

УДК 535.3+533.9

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТА

М.Х. Салахов, С.С. Харинцев, Д.И. Камалова

Аннотация

Методом конформационных зондов изучена локальная динамика в ряде стеклообразных полимеров. Метод основан на введении малых молекул (зондов) в полимер и изучении конформационной динамики молекул зонда при различных температурах и позволяет оценить эффективные размеры элементов свободного объема в стеклообразных полимерах. При обработке и интерпретации сложных молекулярных спектров использовано разложение аналитических полос поглощения на элементарные составляющие. Рассматривается подход, основанный на использовании непрерывного вейвлет-преобразования в производной спектрометрии. В рамках этого подхода развит алгоритм численного дифференцирования с помощью непрерывных вейвлетов для улучшения разрешения сложных молекулярных спектров.

Основным научным направлением кафедры оптики и спектроскопии физического факультета КГУ является физика атомов и молекул. В рамках этого направления методом колебательной спектроскопии исследуются динамика и структура макромолекул для прогнозирования транспортных свойств полимерных материалов. Для изучения свободного объема и локальной молекулярной динамики в стеклообразных полимерах был предложен метод конформационно-неоднородных зондов [1]. Изучается конформационное поведение некоторых низкомолекулярных соединений, введенных в аморфные стеклообразные полимеры в качестве зондов. Молекулы зонда существуют в нескольких конформациях в жидкостях и растворах. Было обнаружено, что во многих стеклообразных полимерных матрицах происходят конформационные превращения молекул зонда, которые с понижением температуры прекращаются. Для систем полимер – зонд зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос от обратной температуры состоит из двух линейных ветвей, пересекающихся при температуре замораживания T_f конформационных переходов (рис. 1). Метод конформационных зондов позволяет оценить вид локальной подвижности, которая замораживается при релаксационном переходе вблизи T_f , исходя из того, что объем конформационно-подвижного фрагмента зонда близок к объему кинетической единицы самого полимера [2]. При использовании метода конформационных зондов необходимо применение различных зондов, отличающихся размерами вращающихся фрагментов. Для того чтобы конформационно-неоднородную молекулу можно было использовать в качестве зонда, ее колебательный спектр должен быть достаточно полно интерпретирован, и она должна быть полностью охарактеризована с точки зрения конформационной подвижности.

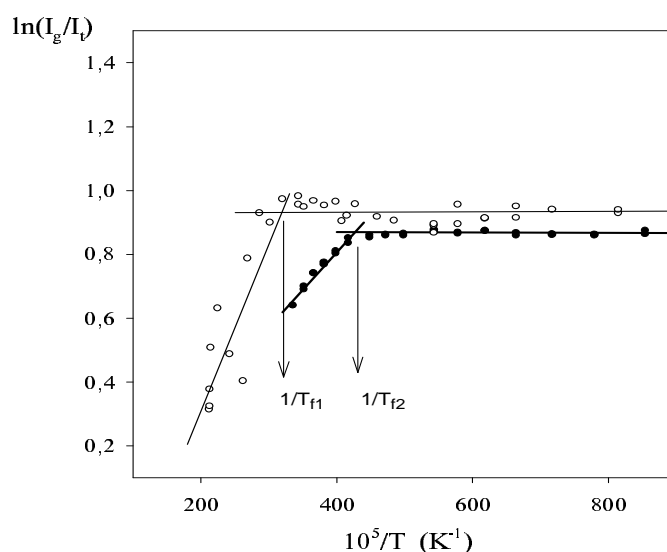


Рис. 1. Характерные зависимости отношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос поглощения от обратной температуры для систем полимер – зонд

Многие физические свойства и явления в материалах обусловлены свободным объемом в полимерах, а элементы свободного объема (дырки) могут флуктуировать по размерам и форме. Формирование подвижных дырок связано с внутренним вращением различных фрагментов полимерных цепей. В зависимости от углов поворота фрагментов цепей происходит возникновение дырок и их перемещение по всему объему полимера. Метод конформационных зондов позволяет оценить эффективные средние размеры элементов свободного объема в стеклообразном полимере. Распределение свободного объема в стеклообразном полимере, а также подвижность фрагментов полимерных цепей в значительной степени определяют диффузию газов в нем и его сорбционные свойства. Эти исследования проводятся в интересах создания полимерных материалов, предназначенных для изготовления газоразделительных мембран.

Для развития этого ИК-спектроскопического метода конформационных зондов рассмотрено поведение различных по размерам зондов в полиметилметакрилате и поливинилацетате. Наблюдается линейная корреляция температур замораживания конформационных превращений молекул зондов и размеров вращающегося фрагмента зонда (рис. 2). Такие результаты позволяют оценить средние размеры полости свободного объема в полимере при комнатной температуре. Так, в полиметилметакрилате эффективный объем подвижного элемента свободного объема при комнатной температуре равен 95 \AA^3 , а в поливинилацетате – 170 \AA^3 ; соответственно, радиусы подвижных полостей, предполагаемых сферическими, оцениваются как 3 и 3.5 \AA .

