

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«Харьковский политехнический институт»

**ПЬЕЗОБИОСИНТЕЗ:
предпосылки, гипотезы, факты**

Монография

В четырёх томах

Том 4

*Под общей редакцией проф. В. В. Бойко, проф. Е. И. Сокола,
проф. П. Н. Замятина*

Харьков
Підручник НТУ «ХПІ»
2017

УДК 576.32/36
ББК 28.05
П96

Авторский коллектив

В. В. Бойко, Б. Б. Бандурян, Е. А. Булат, А. Г. Гордиенко, В. В. Долгуша, В. И. Жуков, П. Н. Замятин, А. А. Зарудный, В. Ф. Клепиков, Е. М. Климова, В. П. Невзоров, И. В. Поливенок, Е. И. Сокол, Р. С. Томашевский, П. Ф. Щапов

Рецензенты

А. В. Кириленко – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, директор Института электродинамики НАН Украины;

В. А. Бондаренко – академик НАМН Украины, доктор медицинских наук, профессор;

Н. А. Клименко – заведующий кафедрой клинической патологической физиологии, топографической анатомии и оперативной хирургии Харьковской медицинской академии последипломного образования МЗ Украины, доктор медицинских наук, профессор;

В. А. Головкин – ректор Харьковской государственной зооветеринарной академии, заслуженный деятель науки и техники Украины, академик НАН Украины, доктор ветеринарных наук, профессор.

Издается по решению Ученого совета НТУ «ХПИ», протокол № 10 от 27.11.2015 г.

Утверждено на заседании Ученого совета ГУ «Институт общей и неотложной хирургии им. В. Т. Зайцева НАМНУ», протокол № 2 от 25.01.2016 г.

У роботі розглянуто теоретичні і практичні питання п'єзосинтетичного ефекту в біологічних тканинах (п'єзобіосинтез). Наведено аналітичні матеріали, результати проведених теоретичних і практичних досліджень, надано практичні рекомендації для подальшого наукового пошуку та оптимізації прикладних рішень.

Призначається для спеціалістів та широкого кола читачів.

П96 **Пьезобиосинтез: предпосылки, гипотезы, факты** : моногр. – В 4-х т. – Т. 4 / В. В. Бойко, Б. Б. Бандурян, Е. А. Булат и др. ; под общ. ред. В. В. Бойко, Е. И. Сокола, П. Н. Замятина. – Харьков : Изд-во «Підручник НТУ «ХПІ»», 2017. – 656 с. – На рус. яз.

ISBN 978-617-687-080-7 (полное изд.)

ISBN 978-617-687-085-2 (т. 4)

В работе рассмотрены теоретические и практические вопросы пьезосинтетического эффекта в биологических тканях (пьезобиосинтез). Приведены аналитические материалы, результаты проведенных теоретических и практических исследований, даны практические рекомендации для дальнейшего научного поиска и оптимизации прикладных решений.

Предназначается для специалистов, а также широкого круга читателей.

УДК 576.32/36
ББК 28.05

ISBN 978-617-687-080-7 (полное изд.)

ISBN 978-617-687-085-2 (т. 4)

© Авторский коллектив, 2017

© Изд-во «Підручник НТУ «ХПІ»», 2017

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АД – альдолаза
АДФ – аденозиндифосфат
АКТГ – адренокортикотропинный гормон
АлТ – аланиновая аминотрансфераза
АМФ – аденозинмонофосфат
АОС – антиоксидантная система
АПБ – ацилпереносящий белок
АсТ – аспарагиновая аминотрансфераза
АТФ – аденозинтрифосфат
АФК – активные формы кислорода
АХЭ – ацетилхолинэстераза
АЦ – аденилатциклаза
БХЛ – биохемиллюминесценция
ВЭМ – внутренняя эластическая мембрана
ГАГ – гликозаминогликаны
ГБДГ – гидроксibuтират дегидрогеназа
ГДФ – гуанозиндифосфат
ГК – гипертонический криогемолиз
ГМК – гладкомышечные клетки
ГП – глутатионпероксидаза
ГТФ – гуанозинтрифосфат
ГДФ – гуанозиндифосфат
ГМФ – гуанозинмонофосфат
ДДСNa – додецилсульфат натрия
ДЛП – дислипопротеинемия
ДОФА – дигидроксифенилаланин
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
ДУИ – диффузное утолщение интимы
ДФГ – дифосфоглицерат
ДЦКД – дициклогексилкарбодиимид
ЖКМ – жидкокристаллические материалы
ИК – ионные каналы
ИМФ – инозин монофосфат (инозиновая кислота)
ИН – инсулин
ИХЛ – индуцированная хемиллюминесценция

КЛ – кардиолипин
КРР – колоректальный рак
КТ – кальцитонин
КФК – креатинфосфокиназа
ЛАП – лейцинаминопептидаза
ЛГ – лютеинизирующий гормон
ЛДГ – лактатдегидрогеназа
ЛЖК – лиотропные жидкие кристаллы
ЛП – липопротеиды
ЛПВП – липопротеины высокой плотности
ЛПЛ – липопротеиновая липаза
ЛПНП – липопротеины низкой плотности
ЛПОНП – липопротеины очень низкой плотности
ЛППП – липопротеины промежуточной плотности
ЛТ – лютеотропный гормон
ЛФХ – лизофосфатидилхолин
ЛФЭА – лизофосфатидилэтаноламин
МАО – моноаминоксидаза
МДА – малоновый диальдегид
МДГ – малатдегидрогеназа
МДГ_{мт} – митохондриальная малатдегидрогеназа
МДГ_{цит} – цитоплазматическая малатдегидрогеназа
МТДТ – механика твердого деформируемого тела
МЭГИ – мышечно-эластическая гиперплазия интимы
НАДН – никотинамидадениндинуклеотид
НАДФ – никотинамидадениндинуклеотидфосфат
НЖК – нематические жидкие кристаллы
ОВП – окислительно-восстановительные процессы
ОСФ – оксидазы смешанной функции
ПВК – пировиноградная кислота
ПГ – прогестерон
ПГЕ₁, ПГЕ₂ – простагландины
ПД – потенциал действия
ПДК – переносчик дикарбоксилатов
ПЛ – пролактин
ПОЛ – перикисное окисление липидов
ПП – потенциал покоя

ППР – пластохинон-пластоцианин (цитохром С-553)-оксидоредуктаза
ПТ – пептидные трубки
РНК – рибонуклеиновая кислота
РС – ритмические структуры
РЦ – реакционный центр
СДГ – сукцинатдегидрогеназа
СЖК – смектические жидкие кристаллы
СМ – сфингомиелин
СРО – свободнорадикальное окисление
СТГ – соматотропный гормон
СХЛ – спонтанная хемилюминесценция
ТГ – триглицериды
ТЗ – трийодтиронин
Т4 – тироксин
ТС – тестостерон
ТТГ – тиреотропный гормон
ТТК – тетродотоксин
ТФИ – трифосфоинозитид
УДФ – уридиндифосфат
УДФГ – уридиндифосфат глюкозы
УТФ – уридинтрифосфат
УМФ – уридинмонофосфат
УЦР – убихинон-цитохром С (С₂)-оксидоредуктаза
ФАДН – флавинадениндинуклеотид
ФАДФ – флавинадениндинуклеотидфосфат
ФК – фосфатидная кислота
ФЕП – фосфоенолпируват
ФИ – фосфатидилинозитол
ФЛ – фосфолипиды
ФМН – флавинмононуклеотид
ФС – фосфатидилсерин
ФСГ – фолликулостимулирующий гормон
ФФК – фосфофруктокиназа
ФХ – фосфатидилхолин
ФЭА – фосфатидилэтаноламин
ХЖК – холестерический жидкий кристалл
ХМ – хиломикроны

