

**ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И
БИОФОТОНИКИ
SFM - 2012**

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

**«ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
И БИОФОТОНИКИ
SFM-2012»**

Материалы 16-й Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофотонике

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

25 – 28 сентября 2012 года

Саратов



Саратов
НОВЫЙ ВЕТЕР
2012

УДК 535(068)
ББК 22.343.43
П78

Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2012 : материалы 16-й
П78 Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофотонике / под ред.
В. В. Тучина, Г. В. Симоненко. – Саратов : Изд - во «Новый ветер», 2012. – 152 с. : ил.
ISBN 978-5-98116-150-6

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 16-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, организованной и проведенной в Саратове с 25 по 28 сентября 2012 года.

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

*Международная молодежная научная школа проведена при финансовой поддержке РФФИ
(проект № 12-04-91200-ГФЕН_з)*

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Научное издание

«ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И БИОФОТОНИКИ
SFM-2012»

Материалы 16-й Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофотонике

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

Оригинал-макет подготовила Е. С. Букарева

Подписано в печать 01.12.2012. Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 17,70 (19,04).

Тираж 100. Заказ 12

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

ISBN 978-5-98116-150-6

© Саратовский государственный
университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ.....	8
ДИФРАКЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ МИКРОСКОП <i>Н.А. Талайкова, А.Л. Кальянов, В.В. Лычагов, В.П. Рябухо, Л.И. Малинова</i>	8
МЕТАБОЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОНООКСИГЕНАЗНОЙ И НИТРЕРГИЧЕСКОЙ СИСТЕМ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИНГИБИТОРОВ ЛЕКАРСТВЕННОГО МЕТАБОЛИЗМА У ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЖИВОТНЫХ <i>С.А. Сайфуллаева, А.С. Комарин, Х.Х. Пулатов, Ш.Т. Хожиев</i>	10
ВОССТАНОВЛЕНИЕ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ КРОВОТОКА ИЗ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПАЛЬЦЕВ РУК, ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА КОЖИ <i>А. В. Фомин, Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. А. Сагайдачный</i>	13
КОРРЕКЦИЯ СПЕКТРОВ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ СИЛЬНО РАССЕИВАЮЩИХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕД С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА РЕАБСОРБЦИИ <i>Т.Н. Шепелева, С.П. Чернова, А.Б. Правдин</i>	17
ВОЛНОВАЯ ОПТИКА	21
СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ ФАЗ В СПЕКЛ-ПОЛЕ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>Н.Ю. Мысина, Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, В.П. Рябухо</i>	21
ЦИФРОВАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СПЕКЛ-ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ МИКРОСМЕЩЕНИЙ РАССЕИВАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ <i>Н.Ю. Мысина</i>	25
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТОЛЩИНЫ И ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СЛОИСТОГО ОБЪЕКТА <i>А.Ю. Сдобнов, Д.В. Лякин</i>	29
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ДЛИНЫ ПРОДОЛЬНОЙ КОГЕРЕНТНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ШИРОКИМ УГЛОВЫМ СПЕКТРОМ В ПРОСТРАНСТВЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ <i>С.С. Клыков, Д.В. Лякин</i>	35
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОЛЛИНЕАРНОЙ АНИЗОТРОПНОЙ ДИФРАКЦИИ СВЕТА НА УПРУГИХ ВОЛНАХ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ И НИОБАТА КАЛИЯ <i>Голубева А.А., Ушаков Н.М.</i>	39
ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ ОБЪЕКТА МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ <i>О.А. Изотова</i>	45
ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ	49
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТМ-МОД В НЕЛИНЕЙНЫХ ПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДАХ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ <i>Е.В. Борисов, Е.А. Романова</i>	49
ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ЧАСТИ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДВУХЧАСТОТНОМ ЛАЗЕРЕ С ВЕРТИКАЛЬНЫМ ВНЕШНИМ РЕЗОНАТОРОМ <i>М.Ю. Морозов, Ю.А. Морозов, И.В. Красникова</i>	55
ВЛИЯНИЕ НЕТРИВИАЛЬНЫХ НАВЕДЁННЫХ ЛИНЗ НА ПРОСТРАНСТВЕННО - ВРЕМЕННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА <i>И.Л. Пластун, А.Г. Мисюрин, А.А. Оруджев</i>	57
СТОЛКНОВЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СОЛИТОНОВ В ВОЛОКНЕ С ПЕРИОДИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ДИСПЕРСИЕЙ <i>М.А.Дорохова, А.И.Конюхов, Л.А.Мельников</i>	59
УЧЕТ ЭФФЕКТА ЗАПАЗДЫВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ СВЕРХТОНКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ МЕТОДОМ КВАЗИПОТЕНЦИАЛА <i>Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова</i>	63
ПРОЯВЛЕНИЕ НЕАДИАБАТИЧНОСТИ В ЯВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО	

ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ <i>О. М. Паршков, Е.Р. Говоренко, Н.О. Гаврилец</i>	68
СПЕКТРОСКОПИЯ	75
ИССЛЕДОВАНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ <i>К.В. Березин, В.В Нечаев, О.В. Козлов</i>	75
МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ 1,3,5,7-ТЕТРАМЕТИЛПОРФИНА. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД МЕТИЛЗАМЕСТИТЕЛЕЙ <i>К.В. Березин, В.В Нечаев, В.С. Мельникова</i>	82
ИК СПЕКТР, СТРУКТУРА И РАСЧЕТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРОТОПОРФИРИНА IX <i>К.Н. Дворецкий, В.В.Нечаев, О.Д.Зиганишина, К.В. Березин</i>	86
ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА <i>В.В.Нечаев, В.И. Березин, Е.А. Пискунова, К.В. Березин</i>	89
ВЛИЯНИЕ ВОЗМУЩЕНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ <i>С.П. Гавва, М.А. Токарева</i>	91
ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОГО СДВИГА S-УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ <i>А.В. Маханьков, С.В. Чурочкина</i>	98
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АПИГЕНИНА <i>П.М. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, О.В. Пулин, А.Р. Гайсина</i>	102
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГАЛОИДОЦИТОЗИНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ <i>М.Д. Элькин, Н.А. Равчеева, В.Ф. Пулин, О.А. Алыкова</i>	106
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИГИДРОКСИФЛАВОНОВ <i>М.А. Эрман, Е.И. Кондратенко, О.Н. Гречухина, Е.А. Джалмухамбетова</i>	109
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДОФИМИНА И АДРЕНАЛИНА <i>О.М. Алыкова, А.Р. Гайсина, О.В. Пулин, М.Д. Элькин</i>	112
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ КОНФОРМЕРОВ КРЕЗИНА <i>Е.А. Джалмухамбетова, Д.М. Нуралиева, И.Т. Шигаутдинова, М.Д. Элькин</i>	116
МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ <i>П.М. Элькин, Г.П. Стефанова, И.А. Крутова, В.И. Коломин</i>	120
СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ 2-ТИОУРАЦИЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ <i>Н.А. Равчеева, А.А. Попов, В.М. Карташов, М.Д. Элькин</i>	124
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРА ФЕНОТИАЗИНА <i>П.М. Элькин, Е.Ю. Степанович, В.Ф. Пулин, О.Н. Гречухина</i>	127
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДИМЕРОВ ФЛАВОНА <i>Е.А.Эрман, В.В. Смирнов, А.О.Литинский, Е.И.Кондратенко</i>	130
МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ	134
ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОТОКА ЭНЕРГИИ ПРИ ДВУЛУЧЕВОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ <i>В.И.Цой</i>	134
ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЗАГАДКАХ ИСТОРИИ <i>В.Д. Генин</i>	140
ТРУДНОСТИ СТАРИННОЙ ЗАДАЧИ <i>И.А. Летюшова</i>	145
WRITING A COMPOUND SENTENCE <i>Svetlana V. Eremina</i>	147
SOME PITFALLS OF PERSON-TO-PERSON COMMUNICATION IN AUDITORY AND LOBBY <i>Arina O. Shelyugina</i>	150

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этом году в рамках XVI Международной школы для студентов и молодых учёных по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting 2012» прошли 14 традиционных семинаров и специальные мероприятия: российско-китайский семинар «Биофотоника и биомедицинская оптика»; краткий курс OSA профессора университета Западной Австралии Дэвида Сэмпсона, посвящённый оптической эластографии; краткий курс SPIE доцента университета Хьюстона (США) Кирилла Ларина, посвящённый оптической когерентной томографии; а также специальная сессия студенческих докладов по оптике, лазерной физике и биофотонике, поддержанных Российским Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («У.М.Н.И.К.»).

