового эффекта Зенона. Вопросы, поднятые Зеноном, затрагивают фундаментальные основы нашего представления о физической реальности. Процесс приближения к точному физико-математическому описанию мира бесконечен, и поэтому парадоксы Зенона будут вновь и вновь возрождаться и умирать.

О ЛОГИКЕ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ И ДРЕВНИХ ТЕКСТОВ

А. Г. Роках

Специально о логике в научных исследованиях вспоминают редко. Разве что на изломах истории, когда старые представления рушатся, а новых пока не создали. Так было в первой трети 20 века, когда Нильс Бор постулировал «правила от Бора» при объяснении спектров атома водорода. Они не вытекали напрямую из предыдущего знания и потому казались нелогичными. Но прошло десятилетие, и эти правила стали вытекать из решения уравнения Шредингера. Правила логики были восстановлены. Более того, по умолчанию, логичность (речь обычно идет о формальной логике Аристотеля) является признаком научности. Против этого обычно не спорят, но нередко приходится встречаться с фактическим нарушением этого канона. Так, на одной из психологических конференций российского масштаба известный в стране философ, утверждая, что научность это в первую очередь логичность, буквально через несколько фраз призвал психологов к генерации «сумасшедших» идей. На это ему заметили, что такие идеи обычно связаны с нарушением законов логики. Смех был естественной реакцией зала на эту нелогичность докладчика. На логику Аристотеля опирались в богословских спорах средневековья. А ведь Аристотель был язычником. На логику Аристотеля опираются и современные кришнаиты в лице своих российских представителей. Ситуация необычная для религиозной конфессии. В связи с этим возникает вопрос, на какую логику опирались древние тексты, созданные до Аристотеля, когда формальной логики не существовало, вернее она не была сформулирована? Таковы тексты Ветхого Завета Библии, тексты восточных религий. И как мы можем понимать их теперь? Даже Диалоги Платона, которые не упрекнешь в нелогичности, были написаны до распространения формальной логики. Так на какую логику опирались столь древние тексты? Автор этих строк не знает ответа на заданный вопрос и хотел бы его получить, но считает постановку такого вопроса правомерной.

ТЕМА СВЕТА В ТРУДАХ С. Л. ФРАНКА

Л.Я. Солодовниченко, О.В. Шимельфениг

Трактат Франка «Свет во тьме» (1949) подводит итог многолетним размышлениям философа о кризисе современного мира и о перспективах существования человечества на земле. За основу Франк берет цитату из Евангелия от Иоанна «*И свет во тьме светит, и тьма не объяла его*». Философ видит свою задачу в том, чтобы указать духовным людям способы существования в современном темном мире. Каждый человек, по мысли Франка, должен стать отдельным столпом света в царстве тьмы. В одной из своих основных работ – «Непостижимое» Франк пишет: «Бог не только, как уже сказано, не есть часть или элемент предметного бытия – он не есть и какое-либо частное содержание и *безусловного бытия*. Итак, Бог не *есть* – но не в том смысле, что он есть «иллюзия» и должен быть вычеркнут из состава подлинного бытия, а лишь в том смысле, что его реальность, будучи реальностью абсолютной первоосновы или первоисточника бытия, превышает всяческое бытие. Не Бог есть в бытии, а, напротив, всякое бытие есть в нем и из него. Как бытие не «есть», а «бытийствует», так и Божество не *есть*, а «*божествует*», – «*святит*» и творит само бытие» (гл. 8, п. 6). В следующем п. 7 Франк уточняет свою мысль, утверждая, что тот, кто не чувствует инородности и трансцендентности Божества всему остальному, тот вообще его не имеет; но и тот, кто не ощущает его *присутствия во всем*, таинственного сходства с ним *всего*, – его также не имеет. «Это несказанное, логически далее не определяемое сходство всего сущего с Божеством применимо, прежде всего, к бытию как целому». Мы полагаем, что Франк вышел на глубинное понимание проблемы двуединства – света и тьмы как жизни и смерти – через «постижение истинного существа Бога», перескочив через «стену противоположностей» в отличие от вульгарного понимания бессмертия материалистической наукой, бессмысленность которого отметил В.А. Лекторский: «Исчезнове-

ние смысла смерти привело бы к исчезновению смысла жизни. То, что выглядит как реализация вековечной мечты - обретение бессмертия - привело бы, по сути дела, к самоубийству человечества».

СВЕТ КАК ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВЕЩЕСТВО И ПРОБЛЕМА БЕЗОШИБОЧНОГО ПУТИ НАУКИ

В.В. Сорокин

230 лет назад Антуан Лоран Лавуазье – французский естествоиспытатель, основатель современной химии – в соавторстве со своими единомышленниками в борьбе против теории флогистона разработал химическую номенклатуру и классификацию тел на простые и сложные. В список 33 простых веществ он включил пять элементов тел, которые иначе называл основными «истинными» элементарными веществами: водород, азот, кислород, теплород и свет.

Принято говорить, что Лавуазье совершил ошибку, отнеся свет и тепло к элементам. Однако необходимо признать, что это не было крупной ошибкой для господствовавшей в то время системы определений. В то время понятия «элемент» и «атом» не имели чёткого определения, между ними не было ясной взаимосвязи. Более того, несмотря на свои знания об атомно-молекулярном учении и использовании в своих текстах термина «молекула» для обозначения частиц тел, Лавуазье не был атомистом! Вплоть до опытов Резерфорда в начале XX века многие авторитетные учёные отказывались принимать существование атомов, как физических объектов.