Методом конформационных зондов по ИК-Фурье спектрам исследовались поливинилтриметилсилан и политриметилсилилпропин, обладающие большой долей свободного объема и высокой газопроницаемостью. Для них замораживание конформационной подвижности того же зонда, что и в полиметилметакрилате и поливинилацетате, происходит при более низкой температуре, и подвижные полости объемом 108 \AA^3 образуются уже при температуре 175 K [3].

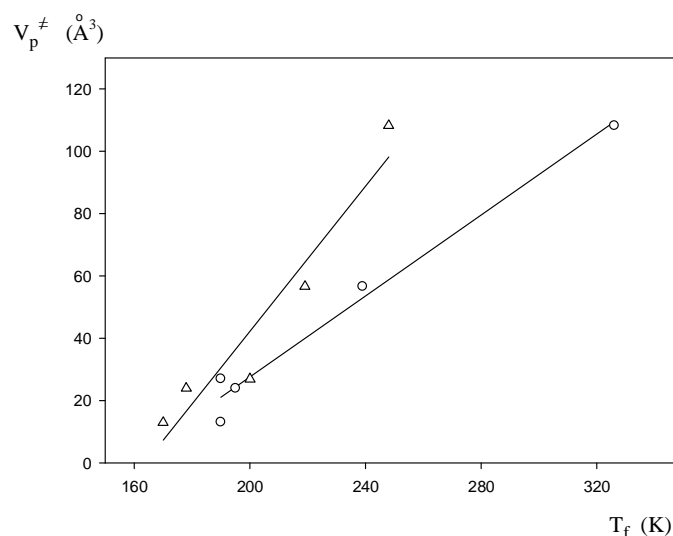


Рис. 2. Корреляция между T_f и объемом вращающегося фрагмента $V_p^{\#}$ зонда для полиметилметакрилата (o) и поливинилацетата (Δ)

С использованием молекул зондов, имеющих различные по объему вращающиеся фрагменты, были определены температуры замораживания конформационных переходов молекул зонда и проведена оценка элементов свободного объема в полиэфиримидах, которые в последнее время рассматриваются в качестве перспективных мембранных материалов в процессах газоразделения [4]. В дополнение к методу конформационных зондов проведены анализ и математическая обработка полученных при разных температурах ИК-Фурье спектров полиэфиримидов для выявления конформационных особенностей, связанных с локальной подвижностью боковых $-\text{CF}_3$ и $-\text{CH}_3$ групп макромолекул, которая способствует образованию подвижных элементов свободного объема в полимере и диффузии разделяемых газов. Деление сложных контуров полос поглощения, проведенное по методу дробно-производной спектроскопии [5], подтверждалось методами вейвлет-анализа [6] и нейронных сетей [7]. В качестве примера на рис. 3 представлен результат аппроксимации исходного профиля и показаны полосы, образующие контур одного из полиэфиримидов.

Экспериментальная спектроскопия не может обойтись без широкого использования математических подходов к обработке результатов измерений для извлечения необходимой информации об изучаемом объекте [5]. В процессе первичной обработки результатов эксперимента необходимо проводить, как правило, следующие операции: сглаживание, учет аппаратных искажений, повышение разрешения, выделение вкладов отдельных составляющих в сложных спектральных контурах, переход от интегральных величин к локальным и т. д. Математические методы обработки сигналов позволяют, не вкладывая больших затрат, повысить возможности приборов. В ряде случаев математическая обработка данных эксперимента может интерпретироваться как результат измерения на приборе, характеристики которого превышают предельно достижимые для реальных приборов. В настоящее время введены даже новые понятия: измерительно-вычислительные комплексы «прибор + ЭВМ = новые возможности», позволяющие извлекать более полную информацию об исследуемом объекте [5]. Работы в этой области привели фактически к научному направлению «Компьютерные методы физики», включающему

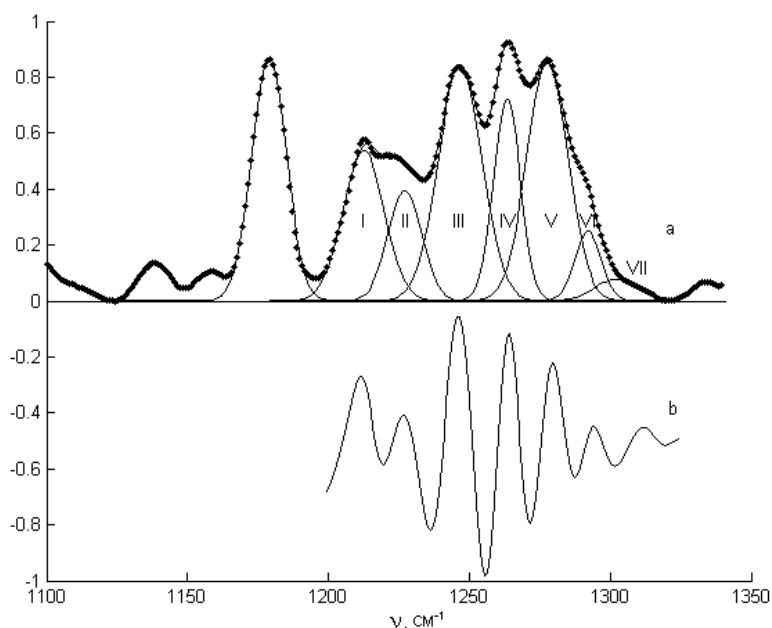


Рис. 3. Спектр PI-1: а) исходный контур и его аппроксимация (I-VII – номера составляющих), б) вторая производная, полученная методом вейвлет-анализа

в себя: 1) моделирование физических процессов, 2) математическую обработку и интерпретацию физического эксперимента.