Всего на конференции было зарегистрировано 291 доклад от 201 участника из 42 стран, среди которых: РФ, США, Канада, Великобритания, Ирландия, Германия, Австрия, Бельгия, Швейцария, Италия, Португалия, Дания, Финляндия, Словакия, Украина, Белоруссия, Болгария, Латвия, Узбекистан, Иран, Китай, Индия, Сингапур, Австралия, Новая Зеландия и др. Российская часть авторов докладов была представлена учеными из Московского государственного университета, Международного лазерного центра, Института общей физики РАН, Института физической химии и электрохимии РАН, Института биоорганической химии РАН, (Москва), С.-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, Института цитологии РАН (С.-Петербург), Объединенного Института Ядерных Исследований (Дубна), Московского института электронной техники (Зеленоград), Институт проблем лазерных и информационных технологий (Троицк), Самарского национального исследовательского аэрокосмического университета, Самарского государственного университета, Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Нижегородского национального исследовательского университета, Тамбовского государственного университета, Оренбургского государственного университета, Института физики полупроводников СО РАН (Новосибирск), Института физики СО РАН (Красноярск), Амурского государственного университета (Благовещенск), Саратовского национального исследовательского университета, Саратовского государственного технического университета, Саратовского государственного медицинского университета, Института радиотехники и электроники СО РАН, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов) и других вузов и научных центров страны. На конференции было представлено 9 пленарных лекций, из которых 5 были представлены через Интернет, 13 приглашенных лекций (из них 10 приглашенных Интернет-лекций), 95 устных докладов, 132 стендовых и 57 Интернет-докладов. Несмотря на бурное развитие информационных технологий, число устных докладов остается на уровне прошлых лет, а число стендовых даже растет, так как основной целью мероприятия является не столько сообщение о полученных результатах (публикация), сколько обсуждение этих результатов с авторитетными специалистами на стендовой секции. Кроме того, большая часть устных докладов от имени своих научных групп была сделана именно молодыми учеными, представляющими к защите кандидатские диссертации и нуждающимися в практике устных выступлений. В конференции приняли участие (включая слушателей) более 500 человек.

Пленарные сессии были посвящены обсуждению методов оптической диагностики в дерматологии и кардиологии (Prof. Janis Spigulis, University of Latvia); молекулярной и функциональной визуализации в медицине (Prof. Konstantin Sokolov, The University of Texas at Austin, UT M.D. Anderson Cancer Center, US); доставки лекарственных препаратов и тканевой инженерии (Prof. Christian Grandfils, University of Liège, Belgium); оптического исследования мозга (Ass. Prof. Vladislav Toronov, Ryerson University, Canada); оптических, оптоакустических и ультразвуковых методов неинвазивной диагностики и терапии (Prof. Rinat O. Esenaliev, University of Texas Medical Branch, US); детектирования и фотосенсибилизации злокачественных опухолей мозга (Dr. Herbert Stepp, Laser Research Laboratory, LIFE Center, University Hospital of Munich, Germany); мультимодальной молекулярной визуализации в наномедицине и исследованиях рака (Prof. Qiushi Ren, Department of Biomedical Engineering, Peking University, China); визуализации микроциркуляции (Prof. Martin John Leahy, National University of Ireland) и оптической когерентной томографии (Prof. Peter E. Andersen, Technical University of Denmark).

Характерным для конференции, было заметное число докладов, подготовленных совместно учеными России и зарубежных стран (США, Португалии, Финляндии, Украины, Новой Зеландии, Сингапура, Китая и др.).

Цель проведения российско-китайского семинара состояла в объединении усилий российских и китайских ученых и инженеров из различных областей науки, таких как оптика, фотоника, биофизика, технологии визуализации, для решения проблем современной биологии и медицины. В рамках двухстороннего семинара были представлены работы широкого профиля: от фундаментальных

исследований в области биомедицинской оптики и биофотоники до медицинского приборостроения и клинических исследований.

Приглашенные лекции по современным проблемам биофотоники, прозвучавшие на семинаре "Оптические технологии в биофизике и медицине XIV", касались применения оптической биопсии для диагностики и терапевтического мониторинга злокачественных новообразований кожи, транскраниального доплеровского ультразвукового мониторинга кровотока средней артерии большого мозга (и разработке радио сенсора для дальнего ИК исследования состояния недоношенных детей. Всего на семинаре было представлено 3 приглашенные лекции, 11 устных и 45 стендовых доклада.

На семинаре «Лазерная физика и фотоника-XIV» было сделано 14 устных докладов, 29 стендовых докладов и 2 Интернет-доклада. В 2012 году расширилась география семинара. Среди иностранных авторов докладов представители дальнего зарубежья: Австралии, Германии, Индии, Финляндии, Ирана, Японии, Армении, Республики Беларусь. Как и в прошлом году, тематика докладов охватывала широкий круг проблем современной лазерной физики и фотоники, большой процент занимали междисциплинарные исследования.

В секции «Спектроскопия и молекулярное моделирование XIII» было представлено 22 доклада: устных – 5, стендовых – 16, 1 доклад представлен в Интернет-сессии. Большинство докладов было сделано по результатам комплексных (экспериментальных и теоретических) исследований структуры спектров и структуры веществ, интерес к которым не ослабевает со стороны фундаментальной науки и приложений. Основная направленность докладов – определение структуры, механических и электрооптических параметров молекулярных систем и интерпретация на основе построения их структурно-динамических моделей спектров веществ.

Семинар-лекторий «Современная Оптика XI» организован для молодых ученых, аспирантов, студентов естественных научных направлений и школьников старших классов. В нынешнем году на семинаре-лектории была прочитана лекция профессора кафедры прикладной физики Саратовского государственного университета, генерального директора компании "SpectrAcoustics" Петрова В.В., на тему "Дисплейные технологии: современное состояние и перспективы развития". Всего в качестве слушателей - участников семинара-лектория, приняли участие более 100 человек.

Работа семинара «English as a Communicative Tool in the Scientific Community XI» прошла в форме сессии устных докладов. В работе семинара приняло участие около 70 человек, в том числе участники, зарегистрировавшиеся на других семинарах конференции.

В этом году в рамках секции «Управление в области высоких технологий и региональные инновационные проекты IX» проходил отборочный этап конкурса "Участник молодежного научно-инновационного конкурса" ("У.М.Н.И.К."). Молодые ученые из различных ВУЗов представили свои инновационные проекты. В мероприятии приняли участие студенты и аспиранты Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород), Саратовского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. На семинаре было представлено 11 докладов студентов, аспирантов и молодых учёных.

На семинаре «Нанобиофотоника VIII» было представлено 8 устных докладов, 7 постеров и 1 Интернет-сообщение. Семинар был организован усилиями сотрудников Лаборатории нанобиотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (ИБФРМ РАН).

Актуальность направлений работы семинара "История, методология и философия оптического образования V" её инициаторы связывают в первую очередь с более активным привлечением студентов к научно-исследовательской работе в междисциплинарной области биомедицинской оптики, в повышении их креативности, в обмене опытом преподавания оптики на естественно научных факультетах, в преодолении «варварства» узкой специализации. В программе работы секции было заявлено одиннадцать устных выступлений, из которых 4 лекции преподавателей СГУ и 7 докладов студентов и аспирантов, Интернет доклад и работа круглого стола.

В секции " Microscopy V " было представлено 16 докладов: устных – 5, стендовых – 8 и 3 доклада в Интернет-сессии. Основная направленность докладов – микроскопические и низкокогерентные методы в биомедицинских и иных приложениях.

Тематика прошлогодней секции «Нелинейная динамика» в этом году расширилась за счет включения докладов биофизической проблематики, в результате чего название секции было изменено на «Нелинейная динамика и вычислительная биофизика III». На семинаре было представлено 3 устных доклада сотрудниками физического факультета, посвященных актуальным проблемам исследования

поведения динамических и стохастических систем. Авторами 8 стендовых докладов были студенты, аспиранты и сотрудники СГУ.

В секции "Низкоразмерные структуры II" было представлено 17 докладов, из них 10 устных и 7 стендовых. Тематика докладов, представленных в устной форме, была достаточно широкой и включала результаты как теоретических, так и экспериментальных исследований. Были отражены проблемы нанoeлектроники, биомедицины, развития приложения программного обеспечения для моделирования структур и физико-химических свойств нанокластеров.

В 2012 г. на семинаре «Телемедицина: возможности, приложения, перспективы VII» продолжена тема развития направлений телемедицины и электронного здоровья в Саратовской области, их значимости для создания международных стандартов этих междисциплинарных областей, уделено внимание участием саратовских специалистов в создании стандартов электронного здравоохранения. Особое внимание было уделено интернет-докладу об образовательной программе ежегодного международного мероприятия Med-eTel в Люксембурге, проходящего при поддержке Международного общества по телемедицине и электронному здравоохранению и ВОЗ.