ХС – холестерин
ХЭ – холинэстераза
цАМФ – циклический аденозинмонофосфат
ЦТК – цикл трикарбоновых кислот
ЦМФ – цитидинмонофосфат
ЦТФ – цитидинтрифосфат
ЦДФ – цитидиндифосфат
ЦХО – цитохромоксидаза
ЩУК – щавелево-уксусная кислота
ЩФ – щелочная фосфатаза
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭК – эндотелиальные клетки
ЭМИ – электромагнитные излучения
ЭМП – электромагнитное поле
ЭНВ – электрически нейтральные вещества
ЭНС – эндотелиальное напряжение сдвига
ЭП – электропорация
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЭПС – эндоплазматическая сеть
ЭР – эндоплазматический ретикулум
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс
 α -ГБДГ – α -гидроксibuтиратдегидрогеназа
g-ГТ – глутаматтрансаминаза
СоА – кофермент А

Р а з д е л 10

НЕКОТОРЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Колебательные спектры молекул изучаются в эксперименте методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Эти спектры связаны с переходами между колебательными критическими состояниями (по классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Шкала спектральных переходов между колебательными
критическими состояниями

Длина волн, м	Частота, Гц	Наименование	Электромагнитный биосинтез	Преобразование энергии
10^6-10^4 10^4-10^3 10^3-10^2 10^2-10^1	$3 \cdot 10^2-3 \cdot 10^4$ $3 \cdot 10^4-3 \cdot 10^5$ $3 \cdot 10^5-3 \cdot 10^6$ $3 \cdot 10^6-3 \cdot 10^7$	Сверхдлинные Длинные Средние Короткие	-	Пироэлектрические системы (деформация систем)
10^1-10^{-1} $10^{-1}-10^{-2}$ $10^{-2}-10^{-3}$	$3 \cdot 10^7-3 \cdot 10^9$ $3 \cdot 10^9-3 \cdot 10^{10}$ $3 \cdot 10^{10}-3 \cdot 10^{11}$	Ультракороткие Телевидение Радиолокация	-	Пироэлектрики на разогрев
$10^{-3}-10^{-6}$	$3 \cdot 10^{11}-3 \cdot 10^{14}$	Инфракрасное излучение	Синтез белка	Пироэлектрик+ + инф → механическая деформация пьезоэффект
$10^{-6}-10^{-7}$	$3 \cdot 10^{14}-3 \cdot 10^{15}$	Видимый свет	Синтез хлорофилла (углеводов)	$\nu \rightarrow + m$
$10^{-7}-10^{-9}$	$3 \cdot 10^{15}-3 \cdot 10^{17}$	Ультрафиолетовое излучение	Синтез жиров, белков, углеводов	Пироэлектрик + + механическая деформация → → пьезоэффект
$10^{-9}-10^{-12}$	$3 \cdot 10^{17}-3 \cdot 10^{20}$	Рентгеновское излучение (мягкое)	-	Вещества: рентгеноэлектрики
$10^{-12}-10^{-14}$	$3 \cdot 10^{20}-3 \cdot 10^{22}$	Гамма-излучение (жесткое)	-	Вещества: радиоэлектрики
$\leq 10^{-14}$	$> 3 \cdot 10^{22}$	Космические лучи	-	Вещества неизвестной природы

Тепловым излучением называется перенос теплоты с помощью электромагнитных волн. Это излучение является одним из видов передачи теплоты от одного тела к другому, при котором теплообмен между телами происходит путем испускания и поглощения теплового излучения.

Все нагретые тела излучают электромагнитные волны. Физическая передача такого излучения заключается в преобразовании энергии теплового движения молекул и атомов вещества в энергию излучения. В термодинамике изучают равновесное тепловое излучение, т. е. электромагнитное излучение, находящееся в состоянии термодинамического равновесия с веществом.

Рассмотрим замкнутую полость, стенки которой имеют постоянную температуру T . При равновесном излучении стенки полости излучают и поглощают электромагнитные волны так, что в единицу времени количество излучаемой энергии в среднем равно количеству поглощенной энергии.

Равновесное излучение характеризуется следующими свойствами: 1) оно однородно, т. е. имеет одинаковую плотность во всех точках внутри полости; 2) оно изотропно, т. е. все возможные направления распространения излучения внутри полости равновероятны; 3) оно неполяризовано, т. е. направление векторов напряженностей электрического E и магнитного H полей хаотически меняется во времени во всех точках пространства полости.

Так как излучение распространяется с конечной скоростью, то внутри полости будет существовать электромагнитное поле с постоянной (объемной) плотностью энергии U , т. е. количеством энергии в единице объема пространства:

$$U = \frac{1}{2}(E_0 E^2 + \mu_0 H^2),$$

где E и H – напряженности электрического и магнитного полей. Единицей плотности энергии в СИ является $[u] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$.

Плотность энергии u можно представить в виде разложения по частоте ω или длине волны λ :

$$U = \int_0^{\infty} u_{\omega} d\omega = \int_0^{\infty} u_{\lambda} d\lambda,$$

где $u_{\omega} d\omega$ и $u_{\lambda} d\lambda$ – объемная плотность энергии излучения, приходящейся на интервал частот $[\omega, \omega + d\omega]$ или интервал длин волн $[\lambda, \lambda + d\lambda]$.

Единицами частоты и длины волны в СИ являются соответственно

$$[\omega] = \text{Гц}; \quad [\lambda] = \text{м}.$$

Коэффициенты u_ω и u_λ называются спектральными плотностями лучистой энергии.

Единицами спектральных плотностей лучистой энергии в СИ являются соответственно $[u_\omega] = \frac{\text{Дж} \cdot \text{с}}{\text{м}^3}$; $[u_\lambda] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^4}$.

Между коэффициентами U_ω и U_λ существует простая связь:

$$u_\lambda = \frac{\omega}{\lambda} u_\omega; \quad u_\omega = \frac{\lambda}{\omega} u_\lambda,$$

которая следует из определения длины волны $\lambda = 2\pi c/\omega$, где c – скорость света в вакууме. Поэтому достаточно изучить свойства функции u_ω .

В случае равновесного излучения спектральная плотность u_ω зависит от частоты ω , температуры излучения T и свойств среды, занимающей полость. Если в полости вакуум, то u_ω будет универсальной функцией только ω и T , $u_\omega = u_\omega(\omega, T)$, а плотность энергии u – универсальной функцией только температуры T , $u = u(T)$.

Температура излучения T отражает свойство самого излучения; в случае теплового равновесия она по определению равна температуре стенок полости.

Внутренняя энергия излучения U связана с плотностью энергии $u(T)$ соотношением

$$U = u(T) V,$$

где V – объем полости.

Основная задача теории теплового излучения состоит в нахождении функции $u_\omega = u_\omega(\omega, T)$.

Излучательная E_ω и поглощательная A_ω способность тела для равновесного излучения частотой ω связаны с удельной интенсивностью I_ω соотношением

$$\frac{E_\omega}{A_\omega} = I_\omega = \frac{C}{4\pi} u_\omega.$$

Данное соотношение носит название закона Кирхгофа.

Так как величина $I_\omega(u_\omega)$ не зависит от вещества, из которого изготовлено тело, а является функцией только частоты ω и температуры тела T , то согласно закону Кирхгофа, отношение излучательной способности тела к поглотительной одинаковое для всех тел. Это отношение является универсальной функцией ω и T .

Закон Кирхгофа дает количественное описание правила Прево: если поглотительные способности двух тел различны, то будут различны и их излучательные способности. Зная I_ω для какого-либо тела, можно определить излучательную способность E_ω другого тела, если известна его поглотительная способность A_ω .

