

На правах рукописи

ШУКУРОВ ТУРСУНБОЙ

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНЫХ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В СЖАТЫХ ПАРАХ,
БИОСУБСТРАТАХ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЯ
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ**

(02.00. 04 – физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени доктора
химических наук**



ДУШАНБЕ – 2006

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии Физико-технического института им. С. У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Коровина Вера Михайловна.**

доктор химических наук, профессор,
член.- корр. АН РТ **Куканиев
Мухамадчо Ахмадович**

доктор химических наук, профессор,
Юсупова Нуринисо Авазовна.

Ведущая организация: Таджикский технический университет им.
М. С. Осими, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится "01" ноября 2006 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистана по адресу: 734063 Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В. И. Никитина АН Республика Таджикистан.

Автореферат разослан "26" сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Насыр

Касымова Г. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследование природы и длительности релаксационных процессов по контурам колебательно-вращательных полос представляет одну из важнейших задач молекулярной спектроскопии. Для успешного решения актуальных задач фотофизики, фотохимии, химической кинетики и генерации стимулированного излучения необходимо понимание закономерностей перераспределения энергии возбуждения между различными степенями свободы и определение скоростей релаксационных процессов в сложных молекулярных системах.

В реальных системах среда, добавляя к внутримолекулярным взаимодействиям, межмолекулярные, усложняет изучение индивидуальных свойств молекул. Информацию о внутримолекулярных процессах, протекающих в изолированной молекуле, можно получить только в газовой фазе, которая в то же время позволяет моделировать влияние окружения на эффективность преобразования световой энергии молекулами, путём контролируемого изменения внешних воздействий. К началу настоящей работы, исследования закономерностей трансформации контуров полос сложных многоатомных молекул типа симметричных и асимметричных волчков в чистых парах и сжатых газах по полосам инфракрасного (ИК) и комбинационного рассеяния света (КРС) практически отсутствовали.

Форма контуров ИК и КРС полос представляет собой одну из важнейших характеристик молекул, во многих случаях более чувствительную к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям, а также к патологическим изменениям и к влиянию окружения, чем положение частоты максимума и интенсивность. Поэтому исследования закономерностей формирования контуров полос сложных многоатомных молекул в различных агрегатных состояниях вещества приобретают большое значение при изучении механизма и оценки длительности релаксационных процессов, а также взаимосвязи патологических изменений, происходящих в живом организме, и их отражения на спектральные характеристики биосубстратов.

Следовательно, исследование спектральных характеристик биосубстратов в норме и их изменения при патологии, позволяют понять многие процессы, протекающие в живом организме при различных заболеваниях. Для регистрации спектральных параметров биосубстратов нет необходимости в использовании химических реактивов или маркеров. Поэтому для ранней диагностики различных форм заболеваний, объективной и эффективной оценки курса проводимой терапии, использование методов колебательной спектро-

скопии позволит получить более достоверную информацию о физико-химическом изменении биосубстратов, найти объяснение причин возникновения, установить механизмы, проследить динамику течения болезни, а также объективно оценить эффективность лечения.

Целью настоящей работы является изучение: 1) закономерностей формирования контуров сложных многоатомных молекул в чистых парах и при высоких давлениях посторонних газов, и исследование релаксационных процессов по контурам колебательно-вращательных полос ИК поглощения и КРС; 2) взаимосвязи динамики изменения параметров колебательных контуров ИК полос поглощения с физико-химическими процессами, протекающими в живом организме и их отражение на спектральные характеристики биосубстратов; 3) механизмов взаимодействия низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ) *in vitro* и *in vivo* с биосубстратами, методом ИК спектроскопии.

Для достижения поставленной цели предполагалось решение следующих задач:

- исследовать закономерность формирования контуров сложных многоатомных молекул типа симметричных и асимметричных волчков в парах и в сжатых газах методом ИК и КРС спектроскопии;

- определить роль внутри- и межмолекулярных взаимодействий в формировании контуров полос, характер вращательного движения сложных многоатомных молекул в чистых парах и в смесях сжатых газов, оценить скорость колебательной и вращательной релаксации и эффективности соударений в торможении вращения;

- исследовать методом ИК спектроскопии характеристики сложных биоорганических соединений и биосубстратов в норме, при некоторых патологиях, влияния НИЛИ на них и разработать способы, позволяющие на молекулярном уровне определить изменения, происходящие при заболеваниях и объективно оценить эффективность курса проводимого лечения.

Научная новизна работы.

- установлены закономерности формирования контуров сложных многоатомных молекул типа симметричных и асимметричных волчков в парах и в сжатых газах методом ИК и КРС спектроскопии;

- определена роль внутри – и межмолекулярных взаимодействий в формировании контуров колебательно-вращательных полос, характер вращательного движения сложных многоатомных молекул в чистых парах и в смесях сжатых газов, оценены скорости колебательной и вращательной релаксации и эффективность соударений в торможении вращения;

- разработан неинвазивный способ определения типа конкрементов по ИК спектрам желчи при желчно-каменной болезни;

- разработан способ внутриволедохального лазерного облучения биожидкости, ранней диагностики жировой эмболии, псориаза и различных форм синдрома диабетической стопы при сахарном диабете;

- предложен объективный способ оценки эффективности лечения различных форм заболеваний методом ИК спектроскопии.

Практическая значимость работы

Сконструированные обогреваемые кюветы высокого давления и приставка многократного отражения могут быть использованы для регистрации спектров ИК и КРС в газовой фазе, в различных областях науки и промышленности, в частности, в физике атмосферы и экологии.

Разработанные способы ранней диагностики некоторых форм заболеваний и оценка эффективности использования НИЛИ методом ИК спектроскопии используются в различных медицинских учреждениях.

Основные положения, выносимые на защиту:

- трансформация контуров полос ИК поглощения многоатомных молекул с разрешенными вращательными P-, Q- и R- ветвями в бесструктурные куполообразные формы при высоких давлениях посторонних газов обусловлена торможением свободного вращения при увеличении частоты неадиабатических соударений.

- отсутствие вращательной структуры в контурах перпендикулярных ИК полос поглощения и КРС, а также незначительные изменения с ростом давления посторонних газов ($P \leq 200$ атм и $T \leq 473$ К) обусловлены коллапсом вращательной структуры полос в чистых парах.

- наблюдаемая в смесях с посторонними газами трансформация контуров удовлетворительно описывается предсказаниями модели «J» – , чем «M» – диффузии, которая предполагает некоррелируемое изменение углового момента по величине и направлению при мгновенных бинарных соударениях.

- способ изучения биосубстратов методом ИК спектроскопии, позволяющий раннюю диагностику некоторых форм заболеваний.

- неинвазивный способ определения типа конкрементов и объективный способ оценки эффективности курса проводимой лазеротерапии, основывающийся на анализе ИК спектров биожидкостей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVIII-Всесоюзном съезде по спектроскопии, (Горький, 1977 г.); VI- Всесоюзном совещание по спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения (Томск, 1982 г.); XIX- Всесоюзном съезде

по спектроскопии, (Томск, 1983 г.); Всесоюзном съезде по спектроскопии: (Киев, 1988 г.); научно практической конференции "Лазеры в медицине" (Душанбе, 1989 г.); Международной конференции "Физика конденсированных систем" (Душанбе, 2001 г.); научной конференции "Роль науки в развитии Таджикистана в переходном периоде" (Душанбе, 2001 г.); VIII-Всероссийском съезде дерматовенерологов (Москва, 2002 г.); Международной конференции "Лазеры в биомедицине" (Гродно, 2002 г.); 48th Annual Meeting of the Health Physics Society (American Conference of Radiation Safety) – 19th Biennial Campus Radiation Safety Officers Meeting (2003, San Diego, California, USA); Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем (Душанбе 2004 г.); Международной конференции "Лазеры и лазерная технология в биологии и медицине" (Минск, 2004 г.); Международной конференции, посвященной 1025-летию Абу Али ибн Сино (Авиценны) и 100 летию специальной теории относительности Альберта Эйнштейна (Курган-Тюбе, 2005 г.); Научной конференции «Актуальные проблемы дерматологии и венерологии» (Ташкент, 2006 г.)

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 78 работах, в числе которых 38 статей в реферируемых журналах, 15 в сборниках трудов научных конференций, 20 тезисов докладов, 2 патента и 3 положительных решения на патент.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 222 наименования, изложена на 264 страницах, включая 97 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введение приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и основные защищаемые положения, определены новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору экспериментальных и теоретических исследований по изучению межмолекулярных взаимодействий сложных многоатомных молекул в газовой фазе, возможности применения колебательной спектроскопии в медицине для изучения биосубстратов в норме и при некоторых патологиях, а также изучению методом ИК спектроскопии механизмов взаимодействия НИЛИ с биосубстратами.

Второй главе описаны специально сконструированные обогреваемые кюветы высокого давления для исследования спектров паров-ИК и КРС при высоких давлениях посторонних газов. Кюветы позволяют регулировать оп-

тическую длину пути в пределе от 10 до 100 мм. При использовании оптических окон из NaCl, KBr и KRS – 5 и 6, толщиной 10 – 15 мм и диаметром рабочей поверхностью 30 мм, кюветы позволяют работать при температуре до 473 К и давлениях до 220 атм. Для записи ИК спектров чистых паров использовалась многоходовая обогреваемая кювета с оптической длиной пути равной 1000 мм, позволяющая работать при давлениях паров в несколько мм. рт. ст.

Интенсивность полос КРС паров очень слабая, что затрудняет количественный анализ контуров полос. Поэтому была специально сконструирована приставка многократного отражения (ПМО). Описаны основные параметры ПМО, без которых было невозможно регистрировать спектр КРС исследуемых сложных многоатомных молекул в парах.

Рассмотрены основные характеристики спектральных приборов, использованных для регистрации спектров ИК и КРС. Описаны возможности учета и минимизации аппаратных искажений, вносимых приборами во время записи спектров. Измерения ИК спектров паров проводились на стандартных двухлучевых спектрофотометрах Перкин – Эльмер 180 и 325. Спектральная ширина щели при регистрации паров не превышала $0,5 \text{ см}^{-1}$. Запись ИК спектров биосубстратов проводилась в основном на спектрофотометре "SPECORD" – 75 IR, при спектральной ширине щели равной $5,0 \text{ см}^{-1}$. Для регистрации спектров КРС использовался дифракционный спектрофотометр ДФС – 24. В качестве источника излучения использовались аргоновые лазеры ЛГН – 480 и ПЛА – 120. Для всех исследованных контуров полос отношение ширины измеряемых полос $\Delta\nu$ к ширине аппаратной функции было таковым, что позволило пренебречь влиянием аппаратных искажений на контуры регистрируемых полос. Случайные ошибки сводились к минимуму многократной записью спектров.

Информацию о релаксационных процессах, участвующих в формировании контуров колебательно-вращательных полос, можно получить применяя метод расчета дипольных функций корреляции (ДФК). Корректный расчет экспериментальных ДФК зависит от многих факторов. Показано, что удобным критерием могут служить значения вторых спектральных моментов полосы $M(2)$. В случае правильного выбора базисной линии и точного определения предела интегрирования, и при удовлетворительном совпадении значения $M(2)_{\text{эсп.}}$ со значением $M(2)_{\text{теор.}}$, рассчитанные ДФК из экспериментальных контуров полос всегда были близки к теоретическому.

Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРОВ ПОЛОС ИК ПОГЛОЩЕНИЯ И КРС ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНЫХ ВОЛЧКОВ

3.1. Исследование контуров полос ИК поглощения и КРС молекул типа симметричных волчков в чистых парах

Посвящена экспериментальному исследованию закономерностей формирования колебательно-вращательных контуров молекул типа симметричных волчков: хлороформа (CHCl_3), дейтерохлороформа (DCHCl_3), бромформа (CHBr_3) и фурана ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$). Анализируется их связь с молекулярными параметрами и направлением дипольного момента перехода. Одной из причин, обуславливающих конечную ширину полос ИК и КРС паров, является вращение, сопутствующее колебаниям свободных молекул.

В ИК спектрах чистых паров, для параллельных ИК полос поглощения колебаний ν_1 выбранных молекул, характерны наличие четко выраженных

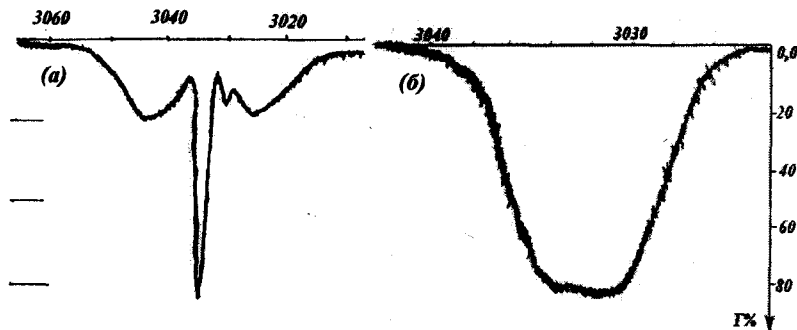


Рис. 1(а и б). Спектрограммы полос чистых паров колебаний ν_1 CHCl_3 : (а) – ИК ($T = 295$ К) и (б) – КРС ($T = 333$ К).

вращательных Р-, Q- и R- ветвей (рис. 1, крив. а). В случае ν_2 , центральный Q-ветвь не проявляется, хотя правилами отбора для полносимметричной моды молекул типа симметричного волчка вращательные ветви разрешены.

Для перпендикулярных полос в зависимости от величины постоянной кориолисова взаимодействия, возможно появление контуров как с Р-, Q- и R-ветвями, так и простых бесструктурных полос. В случае выбранных молекул характерны, в основном, бесструктурные полосы.

В работе были также исследованы гибридные полосы ($\nu_1 + \nu_4$) молекул

хлороформа и ($\nu_1 + \nu_{12}$) фурана, и обертона ($2\nu_4$) хлороформа. В случае полосы составного тона наблюдается бесструктурный контур, а обертоны $2\nu_4$ характерна триплетная полоса с четко выраженными Р-, Q- и R- ветвями.

Выбранные для исследования полосы $\nu_1 - \nu_3$ чистых паров КРС CHCl_3 , и ν_1 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ асимметричны, бесструктурные, имеют куполообразную форму, т. е. проявляется только Q- ветвь (рис. 1, крив. б). Вероятно, в случае КРС при самых начальных давлениях произошло перераспределение интенсивностей из боковых О- и S- ветвей в центральную Q- ветвь. Следовательно, коллапс вращательной структуры произошел при начальных давлениях, и свободное вращение перешло во вращательную диффузию. Наоборот, полоса ν_3 CHCl_3 , имеет триплетную структуру, характерную колебательно-вращательным О-, Q- и S- ветвям, природа которых точно не установлена.

3.2. Влияние высоких давлений посторонних газов на контуры параллельных полос ИК и КРС молекул хлороформа

Исследовано влияние высоких давлений посторонних газов He, Ar, N_2 до 220 атм и CO_2 до 90 атм на параллельные полосы ($\nu_1 - \nu_3$) КРС и ИК поглощения молекулы CHCl_3 , при температурах (295 и 373 К). Выбранные полосы имеют достаточную интенсивность, изолированы и очень слабо искажены дополнительным поглощением на крыльях, о чем свидетельствуют близкие значения экспериментальных и рассчитанных значений $M(2)$.

Полоса колебания ν_1 КРС слабо трансформируется с ростом давления посторонних газов. Добавление N_2 до 100 атм приводит лишь к незначительному смещению частоты максимума (ν_{max}) полосы ν_1 в сторону низких частот на $1,2 \text{ см}^{-1}$. Дальнейшее повышение давления N_2 до 200 атм не приводит к заметному изменению контура полосы. Использование Ar в качестве постороннего газа до 200 атм к существенному изменению контура полосы не приводит, а He не оказывает возмущающего действия.