Каждый год значительное место на конференции занимает Интернет-секция. Общее число Интернет-докладов, представленных на семинаре «Интернет Биофотоника V», составило 39, из них 5 пленарных, 9 приглашенных лекций и 25 докладов. Участники из США, России, Ирландии, Германии, Дании, Португалии, Словакии, Финляндии, Белоруссии, Ирана, Индии, Сингапура и Новой Зеландии размещали свои доклады на веб-сайте конференции, который был доступен в течение конференции и будет доступен для пользователей в течение всего года до следующей конференции. Всего на сайте конференции было зарегистрировано 57 Интернет-докладов, включая доклады, поданные на другие семинары. Использование специально разработанного программного обеспечения позволило провести on-line дискуссию по большинству представленных докладов. С начала публикации объявления о проведении конференции SFM 2012 на сайте побывало более 2200 человек. За это время ими было просмотрено более 48000 страниц. Всего на сайте SFM зарегистрировано 1207, из них 359 зарегистрированных пользователей из 42 стран.

В рамках Школы Студенческим отделением СГУ Международного общества по оптической технике (SPIE), Оптическим обществом Америки (OSA) и Научно-образовательным центром "Фотоника" СГУ были организованы краткие курсы лекций для студентов, аспирантов и молодых ученых «Optical elastography: Prospects in medicine for micro-imaging of tissue mechanical properties» David D. Sampson, The University of Western Australia, Australia, и «Tutorial: Optical Coherence Tomography – based imaging and sensing of tissues and cells» K.V. Larin, University of Houston, Baylor College of Medicine, Houston, Texas, USA, Saratov State University, Saratov, Russia. Лекции вызвали большой интерес и дискуссию участников конференции. Курсы прослушали более 50 участников Школы. Чтение курсов сопровождалось предварительно изданными краткими учебными пособиями в виде слайдов по курсу лекций.

Официальными языками конференции были русский и английский. По окончании школы студентам, аспирантам и молодым ученым, прослушавшим курсы лекций и подготовившим доклады на семинарах школы, выдавались соответствующие сертификаты.

По материалам конференции планируется издание сборника трудов конференции в Proc SPIE. По материалам российско-китайского семинара планируется издание специального выпуска журнала Journal of Innovative Optical Health Sciences.

Учитывая важность, перспективность и методическую ценность научной тематики Школы и научных семинаров, а также быстрый рост молодых кадров и необходимость их интегрирования в международную науку, решено провести очередную Школу в 2013 году.

Председатель 16-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, заслуженный деятель науки РФ, профессор, доктор физико - математических наук *В. В. Тучин*
Секретарь 16-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, кандидат физико - математических наук *Э. А. Генина*
Редактор сборника материалов 16-й Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофотонике, член организационного комитета конференции доцент, доктор физико - математических наук *Г. В. Симоненко*

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

ДИФРАКЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ МИКРОСКОП

*Н.А. Талайкова**, *А.Л. Кальянов**, *В.В. Лычагов**, *В.П. Рябухо**, *Л.И. Малинова***

*Саратовский Государственный Университет, **Саратовский НИИ кардиологии

В работе описан дифракционный фазовый микроскоп (ДФМ), его оптическая схема и принцип обработки регистрируемых интерферограмм. Предложен лабораторный макет ДФМ для изучения прозрачных биологических объектов. В работе приведены данные о стабильности и точности интерферометра, показана возможность изучения биологических объектов на примере эритроцитов в мазке крови.

Введение

Анализ биологических тканей человека является важным диагностическим методом для выявления патологий и постановки диагноза. Современные методы незаменимы для врачей и исследователей, но они обеспечивают ограниченную информацию и только предупреждают о необходимости вручную исследовать биологическую ткань, если будут обнаружены нарушения.

В некоторых современных оптических микроскопах используются оптические схемы различных интерферометров, которые чувствительны к акустическим шумам [1-4]. В основе этой работы лежит новый метод оптической микроскопии – дифракционная фазовая микроскопия [5-7], устойчивый к внешним вибрациям. Этот метод предназначен для исследований прозрачных фазовых объектов, например, в биологических и медицинских исследованиях, в таких задачах, как изучение морфологии биологических тканей и клеток с высокой точностью, цитометрия [2].

Устройство дифракционного фазового микроскопа и обработка получаемых изображений

Дифракционный фазовый микроскоп представляет собой обычный оптический микроскоп, вместо окуляра которого установлен дифракционный фазовый модуль. В плоскости детектора изображение объекта, полученное в оптическом микроскопе, совмещается с изображением интерференционной картины, которая создается дифракционным фазовым модулем. Схема дифракционного фазового микроскопа представлена на рис 1. Низко-когерентный источник LS (красный светодиод, $\lambda_0 = 630$ нм, $\Delta\lambda = 20$ нм) коллимируется конденсором C, проходит через исследуемый объект S, затем микрообъектив MO и тубусная линза TL строят изображение объекта в задней фокальной плоскости последней.

Особенностью дифракционного фазового микроскопа является принцип деления оптического поля, а именно, свет, дифрагируя на дифракционной решетке G, которая находится в плоскости изображения объекта, формирует несколько порядков дифракции, в каждом из которых содержится полная пространственная и фазовая информация об объекте. Линзы L1 и L2 формируют 4f систему: в передней фокальной плоскости линзы L1 находится дифракционная решетка, а задняя сопряжена с передней фокальной плоскостью линзы L2, в задней фокальной плоскости которой находится матрица детектора изображения.

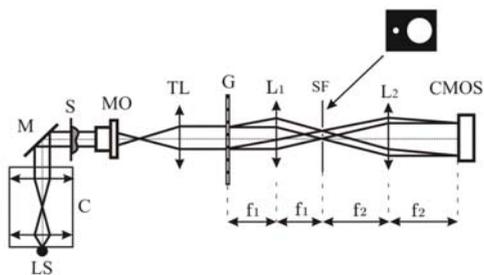


Рис. 1 Оптическая схема дифракционного фазового микроскопа.

LS – источник света, C – конденсор, M – зеркало, S – исследуемый объект, MO – микрообъектив, TL – тубусная линза, G – дифракционная решетка, L1 и L2 – линзы, SF – пространственный фильтр, CMOS – детектор

Линзой L1 осуществляется прямое Фурье-преобразование, поэтому в ее задней фокальной плоскости (плоскости Фурье) формируется пространственный спектр каждого из порядков дифракции. В этой плоскости расположен фильтр пространственных частот SF, который пропускает только первый и нулевой порядки дифракции. При этом в последнем фильтруются высокие частоты, таким образом, остаются только низкочастотные компоненты, которые, не содержат информацию об объекте, следовательно, нулевой порядок является опорным плечом. Первый дифракционный порядок содержит

полную информацию об объекте и представляет собой объектное плечо. Диаметр отверстия нулевого порядка в Фурье плоскости 200 мкм, первого порядка 2 мм. Линзами L1 и L2 создается дополнительное увеличение, величина которого определяется как отношение фокусных расстояний линз L1 и L2: $f_2/f_1 = 4$. Благодаря такой схеме, достигается высокая стабильность системы, низкая чувствительность к различного рода вибрациям. В плоскости детектора свет обоих прошедших дифракционных порядков накладывается и интерферирует. Интерференционная картина регистрируется CMOS-камерой DCC1645M (Thorlabs, Германия).

В рассматриваемой схеме дифракционного фазового микроскопа регистрируется изменение фазового набега в объектном плече интерферометра относительно опорного. Световая волна, проходящая через фазовый объект, например, клетку крови человека, претерпевает фазовое изменение (амплитудно-фазовую модуляцию), которое вызвано разностью показателей преломления между объектом и окружающей средой и проявляется в изгибе интерференционных полос. Регистрируемая интерференционная картина преобразуется в фазовый портрет с помощью преобразования Гильберта [8]. Полученный фазовый портрет, после применения операции развертки фазы и детренда, описывает изменение оптической толщины (ИОТ) исследуемого объекта. Фаза предметной волны и распространение этой фазы по всему изображению (так называемая фазовая карта) несет количественную информацию об объекте, благодаря чему могут быть посчитаны его морфологические характеристики об изменении оптической толщины.

Метод дифракционной фазовой микроскопии характеризуется высокой скоростью сбора данных, поскольку в нем не используется послойное сканирование объекта, вся необходимая информация для последующих количественных измерений содержится в одном кадре. Это позволяет исследовать быстропротекающие процессы и обрабатывать большое количество образцов за короткое время.

Экспериментальные данные

Для характеристики помехоустойчивости лабораторного макета были проведены измерения изменения разности хода с течением времени. Были обработаны 1000 интерферограмм, зарегистрированных в течение 810 сек. Измеренная разность хода представлена на рис. 2. В качестве объекта выступал мазок крови, измерения проводились в области чистого предметного стекла (точка измерения отмечена буквой Р на рис. 3) Согласно экспериментальным данным среднеквадратичное отклонение разности хода составило $\sigma = 0.008$ мкм.