Выводы из закона Кирхгофа:

1. Излучательная способность абсолютно черного тела I_ω (тело, которое поглощает все падающее на него тепловое излучение $A_\omega = 1$, называют абсолютно черным телом) является универсальной функцией частоты ω и температуры тела T : $I_\omega = I_\omega(\omega, T)$.

2. Излучательная способность абсолютного черного тела при данной частоте ω и температуре T максимальна: $E_\omega^{\max} = I_\omega$.

3. Излучательная способность любого (серого) тела E_ω равна произведению его поглотительной способности A_ω и излучательной способности абсолютного черного тела I_ω : $E_\omega = A_\omega I_{\omega E_\omega}$. Зная I_ω , можно вычислить распределение энергии E_ω по частотам ω для любого тела, если известна его поглотительная способность A_ω .

4. Всякое тело при данной температуре излучает электромагнитные волны той частоты, которые оно поглощает при этой же температуре.

Абсолютно черное тело – идеализация. Ни одно тело в природе не может считаться абсолютно черным. Наилучшее приближение к абсолютно черному телу дает замкнутая полость, окруженная равномерно нагретыми непрозрачными стеклами. Для выхода излучения полость должна иметь малое отверстие. Если это отверстие достаточно мало, то в полости устанавливается практически равновесное тепловое излучение, а из отверстия будет выходить излучение, равное излучению абсолютно черного тела с поверхностью, равной площади отверстия.

Другим примером абсолютно черного тела может служить замкнутая сферическая полость с малым отверстием, через которое внутрь полости проникает луч света. После многократного отражения и поглощения луч света практически не выйдет наружу через отверстие. Такая полость ведет себя как тело с $A_\omega = 1$.

В случае равновесного излучения спектральные плотности лучистой энергии в вакууме u_{ω}^0 и в среде u_{ω} с показателем преломления $n = \sin \theta / \sin \theta'$, а также соответствующие идеальные интенсивности излучения частотой ω , I_{ω}^0 и I_{ω} , связаны между собой формулами Кирхгофа – Клаузиуса $u_{\omega} = n^2 \frac{c}{v_{\text{гр}}} u_{\omega}^0$; $I_{\omega} = n^2 I_{\omega}^0$, где $v_{\text{гр}}$ – групповая скорость света в среде. Если среда недиспергирующая, то $v_{\text{гр}} = c/n$.

Следовательно,

$$\lambda^2 / \omega = \lambda_0^2 I_{\omega}^0; \quad \lambda_0 = n\lambda; \quad \lambda^3 u_{\omega} = \lambda_0^3 u_{\omega}^0.$$

Поток лучистой энергии в единичном телесном угле в направлении нормали к квадратной площадке со стороной, равной длине волны λ в данной среде, через эту площадку – есть величина, одинаковая для всех сред и зависящая только от их температур, или, другими словами, тепловая энергия, локализованная в кубе с ребром λ , одинакова для всех изотропных недиспергирующих сред и определяется только их температурой.

Закон Стефана – Больцмана (1879, 1884) устанавливает зависимость плотности энергии u , характеризующей излучательную способность нагретых тел, от температуры T : для абсолютно черных тел излучательная способность пропорциональна четвертой степени температуры:

$$u(T) = \lambda T^4; \quad I(T) = \frac{c\lambda}{4\pi} T^4 \equiv \frac{\delta}{\pi} T^4,$$

где Δ и λ – универсальные постоянные; T (T) – удельная интенсивность излучения; $\lambda = 7,56 \cdot 10^{-16}$ Дж·м⁻³·К⁻⁴; $\delta = 5,67 \cdot 10^{-18}$ Вт·м⁻²·К⁻⁴ (постоянная Стефана – Больцмана).

Теорема Вина: равновесное излучение в оболочке с идеально отражающими внутренними поверхностями стенок остается равновесным при квазистатическом, т. е. бесконечно медленном адиабатическом увеличении или уменьшении ее объема.

Следствие теоремы Вина:

1. Величины $\omega^3 V = \text{const}$; $\omega^4 / u = \text{const}$; $\omega / T = \text{const}$ являются адиабатическими инвариантами. Здесь V – объём полости, в которой заключено излучение с частотой ω ; u – плотность энергии излучения с температурой T .

2. Объемные u , u' и спектральные u_ω , $u_{\omega'}$ плотности лучистой энергии в начальном и конечном (после квазистатического изменения объема равновесного излучения) состояниях с частотами ω и ω' соответственно связаны формулами

$$\frac{u}{\omega^4} = \frac{u'}{\omega'^4}; \quad \frac{u_\omega d\omega}{\omega^4} = \frac{u'\omega' \cdot d\omega'}{\omega'^4}.$$

3. Закон смещения Вина (1893): длина волны λ_{\max} , соответствующая максимальной энергии в спектре излучения, обратно пропорциональна абсолютной температуре T :

$$\left(\frac{\delta u_\lambda}{\delta \lambda} \right) = 0; \quad T = \text{const}; \quad \lambda = \lambda_{\max}; \quad \lambda_{\max} T = \epsilon = \text{const}.$$

Экспериментальное значение константы $\epsilon = 0,2898 \cdot 10^{-2}$ м·К.

При повышении температуры максимум функции u_λ при $T = \text{const}$ смещается в сторону более коротких волн так, что выполняется условие закона смещения Вина. Спектральная плотность $u_\omega(\omega, T)$ также имеет максимум при некотором значении $\omega = \omega_{\max}$ и $T = \text{const}$. Если температура излучения T изменяется, то изменение положения максимума функции $u_\omega(\omega, T)$ происходит так, что выполняется условие

$$\omega_{\max} / T = \text{const}.$$

4. Объемная плотность энергии излучения $u_\omega d\omega$ в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$ в самом общем виде выражается через некоторую универсальную функцию f одного аргумента ω/T :

$$u_\omega d\omega = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega; \quad u_\omega = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right).$$

Это соотношение называют формулой Вина (1893).

Если известно спектральное распределение u_{ω_1} равновесного излучения при одной температуре T_1 , то, согласно формуле Вина, можно найти распределение u_{ω_2} при другой температуре T_2 :

$$u_{\omega_2}(\omega_2, T_2) = \omega_2^3 f\left(\frac{\omega_2}{T_2}\right) = \omega_2^3 f\left(\frac{\omega_1}{T_1}\right) = \frac{T_2^3}{T_1^3} \omega_1^3 f\left(\frac{\omega_1}{T_1}\right) = \frac{T_2^3}{T_1^3} u_{\omega_1}(\omega_1, T_1).$$

В переменных λ , T формула Вина имеет вид

$$u_\lambda(\lambda, T)d\lambda = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T)d\lambda; \quad u_x = \frac{f(\lambda, T)}{\lambda^5},$$

где $f(\lambda T)$ – другая универсальная функция аргумента λT .

В рамках термодинамики явный вид функций $f = \left(\frac{\omega}{T}\right)$ и $f(\lambda T)$ не может быть найден. Эту задачу решают методами статистической физики.

Формула Рэлея – Джинса. С точки зрения классической физики равновесное излучение в полости представляет собой систему стоячих волн с различными частотами ω , направлениями распространения и поляризации.