На рис. 2(а) приведены полосы ν_1 в смеси с CO_2 до 60 атм демонстрирующие наблюдаемую трансформацию с ростом давлений. Как видно из рисунка (крив. 1–3), с ростом давления наблюдается небольшое сужение ширины полосы ν_1 CHCl_3 на $1,0 \text{ см}^{-1}$, полоса становится асимметричной, смещения ν_{max} не происходит. Исследование колебания ν_1 полосы КРС при температуре 373 К показывает, что в чистых парах полоса более сужена, интенсивность возрастает и асимметрична. С ростом давления CO_2 до 60 атм полуширина незначительно уширяется на $0,4 \text{ см}^{-1}$, высокочастотная асимметрия увеличивается. При повышении давлений до 90 атм происходит обратное суже-

ние полуширины, смещения ν_{\max} не происходит, проявляются следы дополнительного поглощения в области высокочастотного крыла, что затрудняет количественный анализ.

Исследование колебаний ν_3 показывает, что добавление посторонних газов Ar , N_2 до 200 атм и CO_2 , до 90 атм к существенной трансформации структуры полосы не приводит, происходит лишь небольшое увеличение интенсивности центрального пика в пределах 5-10% и изменение расстояния между пиками на $\pm 1,2 \text{ см}^{-1}$.

Были также исследованы ИК спектры колебаний ν_1 и ν_2 паров CHCl_3 в смеси с He , Ar , N_2 до 150 атм и CO_2 до 60 атм при температуре 295 и 373 К. Возмущающее действие посторонних газов приводит к более существенному изменению контуров исследованных ИК полос поглощения. При начальных давлениях Ar и N_2 , происходит уширение Q- ветви и уменьшение интенсивности. Возмущающее действие CO_2 для полосы поглощения ν_1 хлороформа оказалось более сильным, чем He , Ar и N_2 .

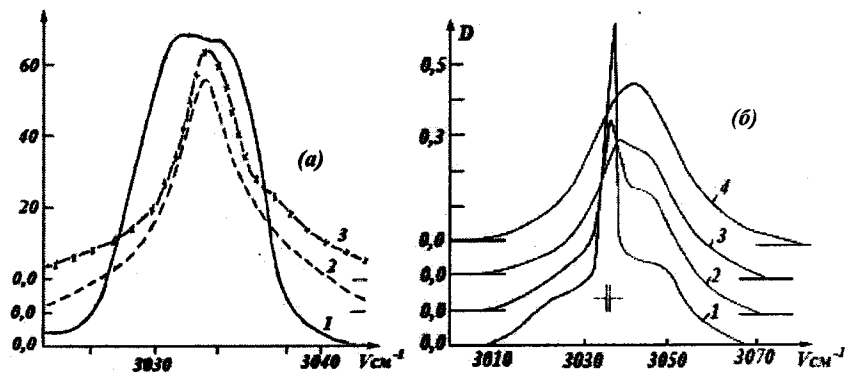


Рис. 2(а и б). Спектры ИК полос ν_1 $\text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$ (нормированные по площади): (а) – КРС; 1 – чистых паров; 2 – 40; 3 – 90 атм. ($T = 333 \text{ К}$). (б) – ИК; 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40 и 4 – 60 атм. ($T = 295 \text{ К}$)

Как видно из рис.2 (б), контур ИК полосы поглощения ν_1 хлороформа с ростом давления CO_2 трансформируется не симметрично и уже при 30 атм наблюдается полное слияние Р – ветви с Q – ветвью, но следы R – ветви еще сохраняются. Увеличение давления CO_2 до 50 атм приводит к полному слиянию Р – и R – ветвей с Q – ветвью, контур при этом становится почти бесструктурным и наблюдается небольшой сдвиг максимума полосы в сторону высоких частот. При максимальном давлении CO_2 60 атм полоса становится

кулолообразной и высокочастотный сдвиг максимума составляет $3,5 \text{ см}^{-1}$.

Изменения контура полосы оказались сильно зависящими от концентрации хлороформа в смеси с CO_2 , с увеличением которой возрастает высокочастотная асимметрия характерная для жидкого CHCl_3 , а также наблюдается сильное увеличение интенсивности при наличии избыточного хлороформа в кювете. В сравнительно небольшом интервале давлений 0-60 атм CO_2 при наличии избыточного количества вещества, с ростом давления происходит увеличение количества поглощающих молекул и полная интенсивность полосы увеличивается в 8-9 раз.

Наблюдаемые многократные увеличения интенсивности полосы в смеси с CO_2 носят чисто концентрационный характер и не связаны с увеличением роли межмолекулярной колебательной релаксации, при уменьшении межмолекулярных расстояний с ростом давления посторонних газов.

При температуре 373 К добавление N_2 приводит к более сильным изменениям контура полосы ν_1 . Происходит небольшое смещение максимума полосы чистых паров хлороформа на $1,5 \text{ см}^{-1}$ в сторону низких частот, которые сохраняются с ростом давления N_2 , интенсивность полосы не изменяется.

С ростом давлений Ar и N_2 , в случае колебаний ν_2 CHCl_3 , происходит сглаживание структуры и небольшой высокочастотный сдвиг максимума полосы на $2,5 \text{ см}^{-1}$. При использовании CO_2 появляется дополнительное поглощение на крыле полосы ν_2 , которое затрудняет количественный анализ.

Сопоставление бесструктурных полос при высоких давлениях со спектрами раствора CHCl_3 в нейтральных растворах показывает, что даже при приближение по форме, они отличаются по положению ν_{\max} и по ширине. Полуширина полосы у раствора уже на 10 см^{-1} , а по положению максимума смещена в область низких частот на 13 см^{-1} .

3.3. Влияние высоких давлений посторонних газов на контуры параллельных ИК полос поглощения молекул бромформа и дейтерохлороформа

Рассматривается результат исследования влияния посторонних газов на колебания ν_1 и ν_2 CHBr_3 и CDCl_3 . В случае полосы ν_1 CHBr_3 , добавление N_2 приводит к уширению Q-ветви и уменьшению её интенсивности, сглаживанию Р-и R-ветвей и их слиянию в единый контур, при давлении до 175 атм смещение ν_{\max} и увеличения интегральной интенсивности не происходит.

При использовании CO_2 с ростом давления наблюдается асимметричное изменение контура полосы ν_1 CHBr_3 , сглаживание Р – и R – ветвей, уменьше-

ние интенсивности Q – ветви и её уширение, а при максимальном давлении 75 атм CO₂ полоса становится куполообразной, высокочастотная асимметрия увеличивается (рис.3(а), крив.1-4), смещения ν_{\max} не происходит. При этом полуширина полосы составляет 16 см⁻¹ и приближается к полуширине расщвления в CCl₄ – 15 см⁻¹.

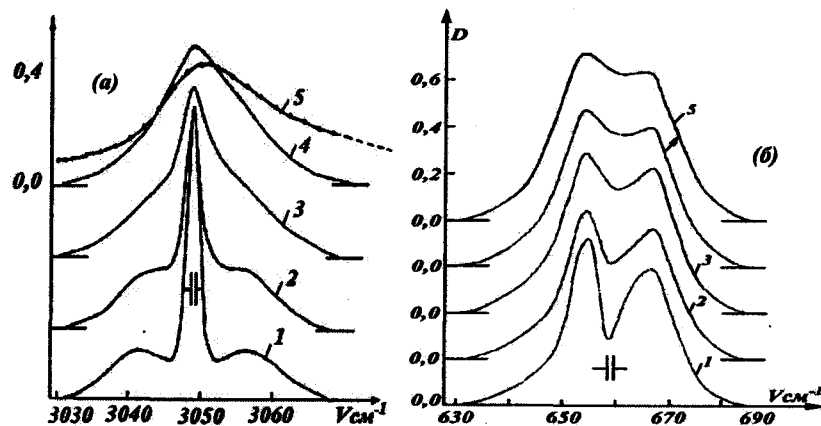


Рис.3. ИК полос поглощения: (а) колебаний ν_1 CHBr₃ при 1-5, 2-22, 3-45, 4-75 атм CO₂ (T= 333K) и 5-в CCl₄. (б) - колебаний ν_2 CDCl₃; 1- чистых паров и при 2-20, 3-60, 4-100, 5-150 атм N₂ (T= 295 K)

Как видно из рисунка 3(б), с ростом давления происходит сглаживание наблюдаемых пиков и небольшой сдвиг максимума полосы ν_2 CDCl₃ на 1,1 см⁻¹ в сторону высоких частот.

С ростом давления CO₂ происходит многократное (8–9 раз) увеличение интенсивности исследованных полос, как в случае CHCl₃. Проведенные специальные эксперименты показали, что сильное увеличение интенсивности полос связано только с ростом количества поглощающих молекул в кювете, за счет растворимости при высоких давлениях. Поэтому наблюдаемые в отдельных случаях увеличения интенсивности полос никак не связаны с релаксационными процессами и образованием дополнительного момента перехода

Для количественной оценки наблюдаемых изменений контуров рассчитывались экспериментальные значения M(2) и M(4) и сопоставлялись с теоретически рассчитанными, которые позволяют определить среднеквадратичные крутящие моменты $\langle(OV)^2\rangle$, тормозящие вращение молекул. Оказалось, что $\langle(OV)^2\rangle$ возрастают с ростом давления посторонних газов в порядке He<Ar<N₂<CO₂.

3.4. Исследование релаксационных процессов по контурам параллельных полос поглощения молекул хлороформа и бромоформа в смесях сжатых газов

Исследование трансформации контуров в смеси с посторонними газами методом ДФК, позволяет оценить роль вращения в формировании контуров колебательно-вращательных полос. Анализировались полосы поглощения ν_1 CHCl₃ и CHBr₃ и их смесей с He, Ar, N₂ и CO₂. Экспериментальные ДФК вычислялись как Фурье - преобразование контуров соответствующих полос, используя аналитическое выражения:

$$C(t) = \int_{\text{по полосе}} I(\nu) \exp(i2\pi\Delta \nu t) d\nu$$

где, ν - частоты переходов, а $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, ν_0 - частота колебательного перехода.

Теоретический ДФК ансамбль свободно вращающихся молекул типа симметричного волчка рассчитывался по известным аналитическим выражениям:

$$C_0(t) = \cos\theta \frac{1}{2} (b+1)^{\frac{1}{2}} (Z_4 + Z_5)$$

где $b = I/I_z - 1$; I и I_z - моменты инерции относительно осей инерции молекул.

Рассчитанные ДФК из экспериментальных контуров (рис. 4а, крив.1-4), показывают, что по мере увеличения давления N₂, отличия во временной зависимости ДФК чистых паров от теоретической для ансамбля свободных молекул становятся более заметными.

Для оценки природы наблюдаемых изменений контуров исследованных полос с ростом давления посторонних газов ДФК, полученные из экспериментальных контуров полос колебаний ν_1 CHCl₃ и CHBr₃ в смеси с посторонними газами, сопоставлялись с теоретическими, рассчитанными в приближении «J»- и «M»-диффузии. Теоретический ДФК хорошо совпадает с экспериментальным, при высоких давлениях и несколько хуже при низких, когда существенный вклад в контур полосы вносит Q- ветвь. Теоретические ДФК, рассчитанные в приближении «J»- диффузии для ν_1 CHBr₃ лучше совпадают с экспериментальным, чем «M»-диффузии (рис.4(б), крив.1-3)

Из анализа ДФК могут быть определены такие важные параметры, характеризующие изменения в динамике вращения с ростом давления, как время корреляции углового момента τ_j ($\tau_j = \tau_j'(kT/l)^{1/2}$). В исследуемом интервале от 6,0 до 0,72·10⁻¹² с для CHCl₃ + N₂ и от 6,0 до 0,66·10⁻¹² с для CHBr₃ + N₂, τ_j удовлетворительно коррелирует с газокинетическими значениями. Аналогичные результаты получены и для смеси с CO₂. В смесях с посторонними

газами торможение вращения возрастает в ряду $\text{He} < \text{Ar} < \text{N}_2 < \text{CO}_2$. Показано, что τ_j убывает с ростом давления до долей пикосекунды, однако даже при наименьших полученных длительностях свободного вращения молекулы успевают поворачиваться на большие углы. Эффективность соударений близка к 1, что соответствует картине сильных соударений в газовой смеси.

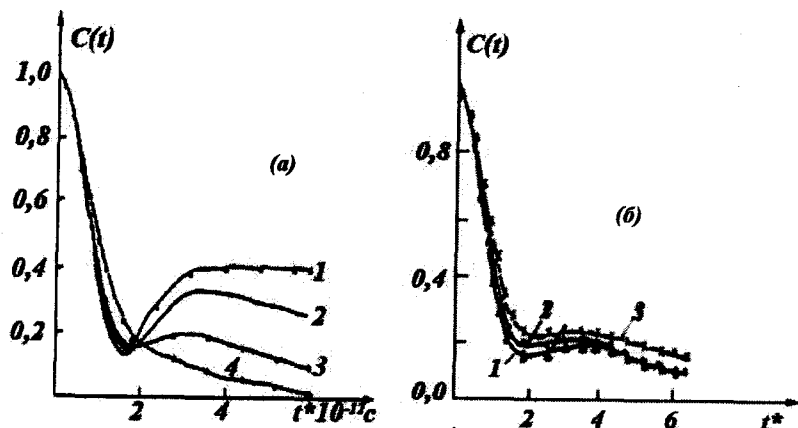


Рис. 4(а и б). ДФК полосы поглощения (ν_1) CHBr_3 в смеси N_2 :
(а) 1 – теоретическая; 2 – чистых паров; 3 – 72; 4 – 175 атм ($T = 333 \text{ K}$).
(б) при 72 атм и $\tau_j = 2,4$; 1 – «J» - диффузия, 2- экспер. 3- «M» - диффузия.

Таким образом, наблюдаемые с ростом давления изменения контуров полос многоатомных молекул, обусловлены переходом от свободного квантованного вращения в парах к заторможенному, в смесях со сжатыми газами. Колебательная релаксация во временном интервале $0-6 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ оказалось не существенной, о чем свидетельствуют удовлетворительные совпадения экспериментальных ДФК и контуров с теоретически рассчитанными, в приближении расширенных диффузных моделей, в которых не учтен вклад колебательной релаксации.

3.5. Влияние высоких давлений посторонних газов на контур перпендикулярных и гибридных ИК полос поглощения молекул типа симметричных волчков

Рассматривается влияние высоких давлений посторонних газов Ar и N_2 до 150 атм и CO_2 до 60 атм, на перпендикулярные ИК полосы колебаний ν_4 и ν_5 CHCl_3 , CDCl_3 и CHBr_3 , а также на гибридные полосы ($\nu_1 + \nu_4$) и обертоны

$2\nu_4$ CHCl_3 . Простая форма перпендикулярных полос обусловлена влиянием внутримолекулярных факторов и сильно зависит от величины постоянной кориолисова взаимодействия. Во всем исследованном интервале давлений форма перпендикулярных контуров многоатомных молекул является достаточно устойчивой и сравнительно мало изменяется с ростом давления.

Анализ ИК спектров колебаний ν_4 и ν_5 CHCl_3 , CDCl_3 и CHBr_3 с ростом давления посторонних газов показывает, что происходит незначительная трансформация контуров перпендикулярных полос, которая заключается в сглаживании следов вращательной структуры, когда они имеются и в небольшом изменении полуширины полос (рис 5(а), крив.1-4). Интегральные интенсивности полос с ростом давления посторонних газов практически не меняются.

Полученные результаты показывают, что в одном и том же интервале давлений, перпендикулярные полосы претерпевают гораздо меньше изменений, чем параллельные полосы.