Проблема интерпретации результатов наблюдений состоит в решении обратной задачи, которая, как правило, относится к классу некорректных задач математической физики и может быть представлена в виде операторного уравнения следующим образом [5]:

$$Ax = y, \quad x \in X, \quad y \in Y, \quad (1)$$

где X и Y – метрические пространства, A – непрерывный оператор, переводящий элементы $x \in X$ в элементы $y \in Y$. В физических терминах $y = F_{\xi}y_0$ (y_0 – точные выходные данные, F_{ξ} – оператор шума) интерпретируется как искаженный случайным (аддитивным, динамическим или параметрическим) шумом ξ выходной сигнал прибора A , на вход которого поступил сигнал x . Это выражение описывает типичную схему измерений в физических исследованиях, отвечающую стандартной схеме: объект \rightarrow среда \rightarrow прибор. Основная проблема состоит в том, чтобы извлечь из измеренных значений y как можно более точные значения параметров объекта x .

За последние 50 лет разработано огромное количество как общих подходов решения задачи (1), так и специфических алгоритмов и методов, учитывающих уникальные свойства исследуемого объекта и/или принципиальные особенности измерительной аппаратуры [5]. Однако общим для всех методов решения обратной некорректной задачи (1) является использование априорной информации о решении (регуляризация решения), доступной экспериментатору [5, 6].

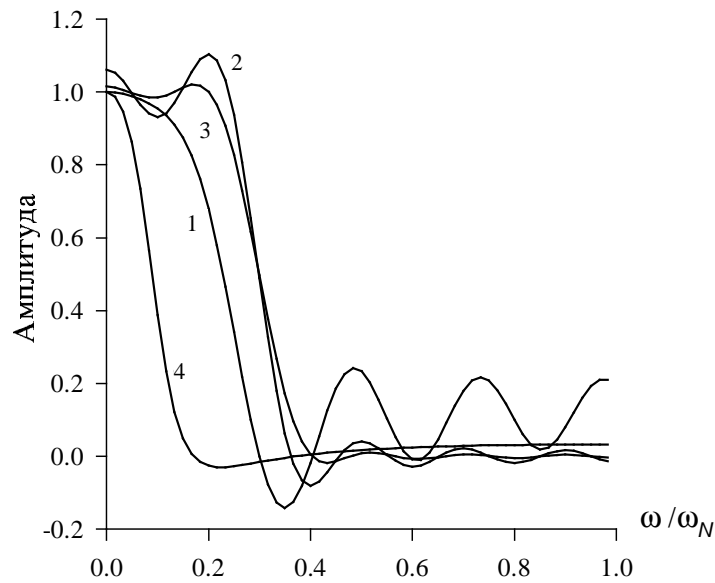


Рис. 4. АЧХ сглаживающих фильтров. 1 – метод Савицкого – Голея, 2 – идеальный фильтр (усеченный ряд Фурье), 3 – фильтр низких частот с окном Кайзера, 4 – метод регуляризации Тихонова

Общий подход к решению обратной некорректной задачи (1) заключается в построении нелинейного функционала

$$\Phi[x|y] = \Phi_L[Ax - y] + C[x, \lambda_1, \dots, \lambda_L] + \alpha\Omega[x] \quad (2)$$

и его минимизации

$$\inf_{x \in X} \min \Phi[x|y], \quad (3)$$

где $\Phi_L[\bullet]$ – функционал-критерий в норме L , определяющий меру качества получаемого сигнала; $C[x, \vec{\lambda}]$ – функционал ограничений (неотрицательность, монотонность, симметричность, ограничения на пространственную и спектральную протяженность, ограничения на энергию сигнала и шума и т. п.); $\vec{\lambda} = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ – множители Лагранжа; $\Omega[x]$ – стабилизирующий функционал, обеспечивающий устойчивость решения задачи к шумам.

Задавая функционал-критерий и используя всю имеющуюся у экспериментатора априорную информацию о решении, на основе (1) могут быть получены основные линейные и нелинейные регуляризирующие алгоритмы (метод Тихонова, фильтрация Винера, метод статистической регуляризации (МСП) и т. д.). Эти и другие методы были успешно использованы для решения задач первичной обработки в молекулярной спектроскопии (сглаживание, дифференцирование (в том числе дробное), детектирование, разделение сложных сигналов на элементарные составляющие, удаление аппаратных искажений и т. д.). На рис. 4 в качестве примера представлены некоторые используемые для сглаживания амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) фильтров. Кривая 1 соответствует методу Савицкого – Голея при $m = 3$ и $n = 11$ (m – степень полинома, n – ширина окна), кривая 2 – идеальному фильтру (усеченный ряд Фурье), кривая 3 – фильтру низких частот с окном Кайзера при $\beta = 0.3$ и $\delta = 0.2$ (β – частота среза, δ – переходная зона), кривая 4 – методу Тихонова с $\alpha = 7.53 \cdot 10^{-7}$ (α – параметр регуляризации).