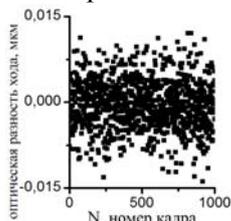


Рис. 2 Статистика стабильности работы дифракционного фазового микроскопа

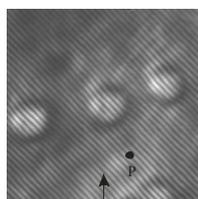


Рис. 3 Изображение клетки крови человека полученное при помощи дифракционного фазового микроскопа

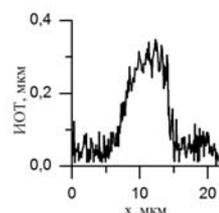


Рис. 4 Изменение оптической толщины клетки крови

На рис. 3 приведен пример изображения эритроцитов в мазке крови человека, полученного на дифракционном фазовом микроскопе. В области объекта наблюдается изгиб интерференционных полос. Это происходит в связи с изменением оптической толщины объекта в направлении, перпендикулярном оптической оси микроскопа. К полученной таким образом интерференционной картине были применены алгоритмы преобразования Гильберта и развертки фазы. По рассчитанному фазовому портрету было определено изменение оптической толщины эритроцита вдоль линии, отмеченной стрелкой на рис. 3. График зависимости ИОТ от пространственной координаты представлен на рис. 4.

Заключение

В данной работе описан метод дифракционной фазовой микроскопии, показана стабильность работы дифракционного фазового микроскопа, изображения, которые могут быть получены при его использовании. Приведен принцип их обработки и пример расчета толщины клетки крови человека.

В методе дифракционной фазовой микроскопии не требуется выполнения сложных процедур подготовки объекта и использования различных контрастных агентов. Оптическое излучение, которое используется в микроскопе, обеспечивает неинвазивность исследования. Так же, благодаря особенности схемы интерферометра, вследствие низкой чувствительности к различного рода вибрациям и высокой скорости сбора данных этот метод позволяет проводить измерения морфологии клеток.

Метод дифракционной фазовой микроскопии может применяться для диагностики функционального состояния биологических структур и быть хорошим диагностическим инструментом патологий в биологических тканях, и применяться в исследовательских целях.

Работа проведена в рамках выполнения государственного контракта № 14.B37.21.0728 и № 14.B37.21.0563, а так же в рамках выполнения гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-1177.2012.2.

Литература

1. V.V. Lychagov, V.P. Ryabukho, A.L. Kalyanov et al. // Journal of Optics, 2012, Vol.14, No.1, p. 015702-12.
2. M. Mir, Z. Wang, K. Tangella et al. // Opt.Expr., 2009, Vol. 17, No. 4, p. 2579
3. А.Л. Кальянов, В.В. Лычагов, Л.И. Малинова и др. // Компьютерная оптика, 2010, Т. 34, № 1, с. 90.
4. А.Л. Кальянов, Л.И. Малинова, Е.В. Боголюбова и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика, 2011, Т. 11, № 2, с. 19.
5. B. Bhaduri, H. Pham, M. Mir et al. // Opt. Lett., 2012, Vol. 37, N. 6, p. 1094.
6. G. Popescu, T. Ikeda, M. Feld et al. // Opt. Lett., 2006, Vol. 31, N. 6, p. 775.
7. G. Popescu, P. Deflores, J. Vaughan et al. // Opt. Lett., 2004, Vol. 29, N. 21, p. 2503.
8. T. Ikeda, G. Popescu, R. Dasari et al. // Opt. Lett., 2005, Vol. 30, N. 10, p. 1165.

МЕТАБОЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОНООКСИГЕНАЗНОЙ И НИТРЕРГИЧЕСКОЙ СИСТЕМ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИНГИБИТОРОВ ЛЕКАРСТВЕННОГО МЕТАБОЛИЗМА У ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЖИВОТНЫХ

С.А. Сайфуллаева, А.С. Комарин, Х.Х. Пулатов, Ш.Т. Хожиев
Ташкентская медицинская академия

Ингибиторы монооксигеназной системы (МОС) широко используются в клинической практике при терапии многих заболеваний печени [15,22]. Вместе с тем, остается неясным за счет каких механизмов развивается их токсический эффект [22]. Ряд исследователей связывают развитие токсического эффекта ингибиторов МОС через механизмы индукции активных форм кислорода (АФК) и прежде всего влияния на активность нитрергическую систему [9,15]. Нитрергическая система как внутри- и межклеточный трансмиттер может изменять свою активность также под действием специфических (селективных, неселективных ингибиторов и индукторов), а так же при благоприятных и неблагоприятных условиях внутренней и внешней среды. Из-за особого структурно-функционального положения и значения печени особое место отводится гепатоцитам, поскольку их функционирование подвергается постоянному влиянию эндогенно образующихся и экзогенно поступающих ксенобиотиков [19,21]. Печеночная паренхима обладает способностью нивелировать все эти угрозы. Функциональная активность гепатоцитов определяется состоятельностью ферментов монооксигеназной системы [16,17]. Физиологическая стабильность и гибкая приспособляемость этой системы в полной мере можно оценить и проследить на фоне применения индукторов или ингибиторов лекарственного метаболизма. Доказано, что первые повышают активность монооксигеназ, а вторые, напротив, снижают их активность [18,20]. Однако до сих пор нет ответа на вопрос, каким образом индукторы и ингибиторы монооксигеназ влияют на активность нитрергической системы. Уже известно, что маркерами активности последней являются оксид азота (NO), эндотелиальная (eNOS) и индуцибельная NOS (iNOS) NO-синтаза и пероксинитрит (ONO₂⁻) [9,10].

Материалы и методы

Исследования проводились на 40 белых беспородных крысах-самцах массой 180-250 г., которых разделили на серии и группы в зависимости от условий опыта. Всем животным в течение 6-ти суток внутрижелудочно вводили 1% водный раствор циметидина в дозах 25, 50 и 100 мг/кг. Животные содержались в стандартных условиях вивария и рационе кормления. Забой экспериментальных крыс, находившихся под рауш-наркозом, проводили посредством мгновенной гильотинной декапитации. В выделенных с помощью препаративной ультрацентрифуги VAC 601 (Германия) при 105 000g микросомальных фракциях гепатоцитов определяли на двулучевом спектрофотометре UV-2100 (Ltd, Китай) содержание цитохромов P-450, P-420 и b5 по методу S. Omura и R. Sato (1964); активность микросомальных ферментов: НАДФН с-редуктазы оценивали по С.Н. Williams, Н.Камин (1961); N-деметилазы амидопирина (N-АП) – по А. Bast, J. Nordhosck (1981); анилингидроксилазы (АГ) по А.И. Арчакову и соавт. (1975); глюкозо-6-фосфатазы (Г-6-Фазы) – по N.S. Gnosh, N.S. Kar (1963). Параллельно в выделенных микросомах определяли содержание NO по основным его стабильным метаболитам – NO₂⁻ и

NO₃⁻ по П.П. Голикову и соавт. (2000); активность eNOS и iNOS оценивали по В.В. Сумбаеву, И.М. Ясинской (2000), концентрацию ONO₂⁻ – по методике А.С. Комарина, Р.К. Азимова (2005). Белок в микросомах определяли по методу О.Н. Lowry и соавт. (1951).

Полученные данные обрабатывали методом вариационной статистики. Достоверными считали результаты, удовлетворяющие p<0,05.

Результаты и обсуждение

При введении животным циметидина, по мере увеличения его дозы с 10 до 100 мг/кг, отмечалось постепенное угнетение количественных показателей цитохромов P-450, b5, активности ферментов N-АП, АГ. Ферменты НАДФН-цит. с-ред и Г-6-Фаза в дозах 10 и 25 мг/кг практически оставались в пределах контрольных значений, а в дозах 75-100 мг/кг снижались (табл. 1). При использовании циметидина в дозах 10 и 25 мг/кг уровень NO и активность eNOS (конститутивной) повышались; одновременно увеличивалась экспрессия iNOS и ONO₂⁻. В дозах 75 и 100 мг/кг при сохранении высокого уровня NO и активности eNOS (на уровне действия препарата в дозе 10-25 мг/кг) активность iNOS и содержание ONO₂⁻ динамично возрастали (табл. 2).