Теплород и свет представлялись как невесомые флюиды, гораздо более тонкие и подвижные, чем газы. Элементарными веществами Лавуазье называл тела, не поддающиеся дальнейшему разложению в ходе химического анализа. Он прекрасно понимал несовершенства такого определения: «... если названием элементов обозначить простые и неделимые молекулы, составляющие тела, то, вероятно, мы их не знаем; если же ... свяжем с названием элементов ... представление о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли никаким образом разложить, являются для нас элементами». Непринятие атомно-молекулярного учения было связано с нежеланием фантазировать сверх меры: «... наше воображение не должно опережать фактов, и нам не следует говорить об этом больше того, что сообщает нам природа». Справедливости ради необходимо заметить, что под данное определение элемента вполне подходят такие «составные части» материи как фотон и другие элементарные частицы. Таким образом, главное заблуждение Лавуазье не в причислении света и тепла к элементам. Начав революцию в химии, отвергнув теорию флогистона, он не успел принять атомно-молекулярного учения. Возможно, если бы он не был казнён французскими революционерами в 1794 году, он продвинулся бы гораздо дальше по пути начатой им революции в химии. «Но иные учёные, имея те же факты в то же самое время считали атомно-молекулярное учение истинным», - скажет строгий критик с высоты сегодняшнего времени. И правда, почему исследователи выбирают разные пути в построении картины мира? Есть ли рецепт гарантированно безошибочного пути научного познания? Очевидно, что до сих пор нет, и даже гениальность человека не является такой гарантией.

А можно ли разработать рецепты безошибочного развития науки? Чтобы развитие науки можно было запрограммировать с помощью однозначных алгоритмов и поручить искусственному интеллекту. Возможно ли это? Хотим ли мы этого?

ДЕКАРТ КАК ФИЗИК, ФИЛОСОФ, ФИЗИОЛОГ И ВРАЧ

С.П. Позднева, Р.В. Маслов

Эпоху XVII века по праву называет эпохой гениев, эпохой Разума. В полной мере олицетворением этой эпохи является не только гениальный англичанин Исаак Ньютон, но и великий французский мыслитель, и ученый Рене Декарт. Известны многочисленные исследования о Декарте как гениальном физике, блестящем математике и выдающемся мыслителе.

Разберемся с мнением Декарта по поводу преломления света. Декарт начинает работы по оптике с книги «Диоптрика». Он полагает, что для оптики не столь важна теория света. Сколько использование 2-3 аналогий. Первая аналогия – свет является неким движением или действием, который через воздух идет от светящегося тела к глазам. Вторая аналогия – о материальной природе света – два светящихся потока не мешают друг другу. Третья аналогия – световой луч подобен брошенному материальному телу. С помощью этих аналогий Декарт рассматривает прямолинейное распространение света, прохождение света через прозрачные тела, их отражение и их рассеяние. В книге «Рассужде-

ние о методе как средства направленности разума отыскивать истину в науках» Л.1953, во второй главе речь идет о законах отражения и преломления, но не света, а брошенных тел с переносом на свет. Речь идет о двух состояниях – о горизонтальном – где положение не меняется и вертикальном, где наблюдаются изменения. Изменение одной из составляющих меняет направление движения. Это рассуждение приводит Декарта к выводу, которого долго искали: отношение синуса угла падения к синусу угла преломления есть величина постоянная. В рассуждениях Декарта было настоящее открытие: разложение скорости света на составляющие. Человеку непосредственно посвящен трактат «О человеке», «О строении человеческого тела», «Страсти души» и многие страницы, фундаментальных сочинений Декарта «Начала», «Трактат о свете», «Рассуждение о методе» и других. Для Декарта человек - идеальная машина. «Я хочу, чтобы все считали, - пишет он во второй части «Мира», - что все функции происходят в этой машине совершенно естественно из одного только расположения ее органов, ни больше, ни меньше, как это происходит при движении часов или какого-либо другого автомата, зависящем от расположения его гирь и колес. Таким образом, по поводу этих движений не нужно воображать в этой машине никакой иной растительной или чувствительной души, кроме ее крови и ее духов, взволнованных жаром огня, постоянно горящего в сердце, и который по своей природе совершенно тождественен с огнями, находящимися в телах неодушевленных» (См. «Oeuvres», Т.11, с.202). Несмотря на механицизм Декарта, убежденность в причинном, естественном объяснении функций человеческого организма ставит Декарта в один ряд с гениальным английским врачом Гарвеем, открывшим кровообращение. Несомненен вклад Декарта в физиологию и медицину в сформулированном им понятии о рефлексе. Хотя человеческая душа и объединена со всем телом, пишет Декарт в «Началах философии», основные свои функции, однако, она выполняет в мозгу. При посредстве мозга она не только постигает и воображает, но и ощущает, последнее происходит при помощи нервов... Великолепно приближение Декарта к понятию условного рефлекса, которое он демонстрирует в «Страстях души» (1649 г.) – сочинении, которое обнаруживает его дар не только физиолога, но и психофизиолога. В заключение приведем слова Декарта, которыми он открывал предисловие к своему трактату, посвященному человеку «Описание человеческого тела»: *Нет ничего более плодотворного, чем попытка познать самого себя.* Эти слова чрезвычайно созвучны нашему времени, которому Декарт сослужил огромную пользу как мыслитель и ученый, космолог и биолог, математик и физиолог, физик и врач.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОВРЕМЕННОГО ЧЕЛОВЕКА В СВЕТЕ СОВРЕМЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В.В. Аникин

Анализ исследований молекулярно-генетических особенностей останков древних людей за последние 10 лет показал сложную структуру генетического многообразия предков и ближайших родственников *Homo sapiens*. Оказалось, что рядом с неандертальцами и кроманьонцами жили денисовцы, человек флоресский и другие, о которых известно еще меньше, т.к. их прямых останков не сохранилось, но остались гены. Удивительные результаты раскрыли комбинации генных пулов, которые показали «переплетение» в древности человеческих корней между неандертальцами, *Homo sapiens*, денисовцами, а также их отголоски и в человеке флоресском. Удалось по генам даже выйти и на «супер архаичный» неизвестный вид, который датируется 1 млн. лет. Эти данные «ломают» нашу теорию о том, что современный человек пришел из Африки более 60 тыс. лет назад и распространился по всему земному шару без «кроссмешения» с другими видами близких родственников. Любой современный человек несет в своем гаплотипе от 2 до 9% ДНК неандертальцев, а в азиатской части добавляется еще часть ДНК Денисовского человека. Даже в геноме австралийских аборигенов и коренных народов Папуа-Новой Гвинеи присутствует 0.6% ДНК Денисовского человека. Китайцы национальности Хань из Восточной Азии и Дань из Юго-западного Китая генетически связаны как с неандертальцами, так и с Денисовцами. Высокая доля ДНК денисовцев присутствует у коренных народов Бразилии.