В чистых парах полоса колебаний $\nu_1 + \nu_4$ CHCl_3 достаточно изолирована и имеет небольшую низкочастотную асимметрию. При добавление Ar , во всем интервале давлений происходит плавное смещение ν_{max} в сторону низких частот и увеличение полуширины на $1,6 \text{ см}^{-1}$, полоса становится симметричной (рис 5(б), крив.1-4). Аналогичные изменения контуров наблюдаются и в смеси с N_2 , только полуширина увеличивается на $3,6 \text{ см}^{-1}$. При добавление CO_2 полоса уширяется асимметрично в высокочастотную сторону, полуширина возрастает на $6,3 \text{ см}^{-1}$, смещения ν_{max} не происходит.

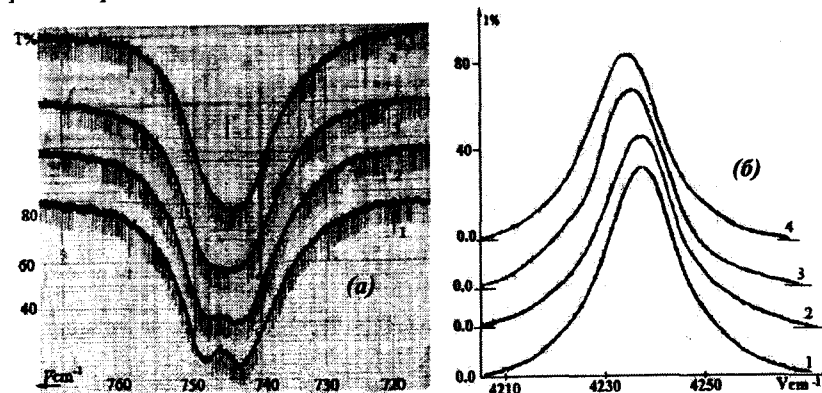


Рис. 5 (а и б). ИК полосы поглощения ν_5 CDCl_3 и $\nu_1 + \nu_4$ CHCl_3 в смеси:
(а) 1 – чистых паров, 2– 40, 3– 100 и 4– 150 атм N_2 .
(б) 1 – 40; 2 – 80; 3 – 120 и 4 – 150 атм Ar .

Полоса обертона $2\nu_4$ в смеси с N_2 трансформируется несимметрично, с более быстрым сглаживанием R – ветви, а при 150 атм происходит небольшое смещение ν_{max} на $1,5 \text{ см}^{-1}$ в сторону низких частот. В интервале давлений от 150 до 200 атм происходит сужение полуширины и дальнейшее смещение ν_{max} на 2 см^{-1} при неизменной интегральной интенсивности.

Анализ зависимости полуширины бесструктурных полос от давления посторонних газов при фиксированной температуре имеет различный характер. При давлениях в несколько десятков атмосфер, полуширина или монотонно растет ($\nu_4 \text{ CHBr}_3$ и CDCl_3 в смеси с N_2), или монотонно уменьшается ($\nu_5 \text{ CDCl}_3$). В некоторых случаях при начальном давлении полуширина не меняется ($\nu_4 \text{ CHCl}_3 + N_2$), или растет ($\nu_4 \text{ CDCl}_3 + N_2$). При более высоких давлениях иногда полуширина остается неизменной ($\nu_4 \text{ CDCl}_3 + \text{CO}_2$). В полосах многоатомных молекул сужение полос из-за не адиабатических столкновений может конкурировать с уширением, обусловленным вращательной дефазировкой или колебательной релаксацией (фазовой и энергетической). Полученные зависимости показывают, что вклад этих процессов в формирование контуров полос смеси незначительный.

3.6. Исследование релаксационных процессов по контурам перпендикулярных и гибридных полос молекул симметричных волчков

Влияние соударений на вращательное движение молекул, а следовательно, и колебательно-вращательные контуры полос поглощения может оцениваться сопоставлением как ДФК, так и контуров полос с теоретическими, рассчитанными в приближении модели «J»- и «M»- диффузии. Для анализа результатов были использованы оба способа.

Расчет ДФК свободного вращения для перпендикулярных полос симметричных волчков можно выполнить по формуле, учитывающий постоянную кориолисова взаимодействия (ξ) первого порядка:

$$C_0(t, \xi) = \sin^2 \theta \frac{1}{8} (b+1)^2 [Z_1(\xi) + Z_2(\xi) + Z_3(\xi)],$$

Для интерпретации экспериментальных результатов использовался второй способ как более наглядный. Расчет теоретического контура можно получить Фурье- преобразованием ДФК или прямым расчетом $I(\nu)$, используя выражения полученные, Банселем и Роу для перпендикулярных полос симметричных волчков, в приближении «J»- диффузии.

$$I_j(\omega) = \frac{A(\omega)[1 - \beta A(\omega)] - \beta B^2(\omega)}{[1 - \beta A(\omega)] + \beta^2 B^2(\omega)}$$

где, $\beta = 1/\tau_j$ т. е. частота соударений.

Теоретически рассчитанные контуры по модели «J»-диффузии с учетом постоянной ξ для колебаний $\nu_4 \text{ CHCl}_3$ и CDCl_3 ($\xi = 0,96$ и $0,865$) приведены на рис.6 (а и б). Как видно, во всем интервале давлений теоретически рассчитанные контуры удовлетворительно передают основные изменения полос поглощения ν_4 хлороформа и дейтерохлороформа в смеси с N_2 . В табл. 1 приведены значения $\tau_j^{эксп}$ и $\tau_j^{теорет}$, при которых теоретические контуры наиболее близко совпадают с экспериментальными контурами.

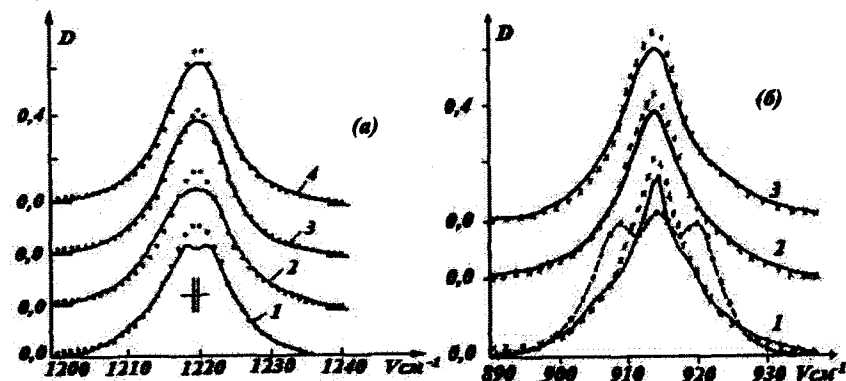


Рис.6(а и б). Экспериментальные (сплошная линия) и теоретически рассчитанные «J» – диффузия (х-х-х), контура полос (ν_4) в смеси с N_2 :
(а) CHCl_3 : 1-40 ($\tau_j = 4,9$), 2-80 ($\tau_j = 2,8$), 3-120 ($\tau_j = 1,96$) и 4-150 ($\tau_j = 1,3$).
(б) CDCl_3 : 1-чистых паров ($\beta = 0,032$), 2-100 ($\beta = 1,42$) и 3-150 атм ($\beta = 6,5$).

Таблица 1

Времена корреляции углового момента

Смеси	P, атм.	$\tau_j^{эксп}$	$\tau_j^{теорет}$
$\text{CHCl}_3 + N_2$	80	2,81,	2,2
$\nu_4(\xi = 0,96)$	120	2,02	1,5
	150	1,4	1,2
$\text{CDCl}_3 + N_2$	80	2,9	2,2
$\nu_4(\xi = 0,865)$	150	1,2	1,2

В случае перпендикулярных полос поглощения, внутримолекулярные возмущения свободного вращения силами кориолиса являются определяющими в формировании контуров и успешно конкурируют с внешними возмущениями за счет соударений и сравнительно мало изменяются при убывании τ_j от 6 до $1 \cdot 10^{-12}$ с с ростом давления постороннего газа.

вращательных полос с различными направлениями дипольного момента перехода и параметрами асимметрии. Выбранные для исследования полосы ИК поглощения и КР в парах при давлениях в несколько мм рт. ст. имеют, как хорошо разрешенные вращательные P-, Q- и R-ветви, так и сплошные контуры. Для них выполнено отнесение к одному из типов полос асимметричных волчков А, В, и С, проведено сопоставление экспериментальных и теоретических величин разделения P- и R-ветвей, а также спектральных $M(2)$. Для всех исследованных полос получено удовлетворительное совпадение величин экспериментальных и теоретических значений $M(2)$.

4.2. Влияние высоких давлений посторонних газов на контуры полос КРС молекулы трихлорэтилена

Рассматриваются результаты экспериментальных исследований влияния высоких давлений посторонних газов He, Ar, N₂ до 200 атм и CO₂ до 75 атм на контуры полос КРС паров трихлорэтилена (C₂HCl₃) при температуре 323 К. В спектре КРС только одна полоса имеет достаточную интенсивность, позволяющую вести количественный анализ. Это полоса ν_1 ($\nu_{\max} = 3094 \text{ см}^{-1}$), относящаяся к валентным симметричным колебаниям (С-Н), типа симметрии (А). Полоса КРС чистых паров, в отличие от ИК полосы, не имеет следов вращательных P- и R-ветвей, наблюдается только Q-ветвь. Полоса асимметрична с отклонением в низкочастотную сторону. При добавлении N₂ асимметрия сглаживается и при 120 атм полоса становится симметричной. Дальнейшее повышение давления до 200 атм приводит к незначительному смещению ν_{\max} в сторону высоких частот на $2,4 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение полуширины на $1,6 \text{ см}^{-1}$. При добавлении 40 атм. CO₂ происходит полная симметризация полосы. В интервале давления от 40 до 50 атм полоса сужается на $1,0 \text{ см}^{-1}$, максимум смещается в сторону высоких частот на 2 см^{-1} . При повышении давления до 75 атм наблюдается дальнейшее сужение полосы на $0,8 \text{ см}^{-1}$ и обратное смещение ν_{\max} в сторону низких частот на $1,2 \text{ см}^{-1}$. Добавление He и Ar в интервале давлений (0 – 150 атм) приводит только к симметризации полосы.

Спектральное распределение интенсивности $I(\nu)$ в поляризованной компоненте полос КРС может служить основой для разделения вкладов колебательной и переориентационной релаксации в контурах полос, а время релаксации определяется по затуханию соответствующих ФК. Для определения вклада переориентационной релаксации анализировались полосы КРС C₂HCl₃ как в чистой жидкости, так и в растворе CCl₄ в соотношениях от 1:1 до 1:24. В данном интервале концентрации полуширина полос в растворе

менялись от $9,6$ до $9,0 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Вращательное движение молекул C₂HCl₃, а следовательно, и колебательно-вращательные контуры полос могут оцениваться как по сопоставлению экспериментальных ДФК с теоретическим, в приближении расширенной модели вращательной диффузии, так и сопоставлением контуров полос. Для анализа изменений контуров полос колебаний ν_1 КРС были использованы оба способа. Теоретический расчет ФК проведен, используя выражение,

$$C_{\text{кол.}}(t) = \exp\{-M_2(\tau_c t + \tau_c(e^{-\nu t} - 1))\}$$

где, $\tau_c = (M_2 \cdot \tau_r)^{-1}$, M_2 - второй спектральный момент. Теоретические контуры рассчитывались Фурье-преобразованием данного выражения.

Экспериментальные и теоретические ФК для полосы ν_1 КРС в смеси C₂HCl₃ с CO₂ совпадают лишь в ограниченном интервале времени, которое может быть интерпретировано как время свободного вращения. При 60 атм CO₂ свободное вращение сохраняется в течении $0,8 \cdot 10^{-12}$ с, а в смеси с He и Ar при 150 атм до $1,05$ и $1,0 \cdot 10^{-12}$ с, а в растворе до $0,12 \cdot 10^{-12}$ с, соответственно.

Рассчитанные теоретические контуры полос колебаний ν_1 КРС C₂HCl₃ в смеси с N₂, при τ_j^{-1} равным $15,0$ ($x-x-x$) и $8,6$ ($o-o-o$), хорошо совпадают с экспериментальным (рис.7).

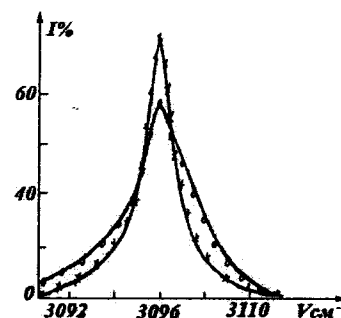


Рис.7. Экспериментальная полоса (ν_1) КРС (сплошная линия) и теоретические: ($x-x-x$)-80 атм ($\tau_r^{-1}=15,0$) и ($o-o-o$)-200 атм ($\tau_r^{-1}=7,6$).

С целью определения вклада переориентационной релаксации были исследованы также полосы КРС в чистой жидкости и в растворе CCl₄. Исследования концентрации зависимости полосы ν_1 при соотношениях от 1:1 до 1:24 показывают, что в данном интервале полуширина меняется от $9,6$ до $9,0 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты показывают, что в отличие от раствора основным релаксационным процессом, определяющим контур полосы КРС паров, является вращательная релаксация.

4.3. Влияние высоких давлений посторонних газов на контуры ИК полос поглощения молекул трихлорэтилена

Исследованы закономерности трансформации контуров ИК полос поглощения паров C_2HCl_3 с ростом давления посторонних газов He, Ar, N_2 до 150 атм и до CO_2 60 атм. Выбранные для исследования ИК полосы поглощения паров C_2HCl_3 относятся к полосам типов А, В и С асимметричных волчков. В полосах ИК поглощения четко проявляются вращательные структуры.

С ростом давления в полосах типа А (3096 и 850 см^{-1}) и С (783 и 453 см^{-1}) с хорошо разрешенными вращательными ветвями Р- и R сливаются с Q-ветвью и при давлениях 100 атм образуют единый контур (рис.8 (а), крив.1-3). Дальнейшее повышение давления до 150 атм приводит лишь к небольшому сужению полос (крив. 4-5). Аналогичные изменения, приводящие к образованию контура с одним максимумом, наблюдаются и для полосы типа В (940,7 и 635 см^{-1}). Исчезает асимметрия, наблюдаемая в полосах чистых

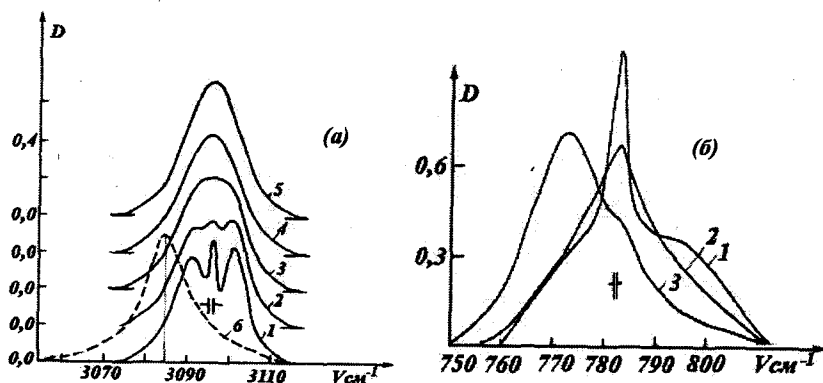


Рис. 8(а и б). ИК полосы поглощения колебания ν_1 и ν_{10} C_2HCl_3 в смеси:
(а) чистых паров; 2-40; 3-80; 4-120; 5-150 атм N_2 и 6- в растворе CCl_4 .
(б) 1 - 150 атм He, 2 - 150 атм N_2 и 3 - 140 атм Ar.

паров полосы становится симметричными. В использованном интервале давлений для всех полос, кроме полосы ν_{10} (783 см^{-1}), не наблюдается увеличения интегральной интенсивности полос с ростом давления посторонних газов.