Согласно закону о равновесном распределении энергии по степеням свободы при равновесии между степенями полости и электромагнитным полем, на каждую колебательную степень свободы (т. е. на каждую элементарную волну) приходится средняя энергия kT , где k – постоянная Больцмана ($k = \frac{R}{N_a} = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К). Эта энергия складывается из

средней кинетической и средней потенциальной энергии электромагнитного поля, каждая из которых равна $kT/2$. Количество энергии поля для данного интервала частот (ω , $\omega + d\omega$) в полости объемом V_1 , равно $Vu_\omega d\omega$, где u_ω – спектральная плотность лучистой энергии, равно числу степеней свободы излучения dN в полости объемом V (числу стоячих волн с частотами в указанном интервале), умноженному на kT . Расчет показывает, что

$$dN = \frac{\omega^2}{T_1^2 c^3} V d\omega,$$

и объемная плотность энергии излучения $u_\omega d\omega$ определяется формулой Рэлея – Джинса (1900, 1905–1909)

$$u_\omega d\omega = \frac{kT}{T_1^2 c^3} \omega^2 d\omega, \quad u_\omega = \frac{kT}{T_1^2 c^3} \omega^2.$$

Распределение энергии по длинам волн λ представлено выражением

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda, \quad u_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}.$$

Формула Рэлея – Джинса описывает эксперимент только в области малых частот ω или больших длин волн λ .

На рис. 10.1 показаны экспериментальные кривые распределения энергии в спектре абсолютно черного тела для различных температур; E_λ – плотность энергии, приходящаяся на одну длину волны: $E_\lambda = 4/\lambda$.

Эти кривые имеют резко выраженный максимум, который смещается в сторону меньших длин волн с повышением температуры в соответствии с законом смещения Вина, но не обращается в бесконечность при $\lambda \rightarrow 0$, как того требует формула Рэлея – Джинса, согласно которой

$$u = \frac{kT}{T_1^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty,$$

т. е. тепловое равновесие между веществом и излучением должно наступить только при бесконечной плотности излучения.

Так как, согласно формуле Рэлея – Джинса, в спектре теплового излучения большая часть энергии должна приходиться на коротковолновую часть спектра, то эффект обращения u в бесконечность получил название ультрафиолетовой катастрофы (Эренфест).

Распределение энергии по степеням свободы при тепловом излучении отличается от закона равнораспределения, установленного в рамках классической статистической физики.

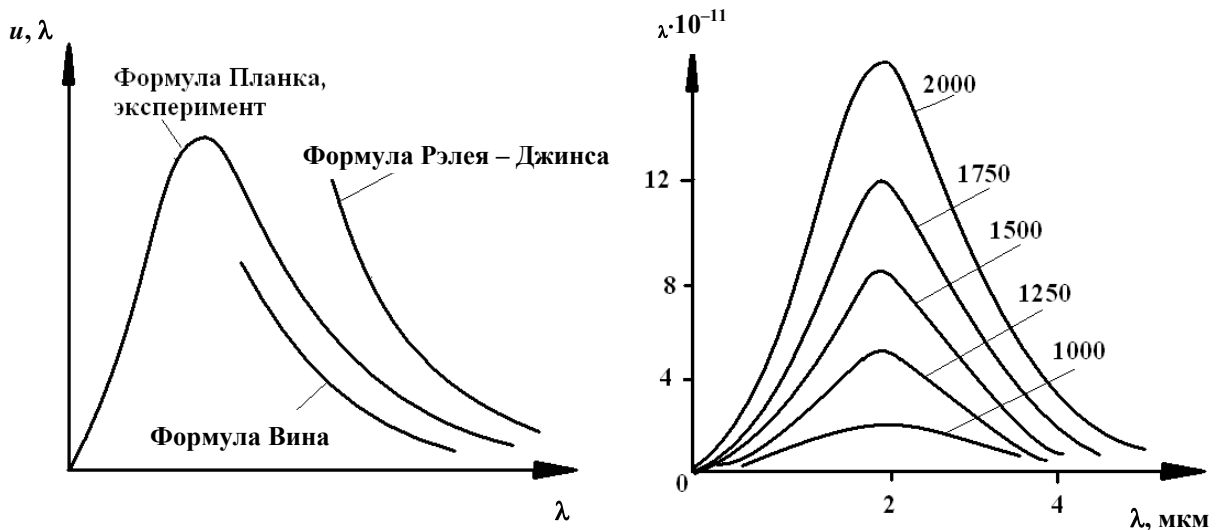


Рис. 10.1. Экспериментальные кривые распределения энергии в спектре абсолютно черного тела для различных температур

Формула для спектральной плотности энергии u_ω равновесного излучения, которая правильно описывает всю совокупность экспериментальных данных, была предложена Планком (1900). Ее теоретический вывод существенно опирается на гипотезу о том, что излучение и поглощение электромагнитных волн веществом происходит не непрерывно, как того требует классическая физика, а конечными порциями энергии, называемыми квантами энергии или квантами света, равными $E_h = \hbar\omega = h\nu$, где $\omega = 2\pi\nu$, h – универсальная постоянная, называемая постоянной Планка: $h = 6,626176(36) \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545887(57) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Формула Планка в переменных ω , T имеет вид $u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT_{-1}}}$;

в переменных ν , T – $u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\nu h/kT_{-1}}}$;

в переменных λ , T – $u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda kT_{-1}}}$.

Следствия формулы Планка:

1. При низких частотах, $\hbar\omega/kT \ll 1$, формула Планка переходит в формулу Рэля–Джинса, которая правильно описывает излучение в инфракрасной области спектра.

2. При высоких частотах, $\hbar\omega/kT \gg 1$, формула Планка правильно описывает излучение абсолютно черного тела в ультрафиолетовой области спектра.

3. Формула Планка усредняет ультрафиолетовую катастрофу. Она позволяет теоретически вычислить постоянные δ и α в законе Стефана – Больцмана:

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT_{-1}}};$$

$$u = \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3 \hbar^3} = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3};$$

$$K = \pi B = \pi i = \delta T^4; \quad \delta = \frac{\pi^2 k^4}{60c^2 \hbar^3} = \frac{2\pi^2 k^4}{15c^2 h^3}.$$

Величина K называется энергетической светимостью излучающей абсолютно черной поверхности; B – яркость излучающей поверхности.

Числовые значения постоянной Стефана – Больцмана δ и постоянной α :

$$\delta = 5,67032(71) \cdot 10^{-8} \text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4};$$

$$\alpha = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-4}.$$

Для закона Вина теоретическое значение константы

$$b = 2,897790(90) \cdot 10^{-3} \text{м} \cdot \text{К}.$$

Найденное со спектральной плотностью значение u_{ω} , хорошо согласуется со значением, полученным опытным путем.

5. Измерив на опыте величины c , δ и b , можно вычислить фундаментальные физические константы:

– постоянную Планка \hbar ;

– число Авогадро N_A ($6,022045(31) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

– электрический заряд $e = F / N_A$,

где F – число Фарадея ($96484,56$ Кл·моль⁻¹).

6. Средняя энергия $\langle E \rangle$, приходящаяся на одну степень свободы излучения, неодинакова для стоячих волн с различными частотами.

Исходя из формул Планка и Рэля – Джинса следует, что

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\lambda kT_{-1}}};$$

с ростом ω величина $\langle E \rangle$ быстро убывает.

Формула Планка может быть получена теоретически в рамках модели, рассматривающей равновесное излучение в полости как фотонный газ с переменным числом фотонов, подчиняющийся статистике Бозе – Эйнштейна и имеющий химический потенциал $\mu = 0$.

В работе И. А. Черепнева и В. Е. Новикова (2010) было показано, что под действием электромагнитных волн существенно меняется транспорт клеточных мембран.

Среди многообразных явлений, протекающих в клетке, важное место занимают активный транспорт веществ и фильтрация. В настоящее время стало очевидно, что эти явления неразрывно связаны со свойствами клеточных мембран. Во многих случаях биологического транспорта основой переноса веществ является их диффузия через клеточную или многоклеточную мембрану. Способы диффузионного переноса многообразны:

– диффузия жирорастворимых веществ через липидную часть мембраны;

– перенос гидрофильных веществ через поры, образуемые мембранными липидами и белками, облегченная диффузия с участием специальных молекул-переносчиков;

– избирательный транспорт ионов через ионные каналы.