Интересные находки и расшифровка генома древних россиян в сравнении с геномами современных западных европейцев, неандертальцев, денисовцев и ДНК других древних людей показали высокое генетическое родство с древними мальтийцами и кроманьонцами из Люксембурга и Германии. Кроме того, геном древнего россиянина практически не содержал ДНК азиатов и индейцев, что мо-

жет свидетельствовать о том, что предки современных народов Европы и Азии «разделились» уже как минимум 36 тыс. лет назад.

Таким образом, новые данные о генеалогическом родстве современных людей на нашем континенте позволяют говорить, что первые европейцы (западные евразийцы), пришли в европейскую часть России, на юг Сибири и в Европу примерно 50 тыс. лет назад, и с этого времени начинается их «раздельная» генетическая эволюция. Каждая группа людей, изолированная ледниками, проливами, горными массивами и т.п., начинала свой собственный путь развития и через 30 тыс. лет сформировалась в достаточно уникальный генетический пул (известные нам как северные евразийцы, европейские охотники-собиратели и т.д.). При этом на протяжении тысяч лет возрождались и умирали древние культуры (ориньякская, граветтская и т.д.), а вместе с ними росли и угасали популяции охотников-собирателей. Однако при этом не происходил приток или отток генов, и все культурные и цивилизационные новшества протекали на одном и том же биолого-генетическом уровне. Когда в Европу около 8 тыс. лет назад пришли «фермеры» с Ближнего Востока, генетическая структура населения стала качественно и быстро меняться.

Новые работы в этой сфере помогут в ближайшее время еще больше углубиться в детали родственных отношений и приоткрыть новые тайны народонаселения нашего континента.

АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК КАК СРЕДСТВО НАУЧНОГО ОБЩЕНИЯ**ESP OF SCIENCE: TERMINOLOGY VS NOMENCLATURE***S.V. Eremina, A.B. Pravdin**N. G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov*

ESP of any science is a complicated lexical phenomenon developed for presenting the results of scientific activity. Two kinds of lexical units met in ESP of science are often confused; these are terminology and nomenclature units. Distinguishing these two phenomena would be helpful in understanding functional facilities of ESP of science.

INTRODUCTION

The best way to improve communicative tools of ESP of any scientific area is to standardize the terminology of the scientific area.

A terminology, a coherent structured collection of terms, is a representation of an equally coherent but possibly differently structured system of concepts. Conceptual innovation logically and chronologically proceeds creation of terms. A new term is introduced into ESP either to fill the gap created by the introduction of a new concept, or replace the existing, less efficient ones.

Provided the validity of a new concept is generally acknowledged it will become established within the scientific community. This stage can be called regularization of usage, and the sets of definitions in textbooks, glossaries and manuals are the outward manifestation of the process of promulgation of agreed usage.

Standardization is a separate process, it consists of users' reaching public agreement to adopt a given term for the use in ESP. Reasons for standardization are: interests of economy, interests of precision, interests of appropriateness.

Sciences have a fundamental need to order and classify. These scientific disciplines are concerned with observation and description of a large number of natural phenomena. Individual objects have to be identified; inherent and inconsistent features have to be separated from accidental and inessential ones.

The taxonomic sciences such as biology, geology, mineralogy, and to lesser extent, chemistry and medicine evolve artificial language. They narrow the function of language and construct name systems and rules for developing those systems via taxonomic codes. An example of such artificial language is nomenclature in chemistry.

MATERIAL AND DATA

General guidelines for compiling ESP terminology as listed in ISO Document R 704 (Naming Principles) look as follows:

Terms should be created systematically with respect to their morphological, syntactic, semantic and pragmatic characteristics.

A term should conform to the morphology, spelling and pronunciation conventions of the language for which it is intended.

Once a term has gained wide acceptance it should not be changed without compelling reasons and a strong certainty that the new term will become accepted as a full substitute.

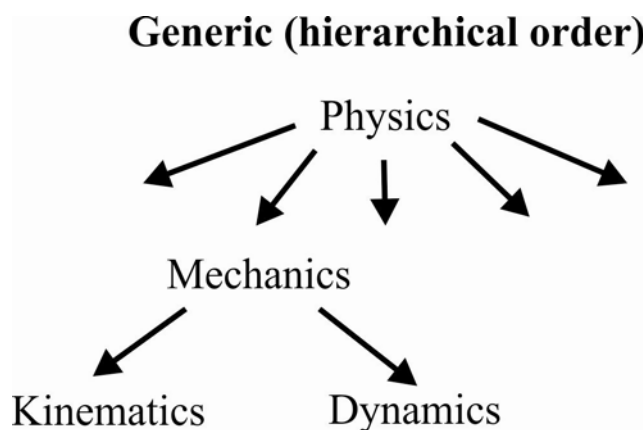
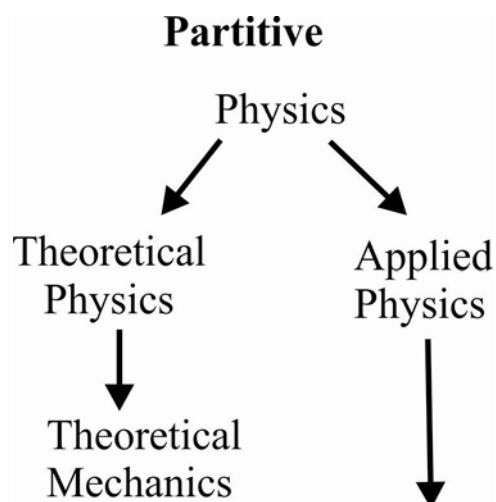
If a new term succeeds only partially in replacing an existing term, the confusion may become worse as this would amount to deliberate synonym creation. In this case it is preferable to introduce a new term.