Таблица 1. Активность монооксигеназ в микросомах печени крыс при действии циметидина, M±m

Группы	Монооксигеназная система						
	цитохром, нмоль/мг			НАДФН-цит. с-ред., нмоль/мин/мг	АГ, нмоль/мин/мг	N-АП, нмоль/мин/мг	Г-6-Фаза, нмоль Р неорг./мин/мг
	P-450	P-420	b5				
Циметидин 10	0,81±0,025*	0,084±0,003*	0,57±0,013*	107,3±3,650	0,71±0,020*	4,03±0,117*	78,6±2,201*
25	0,69±0,027*	0,101±0,002*	0,48±0,011*	105,1±3,473*	0,63±0,016*	3,20±0,106*	77,3±2,423*
75	0,52±0,014*	0,117±0,004*	0,41±0,012*	87,3±2,532*	0,52±0,014*	2,81±0,095*	60,9±1,775*
100	0,43±0,011*	0,156±0,008*	0,34±0,009*	68,1±2,247*	0,371±0,008*	1,77±0,052*	37,3±1,417*
Контрольная	0,97±0,031	0,036±0,001	0,63±0,026	106,9±3,955	0,88±0,023	4,85±0,151	79,8±3,056

* - p<0,05 по сравнению с контролем.

Таблица 2. Активность NOS в микросомах печени крыс при действии бензонала и циметидина, M±m

Группы	Нитрергическая система			
	NO, мкмоль/мг	eNOS, мкмоль/мин/мг	iNOS, мкмоль/мин/мг	ONO ₂ ⁻ , мкмоль/мг
1 сер. Бензонал, мг/кг				
25	6,45±0,238*	19,59±0,744*	0,080±0,002*	0,065±0,002*
50	8,17±0,272*	23,16±0,810*	0,070±0,002*	0,060±0,002*
75	9,08±0,306*	28,54±0,828*	0,12±0,003*	0,067±0,002*
100	13,1±0,458*	33,62±1,042*	0,15±0,003*	0,078±0,003*
2 сер. Циметидин				
10	7,62±0,223*	20,83±0,558*	0,12±0,003*	0,089±0,002*
25	8,80±0,343*	24,77±0,781*	0,15±0,003*	0,093±0,002*
75	11,59±0,374*	22,90±0,842*	0,21±0,006*	0,105±0,003*
100	16,15±0,531*	25,61±0,721*	0,26±0,006*	0,119±0,003*
Контрольная	5,52±0,164	17,42±0,627	0,10±0,002	0,080±0,0016

* - p<0,05 по сравнению с контролем.

Следовательно, реакция систем цитохрома P-450 и NOS в микросомах печеночной ткани неоднозначна на действие различных по своей химической природе ксенобиотиков. Ответные биохимические проявления в этих системах зависят как от фармакологических свойств препарата, так и от введенной дозы. Свойственное циметидину ингибиторное действие на систему цитохрома P-450 [22], одновременно проявляется повышением содержания NO, экспрессия eNOS, проявляющиеся при введении малых доз индуктора (25-50 мг/кг), можно рассматривать с позиций необходимости увеличения контакта активного центра цитохрома P-450 с ксенобиотиками. Для этого необходим приток кислорода, который должен поступить в гепатоцит через механизмы усиления процессов микроциркуляции в печеночной ткани. Поэтому подъем активности eNOS и NO при индукции системы цитохрома P-450, по-видимому, связан с необходимостью усиления экспрессии ферментов монооксигеназной системы. Доказано, что увеличение eNOS и, соответственно, расслабляющего фактора эндотелия сосудов NO приводит к повышению процессов микроциркуляции и более эффективному обеспечению тканей кислородом [11,12]. В дальнейшем, с увеличением активности микросомальных ферментов, возрастает количество продуктов «летального синтеза», одним из элементов реализации которого является возрастание активированных форм кислорода, свободных радикалов, осуществляющих стимуляцию активности iNOS (неконститутивная форма NOS) [3]. При этом активная зона iNOS с большей готовностью доступна к связыванию с кислородом и образованию радикала ONO₂⁻, обладающего цитотоксическим и мембранолитическим свойствами [7,14]. ONO₂⁻ угнетает ферментативную активность систем

жизнеобеспечения клетки, стимулирует лизосомальные ферменты, процессы ускоренного апоптоза и некроза [8]. Возрастание активности iNOS и ONO_2^- в микросомах под действием индукторов лекарственного метаболизма, возможно, связано с истощением запасов аргинина, необходимого субстрата для синтеза NO, с участием изоформ цитохрома P-450 [6] и eNOS [1,5]. При назначении ингибиторов монооксигеназ повышение активности NO и eNOS, несомненно, обусловлено необходимостью обеспечения микросомальных ферментов кислородом. Но вместе с тем, аргинин как субстрат для активирования цитохрома P-450, в большей степени расходуется, по-видимому, для активации как eNOS, так и iNOS. При этом перенасыщение клеток NO и iNOS, возможно, в еще большей степени тормозит реакции ферментов системы цитохрома P-450. Возрастание активности iNOS как следствие гиперэкспрессия NO при высоких концентрациях циметидина (75, 100 мг/кг), происходит на фоне угнетения активности микросомальных ферментов НАДФН-цит. с-редуктазы и Г-6-Фазы – главных лимитирующих факторов функционирования цитохрома P-450 [15]. По-видимому, НАДФН-цит. с-редуктаза и Г-6-Фаза являются основными мессенджерами возможной взаимосвязи между системой цитохрома P-450 и NOS. Чтобы подтвердить эту гипотезу, нами изучены корреляционные отношения между НАДФН-цит. с-редуктазой, Г-6-азой и цитохромом P-450 и активностью NOS, уровнем NO, активностью eNOS и iNOS и содержанием ONO_2^- . Как видно из полученных данных, при назначении бензонала рост содержания цитохрома P-450, НАДФН-цит. с-редуктазы и Г-6-Фазы напрямую коррелирует ($p \leq 0,001$) с увеличением параметров NO и eNOS и противоположно ($p \leq 0,001$) – с экспрессией iNOS и ONO_2^- . При назначении циметидина наблюдается отсутствие связи между сниженными параметрами НАДФН-цит. с-редуктазы и Г-6-Фазы и количеством цитохрома P-450 с уровнем NO, активности eNOS, iNOS и ONO_2^- при малых дозах препарата (от 10 до 25 мг/кг), обратная сильная зависимость угнетения активности ферментов монооксигеназ и степенью гиперэкспрессии NOS, ONO_2^- , iNOS и прямая с угнетенной активностью eNOS при назначении высоких доз (75 и 100 мг/кг) циметидина.

Заключение

Таким образом, при действии ингибитора монооксигеназной системы циметидина угнетение скорости реакций монооксигеназ характеризуется нарастанием активности NOS как за счет ее конституитивной (eNOS), так и неконституитивной (iNOS) с одновременным повышением в микросомах содержания NO и ONO_2^- . Выявленные корреляционные связи между показателями монооксигеназной системы и NOS свидетельствуют об их четкой обоюдной функциональной зависимости, которая, к сожалению, до сих пор не учитывается в экспериментальной и клинической фармакологии, а также при терапии больных, в курс лечения которых назначают индукторы и ингибиторы лекарственного метаболизма. Поэтому при назначении ингибитора монооксигеназной системы циметидина снижение экспрессии ферментов системы цитохрома P-450 происходит на фоне экспрессии NO, конституитивной и неконституитивной форм NOS – eNOS и iNOS, значительного увеличения уровня пероксинитрита ONO_2^- . Выявленная корреляция между ферментами монооксигеназной системы и NOS свидетельствует об их функциональной зависимости и ответной реакции при действии на организм различных по природе этиологических факторов.

Литература

1. А.И. Арчаков, А.В. Лисица, Н.А. Петушкова. и др. // Клин. мед., 2008, №2, с. 4-8.
2. А.Ф. Ванин // Соросовский образоват. журнал, 2001, №11, с. 7-12.
3. В.В. Зинчук // Кардиология, 2009, №7-8, с. 81-89.
4. А.И. Инжутова, А.А. Ларионов, М.М. Петрова и др. // Бюл. exper. биол. и мед., 2001, №2, с. 165-170.
5. В.Г. Кукес, Д.А. Сычев, Н.А. Гасанов // Клин. мед., 2007, №2, с. 58-63.
6. В.Г. Кукес, Д.А. Сычев, Е.В. Ших // Врач, 2007, №1, с. 2-5.
7. Л.Д. Лукьянова // Пат. физиол., 2004, №2, с. 2-11.
8. Л.Д. Лукьянова, А.М. Дудченко, Т.А. Цыбина и др. // Вестн. РАМН, 2007, №2, с. 3-13.
9. В.В. Ляхович, В.А. Вавилин, Н.К. Зенков и др. // Бюл. СО РАМН, 2005, №4, с. 7-12.
10. Е.Б. Манухина, Х.Ф. Дауни, Р.Т. Маллет и др. // Вестн. РАМН, 2007, №2, с. 25-33.
11. Х.М. Марков // Кардиология, 2005, №12, с. 62-72.
12. С.В. Мойсеев // Клин. фармаколог. и тер., 2005, №14 (1), с. 10-14.
13. А.Н. Осипов, Г.Г. Борисенко, Ю.А. Владимиров // Успехи биол. химии, 2007, Т. 47, с. 259-292.
14. В.И. Покровский, Н.А. Виноградов // Тер. арх., 2005, №1, с. 82-87.
15. Р.Х. Райс, Л.Ф. Гуляева Биологические эффекты токсических соединений. Новосибирск, 2003. – 208 с.
16. А.С. Саратиков, Т.П. Новожеева, А.И. Венгеровский // Экспер. и клин. фармакол., 2003, №4, с. 48-49.
17. А.С. Сивков, С.В. Пауков, Ю.В. Рувинов и др. // Клин. мед., 2010, №2, с. 61-067.
18. В.А. Симон // Рос. журн. гастроэнтерол., гепатол., колопроктол., 2002, №6, с. 25-30.
19. W. Durante, F.K. Johnson, R.A. Johnson // Clin. Exp. Pharmacol. Pgsiol., 2007, Vol. 34, №9, p. 906-911.