Многие численные эксперименты показали, что среди множества регуляризованных оценок наиболее оптимальными являются оценки по методу Тихонова и по методу статистической регуляризации, если доступна информация о статистических свойствах исходных данных.

В МСР регуляризованное решение, построенное в ансамбле ограниченных по норме k -порядка функций в метрике L_2 [5–7], имеет следующий вид

$$x_\alpha = (A^*WA + \alpha\Omega)^{-1}A^*Wy, \quad (4)$$

где $\alpha > 0$ – параметр регуляризации. В частном случае, когда $\alpha = 0$, выражение (4) соответствует методу наименьших квадратов. Вид аддитивного, положительного члена Ω устанавливается исследователем на основе априорной информации об искомом решении. С вычислительной точки зрения эта положительная добавка позволяет избежать появления малых собственных значений, характерных для исходной задачи без регуляризации, и, следовательно, делает задачу устойчивой. Информация о статистических свойствах случайных ошибок вводится через соответствующую ковариационную матрицу ошибок W^{-1} . Из сделанных предположений относительно характера ошибок заключаем, что эта матрица является диагональной, поскольку независимые случайные величины не коррелированы, следовательно:

$$W_{ii}^{-1} = \sigma_i^2/w_i, \quad (5)$$

где σ_i^2 – дисперсии, определяемые по невязкам, w_i – весовые множители, которые находятся из каких-то представлений или статистических данных о величине некоторых первичных для измерений ошибок. Вообще говоря, модель (5) предполагает, что между отдельными измерениями проходит достаточно много времени, так что наборы случайных факторов, определяющие случайную ошибку, оказываются независимыми. Это значит, что в качестве функционал-критерия $\Phi_L[\bullet]$ используется либо квадратичная невязка, либо энтропийный интеграл. Поэтому понятно, что ко многим физическим измерениям, которые в силу специфики эксперимента делаются очень часто, классическая модель теории ошибок неприменима и, следовательно, регуляризованная оценка (4) становится малоэффективной. Адекватное определение ковариационной матрицы играет центральную роль при восстановлении сигналов; очень важно как не недооценивать, так и не переоценивать величину ошибки, ибо в противном случае возникает опасность, с одной стороны, списать новый эффект на случайную ошибку, с другой – принять ошибку за полезную информацию.

Следует отметить, что на практике при обработке экспериментальных данных недостаточное внимание уделяется анализу статистических ошибок наблюдений, которые обычно рассматриваются в рамках классической модели ошибок. Поэтому даже при рассмотренных выше ограничениях не всегда удается адекватно построить ковариационную матрицу в виде (4). Часто исследователь ограничивается некоторой усредненной величиной случайной ошибки, и, таким образом, существенная часть информации может быть неизбежно потеряна.

В рамках МСР был предложен алгоритм учета априорной информации о фрактальности шума. Известно, что фрактальные ошибки статистически зависимы и распределены не по нормальному закону, и поэтому использование статистических методов в качестве оптимальных решающих процедур является неправомерным. Это связано с тем, что, во-первых, фрактальный шум не удовлетворяет условиям классической модели теории ошибок, во-вторых, его спектр мощности является неограниченным. Как было показано, в этом случае область допустимых решений становится бесконечной, даже если обратный оператор A^{-1} задачи (1) ограничен. Таким образом, фрактальная природа случайных ошибок делает задачу (1)

существенно некорректной, поскольку изменения правой части y уравнения (1), обусловленные такими ошибками, могут выводить y за пределы множества корректности. В теоретико-множественной интерпретации фрактальность приводит к увеличению полного ансамбля решений, который уже не описывается нормальным распределением. Поэтому в общем случае задача сводится к построению такого априорного ансамбля, который, с одной стороны, исключал бы компоненты собственных векторов матрицы A^*A , соответствующих малым собственным числам, с другой стороны, эффективно доопределял бы схему эксперимента условиями, характеризующими фрактальную стохастичность. Ясно, что поиск такого априорного распределения вероятностей в общем виде представляет собой крайне сложную задачу.

Для решения обратных некорректных задач с фрактальными случайными ошибками используется следующая процедура [7, 8]. Исходя из определения фрактального шума $\xi_f = D^{-H+1/2} [\xi_g]$ (ξ_g – белый гауссовский шум, H – показатель Херста, $D^\nu [\cdot]$ – дробный оператор порядка ν) и свойства коммутативности дробных операторов, переопределим задачу в следующем виде

$$\tilde{A}x = \tilde{y}, \quad (6)$$

где ввели следующие обозначения $\tilde{A} = D^{H-1/2}A$ и $\tilde{y} = D^{H-1/2}y$.