В смесях с N_2 полоса ν_{10} (783 см^{-1}) изменяется симметрично и при 150 атм приобретает куполообразную форму. В смеси с He наблюдается полное сглаживание Р- ветви уже при 80 атм, небольшое уширение Q- ветви и незна-

чительное изменение R- ветви, следы которого сохраняются до 150 атм, контур трансформируется несимметрично. В противоположность He добавление Ar вызывает увеличение интенсивности Р- ветви и её слияние с Q- ветвью и сглаживание R- ветви. При 140 атм Ar наблюдается низкочастотное смещение ν_{max} полосы на 10 см^{-1} . Наблюдаемое "аномальное" изменение контура полосы ν_{10} в смесях с Ar возможно связано с комплексобразованием, а не с изменением углового момента молекулы с ростом давления посторонних газов.

Для ряда контуров ИК полос поглощения при высоких давлениях получивших простую форму, удалось проследить закономерности их дальнейшего изменения при максимальных давлениях. Полученные результаты показывают, что наблюдаемая асимметрия для всех типов полос чистых паров в спектрах ИК и КРС в основном сглаживается, увеличение интегральной интенсивности не происходит, кроме полосы ν_{10} . Полуширина некоторых полос при максимальном давлении CO_2 приближается к полосам раствора, однако, во всех случаях они отличаются по положению максимумов, как правило, более высокочастотным, чем у растворов.

Полученные результаты показывают, что добавление одного и того же газа может привести к различным трансформациям контуров полос одной и той же молекулы, а в целом, к торможению свободного вращения с ростом частоты соударений.

4.4. Изучение релаксационных процессов по контурам ИК полос поглощения молекул трихлорэтилена в сжатых газах

Для оценки роли свободного вращения молекул в формировании колебательно-вращательных полос паров C_2HCl_3 , рассчитанные из экспериментальных контуров ДФК сопоставлялись с теоретическими. Отличительной особенностью экспериментальных ДФК паров C_2HCl_3 для полос типа А и В является наличие отрицательных минимумов t_{min} , которые характерны для поворота между соударениями на большие углы.

Анализ полученных ДФК показывает, что значение t_{min} закономерно уменьшается при переходе от полос типа А к полосам типа В и С в соответствие с величинами моментов инерции, определяющих вращение относительно данной оси. Действительно, для полос типа А затухание ДФК определяется характером вращательного движения молекул вокруг осей В и С, т. е. моментами инерции относительно среднего и наименьшего значений ($I_A < I_B < I_C$), т. е. вращательное движение, определяемое двумя большими мо-

3.7. Закономерности формирования контуров полос ИК и КРС молекулы фурана при высоких давлениях посторонних газов

Изучены полосы паров ИК поглощения ν_8 (872 см^{-1}), ν_{10} (1384 см^{-1}), ν_4 (1179 см^{-1}) и ν_{12} (1071 см^{-1}) и КРС $\nu_1 + \nu_4$ с $\nu_{\text{max}} = 3168 \text{ см}^{-1}$ фурана и их трансформация при добавлении He, Ar, N_2 до 150 и CO_2 до 60 атм. Выбранные для исследования ИК полосы поглощения фурана в чистых парах относятся к полосам типа (А): $1385,5$, 1071 , 872 см^{-1} и к типу (В) 1179 см^{-1} и полоса КРС к гибридным (А₁ и В₁).

Выбранная полоса КРС фурана (3168 см^{-1}) в чистых парах изолирована и не искажена вкладом дополнительных рассеяний. С ростом давления CO_2 до 30 атм. происходит смещение ν_{max} на 2 см^{-1} в низкочастотную сторону и уширение полуширины на $1,2 \text{ см}^{-1}$. При последующем увеличении давления CO_2 до 60 атм происходит обратное смещение ν_{max} в высокочастотную сторону на $1,3 \text{ см}^{-1}$. В случае использования N_2 как возмущающего газа в интервале давления до 100 атм, происходит незначительное высокочастотное смещение ν_{max} на $0,5 \text{ см}^{-1}$, а последующее увеличение давления до 150 атм приводит к низкочастотному смещению на $1,5 \text{ см}^{-1}$, при этом полоса становится почти симметричной.

Были также исследованы спектры КРС фурана в чистой жидкости и концентрационная зависимость в спирте. Сопоставление контуров показывают, что по положению максимума полоса паров смещена в высокочастотную сторону на 15 см^{-1} . Полуширина в чистых парах равна $5,2 \text{ см}^{-1}$ и в два раза уже, чем у раствора — $10,0 \text{ см}^{-1}$. Этот факт свидетельствует о том, что в парах проявляется только Q — ветвь.

Влияние высоких давлений посторонних газов на ИК полосы поглощения чистых паров фурана, приводит к сглаживанию наблюдаемых вращательных ветвей, полосы приобретают куполообразную форму, происходит небольшое смещение ν_{max} и незначительное уменьшение полуширины полос. Для полосы ν_4 (1385 см^{-1}) полное сглаживание вращательных ветвей наступает только при 150 атм N_2 , хотя слияние полос происходит при 100 атм., но в области максимума слабый след еще сохраняется. При максимальном давлении N_2 наблюдается низкочастотное смещение ν_{max} на 4 см^{-1} и сужение полуширины полос, по сравнению со значением при 100 атм на $4,5 \text{ см}^{-1}$. Хорошо разрешенные Р- и R-ветви полос ν_{16} (1180 см^{-1}) и ν_8 (872 см^{-1}) сливаются в единый контур без следов вращательных ветвей при давлении 120 атм N_2 , а при увеличении до 150 атм наблюдается небольшое сужение полос на $1,5$ и $2,0 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Было также исследовано возмущающие действия He

и Ar в данном интервале давлений, их влияние оказалось очень слабым. Из-за собственного поглощения при высоких давлениях не удалось в данной области частот использовать CO_2 как возмущающий газ. В исследованном интервале давлений увеличение интегральной интенсивности полос фурана не наблюдается.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТУРОВ ПОЛОС ИК И КРС СЛОЖНЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНЫХ ВОЛЧКОВ В СЖАТЫХ ГАЗАХ

4.1. Закономерности формирования контуров полос ИК поглощения и КРС молекул типа асимметричных волчков

Исследование закономерностей образования полос многоатомных молекул типа асимметричных волчков в парах экспериментально недостаточно изучено. Теоретический анализ контуров молекул типа асимметричных волчков более сложен, для них кроме полос типа А, В и С, которые соответствуют изменению дипольного момента относительно трех осей инерции, могут существовать и полосы смешанного типа с составляющим дипольным моментом вдоль всех трех осей инерции.

Многие молекулы типа асимметричных волчков имеют небольшие параметры асимметрии ($0,7 < \chi < 1$) и в то же время являются тяжелыми молекулами с заселенными высоким К. При заселении уровней с большими К, порядка 100 и выше, влияние асимметрии сглаживается, расщепление уровней становятся малым. В полосах поглощения таких молекул проявляются свойства симметричных волчков. При изучении контуров полос ИК и КРС этих молекул можно с некоторым допущением пользоваться зависимостями и правилами отбора симметричных волчков, заменяя вращательные постоянные (В) на $V = (B+C)/2$ для вытянутых и $V = (A+C)/2$ для сплюснутых волчков.

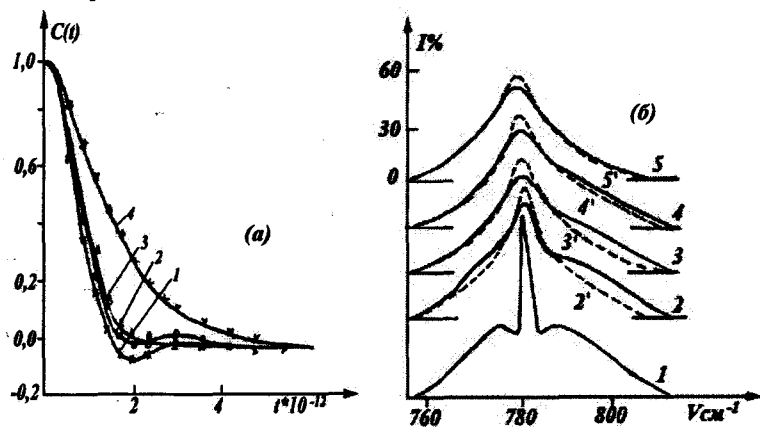
Были исследованы тяжелые многоатомные молекулы типа асимметричных волчков: тетрагидрофуран (C_4H_8), трихлорэтилен (C_2HCl_3), хлорбензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) и нафталин (C_{10}H_8), методом ИК и КРС спектроскопии. Измерение проводились при температурах 300–423 К. Несмотря на то, что выбранные полосы достаточно изолированы и некоторые из них слабо искажены, проявляются следы "горячих" переходов, в целом они достаточно интенсивны, вкладом дополнительных поглощений можно пренебречь и вести количественный анализ.

Рассмотрены особенности формирования контуров колебательно —

ментами инерции должно происходить медленнее, по сравнению с вращением относительно других осей.

Экспериментальные ДФК в смеси с посторонними газами совпадают с теоретическими лишь в ограниченном интервале времени, который можно интерпретировать как время свободного вращения, (рис. 9(а), крив. 1–4). Так, время свободного вращения относительно оси А (3096 см^{-1}) сохраняется в течение $0,8 \cdot 10^{-12}$ с, для оси В ($940,7 \text{ см}^{-1}$) до $0,7 \cdot 10^{-12}$ с, а для оси С (453 см^{-1}) до $0,8 \cdot 10^{-12}$ с, соответственно. Свободное вращение в растворе относительно осей инерции В и С, А и С сохраняется только в течении $0,4$ и $0,1 \cdot 10^{-12}$ с, соответственно.

Сравнение ДФК полос поглощения паров при максимальном давлении постороннего газа с ДФК растворов показывает (рис. 9(а), крив. 3–4), что даже при подобии контуров этих полос по форме и полуширине, вращательное движение молекул в растворе отличается от движения в сжатых газах. Так свободное вращение C_2HCl_3 в растворе CCl_4 относительно осей инерции В и С, А и С сохраняется только в течение $0,4$ и $0,1 \cdot 10^{-12}$ с, соответственно.



1 – 20; 2 – 40; 3 – 60 атм и 4 – в растворе CCl_4 .

Рис. 9(б). Контурсы ИК полосы поглощения C_2HCl_3 ($\nu_{\text{max}} = 782 \text{ см}^{-1}$):

1–5 экспериментальных при давлении, 0; 40; 80; 120 и 160 атм N_2 :

2'–5' рассчитанные по модели «J- диффузии», $\tau_j = 2,2; 1,25; 1,0$ и $0,85$.

Для полосы типа С, (колебания ν_{10}) был рассчитан теоретический контур в смеси с N_2 , в приближении модели «J-диффузии». Теоретические контурсы, полученные с учетом только полосы поглощения 0→1 рассматриваемого колебания ν_{10} C_2HCl_3 в смеси N_2 , удовлетворительно передают характер наблю-

даемых изменений (рис. 9(б)). Трансформация полосы обусловлена торможением свободного вращения при неадиабатических соударениях, изменяющих как направление, так и скорость вращения молекулы. Колебательная релаксация в изученном временном интервале до $6 \cdot 10^{-12}$ с оказалась несущественной.

4.5. Влияние высоких давлений посторонних газов на ИК полосы поглощения паров хлорбензола и нафталина

Исследовано влияние высоких давлений посторонних газов до 220 атм. на контуры ИК полос поглощения молекул хлорбензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\nu_{\text{max}} = 1025,5$ и $1087,4 \text{ см}^{-1}$) и нафталина (C_{10}H_8 , $\nu_{\text{max}} = 782$ и $1011,5 \text{ см}^{-1}$), при температурах 295, 348 и 423 К, соответственно. Выбранные полосы имеют триплетную структуру и относятся к полосам типа А и С асимметричных волчков.

В чистых парах, в области Q-ветви, контур полосы хлорбензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) слабо искажен следами «горячих» полос. При начальных давлениях Аг происходит убывание интенсивности Q- ветви вплоть до полного ее исчезновения при 60 атм, хотя как показано в ряде экспериментальных работ, для контуров, имеющих Q- ветвь, более типично уширение и относительное увеличение интенсивности. При давлениях до 80 атм Аг происходит полное слияние Q- ветви с P- и R- ветвями с хорошо выраженным провалом в центре полосы. Последующее увеличение давления Аг приводит к сглаживанию P- и R- ветвей, и при максимальном давлении Аг – 140 атм образуется контур с пологим максимумом. Смещение ν_{max} и увеличение интенсивности полосы с ростом давления посторонних газов не наблюдается (рис. 10). Бесструктурная полоса хлорбензола при 140 атм Аг в 2,5 раза шире, чем полоса разбавленного раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ в CCl_4 . Максимум полосы паров смещен на 2 см^{-1} в высокочастотную сторону, по сравнению с максимумом полосы раствора.

Возмущающее действие CO_2 до 95 атм и N_2 и Аг до 220 атм использовалось для исследования влияния давления на контуры двух ИК полос поглощения паров нафталина с $\nu_{\text{max}} = 782 \text{ см}^{-1}$ и с $\nu_{\text{max}} = 1011,5 \text{ см}^{-1}$. В исследованном интервале давлений посторонних газов происходит слияние вращательных ветвей и образование куполообразного контура при максимальных давлениях. Увеличение интегральных интенсивностей полос не происходит, наблюдается уменьшение полуширины на 3 см^{-1} (рис. 10, крив. 1–5).

Сопоставление полученных диффузных контуров полос смесей хлорбензола и нафталина с полосами растворов в инертных растворителях показывают, что ширина ИК полос поглощения паров в 4–6 раза больше, чем у

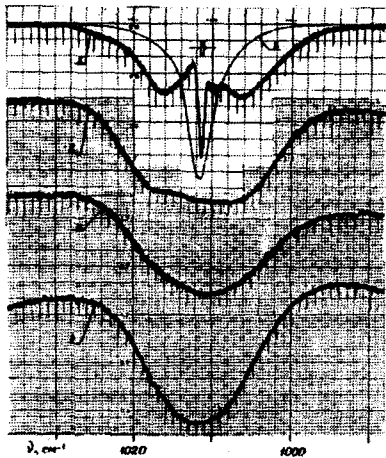


Рис. 10. ИК полосы поглощения паров $C_{10}H_8 + CO_2$ ($1011,5 \text{ см}^{-1}$): 1 – чистые пары; 2 – 30; 3 – 63; 4– 95 атм., при ($T = 348 \text{ K}$) и 5 – в растворе CCl_4 .

растворов. Полосы растворов заметно отличаются по форме и интенсивности от полос паров в сжатых газах (рис.10, крив. 5).

4.6. Исследование вращательной релаксации по контурам полос хлорбензола и нафталина

Для количественной оценки наблюдаемых изменений контуров с ростом давления посторонних газов, теоретически рассчитанные ДФК и контуры полос в приближении модели вращательной «J» - и «M»- диффузии сопоставлялись с экспериментальными. При расчетах, полосы рассматривались как квазипараллельные полосы симметричного волчка.

На рис.11 приведены экспериментальные ДФК при нескольких давлениях Ag , полученные Фурье трансформацией для полосы $1087,4 \text{ см}^{-1}$ C_6H_5Cl . Полоса поглощения паров хлорбензола типа А может рассматриваться как квазипараллельная полоса симметричного волчка с $\bar{B} = (B + C)/2$. Приведенный на рисунке ДФК для полосы поглощения ($1087,4 \text{ см}^{-1}$) чистых паров (крив. 2) и теоретическая (крив.1), рассчитаны в приближении симметричного волчка. Расчет экспериментальных ДФК для контуров хлорбензола с $v_{\text{max}} = 1087,4 \text{ см}^{-1}$ при давлениях до 100 атм проводился только по высокочастотной части полос, а при более высоких давлениях по всему контуру, так как полосы становятся симметричными.