Пассивный транспорт идет в направлении перепада электрохимического потенциала вещества самопроизвольно и не требует свободной энергии аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ).

Наиболее интересным и специфичным способом переноса в живой клетке является способ, получивший название активного транспорта. Активный транспорт – это такой процесс, при котором перенос происходит из места с меньшим значением электрохимического потенциала к месту с большим его значением. Этот процесс, сопровождающийся ростом энергии, не может идти самопроизвольно, а только в сопряжении с процессом гидролиза АТФ, то есть за счет затраты энергии Гиббса, запасенной в макроэргических связях АТФ.

Живые системы на всех уровнях организации – открытые системы. Элементарная ячейка жизни – клетка и клеточные органеллы – тоже открытые системы. Поэтому транспорт веществ через биологические мембраны – одно из необходимых условий жизни. С переносом веществ через мембраны связаны процессы метаболизма клетки, биоэнергетические процессы, образование биопотенциалов, генерация нервного импульса и др. Нарушение транспорта веществ через биомембраны приводит к различным патологиям. Лечение часто связано с проникновением лекарств через клеточные мембраны и поэтому очевидно, что законы транспорта вещества через мембрану являются первостепенными.

За счет активного транспорта в организме создаются разности концентраций, разности электрических потенциалов, давления, поддерживающие жизненные процессы; т. е. с точки зрения термодинамики активный перенос удерживает организм в неравновесном состоянии, поддерживает жизнь, так как равновесие – это смерть организма. Существование активного транспорта веществ через биологические мембраны впервые было доказано в опытах Усинга на примере переноса ионов натрия через кожу лягушки. Следует заметить, что напряженности полей в клетках, даже при нормальной ее работе, достигают огромных значений – порядка 10^7 В/м, так как порядок разности потенциалов на мембране равен милливольтам, а толщина мембран измеряется нанометрами.

Ясно, что внешние электромагнитные поля могут существенно изменить транспорт через мембраны. Кроме того, развитие биофизики за по-

следние десятилетия привело к прогрессу в понимании особенностей строения мембран. От модели простого двойного липидного слоя пришли к представлению о сложном жидкомозаичном строении мембран (рис. 10.2). По сути можно сказать, что теперь принято представление о мембране как о структуре со сложной фрактальной системой ионных каналов.

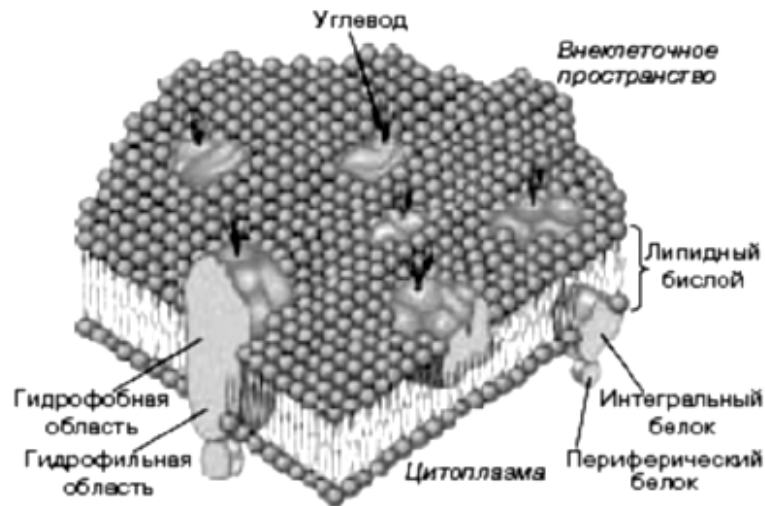


Рис. 10.2. Жидкомозаичная модель мембраны

Особенности влияния этих двух факторов (внешних полей и фрактальности мембран) на процессы переноса описаны ниже.

Активный транспорт во внешних полях

Движущей силой диффузии через мембраны являются не только разность концентрации ионов внутри и вне клетки, но также и разность электрических потенциалов, создаваемых этими ионами по обе стороны мембраны. Следовательно, диффузионный поток ионов определяется градиентом электрохимического потенциала в соответствии с законом Нернста – Планка:

$$J = -\mu RT \frac{dC}{dx} - \mu CFZe \frac{d\phi}{dx},$$

где μ – подвижность ионов; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; C – концентрация иона; Ze – электрический заряд иона; F – константа Фарадея; ϕ – электрический потенциал поля, приложенного к мембране.

Система, находящаяся под внешним воздействием, является неравновесной. Величинами, характеризующими отклонение системы от равновесия, являются потоки физических величин, которые естественным образом характеризуют количественно воздействие на систему, а величина потока определяет степень отклонения самоорганизующегося движения системы от ее неорганизованного движения. В результате осуществляется режим, при котором происходят возбуждение и эволюция нелинейных волн и их обострение.

Перенос энергии определяется законом сохранения энергии в дифференциальной форме для плотности энергии $W(\vec{r}, t)$, который в простейшем случае одномерной эволюции вдоль координаты радиуса имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\vec{r}, t) + \frac{\partial j_r}{\partial r} = 0,$$

где j_r – поток энергии вдоль координаты r . Обычно предполагается справедливым закон Фика, который линейно связывает поток энергии с градиентом плотности энергии

$$j_r = -\kappa \frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial r},$$

что приводит к параболическому уравнению теплопроводности и, следовательно, к бесконечной скорости распространения энергии (точнее, – к отсутствию фронта при распространении энергии по веществу). Еще Максвелл обратил внимание на то, что при сильно нестационарных процессах необходимо учитывать релаксацию потока энергии между столкновениями, и записал более общее соотношение для потока энергии, учитывающее его изменение с характерным временем τ_j :

$$\tau_j \frac{\partial j_r}{\partial t} + j_r = -\kappa \frac{\partial W}{\partial r}.$$

В уравнении, которое написал Максвелл, характерное время релаксации потока τ_j имело порядок времени между столкновениями молекул. Это соотношение вместе с законом сохранения энергии приводит уже к гиперболическому уравнению для плотности энергии (так называемому гиперболическому уравнению теплопроводности) и, следовательно, – к появлению конечной скорости распространения энергии и фронтов

у волны плотности энергии, распространяющейся от источника на поверхности внутрь мишени. В рассматриваемом нами случае перенос энергии осуществляется через мембрану, которая обладает электрофизическими параметрами $L_D(t)$, $R_D(t)$, $C_D(t)$, – индуктивностью, сопротивлением и емкостью соответственно, которые в результате внешнего воздействия могут изменяться со временем. Уравнение для потока энергии можно записать в виде, удобном для оценок:

$$j_r = -\kappa \frac{\partial W}{\partial r} - \tau_j(L_D(t), R_D(t), C_D(t)) \frac{\partial j_r}{\partial t}.$$

Соотношение направления потока энергии и градиента плотности энергии определяется основным неравенством термодинамики необратимых процессов Пригожина и для производства энтропии σ_S имеет вид

$$\sigma_S = j_r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{W(r, t)} \right) \geq 0.$$

Из неравенства в условиях малости второго слагаемого в правой части уравнения для потока энергии следует, что направление потока энергии и градиента плотности энергии (температуры) противоположны. Учет релаксации потока энергии делает допустимым существование потока энергии в сторону увеличения ее плотности. Действительно, для случая больших скоростей нарастания потока (когда в выражении для потока энергии можно оставить лишь второе слагаемое в правой части) термодинамическое неравенство можно записать в виде

$$\sigma_S = \frac{1}{W^2} \tau_r(L_D(t), R_D(t), C_D(t)) \frac{\partial j_r}{\partial t} \frac{\partial W}{\partial r} \geq 0,$$

откуда и следует совпадение направления градиента плотности энергии и потока энергии как условие, определяющее направление эволюции процесса.