20. G.S. Getz // *Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular. Biol.*, 2006, Vol. 26, p. 237-240/
21. M. Kuczeriszka, K.H. Olszynski, A. Gasioroeska et al. // *Acta Pysiologica*, 2011, Vol. 201, №4, p. 493-502.
22. W. Lee // *New Engl. J. Med.*, 2003, Vol. 349, p. 474-485.
23. Y. Minamiyama, S. Jmaoka, S. Takemura et al. // *Free Radical Biology et Medicine*, 2001, Vol. 31, №11, p. 1498-1508.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ КРОВотоКА ИЗ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПАЛЬЦЕВ РУК, ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА КОЖИ

А. В. Фомин, Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. А. Сагайдачный
Саратовский государственный университет

Средствами дистанционной термографии исследована динамика температуры пальцев синхронно с измерением объёмного кровотока с помощью фотоплетизмографа в состоянии покоя для контрольной группы. С помощью вейвлет-анализа построены спектрально-временные характеристики колебаний температуры и пульсового кровенаполнения в состоянии покоя. Сопоставление спектров колебаний температуры и кровотока позволило установить зависимость задержки распространения температурного сигнала от частоты (дисперсионная зависимость). Восстановление колебаний кровотока выполнено с помощью обработки температурного сигнала, приводящей к усилению спектральных составляющих в нейрогенном диапазоне 0.02-0.05 Гц. Повышение коэффициентов корреляции восстановленного сигнала и сигнала измеренного методом фотоплетизмографии доказывает эффективность процедуры восстановления колебаний кровотока. Выявленные особенности распространения температурного сигнала в биоткани, могут служить диагностическим критерием для оценки толщины, тепловых свойств ткани и функционального состояния периферических кровеносных сосудов.

Введение

Ряд проведенных исследований позволяет говорить о наличии тесной связи температуры конечностей с уровнем перфузии крови [1, 2, 3]. Происходящее при этом изменение тонуса периферических сосудов приводит к изменению уровня как объемной, так и поверхностной перфузии. При нормальных условиях изменение объёмного содержания артериальной крови в микрососудах кожи приводит к изменению баланса между термогенерацией и теплоотдачей с поверхности кожи в более холодную окружающую среду. В результате спонтанного изменения кровенаполнения поверхностных тканей даже при обеспечении стабильности температуры окружающей среды происходят медленные колебания температуры, проявляющиеся особенно ярко в области конечностей. Как показывают проведенные исследования, наибольшую амплитуду колебания температуры имеют в области дистальных (ногтевых) фаланг пальцев [4]. Большая площадь поверхности обеспечивает эффективное рассеяние тепловой энергии в окружающую среду, на фоне которого даже незначительное уменьшение кровоснабжения пальцев может приводить к заметному уменьшению их температуры. Изучение характеристик медленной динамики температуры может быть перспективным, например, для контроля восстановления кровоснабжения кожи после ожогов или при её пересадке.

Обычные одновременные измерения уровня перфузии и температуры пальцев не демонстрируют точного соответствия формы и соответствующего частотно-временного спектра этих сигналов [5, 6]. Ранее, в работе [7] был проведен анализ сигналов во временной области, в данной работе будут рассмотрены возможности частотно-временного анализа.

Задача данной работы - восстановление спектра колебаний кровотока из спектра колебаний температуры, регистрируемых с помощью тепловизора, установление связи временных задержек между исследуемыми сигналами кровотока и температуры пальца с дисперсионными свойствами тканей.

Материалы и методы получения исследуемых сигналов

В ходе исследования проводились измерения колебаний температуры пальцев и уровня их пульсового кровенаполнения у 10 здоровых испытуемых, находящихся в нормальных условиях в состоянии покоя в течение 20 минут. Сигнал пульсового кровенаполнения измерялся с помощью отражательного фотоплетизмографического (ФПП) датчика KL-79102 в составе системы биомедицинских измерений KL-72001 (Тайвань), температура определялась бесконтактным методом с помощью тепловизора ThermoCam SC 3000 Flir Systems (Швеция) с температурным разрешением 0.02°C.

Измерения выполнялись после адаптации испытуемых к лабораторным условиям в течение 10-15 мин. Возраст испытуемых - 20-35 лет. Перед измерениями испытуемые не употребляли тонизирующих или алкогольных напитков. Все испытуемые являлись не курящими.

Измерения проводились в положении испытуемых сидя, руки располагались на столе с поверхностью из материала, имеющего малую теплоемкость (пенопласта). Указательный палец располагался поверх ФПГ - датчика. Рядом с ФПГ - датчиком на латеральной стороне дистальной фаланги пальца регистрировалась температура. Частота съёмки термограмм – 2 Гц, фотоплетизмограмм – 50 Гц.

Вейвлет анализ колебаний кровотока и температуры

В качестве переменной, характеризующей изменение кровенаполнения пальца, использовалась огибающая, соединяющая максимумы пульсовых волн ФПГ, которая предварительно сглаживалась и прореживалась с частотой дискретизации 2 Гц (далее ФПГ).

К полученным сигналам применялось вейвлет-преобразование. В качестве базиса использовался вейвлет Морле (1), являющийся хорошо локализованным как во временном, так и в частотном представлении [8].

$$\varphi(t) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \cdot e^{(-i \cdot \omega_0 \cdot t)} \cdot e^{\left(\frac{-t^2}{2}\right)} \tag{1}$$

где ω_0 – параметр вейвлета, выбрали равным 5 (> 5 уменьшается качество временной реализации, <5 – частотного разрешения).

На рис.1 приведен пример частотно-временных спектров колебаний температуры, ФПГ и восстановленного кровотока.

Восстановление спектра кровотока из спектра температуры

Для проверки возможности восстановления колебаний кровотока из колебаний температуры использовалось уравнение (2) представленное в работе [7, 9]. Уравнение представляет собой нестационарное уравнение теплопроводности, в котором присутствуют источники тепла, передаваемого к поверхности кожи в результате кровотока и источники метаболического тепла:

$$\omega(t_i - \Delta t) = \frac{\rho \cdot C \cdot V \cdot \frac{dT(t_i)}{dt} + H_{air} \cdot S \cdot (T(t_i) - T_{air})}{\rho_b \cdot C_b \cdot (T_b - T(t_i))}, \tag{2}$$

где $S = \frac{\pi \cdot D^2}{2}$, $V = \frac{\pi \cdot D^3}{12}$, t – время, ρ - плотность ткани, ρ_b -плотность крови, C – удельная теплоёмкость ткани, C_b – удельная теплоёмкость крови, D -диаметр пальца, S - площадь пальца (полусферы), T_b - температура крови, T_{air} -температура воздуха, $T(t)$ – температура поверхности кожи, V -объём пальца (полусферы), ω - объёмный кровоток (объемная перфузия), Q_m – количество тепла, образующегося в результате процессов метаболизма, H – коэффициент конвекции воздуха. Описание параметров и их используемые значения приведены в табл. 1 [7, 9].

Таблица 1. Значения параметров, используемых в уравнении (2)

Обозначение	Наименование	Значение
ρ	плотность ткани	1057кг/м ³
ρ_b	плотность крови	1069 кг/м ³
C	удельная теплоёмкость ткани	3780 Дж·К/кг
C_b	удельная теплоёмкость крови	3650 Дж·К/кг
D	диаметр пальца	0.011-0.016 м
T_b	температура крови	37°С
T_{air}	температура воздуха	24°С
V	объём пальца (полусферы)	1.072·10 ⁻⁶ м ³
S	площадь пальца (полусферы)	4.02·10 ⁻⁴ м ²
H	коэффициент конвекции воздуха	6 Вт·К /м ²

Каждый коэффициент спектра колебаний температуры подставлялся в уравнение (2) и получали в результате спектр колебаний восстановленного кровотока (S_{BF}^*)

Спектры колебаний температуры, ФПГ и S_{BF}^* представлены на рис. 1 а, б, в соответственно.