Organizations concerned with terminology proliferation of the national level also set up guidelines upon being faced with a lot of synonyms and other drawbacks within terminology. The term must relate strictly to the concept, it must express the concept clearly; a logical construction should be kept. The term must be lexically systematic; it must morphologically follow an existing lexical pattern, and be supplied with a uniform transcription if the term is borrowed from the foreign language. The term must conform to the rules of word-formation of the language which would impose the requirements on the word-order in the structure patterns. Term should be capable of providing derivatives. Term should not be pleonastic, i. e. a foreign term should be eliminated if the native term with the same meaning exists. Terms should be concise and do not contain inessential information. In the system of terms there should be no synonyms. Terms should not have morphological variants. They should not have homonyms. The meaning of the term should be

precisely defined and unambiguously formulated, and do not overlap in meaning with the other terms. Terms should be monosemic and free from context.

The formulated guidelines are true both for terminological novations and for standardizing the existing terms already described in the glossaries.

As it has been said earlier, system of terms structurally repeats the system of concepts. Thus, standardizing system terms means bringing the system of terms and system of concepts to the state of isomorphic equality. This task could theoretically be solved by analyzing the system of concepts of a certain scientific area. Since the system of concepts can exist only in the form of relationships of a certain kind, the analysis of those relationships should be made. Schematically the examples of relationships are shown below:



Or some more possible relationships:

phenomenon - measurement	e.g. light - Watt
process - method	e.g. storage - freeze-dry
process - product	e.g. weaving - cloth
object - form	e.g. book - paperback
material - state	e.g. iron - corrosion
material - product	e.g. steel - girder
cause - effect	e.g. explosion - fall-out
activity - place	e.g. coalmining - coalmine

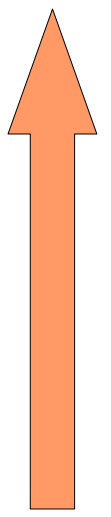
Establishing relations between the concepts within the system enables the terminologist to formulate the correct definition of the term first, and only then to develop a correct form of the term.

Optimally, terminology tends to have nature of an artificial language, like nomenclature system, though in fact it is far from being such. Still the question remains: could the methodology of developing and

standardizing nomenclature be helpful in standardizing terminology and in improving its quality? In fact, it hardly could, since the very nature of nomenclature as a lexical unit is quite different in comparison with terminology. So, what is nomenclature?

Nomenclature is a list of names (terms) denoting objects used in a subject area, e. g., elements, groups, classes of elements, compounds (in chemistry); planets, satellites, asteroids (in astronomy); species of plants, animals, bacteria (in biology); names of parts of world, geographical objects, regions, etc. (in geography) and rules for its compiling. Terminology is a list of terms denoting concepts used in a subject area, e. g., terminology of chemistry, terminology of physics, etc.

The general guidelines developed by the nomenclature committee for compiling nomenclature in science are the following: existing names should be retained wherever possible; names should be unique, univocal, simple, concise; existing usage should be the arbiter in the case of choice between alternate designations, e. g. *valva mitralis* coexists with *valva atrioventricularis sinistra*; rules should be capable with the progress of science; trivial names should be replaced by systematic ones, e. g. *ductus mesonephricus*, not *wolffian duct*; the rules should be acceptable to different languages which are not Latin or Greek in origin that is adaptable to different languages. Although there are several types of nomenclature in chemistry the most mentioned one is systematic or IUPAC (International Unification for Pure and Applied Chemistry) nomenclature. Nonsystematic or trivial names, historically known as proper names are recommended for use even by IUPAC rules. E. g. *malonic* is preferred to *propanedioic*. The use of trivial names is widespread in applied chemistry. E. g., *caustic soda*=*sodium hydroxide*, *laughing gas*=*nitrous oxide*, *carbonic acid*=*carbon dioxide/carbon anhydride*. The most recent international harmonization of chemical nomenclature has not yet found general acceptance in Great Britain.



Class of organic compounds	Parent functional group formula	Denotement of the group in prefix	Denotement of the group in suffix
Carboxylic acids	-COOH	carboxy-	-oic acid
Esters	-COOR	R-oxycarbonyl-	-R-oate
Amides	-CONH ₂	carbamoyl-	-amide
Nitriles	-CN	cyano-	-nitrile
Aldehydes	-CHO	formyl-	-al
Ketones	=O	oxo-	-one
Alcohols	-OH	hydroxy-	-ol
Thiols	-SH	sulfanyl-	-thiol
Ethers	-OR	R-oxy-	-
Haloalkanes	-Hal	halo-	-
Amines	-NH ₂	amino-	-amine

The above table shows an example of nomenclature used in chemistry, namely the class of organic compounds; the table also contains parent formula (name); systematic name with prefix and systematic name with suffix.