Из этих неравновесных термодинамических соотношений следует, что процессы с самосогласованным обострением мощности, самоорганизующимся в результате развития электрофизических процессов в биологических мембранах, приводят к тому, что термодинамически выгодным становится активный транспорт, при котором поток энергии направлен в сторону, противоположную направлению потока при пассивном транспорте.

Биологические мембраны имеют разветвленные каналы, через которые могут проходить ионы. Сложная структура каналов имеет характер фрактальной структуры, и поэтому она может быть представлена моделью фрактальной среды или фрактального резистора, которые в последнее время находят все большее применение во многих областях науки. Фрактальные среды характерны тем, что их макроскопические свойства (коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии и т. д.) зависят от их фрактальных характеристик (например, фрактальной размерности мембраны или ее пористости) и обладают свойствами масштабной инвариантности.

Существующая теория переноса потока частиц через среду построена на точном решении уравнения переноса для марковских процессов в однородной среде. Частица, начавшая двигаться из некоторой точки в заданном направлении на пути l , может испытать рассеяние, поглощение или пройти путь без взаимодействий. Вероятности первых двух процессов (P_s , P_c) в однородной безграничной среде обычно предполагаются пропорциональными пройденному элементу пути dl :

$$dP_s = \mu_s dl, \quad dP_c = \mu_c dl.$$

Коэффициенты пропорциональности μ_s и μ_c называются сечениями этих процессов. Сумма сечений $\mu = \mu_s + \mu_c$ равна вероятности любого взаимодействия на единице длины пути, а вероятность пройти путь dl без взаимодействия $P_f(l)$ равна $(1 - \mu dl)$. Обозначим через $P(l)$ – вероятность того, что длина свободного пробега в мембране равна l . Тогда вероятность того, что частица пройдет путь $(l + dl)$ без взаимодействия, будет равна произведению вероятностей:

$$P(l + dl) = P(l)(1 - \mu dl).$$

Разлагая левую часть равенства в ряд, приходим к дифференциальному уравнению переноса:

$$D_l^l P = -\mu P, \quad D_x^l \equiv \frac{d}{dx}, \quad P(0) = 1.$$

Решение этого уравнения для бесконечной однородной среды имеет вид

$$P(l) = \exp(-\mu l),$$

где μ – линейный коэффициент диссипации.

Приведенные соотношения справедливы для однородной среды, однако используются и для описания переноса через мембраны, которые имеют сложную липидную структуру. Рассмотрим, как пористость мембран (ее фрактальность) влияет на основные процессы переноса и на модификацию уравнений, которые ее описывают. В однородной среде естественной группой движения являются трансляции. Фрактальные же среды характеризуются свойствами подобия основных величин при изменении пространственных масштабов, поэтому наиболее естественным обобщением понятия движения является масштабная инвариантность, а значит, понятия скорости процесса надо характеризовать не обычной производной, а производной Джексона, в которой для определения скорости процесса вместо операторов сдвига используется операция масштабирования (с коэффициентом подобия q):

$$D_q f(x) = (f(qx) - f(x)) / (qx - x).$$

В предельном случае производная Джексона переходит в обычную производную:

$$Df(x) = \lim_{q \rightarrow 1} D_q f(x).$$

На основе развития понятия q -производных построен так называемый квантовый анализ, в рамках которого получены обобщения многих важных математических соотношений. Например, очень просто может быть вычислена квантовая q -производная степенной функции:

$$D_q x^n = \frac{(qx)^n - x^n}{(q-1)x} = \frac{q^n - 1}{q-1} x^{n-1} = [n] x^{n-1},$$

где $[n] = (q^n - 1) / (q - 1)$ и $\lim_{q \rightarrow 1} [n] = n$.

Очень просто вычисляется производная от функции, обладающей свойством подобия. Пусть $f(qx) = q^\alpha f(x)$, тогда

$$D_q f(x) = \frac{(q^\alpha f(x)) - f(x)}{(q-1)x} = \frac{q^\alpha - 1}{q-1} \frac{f(x)}{x} = [\alpha] \frac{f(x)}{x}.$$

Собственная функция производной Римана – экспонента e^x – имеет разложение в степенной ряд, коэффициенты которого выражаются через факториал

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}.$$

В квантовом анализе широко используется q -обобщение экспоненты e_q^x , в степенном разложении которой функция $k!$ заменяется ее обобщением:

$$[k]! = \begin{cases} 1, & k = 0; \\ [k][k-1]\dots[k], & k \geq 1, \end{cases}$$

т. е. используется представление для q -экспоненты в виде степенного ряда:

$$e_q^x = \sum_{k=0}^{\infty} x^k / [k]!.$$

Легко видеть, что такое определение приводит к тому, что функция e_q^x является собственной функцией оператора Dq :

$$D_q e_q^x = D_q \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{[k]!} \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{[k]!} D_q (x^k) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[k]}{[k]!} x^{k-1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{[k-1]!} x^{k-1} = e_q^x.$$

Обобщенная экспоненциальная функция e_q^{-x} имеет более медленное спадание с ростом x , чем обычная экспонента, что показано на рис. 10.3.

Кроме обобщения производных, в квантовом анализе рассматриваются и обратные к ним операторы – операторы q -первообразных.

Функция $F(x)$ называется q -первообразной для функции $f(x)$, если $D_q F(x) = f(x)$ и обозначается как $\int f(x) d_q x$. Легко увидеть, что если функция $f(x)$ задается степенным рядом $f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$, то

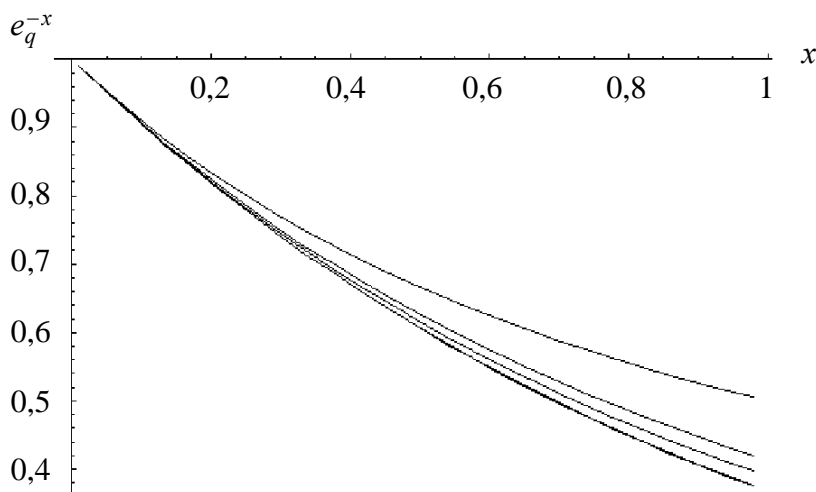


Рис. 10.3. Графики экспоненты и ее q -обобщения для разных значений q :
 верхние кривые – для функции e_q^x при $q = 0,99; 0,77; 0,55; 0,001$;
 нижняя кривая – для экспоненциальной функции

$$\int f(x) d_q x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k}{[k+1]} x^{k+1} + C.$$

Иногда удобно пользоваться формальным определением интеграла Джексона для q -первообразной от функции $f(x)$:

$$\int f(x) d_q x = (1-q)x \sum_{k=0}^{\infty} q^k f(q^k x).$$

Неидеальные состояния системы должны, естественно, проявляться и в колебательных процессах, которые осуществляются во фрактальных средах. Для исследования особенностей колебательных процессов во фрактальных средах рассмотрим обобщение тригонометрических функций на основе q -экспонент. В рамках квантового анализа вводятся новые функции:

$$\cos_q(z) = \frac{e_q^{iz} + e_q^{-iz}}{2}; \quad \sin_q(z) = \frac{e_q^{iz} - e_q^{-iz}}{2i}.$$

Воспользовавшись полученными выше соотношениями для квантовой производной обобщенной экспоненты, легко получить, что функции, введенные с помощью соотношений, удовлетворяют соотношениям, подобным соотношениям для тригонометрических функций:

$$D_q \cos_q(z) = -\sin_q(z), \quad D_q \sin_q(z) = \cos_q(z).$$

Эти q -функции переходят в обычные тригонометрические функции при $q \rightarrow 1$, однако с увеличением отклонения параметра неэкстенсивности q от единицы усиливается отклонение характера поведения этих функций от обычных. Колебательный процесс, описываемый q -тригонометрическими функциями, имеет характер диссипативного процесса. Проанализируем более подробно эту аналогию.