Экспериментальные ДФК чистых паров совпадают с теоретическими до $0,5 \cdot 10^{-12}$ с и имеют отрицательные значения $C(t)$ в минимуме, что свидетельствует о поворотах молекул на большие углы между соударениями.

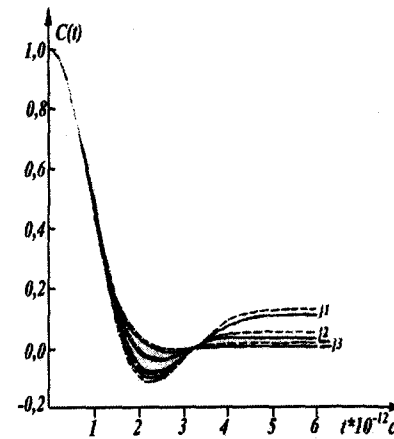


Рис. 11. ДФК полос поглощения нафталина в смеси с CO_2 ($1011,5 \text{ см}^{-1}$, $T=348\text{K}$): сплошная линия – экспериментальные; 1-30, 2-60 и 3-95 атм.; пунктиром - теоретические.

С ростом давления отрицательные значения $C(t)$ уменьшаются, время свободного вращения сокращается до $0,35 \cdot 10^{-12}$ с при 140 атм Ag .

Рассчитанные теоретические контуры полос поглощения смесей хлорбензола с Ag лучше совпадают с экспериментальными при высоких давлениях и несколько хуже при низких давлениях, когда в контур полосы существенный вклад вносит Q- ветвь.

Изменение вращательного движения молекул нафталина с ростом давления посторонних газов можно проанализировать, сравнивая экспериментальные ДФК, с теоретически рассчитанным. Как известно, в случае достаточно тяжелых асимметричных волчков с небольшим параметром асимметрии, таким как у нафталина ($\chi = -0,69$) с высокочастотными вращательными уровнями, их можно рассматривать подобно полосам симметричных волчков. Так полосу поглощения паров нафталина типа А ($v_{\text{max}} = 1011,5 \text{ см}^{-1}$) можно рассматривать как квазипараллельную, а типа С ($v_{\text{max}} = 782 \text{ см}^{-1}$) как квазиперпендикулярную полосу симметричного волчка.

В случае полосы ($1011,5 \text{ см}^{-1}$) расчет ДФК проводился по высокочастотной половине полосы. На рис. 10 (б) приведены экспериментальные и теоретические ДФК, для полосы $1011,5 \text{ см}^{-1}$ при собственном давлении паров нафталина, равном 5 мм рт. ст. Экспериментальные ДФК полос поглощения $v_{\text{max}} = 1011,5 \text{ см}^{-1}$ для смесей с CO_2 , сопоставлены с теоретическими $C_i(t)$, рассчитанными в приближении «J-диффузии». Хорошие совпадения, полученные в широком временном интервале $0 \div 5 \cdot 10^{-12}$ с, свидетельствуют об определяющей роли свободного вращения в образовании основной части контуров полос. Наличие отрицательного минимума для ДФК полосы $1087,4 \text{ см}^{-1}$

хлорбензола и $1011,5 \text{ см}^{-1}$ нафталина свидетельствуют о поворотах молекул на большие углы между соударениями.

Несмотря на то, что в смеси паров нафталина и хлорбензола с посторонними газами при давлениях достигающих 200 атм может происходить обмен колебательной энергией при столкновениях, однако основная роль в формировании широких бесструктурных контуров полос принадлежит вращательной релаксации. Колебательная часть ширины полос, даже если она с ростом давления достигает величины, присущей растворам, будет составлять не более 12-15% общей ширины.

4.7. Влияние высоких давлений посторонних газов на контур ИК полос поглощения паров тетрагидрофурана

Было исследовано влияние высоких давлений посторонних газов He, Ar, N_2 до 150 атм и CO_2 до 60 атм на контуры ИК полос поглощения паров тетрагидрофурана (ТГФ). Для исследования были выбраны колебания ν_{20} - 1464 см^{-1} (B_1) - (СНС); ν_4 - $1365,5 \text{ см}^{-1}$ - (B_1), (CH_2 - кач. кол.); ν_{23} - 1085 см^{-1} , ν_{30} - 920 см^{-1} (A_1) и ν_9 - 870 см^{-1} (кольцевые колебания), которые имеют достаточную интенсивность. Для полосы ν_4 , характерно четко выраженная колебательно-вращательная структура, подобная P-, Q- и R- ветвям полос типа А асимметричного волчка. Молекула ТГФ имеет небольшой параметр асимметрии $\chi = 0,07$.

Исследование влияние посторонних газов до 150 атм на бесструктурные полосы ТГФ показало, что с ростом давления происходит сглаживание остатков вращательной структуры, небольшое смещение ν_{max} и изменение полуширины полос. Влияние одного и того же газа, в одном и том же интервале давлений приводит к различным изменениям ИК полос поглощения ТГФ. Наблюдаются смещения максимумов полос как в сторону высоких, так и в сторону низких частот, аналогично изменяется и ширина полос. Для полос 1085 и 920 см^{-1} изменение контуров происходит в интервале давления N_2 до 100 атм и CO_2 до 20 атм, дальнейшее увеличение давления посторонних газов не приводит к изменению контура данных полос.

В случае полосы $1365,5 \text{ см}^{-1}$ с ростом давления N_2 наблюдается постепенное сглаживание вращательных ветвей и увеличение интегральной интенсивности. Повышение давления от 100 до 150 атм N_2 приводит к полному сглаживанию структуры, при этом наблюдается уменьшение полуширины полосы на $4,5 \text{ см}^{-1}$ и увеличение интегральной интенсивности в 2,5 раза. В случае использования CO_2 уже при 10 атм происходит сглаживание враща-

тельных ветвей, а повышение давления до 30 атм приводит к образованию простого бесструктурного контура и увеличению интенсивности. При дальнейшем повышении давления до 60 атм наблюдается высокочастотное смещение ν_{max} на $3,5 \text{ см}^{-1}$, уменьшение полуширины на $5,2 \text{ см}^{-1}$ и увеличение интегральной интенсивности полосы в 2,5 раза.

Необходимо отметить, только для двух полос 1464 и $1365,5 \text{ см}^{-1}$ происходит увеличение интегральной интенсивности с ростом давлений посторонних газов. Для полос 920 и 872 см^{-1} повышение давлений посторонних газов приводит к изменению контуров только при начальных давлениях N_2 до 80 атм. и CO_2 до 20 атм. Последующее повышение давлений к заметным изменениям полос не приводит. Для этих полос перекрытие вращательных линий и разрушение вращательной структуры, вероятно, произошло при самых начальных давлениях и дальнейшая трансформация контуров возможна только при более высоких давлениях.

Поскольку наблюдаемые изменения контуров полос ТГФ невозможно объяснить в рамках существующих моделей вращательной диффузии, можно предположить, что увеличение интегральной интенсивности, связано с возрастанием роли межмолекулярной колебательной релаксации при уменьшении межмолекулярных расстояний или появлением дополнительного дипольного перехода, индуцированного соударением для данных переходов.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БИООРГАНИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ И БИСУБСТРАТОВ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

5.1. Исследование ИК спектров некоторых аминокислот.

Более глубокое познание проблем физиологических, биохимических, генетических и иммунологических процессов жизнедеятельности, а также разработка высокоэффективных методов ранней диагностики различных форм заболеваний возможны при изучении физико-химической структуры биосубстратов (биожиждкость и ткань) на молекулярном уровне. Физико-химические свойства биосубстратов, определяются в первую очередь строением макромолекулы, где важную роль играет конформационная структура. Биосубстраты являются очень сложными соединениями, и интерпретация их колебательных спектров требует многостороннего исследования, поэтому часто используют модельные соединения.

Исходя из изложенного, были исследованы некоторые биоорганические

соединения, в частности аминокислоты; гистидин, лизин, L-аланин и L-пролин и их дейтерированные аналоги, где атом водорода в NH группе был заменен, на атом дейтерия (D). Для аминокислот L-аланина и L-пролина были теоретически рассчитаны положения ν_{\max} , и отнесение к определенным типам колебаний. При этом предполагалось, что силовые постоянные и электрооптические параметры при дейтерировании останутся неизменными.

Сопоставление теоретически рассчитанных частот ИК полос поглощения с экспериментальными показывают на удовлетворительную корреляцию между ними. Однако в экспериментальных спектрах отсутствуют некоторые частоты, характерные для теоретически рассчитанных спектров. Отсутствие отдельных теоретически рассчитанных переходов в экспериментальных спектрах, возможно связано с переналожением различных колебаний, лежащих в данной области спектра, а также с взаимодействием R – группы с основной структурой и с различными меж- или внутримолекулярными взаимодействиями.

Полученные спектры сопоставлялись со спектром плазмы крови донора. Оказалось, что только аминокислоте L-пролину характерна такая же полоса в области частот $1700 - 1400 \text{ см}^{-1}$, что и плазме крови. Совпадение по форме и по положению ν_{\max} свидетельствует о том, что в образовании данных полос участвуют одни и те же группы атомов. Анализ спектров исследованных аминокислот и плазмы крови показывает, что спектры модельных соединений способствуют интерпретации спектров сложных макромолекул, таких как биосубстраты.

5.2. Исследование спектральных характеристик биожидкостей

В последние годы методы колебательной спектроскопии в медицине находят широкое применение для диагностики различных форм заболеваний, которые имеют некоторые преимущества перед другими методами исследований: не требуется разложение вещества на отдельные фракции; не используются химреактивы и не проводятся цветные реакции, требуется незначительное количество исследуемого вещества.

Следовательно, исследуя молекулярно динамические свойства биосубстратов (биожидкость и биоткань), можно получить информацию относительно процесса заболевания по колебательным спектрам.

Нами были исследованы ИК спектры биологических жидкостей (кровь, желудочный сок (ЖС) и желчь) и биотканей (кожа, псориазические чешуйки и волосы), а также отдельных фракций плазмы крови, в частности, холесте-

рин и β - липопротеиды и их стандарты, с целью диагностики синдрома диабетической стопы (СДС) при сахарном диабете (СД), жировой эмболии (ЖЭ), пилородуоденального стеноза, желчно-каменной болезни (ЖКБ), псориаза, витилиго и др.

Для интерпретации полученных ИК спектров, сравнивались со спектрами биосубстратов донора, а также х. ч. холестерина, пепсина. Анализ ИК спектров показывают, что они отличаются, по форме, соотношению интенсивность, положению ν_{\max} и количеству полос. Полученные результаты показывают, что исследуя ИК спектры биосубстратов можно получить не только информацию о динамике течения заболевания, но также диагностировать различные формы заболевания.

С целью поиска эффективных путей ранней диагностика ЖЭ была исследована плазма крови больных при политравмах, так как летальность от данного заболевания очень высока. Существующие методы могут определить лишь косвенные признаки, используя дорогостоящие химреактивы, и основываются на измерении количества глобул в плазме крови. Точность и достоверность которых зависит от многих факторов.

В качестве эталона использованы ИК спектры плазмы крови пациента, которому известным клиническим способом был установлен диагноз ЖЭ. В ИК спектрах плазмы крови эталона, в области часто $1200 - 1000 \text{ см}^{-1}$ проявляется сложная и структурная полоса, которая отсутствует у донора и у других исследованных нами патологий. Появление данной полосы в ИК спектрах плазмы крови пациентов, при политравмах могут служить критерием диагноза ЖЭ (патент РТ, № 0600052, от 19. 12. 2005 г).

Таким образом, использование метода ИК спектроскопии в медицине является перспективным, т. к. позволяет на доклинической стадии диагностировать заболевание, а также объективно контролировать эффективность проводимой терапии.

5.3. Исследование методом ИК спектроскопии плазмы крови при сахарном диабете

Проблема сахарного диабета является сложной и многоплановой в связи с исключительно быстрым ростом численности больных. По прогнозам ВОЗ, к 2025 году СД может приобрести эпидемический характер. Своевременная диагностика и лечение больных СД, и особенно с осложненным симптомом-комплексом стопы диабетика – одна из важнейших проблем практической медицины.

Таблица 2

Положения ν_{\max} ИК полос поглощения плазмы крови при различных формах СДС

донор	впервые выявленный	СДС		
		II-тип	III-тип	IV-тип
3280	3270	3270	3265	3250
2920	2910	2910	2910	2905
1640	1640	1620	1610	—
1550	1550	1530	1520	1510
1450	1450	1450	—	—
1390	1390	1390	1390	1390
1310	1310	1310	—	—
1250	1250	1250	1240	1240
—	—	1160	—	—
1062	1065	1065	1070	1070
650	650	610	650	610

5.4. Спектральное исследование желудочного сока

Желудочный сок (ЖС) является одним из основных носителей информации о желудочно-кишечном тракте. Были исследованы спектральные характеристики желудочного сока в норме доноров и группы больных, страдающих пилородуоденальным стенозом язвенной этиологии. В ИК спектрах ЖС донора проявляется бесструктурная полоса с ν_{\max} 3200 см^{-1} , полосы средней интенсивности при 650 и 1600 см^{-1} , слабая полоса при 1100 см^{-1} и очень слабая при 2100 см^{-1} . В зависимости от этиологии течения заболевания меняется форма, положение максимума и интенсивность полосы 3200 см^{-1} , а также полос 1600 и 1040 см^{-1} .

Существует точка зрения, что при пилородуоденальном стенозе язвенной этиологии меняется концентрация пепсина в ЖС. С целью определения взаимосвязи между изменением концентрации пепсина в ЖС и течением заболевания, были исследованы ИК спектры химически чистого (х.ч.) пепсина, его раствора в соляной кислоте и *in vitro*, концентрационной зависимости в ЖС. В ИК спектрах х.ч. пепсина присутствует большой набор узких полос различной интенсивности, среди которых самыми интенсивными являются структурная полоса 3350 см^{-1} и узкая дублетная полоса $1040 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах раствора х.ч. пепсина в соляной кислоте самыми интенсивными также являются полосы 3400 и 1050 см^{-1} .

Исходя из выше изложенного, была исследована плазма крови больных: 1) впервые обратившихся, 2) которые болеют длительное время и проходили несколько курсов лечения, 3) с различными осложнениями СДС и 4) донора. Длительность заболеваний — от 2 до 14 лет, возраст пациентов — от 42 до 65 лет.

Для интерпретации изменения спектров от форм и степени сложности СДС полученные ИК спектры были сопоставлены со спектром донора (рис.10, крив.1-4). В таблице 2 приведены наблюдаемые значения ν_{\max} ИК полос поглощения плазмы крови при различных формах СДС. Анализ ИК спектров плазмы крови больных показывают, что в зависимости от формы, степени осложнения и длительности течения заболевания, наблюдается не только повышение интенсивности полосы глюкозы ($\nu_{\max}=1022 \text{ см}^{-1}$), но также изменяется форма дублетной полосы с ν_{\max} при 1650 и 1540 см^{-1} . В зависимости от типа СДС происходит перераспределение интенсивностей между пиками дублетной полосы до полного их слияния в единый контур с $\nu_{\max}=1510 \text{ см}^{-1}$ (рис. 12, крив.1-4).