Features of the chemical nomenclature formulated by the nomenclature body permit varying types and degrees of specification: parent names, e.g. *-ethane-*, from which particular names are derived by prescribed variation; systematic names with or without numerical prefixes, e.g. *sodium tetra borate*; additive names for linking atoms and/or molecules; fusion names with the linking vowel *-o-* to indicate that two cyclic systems are fused by two or more common atoms, e.g. *bensofuran*; radico-functional names in which the name of a radical is placed before the name of a functional class, e.g. *acetyl chloride*; replacement names which indicate that oxygen is replaced by e.g. *sulphur* as in *thiopyran*.

The system of nomenclature units or just nomenclature looks quite differently in comparison with the system of terms since the very difference in nature of these two phenomena in ESP.

CONCLUSIONS:

1. both nomenclature and terminology units are system units of the ESP of science;
2. nomenclature is an adopted by national and international nomenclature bodies list of names (terms) used in a science, whereas term can be used for a long time being once accidentally neologized by the authors;
3. the result of compiling nomenclature is the nomenclature groups of a certain specific area adopted by international nomenclature bodies, such as ISO or IUPAC whereas the result of compiling terminology is dictionaries and glossaries of the sciences;
4. nomenclature is inherent mostly in taxonomy sciences; terminology units and nomenclature units present different system relationships of the ESP of science: nomenclature presents mostly hierarchical type of relationships and terminology – a variety of types of relationships.

References

1. Еремина С. В., Железовская Г. И. Упорядочение языка современной дидактики (Методологический аспект). – Саратов: изд-во «Лицей». 1998. – 122с.
2. Журавлев В. Ф. Философско-логические вопросы упорядочения терминологии// Проблемы разработки и упорядочения терминологии в Академиях наук союзных республик. – М.: Наука, - 1983. – С. 107 – 111
3. Суперанская А. В., Подольская Н. В., Васильева Н. В. Общая терминология. Вопросы теории. – М.: Наука, - 1989. – 246 с.
4. Chambers Technical Dictionary. London. UK, 1995
5. Eremina S. V. On the problem of drawbacks of scientific terminology. Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2011: материалы 15 –й Международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике/ под ред. В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. – Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та, 2011. -162 с.: ил.
6. Eremina S. V., Pravdin A. V. Terminology Processing: Conceptual Approach. Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2013: материалы 17 –й Международной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике/ под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. – Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та, 2013. -202 с.: ил.
7. Macmillan English Dictionary for Advanced Learners. International students' edition. London. UK, 2005
8. Minidictionary of Physics. Oxford University Press. Oxford. UK, 1996
9. Sager Juan C. A practical course in terminology processing. John Benjamins Publishing Company, Amsterdam/Philadelphia, 1990, - 254p.

TERMINOLOGY AS A SOURCE OF METAPHORS

Dina A. Alexeeva

N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov

The paper focuses on specific terms that produce new metaphorical meanings outside the original field of their application. Those metaphors are donated by terminology of a specific scientific area to the other one or to the common language. The proposed statements are illustrated with the data of economical sphere terminology being the source of metaphors. Various dictionaries and sources were used to collect the material for this paper.

INTRODUCTION

Terminology itself is often a product of metaphorical conceptualization, but specific terms may obtain new meanings as well. It usually happens so that the terminology of one branch of science produces terminology for the other one, usually the new one. So that it would be easier for the scientists of the related studies to conceptualize the new theory and integrate this knowledge into their sphere. The nuclear atom theory and the quantum theory of radiation had borrowed a lot of terminology from astronomy and classical physics.

METHODOLOGY AND DATA

The principle metaphors base on states that the information we appeal to is familiar to our interlocutor. So that via the word we create a link between the familiar knowledge and the unfamiliar one (for further information view [1]). The new meaning is not necessarily connected with the original one by some actually existing features, but usually lays on our notion of the first object. That is why sometimes it is hard to see the semantic links between the first and the second (metaphorical) meaning of the word.

Scientists create terms by borrowing or inventing them. The way they choose this or that issue to be called influences the future of their theory or statement. If we have a look at biology we will see such metaphors as of ‘*information transaction*’ between the macromolecules in animal beings, or the metaphor of ‘*signaling*’ within biological systems, which led to the development of molecular and evolutionary biology, since the concept of a living organism was chosen for the domain.

Metaphors “*make extremely complicated molecular processes intelligible by highlighting their functional components in a human, or rather semiotic, reference frame. In this case, metaphors have helped to drive science to new insights*” [2]. Broadly speaking, the words we use to nominate objects and phenomena construct our perception of the reality and scientific ways of its description.

The classical theories such as ones of Isaac Newton are based on verbal creativity of the scientists as well: “*The history of science <...> does not just consist of facts and conclusions drawn from facts*” but “*contains ideas, interpretation of facts*” and “*problems created by conflicting interpretations*” [3]. It is suggested that there is always “*metaphysics, or his [scientist’s] sense of humour*” behind scientific ideas [3].

So it could not be a surprise that terminology becomes a source of metaphors. Frequently it affects the terminology of humanities. That could be explained by the fact that natural sciences have massive theories that require a lot of background knowledge to be obtained beforehand and that cover such complex issues that it is essential to appeal to a person’s imagination via metaphors to provoke and facilitate the full understanding.

There are four possible ways of terminology metaphorization:

- a term gets a new meaning as a new term in the other scientific field;
- a term gets a new meaning as a common word;
- a term gets a new meaning as a slang word;
- a term suffers affixation and the product becomes a common/slang word.

Let us have a look at the examples produced by terminology of economics.

The term ‘**compensation**’ with a meaning “*the act or process of making amends for something*” became a biological term “*abnormal growth and increase in size in one organ in response to the removal or inactivation of another*” [4]. Same happened to the term ‘**loan**’ that originally meant “*the act of lending property or money*” and later became a term of linguistics meaning “*the adoption by speakers of one language of a form current in another language*” [4].