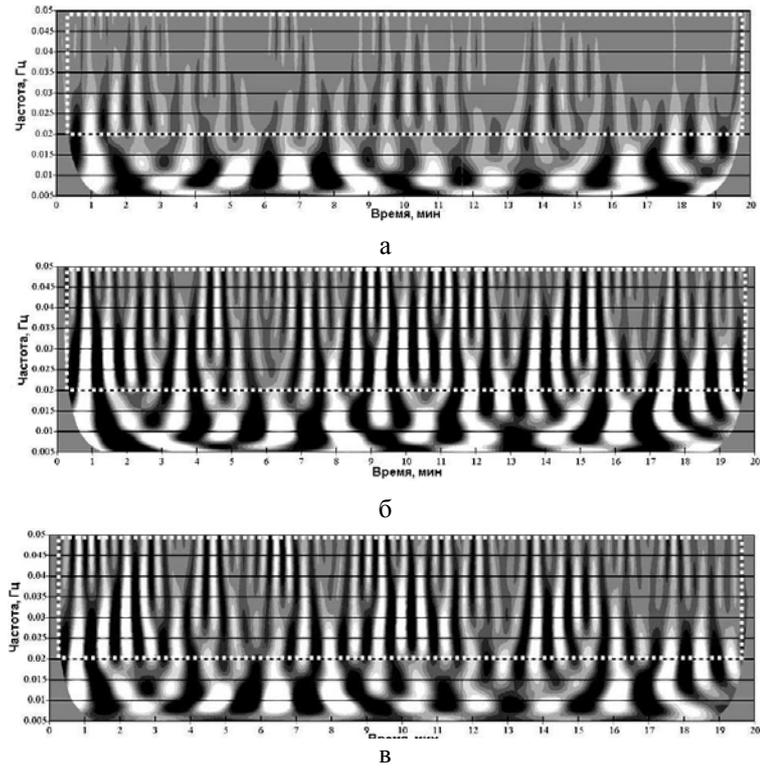


Рис. 1. Вейвлет-спектры колебаний температуры (а), ФПГ (б) и S_{BF}^* (в).

Для расчета коэффициента корреляции двух вейвлетных спектров и определения времени задержки одного сигнала относительно другого использовалась кросскорреляционная функция вида:

$$r = \frac{\sum_i \sum_j ((c1_{i+\Delta t, j} - \overline{C1_j}) \cdot (c2_{i, j} - \overline{C2_j}))}{\sqrt{\sum_i \sum_j (c1_{i+\Delta t, j})^2 \cdot \sum_i \sum_j (c2_{i, j})^2}}, \quad (3)$$

где $C1$ и $C2$ - коэффициенты вейвлетного спектра для первого и второго сигнала соответственно; $\overline{C1}$ и $\overline{C2}$ - среднее значение соответствующих коэффициентов на соответствующем масштабе, i – дискретное время, j – масштаб, Δt – сдвиг по времени.

Определение временных задержек и скорости температурного сигнала в зависимости от частоты

Как показывают проведенные ранее исследования [10] температура пальцев рук изменяется с запаздыванием, относительно пульсового кровенаполнения, запаздывание температурного сигнала также наблюдалось в исследованиях [5]. Определение временной задержки изменения температуры относительно объемного кровотока $-\Delta t$ осуществлялось с использованием кросскорреляционной функции (4).

$$F(\Delta t_j) = \sum_i \omega_T(t_i + \Delta t_j) \cdot \omega_{PPG}(t_i), \quad (4)$$

где j – индекс, задающий смещение по времени.

Значение задержки определялось по максимуму кросскорреляционной функции F (4).

На каждой частоте определялась задержка между отдельными спектральными составляющими спектров температуры и ФПГ. График зависимости задержки от частоты представлен на рис. (2). Фазовая скорость распространения температурного сигнала определялась по формуле (5) с предположением, что толщина ткани $z=2000$ мкм.

$$V(f) = \frac{z}{\Delta t(f)}. \quad (5)$$

График зависимости фазовой скорости распространения температурного сигнала от частоты представлен на рисунке (3) и показывает возрастание фазовой скорости с ростом частоты.

Результаты

1. Восстановлен спектр колебаний кровотока из спектра колебаний температуры (спектры рис. 1).
2. Определены корреляция и задержка колебаний температуры и кровенаполнения.
3. В результате сопоставления вейвлет спектров колебаний кровотока и температуры была определена зависимость средней задержки температурного сигнала от частоты для группы испытуемых (рис. 2). Для

группы испытуемых был рассчитан интервальный размах, как разность между первым и третьим (25 и 75% наиболее вероятного значения) квартилем (на рис. 1 вертикальные отрезки).

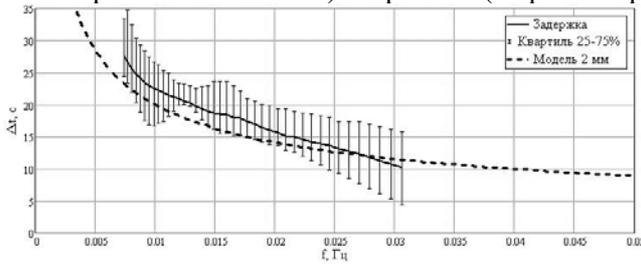


Рис. 2. График зависимости экспериментальной задержки распространения температурного сигнала от частоты и теоретической кривой (формула 6).

4. По формуле (5) рассчитана зависимость фазовой скорости температурного сигнала от частоты (рис. 3).

На рисунке (3) представлен график зависимости фазовой скорости распространения температурного сигнала от частоты, средней по группе с разбросом, рассчитанной из экспериментальных данных и теоретических (формула 6), приведен пример расчётной скорости температурного сигнала для значений толщины дермы и эпидермиса равной 1.5, 2 и 2.5 миллиметра:

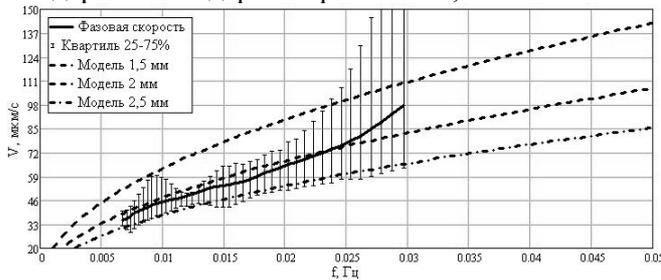


Рис. 3. График зависимости фазовой скорости от частоты для эксперимента и рассчитанной по формуле (6) для ткани толщиной 1.5, 2, 2.5 мм

Обсуждение

На спектре колебаний температуры (рис. 1, а) видно, что в области нейрогенных частот (выше 0.02 Гц) колебания имеют низкие амплитуды, по сравнению со спектром ФПГ (рис. 1, б). После преобразования, на спектре видно увеличение амплитуды высокочастотной области (выше 0.02 Гц), сдвиг по времени максимумов и минимумов, что способствует уменьшению времени задержки между сигналом кровотока полученного из ФПГ (рис. 1, б) и из колебаний температуры (рис. 1, в).

Из таблицы 2 видно, что на частотах выше 0.02 Гц исходный температурный сигнал коррелирует с кровотоком, полученным из ФПГ, меньше, чем сигнал температуры, преобразованный с помощью выражения (2).

Таблица 2. Коэффициенты корреляции сигналов кровотока определенных методом фотоплетизмографии и восстановленных из температурных данных в нейрогенном диапазоне (0.02 – 0.05 Гц).

№ Испытуемого	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Средн.
r_1	0,6	0,87	0,34	0,57	0,67	0,66	0,27	0,72	0,42	0,58	0,57
r_2	0,79	0,86	0,39	0,81	0,81	0,74	0,38	0,77	0,5	0,74	0,68

r_1 – корреляция спектров температуры и кровотока (до обработки температурных данных).

r_2 – корреляция спектров восстановленного кровотока и кровотока, определенного методом ФПГ (после обработки температурных данных).

Анализируемые медленные колебания температуры имеют спектральные компоненты, относящиеся к низкочастотному и ультранизкочастотному диапазонам. Спектральные компоненты в этих диапазонах связывают с протеканием метаболических процессов в организме человека [11].

Скорость распространения температурного сигнала от сосудов к поверхности на частотах от 0.007 до 0.02 Гц можно аппроксимировать кривой пропорциональной корню квадратному от частоты (формула 6, пунктирная линия на рис.3), а задержку – величине обратной скорости, для ткани толщиной 2 мм [12].

$$V(f) = 2 \sqrt{\frac{\pi \cdot \lambda}{c \cdot \rho}} \cdot f, \quad (6)$$

где λ – коэффициент теплопроводности (0.33 Вт/м·К), f – частота, c – удельная теплоёмкость ткани, ρ – плотность ткани.