Рассмотрим простейший колебательный процесс во фрактальной среде, который описывается простейшим уравнением для фрактального осциллятора с использованием производных Джексона:

$$D_q(D_q f(x)) + \omega^2 f(x) = 0.$$

Прямой подстановкой легко проверить, что общим решением этого уравнения является функция

$$f(x) = C_1 \sin_q(\omega x) + C_2 \cos_q(\omega x).$$

Приведенный на рис. 10.3 случай соответствует начальным условиям $f(0) = 0$ и $D_q f(0) = 1$, для которых, как видно, $f(x) = \sin_q(\omega x)$. Видно, что колебательный процесс во фрактальной среде в каком-то смысле соответствует колебательному процессу в однородной среде, но в присутствии диссипации, т. е. $f(x)$ подобна колебательному процессу $g(x)$, описываемому уравнением в обычных производных для осциллятора с затуханием δ :

$$D_x^1 (D_x^1 g(x)) - \delta D_x^1 g(x) + \omega^2 g(x) = 0.$$

Линейное уравнение имеет точное решение:

$$g(x) = e^{-\delta x} \sin(\omega x + \Delta\varphi).$$

Рассмотрим обобщение закона Ома для тока через фрактальную мембрану. Пусть сначала мы имеем бесструктурную мембрану с потерями толщиной L , к которой приложена разность потенциалов U . В этом случае можно записать уравнение движения ионов в виде

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau} v = e \frac{U}{L},$$

где τ – характерное время между соударениями ионов и молекулами мембраны. Если мембрана имеет сложную (фрактальную) структуру, то, как показано выше, потери в среде можно описать производной Джексона, заменив оператор $\frac{d}{dt} = \frac{1}{\tau}$ на оператор D_q . Тогда получаем следующее

уравнение: $D_q v = \frac{e U}{m L}$. Подействовав на его левую и правую части инте-

гральным оператором Джексона \mathfrak{I} , получаем:

$$v = \mathfrak{I} \left(\frac{e U}{m L} \right) + F(t).$$

Откуда и приходим к соотношению между полным током I через площадь сечения S мембраны и разностью потенциалов U . В отличие от обычного линейного соотношения между этими величинами, представляющего закон Ома в однородной среде, для мембраны мы получаем

$$I = \frac{n_e e^2 S}{mL} \mathfrak{Z}(U).$$

Это соотношение осуществляет связь между током и разностью потенциалов с помощью линейного оператора интегрирования Джексона \mathfrak{Z} и является обобщением закона Ома для сложных структур клеточных мембран с учетом их липидной структуры. Несмотря на то, что представления о физикохимии мембран изменились, используются старые электрофизические модели мембран, основанные как на простой принципиальной электрофизической схеме мембраны, так и на обычных законах Ома для описания функционирования этой схемы (рис. 10.4).

Из изложенного следует, что даже для приведенной старой схемы уравнения должны быть совершенно другими. Во-первых, должна учитываться нестационарность потоков (ионных токов) и, во-вторых, фрактальная структура каналов с помощью замены обычных производных Римана квантовыми производными Джексона и закона Ома.

В результате основное уравнение переноса для клеточных мембран приобретает вид:

$$\tau \frac{dJ}{dt} + J = -\mu R T D_q C(x) - \mu C F Z e D_q \varphi(x).$$

Изменение уравнений переноса существенно изменяет также и вид уравнений для эволюции мембранного потенциала.

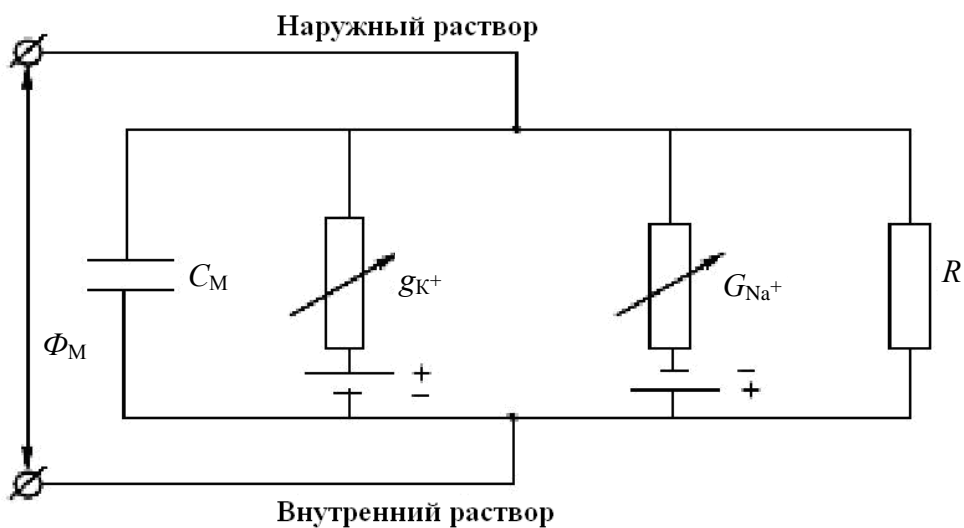


Рис. 10.4. Электрофизическая модель мембраны

Таким образом, предложенная модель описания явлений переноса через фрактальные биологические мембраны на основе аппарата квантовых производных может быть математической основой для разработки новых методов доставки лекарственных препаратов внутрь клетки, так как фрактальные характеристики мембран могут управляться ЭМ-полем.

Колебательные спектры – чрезвычайно специфические и чувствительные характеристики молекул, имеют диапазон частоты порядка 10^{12} – 10^{14} Гц и совпадают с инфракрасным диапазоном частот электромагнитного излучения. Этими частотами может модулироваться и рассеянное веществом электромагнитное излучение, например, в видимой или ультрафиолетовой области, что и дает эффект красного света.

Тепловое инфракрасное излучение было открыто У. Гершелем еще в конце XVIII века, инфракрасные спектры поглощения молекул впервые получены только в начале XX века. Эффект комбинационного рассеяния света веществом вначале был теоретически предсказан А. Смекалем, а затем экспериментально открыт Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в СССР и, независимо, индийскими учеными Г. В. Раманом и К. С. Криш в 1928 г. (Раман-эффект и Раман-спектры).

На этих эффектах построены методики, приспособленные для выполнения инфракрасной спектроскопии, позволяющей получать колебательные спектры микро- и макрообъектов без отбора и приготовления образцов и допускающей исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии: газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе.