Common words that originally were economical terms are ‘**currency**’ (“*a metal or paper medium of exchange that is in current use in a particular country*” → “*the period of time during which something is valid, accepted, or in force*”) [4], ‘**bankrupt**’ (“*a person adjudged insolvent by a court, his or her property being transferred to a trustee and administered for the benefit of his creditors*” → “*a person whose resources in a certain field are exhausted or nonexistent a spiritual bankrupt*”) [4], ‘**dividend**’ (“*a sum of money paid regularly, typically annually, by a company to its shareholders out of its profits or reserves*” → “*a benefit from an action or policy*”) [5], ‘**vendible**’ (“*saleable or marketable*” → “*corrupted, venal*”) [4].

When we say *slang*, it could be both professional slang, a certain jargon of a group of people who work in the same field (needs to be distinguished from professional terminology as it is not usually mentioned in the terminological dictionaries), and common slang, a collection of informal words, word combinations, and phrases. As for professional slang, the example might be ‘**to merchandise**’ – that is “*to promote the sale of goods, especially by their presentation in retail outlets*” and gets a meaning “*to promote or publicize an idea or person*” [5]. Speaking of common slang: a word ‘**currency**’ used to also mean “*the native-born Australians, as distinct from the British immigrants*” [4].

Affixation usually produces common slang words as well, such as with the word ‘**pound note**’ which is a “*banknote worth one pound sterling*”. When the suffix ‘-ish’ is added, the new meaning is “*having a high or exaggerated opinion of oneself or one’s accomplishments*” [6]. The new word also has a connotation of contempt that is being expressed together with its meaning.

CONCLUSION

Although terminology is generally a product of metaphorical conceptualization, especially in natural sciences with their complex theories, it can also be a source of metaphors when we consider humanities. In this case terms produce new meanings which enrich either the terminology of other branches of science or

the common language lexicon alongside with slang. That does not mean that terms of natural sciences do not produce metaphors at all, just highlights the existing tendency.

References

1. Black, Max. "Metaphor". In Proceedings of the Aristotelian Society, N.S., 1954, p. 273-294. (1954-55).
2. Chew, Matthew K.; Laubichler, Manfred D. "Perceptions of Science: Natural Enemies –Metaphor or Misconception?" In Science, 2003, Vol. 301, issue 5629, p. 52-53.
3. Feyerabend, Paul, [Against Method], Verso, London, 1993, p. 11. 279 p.
4. Collins Cobuild Advanced Learner's English Dictionary, New Digital Edition. Harper Collins Publishers, for ABBYY Lingvo x5, 2008.
5. Oxford Dictionary of English, 3rd Edition. Oxford University Press, for ABBYY Lingvo x5, 2010.
6. Ayto, John, [The Oxford Dictionary of Slang], Oxford University Press Inc., New York, 1998, 474 p.

POSTER SESSION AT THE INTERNATIONAL CONFERENCE: EXPERIENCE OF ORGANIZING AND HOLDING

*Anna Yu. Smirnova, Anna A. Sosnovskaya
N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov*

The given paper observes the experience of organizing a poster session as a part of the annual International conference. The basic requirements to creating a poster, preparing to the poster presentation and the role of audience during the poster session are discussed.

INTRODUCTION

Everybody admits that due to various factors the English language has occupied a very sound position in the world as a tool of global communication. We may foresee that the process of using it especially in scientific area will be developed further. This situation is considered to be very positive because it gives an opportunity to unite the achievements of scientists from different countries. When investigators are able to share their results, they can carry out their work more effectively and make some important discoveries in medicine, for example, quicker.

To accelerate the pace of sharing the scientific accomplishments nowadays many scientific research universities and well-known corporations hold International conferences and trade fairs where the working language is English.

Russia is not an exception. And Saratov State University is not an exception. In the given paper we are going to talk about the experience of organizing a poster session as a part of the annual International conference 'Presenting Academic Achievements to the World' held by the Department of English and Intercultural Communication, Faculty of Foreign Languages and Linguistics of Saratov State University.

MAIN FACTS ABOUT 'PRESENTING ACADEMIC ACHIEVEMENTS TO THE WORLD'

The Conference itself appeals to senior students and post-graduate students and is obviously popular among them. The geography of 'Presenting Academic Achievements to the World' is broad and includes Saratov, Volgograd, Moscow, Uralsk, Kazakhstan; also SSU foreign students from Iran, Iraq and Turkey willingly take part at the Conference. We cannot say that a lot of native English speakers participate, but at the plenary sessions the speakers from the USA and Great Britain delivered the lectures of general interests.

At 'Presenting Academic Achievements to the World' 2016 there were such panel discussions as: Geology, Physics, Nanotechnology, Chemistry, Biology&Geography, Mathematics, Computer Science, Economics and Poster Session [1].

But why is it so necessary to hold all the Conference events in a foreign language if we do not deny that most participants are Russian? We think that we answered this question above. Moreover we believe that for many young scientists this Conference is a first step in their way to the international arena and joining global scientific community in the future.

However the Conference is not just a training for the future. It is young scientists' present achievements, both scientific and language. The process of preparation to the Conference – speeches and articles afterwards – is very serious and bring together academic and language advisers who help participants to create worthy papers in all aspects.

The organizers feel highly responsible for the quality of the Conference so there is a good tradition to hold several pre-conference events to give participants the ideas what are the basic requirements for their oral presentations.

POSTER SESSION AT THE CONFERENCE: BASIC REQUIREMENTS

Poster session traditionally has been included into the Conference but it drew our close attention only several years ago when it was revealed that the level of the section was not so high as it was desired. There were several problems which we detected:

- 1) many posters themselves didn't follow the conference committee requirements;
- 2) the part with the presentation of the poster and communication with the audience was quite poor.