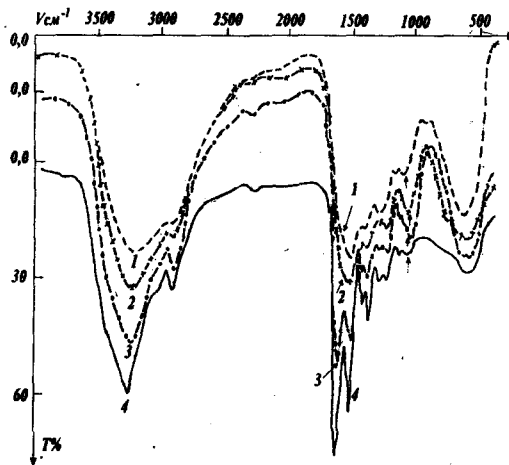


Рис. 12. ИК спектры плазмы крови больных при различных формах СДС: 1-IV, 2-III, 3-II типа и 4 — донора.

В процессе лечения полоса глюкозы приходит в норму, но дублетная полоса не приходит в норму. Эти факты свидетельствуют о том, что необходим поиск дополнительных путей лечения, чтобы ИК спектры плазмы крови больных СД по всем показателям совпадали со спектрами донора.

Полученные ИК спектры показывают, что по перераспределению соотношений пиков дублетной полосы и изменению её формы можно определить различные типы осложнения и использовать для диагностики СДС (Положительное решение на патент № 05000873, от 21 октября 2005 г.).

Результаты анализа концентрационной зависимости ИК спектров ЖС и пепсина показывают, что когда в спектрах ЖС больных наблюдается увеличение интенсивности полосы $1040 (\pm 20) \text{ см}^{-1}$ на 10% и выше, по сравнению со спектром донора, то можно считать, что при пилородуоденальном стенозе язвенной этиологии происходит увеличение количества пепсина в желудочном соке.

5.5. Применение ИК спектроскопии в исследование желчи при желчно-каменной болезни

С целью изучения взаимосвязи между течением динамики ЖКБ и их проявлением в ИК спектрах желчи были исследованы пробы протоковой, пузырной и дуоденальной желчи, полученные более чем у 120 больных, страдающих различной формой ЖКБ. На основании сравнения полученных ИК спектров желчи, желчных камней удаленных во время операции, со спектром донора, х. ч. холестерина, раствора холестерина в CCl_4 и *in vitro* концентрационной зависимости в желчи, установлена прямая зависимость между изменением формы и интенсивностью некоторых ИК полос поглощения и этиологией течения ЖКБ (рис.13, крив 1- 4, таб. 3).

Таблица 3

Положения ν_{max} основных ИК полос поглощения х. ч. холестерина, её раствора в CCl_4 , холестеринового типа камня и желчи

п/п	Желчь $\nu_{\text{max}} \text{ см}^{-1}$	х.ч.холестерин $\nu_{\text{max}} \text{ см}^{-1}$	х. ч. холестерин в CCl_4 , $\nu_{\text{max}} \text{ см}^{-1}$	холестериновый тип камня $\nu_{\text{max}} \text{ см}^{-1}$
1	3380	3300	3300	3400
2	2910 ср.	2820 ср.	2910 о.с.	2910 с.
3	1550	1450	1430	1450
4	1460	1370	1360	1365
5	1065	1050	1040	1050
6	600	600	—	600

Показано наличие прямой зависимости интенсивности полосы $2900 (\pm 20) \text{ см}^{-1}$ от концентрации холестерина в желчи и типа конкрементов. В ИК спектрах желчи донора интенсивность полосы $2910 (\pm 10) \text{ см}^{-1}$ очень слабая. В зависимости от формы ЖКБ и природы конкрементов интенсивность полосы $2910 (\pm 10) \text{ см}^{-1}$ может увеличиваться многократно в спектрах желчи больных.

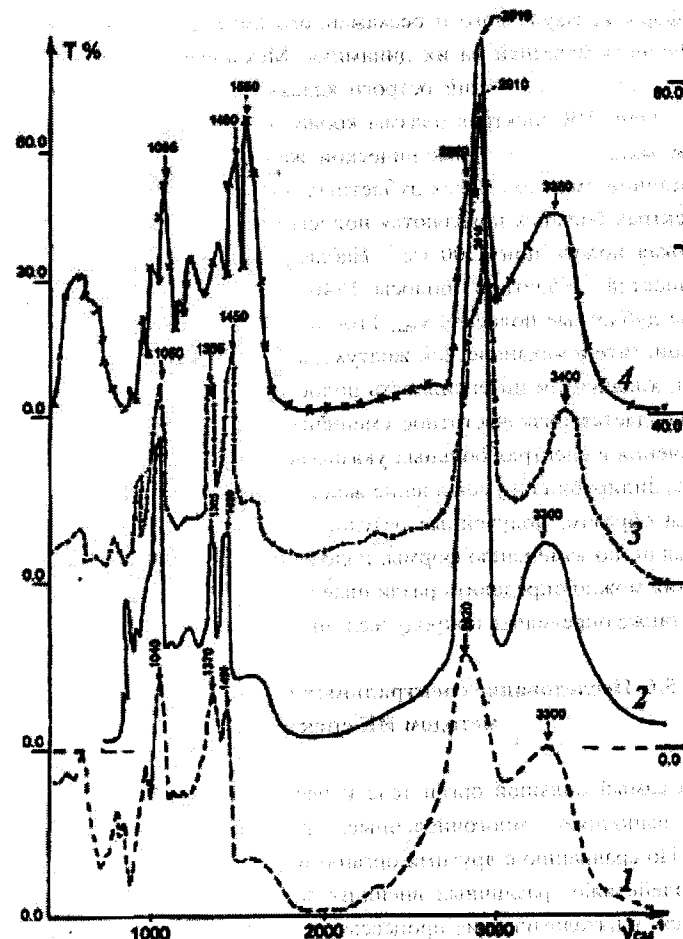


Рис.13. ИК спектры: 1 – х.ч. холестерин; 2 – х.ч. холестерин в растворе CCl_4 ; 3 – холестериновый тип камня и 4 – желчь.

Установлено, что многократное увеличение интенсивности полосы $2900 (\pm 20) \text{ см}^{-1}$, по сравнению с полосой донора, указывает на то, что обнаруженный конкремент имеет холестериновую или пигментную природу.

На основании полученных результатов предложен неинвазивный способ определения холестеринового типа камней, по результатам которых получен Евро-Азиатский патент № 02000763, от 24.10. 2002 г.

Методом ИК спектроскопии были исследованы механизмы течения раз-

личных форм калькулезного и бескаменного холецистита, а также влияния сопутствующих болезней на их динамику. Механическая желтуха является одним из частых осложнений острого калькулезного холецистита. Сравнительный анализ ИК спектров плазмы крови донора и больных острым калькулезным холециститом и механической желтухой показывает их существенное отличие. Вместо слабых дублетных полос $1050-1100 \text{ см}^{-1}$ и $1400-1450 \text{ см}^{-1}$ в спектрах больных появляются полосы при $1060, 1380 \text{ см}^{-1}$ и интенсивная широкая полоса при 1200 см^{-1} . Наблюдается также перераспределение интенсивностей дублетной полосы 1540 и 1650 см^{-1} и появляются также две новые дублетные полосы с ν_{max} 1100 и 1210 см^{-1} . При остром калькулезном холецистите и механической желтухе, а также с выраженным острым гепатитом и холангитом интенсивность полос 1540 см^{-1} и 1650 см^{-1} увеличивается, наблюдается низкочастотное смещение ν_{max} 1650 см^{-1} на $22 - 25 \text{ см}^{-1}$. Эти изменения в спектрах больных указывают на увеличение количества холестерина, билирубина и уменьшение желчных кислот в плазме крови.

Таким образом, полученные результаты показывают, что исследуя ИК спектр желчи, по изменению формы, положению ν_{max} и интенсивности полос поглощения можно определить различные формы ЖКБ и сопутствующих болезней, а также определить природу желчных камней.

5.6. Исследование спектральных характеристик биотканей методом ИК спектроскопии

Кожа самый большой орган тела и несмотря на относительно простое строение, выполняет многочисленные, весьма важные для организма функции. По сравнению с другими органами кожа значительно чаще подвергается воздействию различных внешних факторов среды, она также легко вовлекается в патологические процессы, первично развивающиеся во внутренних частях организма. Однако без вмешательства в организм человека невозможно взять пробы кожи для любого анализа, что является очень болезненным. Волосы – это придатки кожи и очень доступны.

Одной из главных целей медицины является диагностика без вторжения во внутренние органы человека. Этим требованиям как раз отвечают волосы. Исходя из вышесказанного, были исследованы методом ИК спектроскопии спектральные характеристики кожи и её придатки - волос, в зависимости от возраста, то есть изучались механизмы старения кожи, не исключая генетической зависимости и некоторых форм кожных болезней.

Полученные ИК спектры волос показывают их существенное отличие

друг от друга. В спектрах волос молодых (до 22 лет) наблюдается несколько полос различной интенсивности: широкая и интенсивная полоса с ν_{max} 3400 см^{-1} , на низкочастотном крыле которой наблюдаются следы очень слабой полосы при 2900 см^{-1} . В области частот $2000-400 \text{ см}^{-1}$ проявляется пять полос различной интенсивности. С возрастом наблюдается увеличение интенсивности полосы 1450 см^{-1} и уменьшение интенсивности полосы 3300 см^{-1} .

С целью определения возможности использования ИК спектроскопии для неинвазивной диагностики без вторжения в организм человека, были проведены анализы волос больных при некоторых заболеваниях. Сопоставление ИК спектров волос здоровых и больных показывает, что они сильно отличаются. При бронхиальной астме в ИК спектрах вместо дублетной полосы 1450 и 1600 см^{-1} наблюдается полоса с ν_{max} 1550 см^{-1} . В случае витилиго наблюдается увеличение интенсивности полосы 3340 см^{-1} и 2910 см^{-1} по сравнению с полосой донора. В области частот $400-1800 \text{ см}^{-1}$ вместо дублетной полосы 1450 и 1600 см^{-1} наблюдаются четыре узкие и интенсивные полосы с ν_{max} $1650, 1260, 1120$ и 600 см^{-1} . Подобные изменения наблюдаются и в ИК спектрах волос больных при псориазе (Положительный решения на патент, № 05000866, от 02.08.2005 г. и № 05000878, от 31.12.2005 г.).

Способ ранней диагностики по ИК спектрам волос, без вторжения в организм человека очень важен, особенно в случаях генетической предрасположенности, так как позволяет при проявлении первых характерных изменений в спектрах начать лечение.

Глава 6. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА БИОСУБСТРАТ

6.1. Применение ИК спектроскопии для исследования механизма взаимодействия низкоинтенсивного лазерного излучения на биосубстраты

Уникальные свойства лазерного луча открыли широкие возможности его применения практически во всех областях медицины. Одним из способов высокоэффективного воздействия низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ), является внутривенное лазерное облучение крови (ВЛОК) и внутрихолодохальное лазерное облучение (ВХЛО) биожидкостей, которые в настоящее время широко используется при лечении многих заболеваний. При ВХЛО моноволоконный световод вводится в общий печеночный проток, че-

рез дренажную трубку, находящуюся в протоке (дренаж по Вишневному, Керру, Холстеду). ВЛОК и ВХЛО проводились только с использованием гелий-неонового лазера. Однако, несмотря на широкое применение (НИЛИ) в медицине и биологии, многие вопросы механизма его взаимодействия с биосубстратами на молекулярном уровне недостаточно изучены.

Весьма эффективным может оказаться для исследования механизма взаимодействия лазерного излучения с биосубстратами использование методов молекулярной спектроскопии. Изучая ИК спектры биосубстратов больных до и после курса лазеротерапии, *in vitro* и *in vivo* и сопоставляя спектры контрольной группы и доноров, можно получить информацию о механизме влияния лазерного излучения, которую невозможно получить другими методами. В качестве контрольной группы брали группу больных, которым назначали только медикаментозное лечение.

Было исследовано влияние НИЛИ ($\lambda = 0,63$ и $0,89$ мкм) на спектральные характеристики биосубстратов, в динамике курса проводимой лазеротерапии при некоторых формах заболеваний. Для исследования методом ИК спектроскопии механизма взаимодействия НИЛИ с биосубстратами, забор крови проводился до, во время и после окончания курса лазеротерапии. ИК спектры плазма крови больных до лечения и доноров показывают на их различие по форме, положению ν_{\max} и интенсивности полос поглощения.

Самыми чувствительными к различным формам заболеваний оказались полосы поглощения, лежащие в области частот $900-1800$ см⁻¹. В процессе лазеротерапии в большинстве случаев полосы по форме и положению ν_{\max} быстрее приближаются к полосам донора, чем спектры контрольной группы, что свидетельствует об эффективности НИЛИ, а метод ИК спектроскопии дает объективную оценку эффективности проводимого курса лечения.

6.2 Исследование влияния низкоинтенсивного лазерного излучения методом ИК спектроскопии на плазму крови при сахарном диабете

Существующие на современном этапе развития медицины методы лечения СД не дают желаемого результата. Поэтому продолжается поиск более эффективных методов ранней диагностики и лечения. Известно, что применение НИЛИ при лечении СД и гнойно-септических осложнений дает очень хорошие результаты и может выводить больных из состояния инсулинозависимости. Поэтому с целью изучения механизма влияния НИЛИ на течение СД и его осложнений и получения объективной информации было исследовано влияние НИЛИ на структуру крови больных СД, принимающих курс

лазеротерапии как транскутанно, так и ВЛОК. Для исследования влияния НИЛИ на динамику течения курса проводимого лечения, были изучены спектральные характеристики плазмы крови. Пробы крови для анализа брали до, в середине и после окончания курса проводимой ВЛОК.

Клинические анализы показали, что на 5-6 сутки лечения у больных после операции проходили болевые ощущения, уменьшались отеки, гиперемия тканей вокруг раны и гноетечение. На 10-12 сутки лечения с применением лазера, раны очищались от гнойно-некротических тканей.

Анализ ИК спектров (рис.14, крив.1- 4) показывает, что уменьшается интенсивность полосы глюкозы 1022 см⁻¹ и приходит в норму, происходит увеличение интенсивностей полос 2910 и 3340 см⁻¹, уменьшение интенсивностей полос, лежащих в интервале частот $700-1600$ см⁻¹. Наблюдается расщепление полосы $1510 (\pm 10)$ см⁻¹ на дублет с максимумами 1550 и 1640 см⁻¹, небольшое смещение частоты максимума и увеличение интенсивности слабой полосы $1040 (\pm 20)$ см⁻¹. После 8-10 сеансов, полосы 1130 и 1450 см⁻¹ также разделяются на дублет (крив. 3), что характерно для плазмы крови здорового человека. В конце курса, после 10 (12) сеансов полосы поглощения плазмы крови по форме, положению ν_{\max} и интенсивности приближаются к полосам донора. Однако соотношение интенсивности дублетной полосы 1550 и 1640 см⁻¹ практически в норму не приходит и отличие от полосы донора сохраняется (крив 3-4).

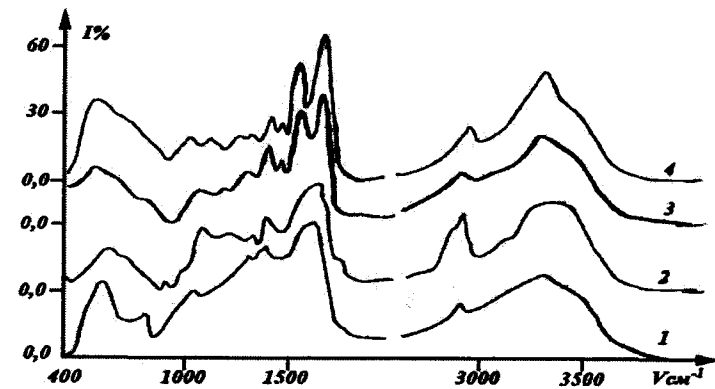


Рис. 14. Спектры ИК полос поглощения плазмы крови в динамике курса ВЛОК: 1 – до лечения, после: 2 – 4, 3 – 10 сеансов и 4 – донора.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение ИК спектроскопии дает информацию не только о динамике курса взаимодейст-

вия НИЛИ с биосубстратами, но одновременно может служить хорошим критерием для диагностики и в оценки эффективности лечения СД и его осложнений.