Инфракрасное излучение относится к той части электромагнитного спектра, которая находится между видимой и микроволновой областями. Среди химиков-органиков наибольшее применение нашла только его ограниченная часть длины волны между 4000 и 650 см^{-1} ($2,5$ – 15 $\mu\text{м}$). Однако в последнее время появился повышенный интерес как к ближней ИК-области (15000 – 4000 см^{-1}), так и особенно к длинноволновой (700 – 200 см^{-1}). Последняя в связи с успехами спектрального приборостроения продвинулась до 10 – 30 см^{-1} , где содержится весьма ценная информация о металлоорганических соединениях, внутреннем вращении, конформациях циклических соединений, водородных связях и т. д.

ИК-излучение с частотой менее 100 см^{-1} поглощается и преобразуется органической молекулой в энергию вращения. Поглощение квантовано, и, таким образом, вращательный спектр молекул состоит из дискретных линий.

ИК-излучение с частотами в интервале $10000\text{--}100\text{ см}^{-1}$ при поглощении преобразуется органической молекулой в энергию колебания. Это поглощение также квантовано, но колебательный спектр состоит не из линий, а из полос, поскольку каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменениями многочисленных дискретных состояний вращательной энергии. Такие колебательно-вращательные полосы, особенно те, частоты которых проявляются между 4000 и 650 см^{-1} , и будут рассматриваться в дальнейшем. Частота, при которой наблюдается полоса поглощения, зависит от относительных масс атомов, силовых постоянных связей и геометрии молекулы.

Положение полос в спектрах обозначается либо через длины волн, либо через волновые числа. Раньше в качестве единицы длины волны в ИК-спектрометрии обычно использовался микрон ($\mu = 10^{-6}\text{ м}$), замененный недавно на микрометр ($1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$). В настоящее время в ИК-спектроскопии основной единицей является волновое число (см^{-1} , обратный сантиметр), так как оно прямо пропорционально энергии. Современные спектрометры имеют линейную шкалу относительно см^{-1} . Длины волн, волновые числа связаны следующим соотношением:

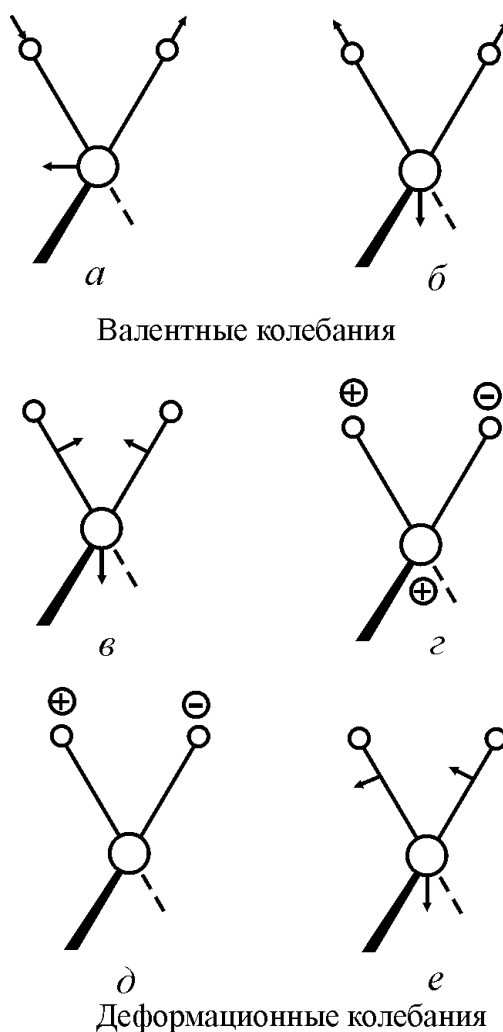
$$\text{см}^{-1} = \frac{1}{\text{мкм}} \cdot 10^4.$$

Конкретные полосы и интервалы поглощения будут приводиться в см^{-1} и мкм.

Заметим также, что волновые числа ($\bar{\nu}$) нередко называют «частотами», что в принципе неправильно, так как волновое число равно $1/\lambda$, а частота ($\bar{\nu}$) есть c/λ . Термин «частота» для ν вполне общепринят, и, вероятно, в этом нет серьезной ошибки, поскольку отсутствующий член, связанный со скоростью света (c), подразумевается. В этой работе используются спектры, линейные относительно как см^{-1} , так и мкм. В дальнейшем будет показано, что эти спектры существенно различаются по внешнему виду.

Интенсивности полос выражаются либо через пропускание (T), либо через оптическую плотность (A). Пропускание – это отношение лучистой энергии, пропущенной образцом, к лучистой энергии, падающей на образец. Оптическая плотность – это десятичный логарифм величины, обратной пропусканию: $A = \lg(1/T)$. Периодически публикуются краткие сведения об утвержденной спектроскопической номенклатуре.

Имеются два типа молекулярных колебаний: валентные (stretching) и деформационные (bending). Валентное колебание – это такое ритмичное движение вдоль оси связи, когда межатомное расстояние увеличивается или уменьшается. Деформационное колебание может заключаться в изменении угла, образованного связями около общего атома, или в движении группы атомов по отношению к остальной части молекулы без смещения атомов по отношению друг к другу внутри этой группы. Примером последних могут быть крутильные (twisting), маятниковые (rocking) и торсионные (torsional) колебания (рис. 10.5).



Р и с . 1 0 . 5 . Формы колебаний группы CH_2 , («+» и «-» указывают направление движения, перпендикулярное к плоскости рисунка):

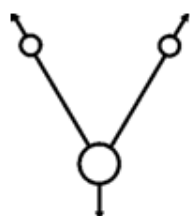
a – асимметричное валентное ($\nu_{as}\text{CH}_2$); b – симметричное валентное ($\nu_s\text{CH}_2$);
 v – плоскостное деформационное или ножничное ($\delta_s\text{CH}_2$); z – внеплоскостное деформационное или веерное (ωCH_2); d – внеплоскостное деформационное или крутильное (τCH_2); e – плоскостное деформационное или маятниковое

В ИК-спектре наблюдаются только такие колебания, которые приводят к периодическому изменению дипольного момента молекулы. Переменное электрическое поле, возникающее при изменении распределения зарядов при колебаниях, связано с электромагнитным излучением.

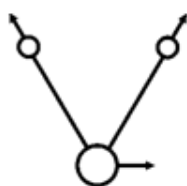
Молекула имеет много степеней свободы, число которых равно сумме степеней свободы составляющих ее атомов. Каждый атом имеет 3 степени свободы, соответствующие декартовым координатам (X, Y, Z), необходимым для описания его положения относительно других атомов в молекуле. Поэтому молекула из n атомов имеет $3n$ степеней свободы. Для нелинейной молекулы 3 степени свободы описывают вращательное движение и 3 степени свободы – поступательное; остающиеся $3n - 6$ степеней свободы являются колебательными степенями свободы или основными колебаниями. Линейные молекулы имеют $3n - 5$ степеней свободы, хотя для описания вращения требуются только 2 степени свободы.

Основные колебания происходят без изменения центра тяжести молекулы.

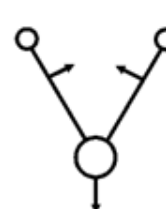
Три основных колебания нелинейной трехатомной молекулы воды могут быть изображены следующим образом:



Симметричное
валентное ($\nu_s\text{OH}$)
 3652 см^{-1}



Асимметричное
валентное ($\nu_{as}\text{OH}$)
 3756 см^{-1}



Ножничное
($\delta_s\text{HOH}$)
 1596 см^{-1}

Заметим, что очень близкие по характеру взаимодействующие («связанные») симметричные и асимметричные валентные колебания сильно отличаются от ножничных (scissoring) деформационных колебаний. В дальнейшем будет показано, что это полезно как при классификации полос поглощения, так и для определения структуры молекул.

Молекула CO_2 линейна и содержит три атома, поэтому имеет четыре основных колебания ($(3 \times 3) - 5$):