Таким образом, исходная задача (1) с фрактальным шумом свелась к другой задаче (6), в которой случайные ошибки представляют собой стационарный статистически независимый гауссовский случайный процесс. Важно отметить, что уравнения (1) и (6) статистически эквивалентны, отличие между ними заключается, главным образом, в том, что искажения, вносимые оператором $D^{H-1/2}$ в случайный процесс, компенсируются теми изменениями в (2), которые обусловлены действием обратного оператора $D^{H-1/2}$ на функции x и y . В этой связи постановку (6) с точки зрения учета фрактальной природы случайных ошибок можно считать эффективно доопределенной.

Таким образом, МСР-оценка искомого решения с учетом фрактальности шума имеет следующий вид [7, 8]

$$x_\alpha = (K^*W_fK + \alpha\Omega_p)^{-1}K^*W_fy, \quad (7)$$

где W_f^{-1} – ковариационная матрица фрактального шума, определяемая выражением

$$W_f = D^{(H-1/2)*}W_gD^{(H-1/2)}. \quad (8)$$

Здесь W_g^{-1} – ковариационная матрица белого гауссовского шума. Следовательно, информация о фрактальности случайного шума вводится в МСР через соответствующую ковариационную матрицу, которая зависит от показателя Херста H . В общем случае исследуемый случайный процесс характеризуется набором показателей Херста и интервалов корреляций, поэтому корреляционная матрица будет иметь блочную структуру. Для определения этих параметров можно использовать статистический R/S -анализ.

Алгоритм учета априорной информации о фрактальности шума может быть разбит на три этапа [7]:

1. Определение априорной информации (показатели Херста и интервалы корреляции) о фрактальных свойствах исходных данных на основе R/S -анализа.
2. Построение оператора $D = \sum_i D_i$ и определение ковариационной матрицы фрактального шума.

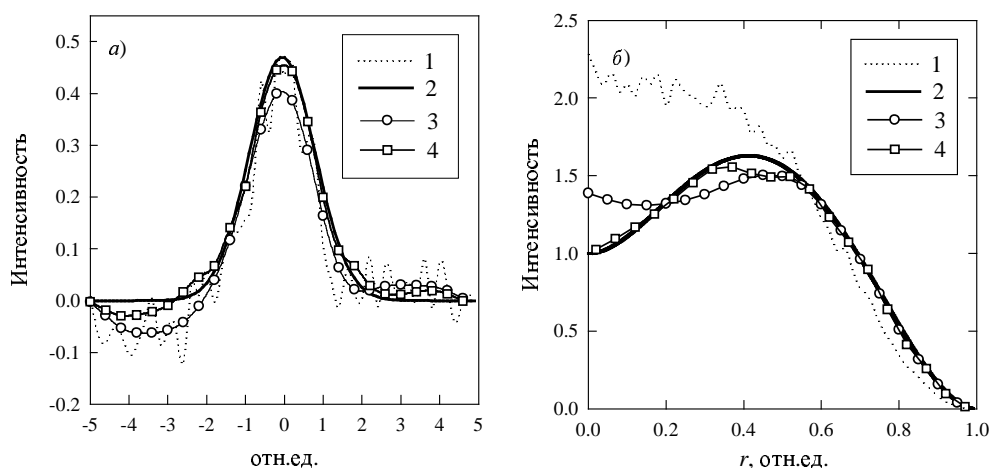


Рис. 5. *a*) Сглаживание модельных данных (1), состоящих из гауссовского контура (2), искаженного 5% аддитивным низкочастотным фрактальным шумом с помощью МСР без учета (3) и с учетом (4) априорной информации о фрактальности шума. *б*) Инверсия Абеля для восстановления излучательной способности осесимметричной плазмы (кривая 2). 1 – модельная функция с 5%-ным низкочастотным фрактальным шумом. Решение 3 получено с помощью МСР без учета (решение 4 – с учетом) априорной информации о фрактальности шума

3. Решение приведенного уравнения (6) регуляризирующими алгоритмами (МСР, итерационный алгоритм и т. д.) с использованием всей имеющейся априорной информации об искомом решении (гладкость, ограниченность, неотрицательность, монотонность и т. п.).

На рис. 5 приведены в качестве примера модельные эксперименты для задачи сглаживания и инверсии Абеля с низкочастотным фрактальным шумом.

Используя концепцию дробной производной, был создан метод определения аналитической формы спектральных линий и их параметров на основе распределений Гаусса, Лоренца и Цаллиса [9]. Последняя модель является обобщением первых двух на случай неэкстенсивной статистики экспериментальных наблюдений. Метод основан на специфическом поведении особых точек дробной производной от исследуемого контура.

На рис. 6 показаны эффекты дробной производной от гауссовского контура. В качестве особых точек можно использовать точку пересечения дробной производной с нулевым уровнем и точку, соответствующую максимальному значению дробной производной. В первом случае положение точки меняется по линейному закону с изменением порядка дифференцирования, во втором – по экспоненциальному. Параметры математических моделей однозначно определяют характеристики исследуемых контуров.