Таблица 4

Положения ν_{\max} основных ИК полос поглощения желчи при обтурационной желтухе, осложненной холангитом в процессе НИЛИ.

6.3. Исследование влияния НИЛИ in vivo на желчи при обтурационной желтухе осложненной холангитом методом ИК спектроскопии.

Методом инфракрасной спектроскопии исследовано влияние in vivo НИЛИ при обтурационной желтухе, осложненной холангитом доброкачественного генеза, на спектральные характеристики желчи. Показанием для проведения курса лазеротерапии явилось тяжелое состояние больных до и после операции. Впервые был разработан и использован в клинической практике способ внутривенного лазерного облучения (ВХЛО) для лечения обтурационной желтухи, осложненной холангитом. Контроль курса лечения проводился по сравнительному анализу ИК спектров желчи и плазмы крови больных в динамике и донора. Необходимое количество желчи (0,2 мл) для спектрального анализа брали интраоперационно, во время операции и в последующем периоде, на 4-6 и 10-12 сутки, из дренажа установленного в общем желчном протоке, кровь брали из кубитальной вены.

Анализ ИК спектров желчи больных и донора показывает, что они сильно отличаются по форме, интенсивности и количеству полос. ИК полосы поглощения желчи больных в области частот 400-1800 см^{-1} слабые и перекрыты друг с другом, а интенсивность полосы 3400 см^{-1} увеличена и в области максимума полосы расширена. Слабая полоса 2920 см^{-1} вообще не проявляется. Общая интенсивность полос лежащих в области частот 2400-400 см^{-1} в 2-3 раз меньше чем у донора.

Для сравнительной оценки влияния ВХЛО на послеоперационное течение обтурационной желтухи, осложненной холангитом, полученные ИК спектры в динамике сопоставлены со спектрами группы больных с аналогичным диагнозом, которые не получали курс внутривенного лазерного облучения. В процессе лечения наблюдаются сильные изменения в спектрах, интенсивность полос, лежащих в области частот 800-1800 см^{-1} увеличиваются в 2-5 раза, полосы становятся более четкими, происходит смещение частоты максимумов, т. е. по форме и интенсивности они приближаются к спектрам донора (таб. 4).

Результаты исследования ИК спектров желчи при обтурационной желтухе, осложненной холангитом, позволяют не только оценить эффективность проводимого курса лечения методом ВХЛО, но и дают информацию об из-

Донор	Больной с ОЖ			Больной ОЖ + МЖ		
	до	после 6	после 10	до	после 6	после 10
3400	3350	3360	3380	3300	3300	3360
2920	2910	2900	2920	2900	2900	2910
—	—	2840	—	—	2830	2840
1600	1610	1600	1605	1600	1650	1620
—	1540	1550	—	—	1535	—
1450	1450	—	—	1460	1440	1448
—	1398	1390	1350	1380	1375	—
1120	1050	1025	1040	—	—	—
—	815	800	800	1025	1060	1050
—	670	680	660	—	1030	—
—	—	—	—	650	670	—
500	—	—	—	580	600	540

6.4. Изучение механизма взаимодействия НИЛИ с биотканями

Многие вопросы этиологии и патогенеза псориаза на сегодняшний день остаются открытыми, чем и объясняется несовершенство большинства существующих способов его лечения. Длительное течение заболевания, увеличение числа осложненных форм, нередко приводящих к инвалидности больных, а также слабая эффективность существующих способов лечения отрицательно отражается на состоянии больных. Поэтому поиск новых эффективных методов лечения псориаза всегда оправдан.

Известно, что включение в комплекс лечебных процедур НИЛИ существенно повысило эффективность лечения в дерматологии. Однако многие вопросы данной проблемы недостаточно изучены и являются предметом многосторонних обсуждений. Исходя из этого, были исследованы методом ИК спектроскопии, влияние комбинированного лазерного излучения различного диапазона при псориазе. Группе больных был назначен ВЛОК, длительного облучения 30-35 мин., курс лечения 10 сеансов, ежедневно. Дополнительно, ежедневно (курс до 25 дней), проводили локальное облучение, с помощью

лазера инфракрасного диапазона ($\lambda = 0,89$ мкм) псориаических бляшек – по 3 мин. и облучение паравертебральных биологически активных точек – по 1 мин. Во время проведения курса лазеротерапии осложнений и побочных эффектов не отмечено.

Были исследованы псориаические чешуйки больных при различных формах течения заболевания и плазмы крови до и в процессе курса проводимой лазеротерапии. Для оценки эффективности курса проводимой лазеротерапии ИК спектры псориаических чешуек больных сопоставлялись со спектром здоровой кожи.

Для здоровой кожи во всем спектральном диапазоне частот $400-4000\text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд полос различной формы и интенсивности. Эта широкая полоса с частотой максимума: 3300 см^{-1} (NH) и со следами слабых пиков при 3320 см^{-1} (OH), 2830 и 2910 см^{-1} (симметричный и антисимметричный CH_2), 1630 см^{-1} (АМИД-1), 1500 см^{-1} (АМИД-2), 620 см^{-1} (деформационный OH) и ряд слабых по интенсивности полос. При псориазе в спектрах псориаических чешуек увеличивается интенсивность пика при 2900 см^{-1} и происходит смещение ν_{max} полосы 3300 см^{-1} на 60 см^{-1} в сторону низких частот. Наблюдаемое увеличение интенсивности пика 2900 см^{-1} характеризуется повышением содержания холестерина.

Анализ общего уровня холестерина и β -липопротеидов клиническими методами показало, что у больных, псориаозом независимо от возраста, степени течения и формы заболевания оказались в пределах нормы. Сопоставление ИК спектров холестерина и β -липопротеидов больных псориаозом и контрольной группы показало некоторые различия между ними. Так, для спектра β -липопротеидов контрольной группы характерно во всем диапазоне 5 четко выраженных полос с сильной и средней интенсивностью с ν_{max} при 3300 , 1600 , 1280 , 840 , 615 см^{-1} , в то время как у больных псориаозом наблюдается смещение ν_{max} , изменение их интенсивности и появление новых полос. В частности для β -липопротеидов у больных, вместо полос 840 и 615 см^{-1} наблюдается одна более интенсивная полоса с $\nu_{\text{max}} = 620\text{ см}^{-1}$, а полоса 1600 см^{-1} расщепляется на дуплет. Аналогичные изменения наблюдались и для ИК спектра холестерина.

В процессе лечения наблюдалась положительная динамика псориаических элементов, начиная с 8 – 10 сеанса происходит побледнение очагов поражения, снижение интенсивности зуда, уменьшение инфильтрации и шелушения. Начиная с середины курса лечения, бляшки уплотнились до пятен с незначительным шелушением, значительно уменьшалась опухоль и тугоподвижность в суставах, исчезали явления эритродермии. От проведенной

терапии у 37 больных из 93 наступило клиническое выздоровление, у 45 значительное улучшение и у 11 незначительное улучшение.

Таким образом, применение НИЛИ в дерматологии дает хорошие положительные результаты и ускоряет процесс лечения. Анализ ИК спектров в динамике курса проводимой лазеротерапии показывает, что в процессе лечения полосы поглощения по положению ν_{max} и интенсивности приближаются к спектрам донора. Изучение ИК спектров псориаических чешуек позволяет установить диагноз на ранних этапах развития заболевания и в определенной степени разъяснить некоторые вопросы патогенеза данного заболевания.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны специальные обогреваемые кюветы высокого давления с переменной длиной оптического пути ($10 + 100$ мм) для исследования полос ИК поглощения и КРС, выдерживающие давление до 500 атм и температуру до 573 К, и специальная приставка многократного отражения, увеличивающая многократно интенсивность паров КРС.

2. Впервые выполнено систематическое исследование влияния высоких давлений ($P \geq 200$ атм.) посторонних газов He, Ar, N_2 и CO_2 на полосы ИК поглощения и КРС паров сложных многоатомных молекул типа симметричных и асимметричных волчков, имеющих в чистых парах как контуры полос с вращательной структурой P-, Q- и R- ветвей, так и простых. Установлено, что основным механизмом, формирующим контуры колебательно-вращательных полос чистых паров, является свободное вращение, время которого изменяется за счет внутримолекулярных факторов.

3. Трансформация контуров колебательно-вращательных полос обусловлена переходом от свободного квантованного вращения в чистых парах, к заторможенному, в смесях со сжатыми газами. Межмолекулярная колебательная релаксация в исследованном интервале давлений не вносит существенно го вклада в формирование контуров полос ИК поглощения и КРС в интервале времени 0 – 5 пс.

4. Установлено, что внутримолекулярные возмущения свободного вращения силами кориолиса являются определяющим фактором, формирующим контур перпендикулярных полос, и успешно конкурируют с возмущающим действием посторонних газов, о чем свидетельствуют незначительные изменения формы полос с ростом давления посторонних газов.

5. В одном и том же интервале давлений форма гибридных полос меньше подвергается изменению, чем форма полос основных колебаний. Зависимость полуширины бесструктурных полос от давления имеет неодинаковый характер. При давлениях ($P \leq 100$ атм) полуширина практически не изменяется или несколько уширяется. Дальнейшее увеличение давления посторонних газов чаще приводит к сужению полос, которое согласуется с теоретическими предсказаниями.

6. Наблюдаемые изменения контуров параллельных, перпендикулярных и гибридных полос симметричных волчков, а также полос типа А, В и С

асимметричных волчков, в смесях с посторонними газами, лучше описываются в приближении расширенной модели «J» – диффузии, чем модели «M» – диффузии. Время корреляции углового момента τ_c , для которых при расчетах достигнуто наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных ДФК и контуров полос, могут интерпретироваться как средняя длительность свободного вращения при заданном давлении.

7. Экспериментальные и теоретически рассчитанные ДФК, с учетом частоты соударений τ_c , совпадают лишь в ограниченном интервале времени, что может быть интерпретировано, как время свободного вращения. Сравнение ДФК ИК полос паров C_2HCl_3 при максимальном давлении посторонних газов с ДФК полос растворов показывает, что даже при внешнем подобии контуров этих полос по форме и полуширине ($\Delta\nu_{1/2} = 16 \text{ см}^{-1}$ и 15 см^{-1} , соответственно), вращательное движение молекул в растворе заметно отличается от движения в сжатых газах. Так, свободное вращение C_2HCl_3 в растворе CCl_4 сохраняется до 0,12 пс, а в смеси N_2 и CO_2 до 0,82 и 0,64 пс, соответственно.

8. На основе полученных экспериментальных результатов установлено, что применение ИК спектроскопии в клинической медицине позволяет:

- установить на ранней стадии диагноз, определить влияние сопутствующих заболеваний;

- оценить степень течения заболеваний по изменению форм, положений ν_{max} и интенсивности спектров ИК полос поглощения, объективно оценить эффективность применения НИЛИ в медицине и курса проводимого лечения на молекулярном уровне.

9. Разработан неинвазивный способ определения природы конкрементов холестеринового типа по ИК спектрам желчи. Показано наличие прямой зависимости между увеличением интенсивности ИК полосы поглощения $2910 (\pm 10) \text{ см}^{-1}$ и типом холестеринового камня в желчи, при ЖКБ (Евро – Азиатский патент, № 02000763, от 24.10.2002 г.).

10. Разработаны методом ИК спектроскопии способы, позволяющие на ранней стадиях и на молекулярном уровне, установить диагноз по спектрам плазмы крови:

- жировую эмболию (патент РТ, № 0600052, от 19. 12. 2005 г.);

- различные формы синдрома диабетической стопы при сахарном диабете (положительное решение на патент, № 05000873, от 21. 10. 2005 г.);

- по спектрам волос, псориаза (положительное решение на патенты, № 05000866, от 02.08.2005 г. и № 05000878, от 31.12.2005 г.).

11. Разработан и внедрен в клиническую практику способ внутривенного лазерного облучения крови при лечении обтурационной желтухи, осложнённой холангитом.

12. Разработаны объективные критерии оценки эффективности лечений на молекулярном уровне по спектрам ИК полос поглощения биосубстратов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Борисевич Н. А., Залеская Г. А., Шукуров Т. Изучения молекул хлороформа в сжатых газах // Теоретическая спектроскопия. Горький, 1977.- Ч. 2.- С. 34-36.

2. Борисевич Н. А., Залеская Г. А., Шукуров Т. Влияние посторонних газов на вращательное движение молекул хлороформа // ДАН БССР.-1978.-Т. 22, № 7.- С. 600-603.

3. Борисевич Н. А., Залеская Г. А., Шукуров Т. Вращательное движение молекул бромформа при высоких давлениях посторонних газов // ЖПС.- 1981.- Т. 34, В. 1.- С. 137-143.

4. Шукуров Т. Исследования вращательного движения трихлорэтилена в сжатых газах по контурам ИК полос поглощения // Изв. АН БССР.- 1981.- № 3.- С. 84-87.

5. Залеская Г. А., Шукуров Т. Влияние посторонних газов на перпендикулярные полосы поглощения молекулы хлороформа // ДАН БССР.-1982.- Т. 26, № 3.- С. 228-231.

6. Борисевич Н. А., Залеская Г. А., Шукуров Т. Исследование релаксационных процессов в парах многоатомных молекул по инфракрасным полосам поглощения // ЖПС.- 1982.- Т. 37, В. 6.- С. 896-906.

7. Борисевич Н. А., Залеская Г. А., Ласточкин В. А., Шукуров Т. Влияние давления посторонних газов на инфракрасные полосы поглощения паров нитрометана // ДАН БССР.-1982.-Т. 26, № 12.- С. 1073-1076.

8. Борисевич Н. А., Залеская Г. А., Шукуров Т. Контур ИК полосы поглощения хлорбензола при высоких давлениях посторонних газов // Опт. и спектр.- 1982.- Т.53., В. 6.- С.- 1011 - 1014.

9. Borisevich N. A., Zalleskaya G. A., Lastochkina V. A., Shukurov T. Effect of Foreign Gases on IR Absorption of Polyatomic Molecules // Spectrosc. Lett. - 1982.- V. 15.- P. 991-1008.

10. Борисевич Н. А., Блохин А. П., Залеская Г. А., Ласточкина В. А., Шукуров Т. Зависимость контуров ИК- полос поглощения паров многоатомных молекул от давления посторонних газов // Тез. док. XIX-Всесоюзный съезд по спектроскопии. Томск, 1983.- Ч. 2.- С. 239-241.

11. Борисевич Н. А., Блохин А. П., Залеская Г. А., Ласточкина В. А., Шукуров Т. Зависимость контуров ИК- полос поглощения паров многоатомных молекул от давления посторонних газов // Изв. АН СССР.- 1984.- Т.48, № 4.- С. 709-714.

12. Зоиров П.Т., Шукуров Т., Додобаев Р.Д. Эффективность лазеротерапии у аборигенов высокогорья // Сб. статей Пленума Правления ВНМОДВ.- Душанбе.- 1988.- С. 42-43.

13. Залеская Г.А., Икромов М., Шукуров Т. Влияние высоких давлений посторонних газов на контур полос КРС паров // XX-Всесоюзный съезд по спектроскопии Тез. док./ Киев, 1988.- Ч.1.- С.401.