So the organizers of the Conference invited the persons who were going to take part at the poster session for a seminar covering the key moments. In 2015 ('How to Make a Good Poster Presentation') and 2016 ('Effective Research Poster: Designing and Presentation') [2] these pre-conference events included the following information: Poster; Definition; Basic Requirements; What to Include and What Not to Include; Presentation; Audience; Discussion.

The essence of a successful poster is to be informative, vivid and efficient to attract attendees' attention [3]. Therefore it is noteworthy to define the main requirements for a poster creation.

As for the poster size it should be large enough. We recommend A1 format.

The heading contains the title of the report which has to reflect the topic of the research, authors' name and surname, the name of the scientific supervisor, the name of the establishment where the work is done. The title has to be clear, remarkable, short, informative and original. Moreover there should not be any long titles.

The basic text is divided into logical parts and it is stated in small paragraphs for easy perception. They are as follows:

1. *The problem* – there is briefly formulated the problem to be solved by this research.
2. *Goals and tasks* – they come from the stated problem. They can be formulated in several items.
3. *Methods and materials* – there is the description of the research target and procedures.
4. *The results* – the main part of the report where the results obtained during the research are given.
5. *The conclusion and perspectives* – the summarizing part having the result of the research.

Due the fact that the research presented by posters has the practical focus it is very useful to give the perspectives of the future work over the problem, some recommendations for production etc.

The text of the report has to be presented in a concise way. It is important to simplify the text, to exclude method specification and large tables; to reduce the number of acronyms; to organize text material: to separate the essential headings from the whole text making them vivid and attractive using the clear font (Times, Axial, Optima, AvantGarde).

As for the graphics it is also very significant. It is necessary to use diagrams to demonstrate research methods. Tables must be used without extra details. Colours have to decorate the poster: a lot of colours annoy a reader. It is required to underline the title and the headings with grey colours.

While making the poster one has to reveal the essence of the given scientific work in a comfortable and available way for conference participants. It is necessary to remember that conference participants are working in different fields of modern science. It means the report has to be clear for non-specialist assessment but to represent high skills and the significance of obtained results. The combination of these requirements gives the opportunity for a successful conference participation and making a report on work materials.

During pre-conference period the organizers usually show the participants what kinds of posters have been most successful in previous years. So they can have the idea about those samples that produced the best impression on the jury and the audience.

The procedure of holding the Conference is determined by its goals to create an opportunity for young scientists to present their academic achievements in English. So there is a kind of a competition where the chairpersons of each section form a jury and give awards to the best presenters assessing their scientific research and abilities to represent it in English. This is the same for a poster section. So the work is carried out the following way: the members of the jury and most visitors come to each poster and an author gives brief information about the investigating topic. Then there is time for questions and discussion. After that

guests who felt interested in the poster can stay for more detailed study and have more informal communication with the presenter one to one.

Very often young scientists who take part at the Conference with a poster choose this kind of representing their researches because here they feel natural not to speak but only to show their posters. But this approach to the poster session is totally wrong and breaks the principle of this type of scientific work.

POSTER SESSION AT THE CONFERENCE: AUDIENCE

As it is shown above the audience plays an important role. The audience at the poster session is highly interactive; thus it can ask more questions, give some interesting comments and communicate in a manner that is not possible at the verbal presentations when the time for each speech is limited. In addition at the verbal presentations even when it is supported by multimedia, the slides replace one another in quite high speed, while looking at the poster an attendee can read and reread the information many times, think it over and ask questions about *every* detail. So a young scientist should understand that is not just hanging a poster on the wall and saying a few words – they should be ready for a spontaneous communication.

Comparing to different panel discussions dedicated to only one or maximum two related sciences poster section at the conference 'Presenting Academic Achievements to the World' is multi-scientific. This means that when thinking about the audience a participant should take into account this moment – the poster should balance between being too specific and being not scientific. To be represented at the scientific conference the material should be something more than popular science, but at the same time be ready to explain complex things and very specific terms in some simple words to be clear for non-specialists.

CONCLUSIONS

The skills of presenting a poster in the English language will be useful for young scientist in all cases: if they take part at the international conferences abroad or if they find not an academic but more practical job in some company and attend some forums or fairs.

Young and enthusiastic scientists, more informal rules of the poster presentation create the lively atmosphere at the session of the Conference that all participants, the jury and guests really enjoy.

References

1. 'Presenting Academic Achievements to the World' 2016, <<http://www.sgu.ru/structure/fi/encrosscult/konferenciya-presenting-academic-achievements-world/presenting-academic-achievements-world-2016>> (20 September 2016).
2. Смирнова А.Ю., Сосновская А.А. Стендовый доклад: практические советы по оформлению постера для научной конференции // «Изменяющийся мир: общество, государство, личность»: сб.материалов IV международной научной конференции (09 апреля 2015 г.), Часть 3 (разделы 17-24). – Саратов: ИЦ «Наука», 2015. С.240-247
3. Writing@CSU — home of Colorado State University's open-access learning environment, the Writing Studio, <<http://writing.colostate.edu/guides/guide.cfm?guideid=78>> (September 2016).

SHIFTS IN RUSSIAN-CHINESE WRITTEN ENGLISH BUSINESS COMMUNICATION STANDARDS CAUSED BY THE INTERPLAY OF SPECIFIC CULTURAL FACTORS

D.K. Sher

N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov

The article looks into how to best interact in Russian-Chinese business cooperation and how it is vital to take cultural peculiarities of each communicant into account. The concepts of Confucianism and Taoism, particularly of guanxi and family, shape and maintain "fitting with the partner" style of Russian-Chinese business communication. Messaging-like and informal style can be regarded as logical consequences of this. In addition to the style, language is transformed by language interference, which is abundant with Russian-Chinese business communication and affects the use of Tense, Voice, and syntax in English by the Chinese.