Следует отметить, что этот метод может быть использован для определения формы частично и полностью неразрешенных спектральных линий. Знание формы линий позволяет однозначно разделять сложные полосы на элементарные компоненты на основе метода наименьших квадратов (см. рис. 7 и 8).

Для устранения вычислительной неустойчивости некорректных задач развиваются идеи по применению вейвлет-преобразования. Было предложено использовать базис адаптивных вейвлетов в случае быстропротекающих процессов в нелинейных динамических системах, редукции сложных сигналов и томографии.

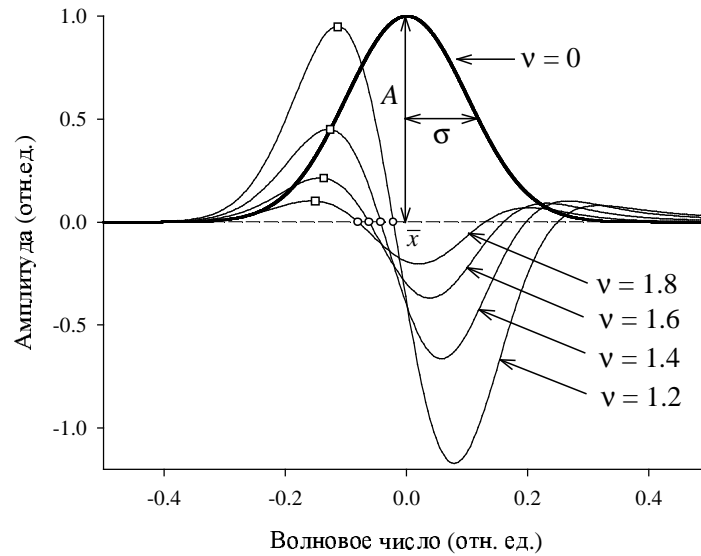


Рис. 6. Дробные производные от гауссовского контура при различных порядках ν

На основе непрерывного вейвлет-преобразования и метода производной спектрометрии разработан алгоритм разрешения частично и полностью перекрытых спектральных линий [9, 10].

Одно из важных свойств непрерывного вейвлет-преобразования состоит в том, что его амплитуда $W(a, b)$ (a – масштаб, b – временной сдвиг) является регулярной функцией, даже если исходная функция $y(t)$ является нерегулярной [10]. Вся информация о возможных особенностях в сигнале (сингулярность, интенсивность, фрактальная размерность и др.) содержится в асимптотическом поведении $W(a, b)$, когда $a \rightarrow 0$.

Метод вейвлет-производной спектрометрии основан на следующем важном свойстве вейвлет-преобразования

$$W(a, b) [\partial_t^n [y(t)]] = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} y(t) \partial_t^n [\psi_{ab}^*(t)] dt. \quad (9)$$

Выражение (9) означает, что вейвлет-преобразование от производной функции эквивалентно вейвлет-преобразованию от той же самой функции, при этом в качестве нового вейвлета используется производная от исходного вейвлета.

В методе вейвлет-производной спектрометрии часто используют вторую производную от гауссовской функции («мексиканская шляпа»). В общем случае можно использовать n -производную от гауссовской функции:

$$\psi_n(t) = (-1)^n \partial_t^n [\exp(-t^2/)], \quad (10)$$

где $\partial_t^n = \partial^n / \partial t^n$.

Принципиальной особенностью большинства современных регистрирующих устройств является их многомерность: зависимость математической модели спектра от многих переменных – длины волны, времени, координаты и т. п. Такая комплексная постановка современного спектроскопического эксперимента делает актуальной задачу развития методов, обеспечивающих корректную обработку и интерпретацию многомерного спектроскопического эксперимента, и создания на

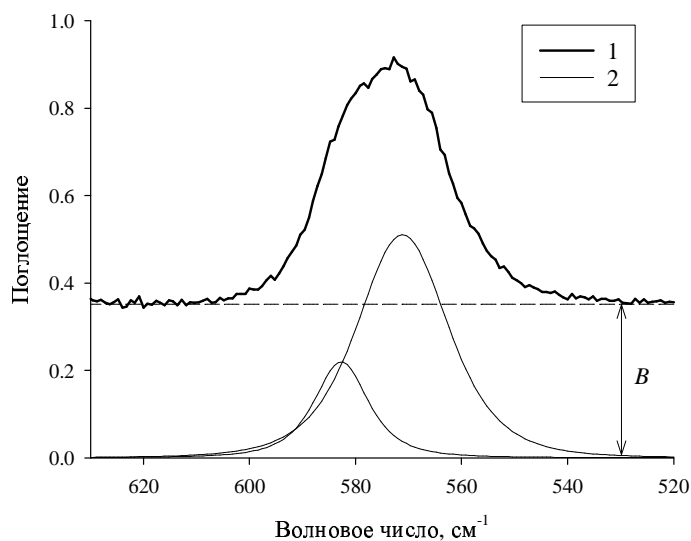


Рис. 7. Экспериментальный ИК спектр 1,2-бромфторэтана (1). Профили (2) были получены с помощью метода дробно-производной спектрометрии. B – фон