14. Залеская Г.А., Икромов М., Шукуров Т. Исследование контуров полос КР паров трихлорэтилена при высоких давлениях посторонних газов // ДАН РТ.- 1989.- Т.32, № 6. - С. 375-378.
15. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Шукуров Т. Роль теплопереноса в лазерном разрушении полимерных композитов // Мех. комп. материалов.- 1989.- № 3.- С.545 - 547.
16. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Шукуров Т. Деструкция полиимидных пленок в поле лазерного излучения // Выс. соед., сер Б.-1989.- Т. 30, №1-С. 33 - 35.
17. Shukurov T., Lobazov A., Marupov R., Nechaev S. V., Ikramov M. Investigation of spectroscopy characteristics of some amino acids by the methods oscillation spectroscopy // Proceedings of 5th SACS. - Balatonflured, Hungary. 1989.- V.2.- P. 94 - 99.
18. Зоиров П. Т., Додобаев Р.Д. Шукуров Т., Кондратьева Л. А. Влияние гелий-неонового лазера на состояние липидного обмена у больных псориазом // Сборник тез. док. научно-практической конференции "Лазеры в медицине". Душанбе.- 1989.- С. 15-16.
19. Зоиров П. Т., Мараренко И. М., Шукуров Т., Гальперин И. М. К механизму действия лазеротерапии // Там же.- С. 17 - 18.
20. Зоиров П. Т., Вялушкина М. Д., Шукуров Т., Додобаев Р. Д., Недосекова Н. Г. Внутривенная лазеротерапия больных псориазом // Там же.- С.18-19.
21. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Шукуров Т., Ин О. Я. О механизме деструкции окрашенного поливинилового спирта в поле лазерного излучения // Хим. Физика.-1990.- Т. 9, № 2.- С. 294 - 295.
22. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Шукуров Т. Термокинетические особенности лазерного разрушения полимеров // Письмо в ЖЭТФ.- 1991.- Т.17, В. 14.- С. 52 - 55.
23. Шукуров Т., Каххаров М. А., Аббасов Б., Рахматова З. Исследование желудочного сока больных язвенным пилородуоденальным стенозом методом ИК спектроскопии // Актуальные вопросы диагностики и хирургического лечения осложненного холецистита и огнестрельных ранений / Мат. респуб. конф., Турсунзаде, 1994,- С. 184 -185.
24. Шукуров Т., Каххаров М. А., Рахматова З. Исследование влияние ГНЛ на сывороточный альбумин крови методом ИК – спектроскопии // Там же.- С.186-187.
25. Каххаров А. Н., Шукуров Т., Носиров А. Н. Спектроскопические параллели плазмы крови и пузырной желчи при остром холецистите // Здоровоохр. Тадж.-1996.- № 3 - 4.- С. 19 - 20.
26. Каххаров А. Н., Шукуров Т., Носиров А. Н. Исследование состава желчных камней методом инфракрасной спектроскопии // Актуальные проблемы теоретической и практической медицины: Материалы конф., Душанбе 1996.- С.109 - 110.
27. Каххаров А. Н., Шукуров Т., Носиров А. Н. Спектроскопическая диагностика различных форм холецистита // Там же.- С.110 - 112.

28. Зоиров П. Т., Шукуров Т., Додобаев Р. Д. Высоко – и низкоинтенсивное лазерное излучение в дерматологии // Там же.- С.196 - 197.
29. Каххаров А.Н., Шукуров Т., Носиров А.Н. Новый подход к диагностике острого холецистита с помощью инфракрасной спектроскопии плазмы крови // Актуальные проблемы клинической медицины. Труды.- Душанбе, 1997.- С. 25 - 26.
30. Шукуров Т., Додобаев Р. Д., Зоиров П. Т. Исследование ИК-спектра триглицеридов сыворотки крови у больных дерматозами. III съезд дерматовенерологов Узбекистана. Сб. науч. трудов. – Ташкент, 1997.- С.- 198-199.
31. Хомидов М. Ф., Додобаев Р. Д., Шукуров Т. Опыт лечения больных витилиго // Здоровоохр. Тадж.-1998.- № 3.- С. 72 - 73.
32. Каххаров А. Н., Мироджов Г. К., Шукуров Т., Носиров А. Н. Спектроскопическое изучение биосубстратов и его значение в диагностике острого калькулезного холецистита осложненного механической желтухой // Вестник Авиценны.- 1999.- № 1.- С. 58 - 63.
33. Шукуров Т., Хвань И. Н., Додобаев Р. Д. // Врачам о лазерах. Применение низкоинтенсивного лазерного излучения в биологии и медицине // Эпюд о физике / Душанбе Изд. "Дониш". - 1999.- С 46-63.
34. Шукуров Т., Носиров А. Н. Спектроскопические и морфологические параллели при остром холецистите. // Здоровоохр. Тадж.- 2000.- № 10.- С. 189 - 190.
35. Шукуров Т., Носиров А. Н. Дифференциальное диагностическое значения инфракрасной спектроскопии при механической желтухе и вирусном гепатите // Здоровоохр. Тадж. - 2000.- № 10.- С.198 - 199.
36. Каххаров А. Н., Шукуров Т., Носиров А. Н. Применение инфракрасной спектроскопии в дифференциальной диагностике острого холецистита // Здоровоохр. Тадж.- 2000.- № 10.- С. 25 - 27.
37. Шукуров Т., Одинаев Р.С. Исследование спектральные характеристики аминокислот методом ИК спектроскопии // ДАН РТ.- 2001.-Т.45, № 9,- С.- 53-60
38. Шукуров Т., Каххаров А. Н., Ибодов С. Инфракрасные спектры желудочного сока при пилородуоденальном стенозе // Материалы междунар. конф. "Физика конденсированных систем".- Душанбе, 2001. - С. 65.
39. Шукуров Т., Курбанова Р. А., Додобаев Р. Д. Спектральное проявление холестерина при псориазе // Там же, С. 66.
40. Шукуров Т., Каххаров А.Н., Носиров А. Н. Перспектива применение ИК – спектроскопии в клинической хирургии // Там же, С. 67.
41. Шукуров Т. Исследования спектральных характеристик некоторых биосубстратов методом ИК- спектроскопии // Научная конф. посвященная 50-летию юбилею АН РТ. Душанбе, 2001.- С. 28 - 30.
42. Шукуров Т. Влияние высоких давлений посторонних газов на контур полос комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения трихлорэтилена // ДАН РТ.- 2002. - Т.46, № 10.- С. 86 - 90.

43. Шукуров Т. Одинаев Р. С. Независимый способ определения холестерина по спектрам ИК полос поглощения желчи // Евро – Азиатский патент, № 02000763, от 24.10.2002.
44. Шукуров Т., Каххоров А. Н., Зоиров П. Т. Применение молекулярной спектроскопии в клинической медицине. Возможности и перспективы (Обзор) // Здравоохр. Тадж.-2003.- № 2.- С.19 - 28.
45. Залеская Г. А., Шукуров Т., Одинаев Р. С., Самбор Е. Г. Исследования влияния низкоинтенсивного лазерного излучения при обтурационной желтухе методом инфракрасной спектроскопии // “Лазеры в биомедицине” Межд. конф. Гродно, 1 - 3 октября 2002 / Мат. конф. Минск - 2003, Т.1,- С. 163 - 167.
46. Шукуров Т., Одинаев Р. С. Гульмуродов Т. Г., Сафаров А. Применение внутрихоледохального лазерного облучения в комплексном лечении больных обтурационной желтухой и гнойным холангитом //Здравоохр. Тадж.- 2003.- № 1.- С. 55 - 57.
47. Каххаров А. Н. Шукуров Т. Спектральное исследование желудочного сока при пилородуоденальном стенозе язвенного генеза // Здравоохр. Тадж.- 2003.- №3, С. 24 - 28.
48. Шукуров Т. Исследование динамики молекулярного вращения фурана по контурам полос паров ИК поглощения и КР света при высоких давлениях посторонних газов // ДАН РТ.- 2003. - Т. 46, № 10.- С.38 - 44.
49. Шукуров Т. Исследование релаксационных процессов по контурам полос ИК и КРС паров трихлорэтилена //ДАН РТ.-2003.-Т.46, № 10.- С.83-91.
50. Шукуров Т., Сохибова З. Н., Сафармамадова Ф. О., Ибрагимов О.О., Одинаев Р. С. Спектральное исследование влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на биожидкости // ДАН РТ.- 2003.- Т. 46, № 10.- С.79 - 87.
51. Shukurov T., Sohibova Z.N., Spectroscopic study of low intensive laser radiation on biological fluids // 48th Annual Meeting of the Health Physics Society (American Conference of Radiation Safety)-19th Biennial Campus Radiation Safety Officers Meeting.-July 20-24,2003.-San Diego, California, USA, 2003.- 9 P
52. Иброгимов О. О., Шукуров Т. Изучение спектральных характеристик биожидкостей и тканей при гнойных заболеваниях у проктологических больных // Актуальные вопросы колопроктологии. Тез. докл. первого съезда колопроктологов России с международным участием. Самара, 2003.- С. 540- 541.
53. Шукуров Т., Сохибова З. Н. Физиология кожи и внешние факторы влияющие на неё // Материалы междунар. конфер. Душанбе.- 2003.- С. 351-352.
54. Шукуров Т., Сохибова З. Н., Султонмамадова Ф. О. Исследование спектральных характеристик волос методом ИК – спектроскопии // ДАН РТ.- 2004.- Т. 46, № 10.- С. 31 - 37.
55. Додобаев Р., Шукуров Т. Применение комбинированных методов лазеротерапии при лечении псориаза. // Мат. междунар. конфер. Лазерно-оптические технологии в биологии и медицине. Минск, октябрь 12-15, 2004.- Т.1,- С. 120 - 125.

56. Одинаев Р.С., Холматов П. К., Шукуров.Т., Султонмамадова Ф. О. Эндохоледохальное лазерное облучение печени у больных с острым осложненным холециститом // Там же, С. 131 - 135.

57. Шукуров Т., Шамсиев Г., Рузиев О., Додобаев О., Сохибова З. Н. Спектроскопическое исследование применение лазеротерапии при лечении больных сахарным диабетом // Там же, С. 211 - 215.

58. Юсупова Ш. Ю., Юлдашев Н. Н., Набиев М. М., Шукуров Т. Применение лазерного облучения крови и антиоксиданта милдроната у больных с гнойно-септическими заболеваниями при сахарном диабете // Там же.- С. 220 - 223.

59. Вохидов А. В., Хомидов Д. Д., Абдурахимов Ш. Х., Мухамеджанова М., Шукуров Т. Внутривенное лазерное облучение крови в интенсивной терапии перитонита. // Там же, Т. 2.- С. 223 - 227

60. Шукуров Т. Исследование контуров полос инфракрасного поглощения паров тетрагидрофурана при высоких давлениях посторонних газов // Межд. конф. по физике конденсированного состояния и экологических систем. Душанбе, 11–12 октября, 2004 / Тез. док. Душанбе.- 2004.- С. 33 - 35.

61. Абдулов Х. Ш., Шукуров Т. Расчет ИК спектров α - и β -аланина // Там же.- С. 67 – 68.

62. Додобаев Р.Д., Шукуров Т., Нуралиев Х. Применение метода ИК спектроскопии для исследования биосубстратов при псориазе // Там же.- С.79 - 80.

63. Сохибова З. Н., Шукров Т., Султонмамадова Ф. О., Мамаджанова М. Изучение биологической ткани методом ИК спектроскопии // Там же.- С. 82.

64. Шукуров Т. Влияние высоких давлений посторонних газов на гибридные полосы молекул хлороформа // ДАН РТ.- 2005.-Т. 48, № 5 - 6.- С.47– 54.

65. Шукуров Т. Влияние высоких давлений посторонних газов на перпендикулярные полосы ИК поглощения молекул типа симметричных волчков. // Там же. - С.55 – 64.

66. Шукуров Т., Додобаев Р. Д., Сохибова З. Н., Нуралиев Х. Х. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования биосубстратов при псориазе // Там же.- С. 65 – 70.

67. Шукуров Т., Додобаев Р. Д., Сохибова З. Н., Мухидинов Г. М., Сино Иброхим. Применение ИК спектроскопии для диагностики псориаза. // Здравоохр. Тадж.-2005.- Т. 48, № 4.- С. 62 –67.

68. Марупов Р. М., Шукуров Т., Ибодов Х. И., Шарипов А. М. Применение ИК спектроскопии в хирургии эхинакоккоза легкого у детей. // Там же.- С. 120 –125.

69. Шукуров Т., Батыров Ф. А. Диагностики жировой эмболии при полиатравмах спектроскопическим методом // Патент РТ, № 0600052, от 19. 12. 2005.

70. Хомидов Д. Д., Вохидов А. В., Одинаев Р. С., Шукуров Т., Спектроскопическое исследование влияние внутрисосудистого лазерного облучение крови в комплексной терапии перитонита // Материалы междунар. конфер., посвященной 1025-летию Абу Али ибн Сино (Авиценны) и 100 летию специаль-

ной теории относительности Альберта Эйнштейна / Курган-Тюбе.- 2005.- С. 163 – 165.

71. Шукуров Т., Юсупова Ш. Ю., Набиев М. Х. Оценка эффективности лазерного облучения крови при осложненных формах синдрома диабетической стопы методом ИК спектроскопии // Там же.- С. 189-191.

72. Шукуров Т., Додобаев Р. Д., Мухидинова Г. М., Сохибова З. Н., Способ диагностики псориаза // Положительное решение на патент, № 05000866, от 02.08.2005.

73. Шукуров Т., Набиев М., Юсупова Ш. Ю. Способ диагностики сахарного диабета // Положительное решение на патент, № 05000873, от 21. 10. 2005.

74. Шукуров Т., Юсупов И. Х., Марупов Р., Сохибова З.Н., Додобаев Р.Д. Способ диагностики псориаза // Положительное решение на патент, № 05000878, от 31. 12. 2005.

75. Шукуров Т. Исследование сахарного диабета методом инфракрасной спектроскопии. // Здоровоохр. Тадж.-2006.- Т. 49, № 1.- С. 39 – 47.

76. Шукуров Т., Юсупова Ш.Ю., Набиев М. Спектроскопическое исследование эффективности лазерного облучения крови при осложненных формах синдрома диабетической стопы // Здоровоохр. Тадж.-2006.- Т. 49, № 2.- С. 25 - 31.

77. Залеская Г. А., Шукуров Т., Додобаев Р. Д. Спектральное исследование показателей жирового обмена у больных псориазом в процессе лазеротерапии. Науч.- практ. конф. «Актуальные проблемы дерматологии и венерологии». Ташкент 12 - 13 мая, 2006. - С. 81.

78. Шукуров Т., Зоиров П. Т., Сохибова З. Н. Молекулярно-динамические характеристики волос различных возрастных групп жителей среднегорья // Там же.- С.190-191.


Акты внедрения

1. Додобаев Р. Д., Шукуров Т. Метод лечения витилиго с применением инфракрасного лазера.// Городская клиническая больница № 1 Душанбе от 20. 01. 1999.

2. Додобаев Р. Д., Шукуров Т. Метод лечения больных аллопеция с применением инфракрасного лазера // Городская клиническая больница №1. Душанбе от, 20. 01. 1999.

3. Вохидов А. В., Шукуров Т., Хомидов Д. Д. Оценка эффективности проводимой лазеротерапии и УФО крови методом инфракрасной спектроскопии // Городская клиническая больница скорой помощи. Душанбе, от 05. 03. 2006.

4. Ахмедов С. М., Шукуров Т., Сафаров А. М. Применения ИК спектроскопии при острой кишечной непроходимости по спектрам плазма крови // Городская клиническая больница скорой помощи. Душанбе, от 16. 09. 2006.



Подписано в печать 31.05.2006 г.

Отпечатано в типографии ООО “ЭР-граф”.
Бумага офсетная. Формат 60x84¹/₁₆.
Объем 3,25 усл.печ.лист. Тираж 100 экз.
Заказ №71. Цена договорная.