Culture and communication are widely known as interwoven issues. However, in terms of international business communication, this connection is rarely seen at work since the communication is standardized to the uttermost to make any business move clear and feasible.

Standardized, clear, or feasible, business discourse is never equally effective with all cultures, especially when it comes to the East – West relations.

In Russia, Russia is regarded more as a western country than eastern, or tries to demonstrate this, whereas in Europe Russia is definitely the East. About China there is no such a division: unambiguously, it is perceived as the East.

The difference between Russian-Chinese business communication styles lies not so much in the perception of the countries, as in the cultures. For centuries, the most significant influence on the Chinese has been exerted by the concepts of Confucianism and Taoism [Groves, 2008; Sebenius, 2008; Andrejevic et al., 2011; Wang, 2016; Wu, 2016, TT, 2016], particularly those of *guanxi* and family. *Guanxi* are the relationships individuals cultivate with other individuals to create personalized networks of influence.

Guanxi and family are the fundamentals of the Chinese society, which manifest the dominance of an open heart over an open mind. This fact is one of the major reasons why any Chinese treats people in business as his/her friends rather than business partners.

To show the attitude, they make use of messaging-like and informal style:

- Random paragraphing:

OK,thank for you message.

Do you have the tracking number of the parcel?So I can check on the progress of the package and through customs situation. Recently I have successfully received the package,

there are from Italy, the Czech Republic and Germany. Good luck for us ,we‘ll confirm other details until the package arrived.

- Leaving little space:

First to introduce myself. I come from Hangzhou City , China. How do you do I am a souvenir lover and retailers Me and my friends gathering around souvenirs worldwide.

I see you selling souvenir on web site , and **souvenirs is very rich**. I want to be able to purchase these varieties to enrich my favorites. So I would like to ask that can you support sale to China?If you can, we can long-term cooperation. **Because we are very honest, we worked souvenir traded in Europe has been a long period of time.**

- Inadequate fonts:

How do you weather over there, *if you can send the product, I want to send a new order to you.*

- Extremely long lines (on mail.ru or gmail.com):

I have receive your mail long time ago. I cannot order last time because I am change my job. Now I can order souvenirs from you. I can transfer by paypal. I am interest in X, Y, Z. Please check the price. If you souvenir come in good condition , I will make bigger order for you.

- Informal greetings:

Dear denis,

Hi Den!

Hi!

- Contractions:

It's ok.

but I'm asking if the cost of transport is very high...

I'll buy all the souvenirs, it's so high quality

As building proper *guanxi* is absolutely essential for deals' success, one must be very attentive to what information comes in and goes out. For example, one shouldn't let such things as forgetting to attach a file happen, because this can stamp a person as light-minded which would virtually put an end to his/her business.

One more issue is that the Chinese view the world as a process, which is even reflected in their grammar: most nouns in Chinese are also verbs. That's why one can often come across such English sentences written by a Chinese as:

Your souvenir very market prospects in my side.

This time case of the cold, but ...

Another crucial thing is a *wu-wei* principle: "Nature does nothing, everything is done." In line with this principle, setting deadlines is sensed as unnatural. In one of the letters to a Chinese, I set the deadline, and was forced to reimburse for a failed deal.

The Chinese culture is not limited to only philosophical or personal issues, it also embraces language. One of the central problems in Russian-Chinese business communication is language interference. Russian and Mandarin Chinese are so different that language interference affects the use of:

- ✓ Number: “*souvenirs is very rich*”
- ✓ Tense: “*I cannot order last time because I am change my job.*”
- ✓ Copular verb “be”: “*Big box no problem.*”
- ✓ Serial verb constructions: “*I want to be able to purchase ...*”
- ✓ Only Subject-Verb-Object structures: “*If you can not offer, we never mind*”.
- ✓ Pro-drop / Null subject: “*Very glad you received my message. Thank for your reply. These days I was on vacation. And need four days to end my vacation.*”
- ✓ Passives: “*Big orders into multiple parcels sent separately.*”

Recommendations to successfully negotiate a deal

1. *Build friend-like relations with your Chinese companion.*
2. *Look ahead and think long-term.*
3. *Fit in with the Chinese emotional informal style: use informal greetings, words, questions, contractions.*
4. *But be attentive and careful about every word and action.*
5. *Do not push a Chinese to meet the deadlines.*
6. *If the sentence is unclear, infer the meaning taking into account that virtually there is no Tense, Number, copular “be”, Passives and sometimes subjects in Chinese, and there are serial verb constructions.*
7. *Limit the use of Passives and sentence structures different from a regular one: Subject-Verb-Object – in your own writing.*

References

1. Andrejevic T.K., Andrejević Z. Understanding The Chinese Mentality - Some Basic Hints I International Symposium Engineering Management And Competitiveness 2011 (EMC2011). June 24-25, 2011, Zrenjanin, Serbia
2. Groves J.R. Mind, Causation And Chinese Mentality // Comparative Civilizations Review, 2008, Vol. 58, № 58.
3. Sebenius J.K., Qian Ch. Cultural Notes on Chinese Negotiating Behavior / Working paper, Harvard Business School, Boston, MA USA. December 24, 2008
4. Today Translations (TT) Doing Business In China [Electronic resource]. – Electronic text data. – URL: <https://www.todaytranslations.com/doing-business-in-china> (last accessed data : 10.09.16)
5. Wang B. Understanding China - Chinese Business Culture [Electronic resource]. – Electronic text data. – URL: <http://www.understandingchina.eu/Chinaideascommunity/LatestresearchonChina/tabid/887/PostID/1734/Default.aspx> (last accessed data : 10.09.16)
6. Wu J.S. Basic Characteristics of Chinese Culture [Electronic resource]. – Electronic text data. – URL: <http://www.thomehfang.com/suncrates3/1wu.html> (last accessed data : 10.09.16)