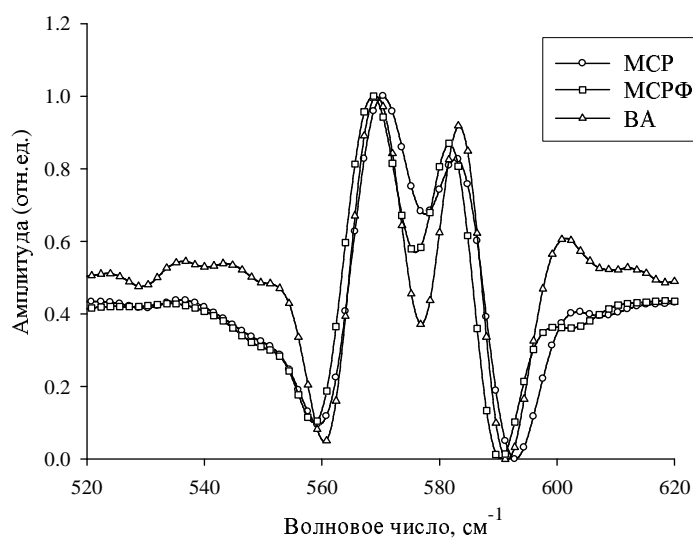


Рис. 8. Нормированные вторые производные сложной полосы 1,2-фторбромэтана (см. рис. 7), полученные с помощью МСР, МСР с учетом фрактальности, вейвлет-преобразования с гауссовским вейвлетом

их основе пакетов прикладных программ как с целью резкого увеличения степени достоверности результатов, так и с целью извлечения из них максимальной информации о них. Для решения многомерных обратных задач применяют метод регуляризации А.Н. Тихонова [5, 6]. Переход от линейных одномерных задач к линейным многомерным задачам в рамках метода регуляризации Тихонова не

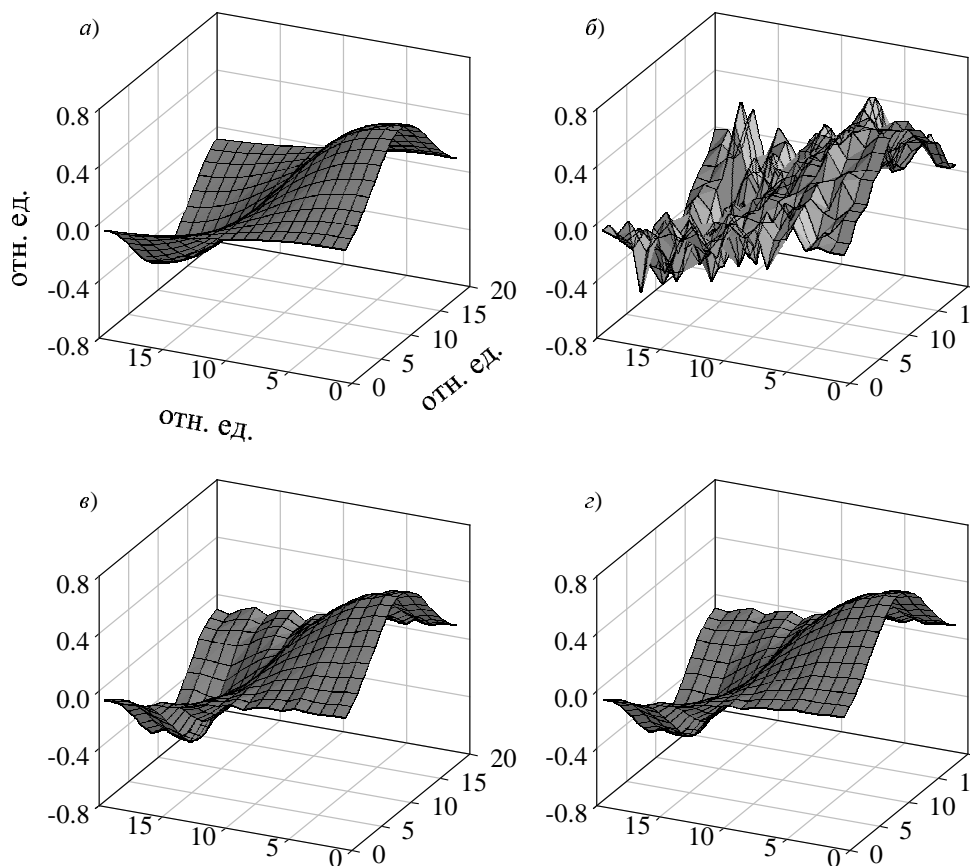


Рис. 9. Дифференцирование двумерной функции: а) точное решение без шума; б) с фрактальным шумом $H = 0.9$; в) МСР-решение; г) МСР-решение с учетом фрактальности

вызывает принципиальных затруднений. Однако приемлемые по критерию реализационной сложности алгоритмы в рамках первоначальной концепции регуляризации удастся построить только для многомерных задач с разностным ядром. Кроме того, как и в задачах обработки изображений, использование непрерывной исходной постановки с применением интегральных преобразований Фурье приводит при дискретизации к трудно контролируемым ошибкам, в особенности при измерениях на неравномерных сетках. Численный алгоритм решения линейных двумерных интегральных уравнений первого рода на основе прямого решения вариационной задачи изложен в [5, 6], в которой минимизация функционала осуществляется с применением техники бикубических сплайнов. Применение неусеченных кубических сплайнов связано с некоторыми трудностями контроля за решением вне области шивки каждого кубического элемента. Распространение же на многомерные задачи техники усеченных В-сплайнов оказывается весьма сложным.

В настоящее время развиты методы регуляризации для решения многомерных задач спектроскопии, позволившие получить устойчивые решения следующих многомерных задач: сглаживание и интерполяция, численное дифференцирование, редукции в спектроскопии плазмы, включая асимметричный случай (томография). Для многомерных задач реализован экономичный алгоритм решения обратной задачи на основе метода статистической регуляризации [5, 6].

Для построения устойчивых решений многомерных задач спектроскопии могут быть использованы методы многомерной статистики при условии соответствующей формализации априорной информации об искомом решении. Весьма универсальной и приемлемой для большинства прикладных задач спектроскопии является информация о гладкости многомерной функции, являющейся моделью спектра. На рис. 9 показаны результаты численного дифференцирования двумерной поверхности, искаженной фрактальным шумом.

Summary

M.Kh. Salakhov, S.S. Kharintsev, D.I. Kamalova. Spectroscopic investigation of structure and dynamics of molecular systems and mathematical treatment of experimental data.

Local dynamics of glassy polymers was investigated using proposed conformational probes method which is based on introducing small molecules (probes) in a polymer and following conformational dynamics in the probe molecules in different temperatures. The method allows one to estimate the effective sizes of free volume elements in glassy polymers. The decomposition of analytical absorption bands into elementary components was used when treating and interpreting composite molecular spectra. An approach based on the using of the continuous wavelet transform is considered. Within the framework of the approach we develop a numerical differentiation algorithm with continuous wavelets for improving resolution of composite molecular spectra.

Литература

1. Камалова Д.И., Столов А.А., Петрова С.А., Ремизов А.Б. Релаксационные переходы и свободный объем в стеклообразных полимерах по данным метода конформационных зондов // Ж. физ. хим. – 2000. – Т. 74. – С. 1998–2002.
2. Kamalova D.I., Petrova S.A., Remizov A.B. Conformational probes in glassy polymers: free volume and relaxation transitions (FT-IR spectroscopy) // Proc. of SPIE. – 2004. – V. 5507. – P. 327–332.
3. Ремизов А.Б., Камалова Д.И., Столов А.А. Фурье-ИК спектроскопическое изучение свободного объема и подвижности полимерных цепей высокопроницаемых стеклообразных полимеров методом конформационных зондов // Ж. физ. хим. – 2005. – Т. 79, № 1. – С. 76–80.
4. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Колядко И.М., Сжочилов Р.А. Распределение свободного объема и локальная динамика стеклообразных полиимидов // Структура и динамика молекулярных систем. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2005. – Вып. XII.
5. Salakhov M.Kh. Treatment and interpretation of experimental data in applied spectroscopy // JQSRT. – 1989. – V. 42. – P. 635.
6. Салахов М.Х., Харинцев С.С. Математическая обработка и интерпретация спектроскопической информации. – Казань: Изд-во Изд-во Казан. ун-та, 2001. – 238 с.
7. Kharintsev S.S., Nigmatullin R.R., Salakhov M.Kh. Solving inverse problems in applied spectroscopy with random fractal noise // JQSRT. – 2000. – V. 67, No 3. – P. 239–252.
8. Kharintsev S.S., Kamalova D.I., Salakhov M.Kh. Resolution enhancement of composite spectra with fractal noise in derivative spectroscopy // Appl. Spectr. – 2000. – V. 54, No 5. – P. 164–176.
9. Kharintsev S.S., Salakhov M.Kh. A simple method to extract spectral parameters using fractional derivative spectrometry // Spectrochimica Acta Part A: Mol.&Biomol. Spectroscopy. – 2004. – V. 60. – P. 2125–2133.

10. *Kharintsev S.S., Kamalova D.I., Salakhov M.Kh., Sevastianov A.A.* Resolution enhancement of composite spectra using wavelet-based derivative spectrometry // Spectrochimica Acta Part A: Mol.&Biomol. Spectroscopy. – 2005. – V. 61. – P. 149–156.

Поступила в редакцию
09.09.05

Салахов Мьякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, ректор Казанского государственного университета, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии.

E-mail: *Myakzum.Salakov@ksu.ru*

Камалова Дина Илевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и спектроскопии Казанского государственного университета.

E-mail: *Dina.Kamalova@ksu.ru*

Харинцев Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и спектроскопии Казанского государственного университета.

E-mail: *red@ksu.ru*