Таким образом, приведенная методика обработки температурного сигнала позволяет изучать не только эндотелиальные процессы регуляции тонуса сосудов (менее 0.02 Гц), но и нейрогенные процессы (0.02-0.05 Гц).

Заключение

Использование описанной методики позволяет восстановить колебания кровотока в нейрогенном диапазоне (0.02-0.05 Гц) (см. рис. 1) по результатам анализа температурных колебаний в области фаланг

пальцев. Проведенный анализ показывает, что изучение спектров колебаний кровотока в области частот менее 0.02 Гц (эндотелиальный диапазон) возможно непосредственно по анализу спектров колебаний температуры, а в области нейрогенных частот (0.02-0.05 Гц) после дополнительной обработки температурного сигнала.

С помощью сопоставления вейвлет-спектров установлена зависимость фазовой скорости температурного сигнала от частоты колебаний температуры. Фазовая скорость растет, а задержка уменьшается с увеличением частоты колебаний температуры.

Рассмотренный способ бесконтактного определения спектра колебаний кровотока из спектра колебаний температуры может найти практическое применение в исследованиях термических поражений кожи, исследованиях влияния физических, химических факторов на гемодинамику в периферических сосудах и микроциркуляцию кожи.

Литература

1. S. Bornmyr, H. Svenson, B. Lilja et al. // Clinic, Physiology, 1997, Vol. 17, N. 1, p. 71-81.
2. E. Stikbakke, B.J. Mercer // Thermology international, 2008, Vol.18, N. 3, p. 107-111
3. H.B. Stoner, P. Barker, G.S. Riding et al. // Clin. Physiology, 1991, Vol. 11, N. 1, p. 27-40.
4. Д.А. Усанов, А.В. Скрипаль, А.А. Протопопов и др.// Саратовский научно-медицинский журнал, 2009, № 4, с. 554 - 558.
5. A. Burton, R. Taylor // Am. J. Physiol., 1940, Vol. 129, p. 566-577.
6. V. Shusterman, K. P. Anderson, O. Barnea //Am. J. Regul. Integr. Comp. Physiol., 1997, Vol. 273, p. 1173 – 1181.
7. A.A. Sagaidachnyi, D.A. Usanov, A.V. Skripal et al. // Proc. of SPIE, 2012, Vol. 8337, p. 83370A.
8. А.А. Короновский, А.Е. Храмов Непрерывный вейвлетный анализ и его приложения, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003, 176с.
9. O. Ley, C.V. Deshpande // Computers in Biology and Medicine, 2009, № 7 (39), p. 579-589.
10. Д. А. Усанов, А. А. Сагайдачный, А. В. Скрипаль и др.// Регионарное кровообращение и микроциркуляция, 2012, Т. 11, № 2(42), с. 37-42.
11. А.Н. Флейшман Вариабельность ритма сердца и медленные колебания гемодинамики: нелинейные феномены в клинической практике, Новосибирск: изд-во СО РАН, 2009, 194 с.
12. А.В. Лыков Теория теплопроводности, М.:Высшая школа, 1967, 600 с.

КОРРЕКЦИЯ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СИЛЬНО РАССЕИВАЮЩИХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕД С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА РЕАБСОРБЦИИ

Т.Н. Шепелева, С.П. Чернова, А.Б. Правдин
Саратовский государственный университет

Для флуоресцирующих модельных образцов разработана методика коррекции спектров флуоресценции по устранению эффекта реабсорбции.

В настоящее время широко ведутся исследования возможностей различных инструментальных методов обнаружения патологий на ранних стадиях развития. Одним из таких методов является метод флуоресцентной спектроскопии – чувствительнейший метод обнаружения и количественного определения люминесцирующего вещества в образце. Возможность применения флуоресцентной спектроскопии для исследования биологических объектов основана на том, что в процессе развития патологии в ткани специфически изменяются относительное содержание и локализация биохимических компонентов, молекулы которых обладают способностью флуоресцировать и компонентов, имеющих интенсивные полосы поглощения в определенном спектральном диапазоне, что приводит к изменениям в спектре флуоресценции биоткани. Но спектры флуоресценции биологических образцов могут быть искажены за счет так называемых эффектов внутреннего фильтра. Одним из проявлений эффектов внутреннего фильтра является искажение сигнала флуоресценции за счет поглощения внутренними хромофорами – эффект реабсорбции. Это искажение может усиливаться многократным рассеянием света внутри образца.

Аналізу искажений спектров флуоресценции сильно рассеивающих биологических сред вследствие поглощения света гемоглобином в зависимости от геометрии эксперимента посвящены работы [1-6]. Над коррекцией спектров флуоресценции работали М.Фелд [7, 8] и Р.Ричардс-Кортум [9].

Целью данной работы является экспериментальная проверка предложенной Н.Жадиным и Р.Альфано [1] методики коррекции спектров флуоресценции поглощающих и сильно рассеивающих сред, направленной на устранение эффекта реабсорбции.

На основании модели изотропного распространения излучения в однородной полубесконечной среде, содержащей равномерно распределенные рассеиватели, флуорофоры и хромофоры, авторами работы [1] был предложен алгоритм коррекции спектров флуоресценции. В модели распространения излучения в среде средняя длина свободного пробега считалась равной: $l = 1/\mu_s'$, где $\mu_s' = \mu_s(1-g)$ – приведенный коэффициент рассеяния, μ_s – коэффициент рассеяния, g – средний косинус угла рассеяния, называемый фактором анизотропии. Показатели преломления на границе раздела считались согласованными. Всеми эффектами когерентности, вторичной флуоресценции после поглощения фотонов флуорофорами, и упругим рассеянием пренебрегали. Для коррекции спектров флуоресценции, согласно предложенной в [1] методике, необходимы экспериментально зарегистрированные спектры флуоресценции и диффузного отражения с одного и того же участка образца в спектральном диапазоне, включающем и длину волны возбуждения, и длины волн испускания. Тогда, с использованием ряда формул, приведенных в [1], можно получить зависящий от длины волны поправочный коэффициент $Y(\lambda)$, при делении на который зарегистрированного спектра флуоресценции, получается скорректированный спектр флуоресценции. Наряду с этим авторы [1] не исключают возможности получения поправочного коэффициента на основе независимо измеренных коэффициентов поглощения и рассеяния (приведенного рассеяния) исследуемого образца. Метод коррекции спектров флуоресценции, предложенной в работе [1], проверялся нами на сильно рассеивающих образцах с красителями. Образцы изготавливались на основе 10% желатинового геля, который поддерживал форму и являлся матрицей, в которой были взвешены рассеиватели и распределены частицы красителей. В качестве рассеивателя использовался порошок TiO_2 (Du Pont, Ti-Pure R-900) со средним диаметром частиц порядка 410 нм. Двуокись титана имеет ряд преимуществ по сравнению с другими рассеивателями, например сульфатом бария BaSO_4 , интралипидом, латексом, а именно: химически инертен, относительный показатель преломления этого вещества в желатиновом геле равен $\approx 1,9$, что делает рассеяние на этих частицах весьма эффективным при небольшой концентрации (использование больших концентраций приводит к нарушению механических свойств образца). Также рутит (TiO_2) не флуоресцирует в исследуемой спектральной области. С целью подбора красителя, поглощающего в области излучения используемого лазера, и красителя, поглощающего в области излучения первого красителя, регистрировались спектры поглощения целого ряда веществ на спектрофотометре PerkinElmer Lambda950. Подходящим флуоресцирующим компонентом, поглощающим в области излучения лазера, стал водный раствор родамина 6Ж концентрацией $8,66 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимум поглощения водного раствора родамина 6Ж приходится как раз на длину волны излучения используемого нами лазера – 532 нм. Вторым компонентом, поглощающим в области флуоресценции родамина 6Ж, стал 0,01% водный раствор метиленового синего. Образцы изготавливались прямоугольной формы толщиной 1,5 см. Толщина подбиралась таким образом, чтобы образец можно было считать полубесконечной средой. В ходе работы были изготовлены 3 серии образцов: содержащие только родамин 6Ж, содержащие оба красителя и образцы без красителей для использования в качестве эталона белого при измерениях спектров диффузного отражения. В образцах каждой серии изменялась концентрация рассеивателей от 0,2 до 0,8 мг/мл. Во всех образцах, содержащих красители, выполнялось условие $\mu_s' \gg \mu_a$. Для регистрации спектров флуоресценции и диффузного отражения с целью проверки методики учета эффекта реабсорбции, изложенной в работе [1], нами использовался спектроанализатор с оптоволоконным вводом LESA-7med. Использовалась стандартная схема экспериментальной установки. Источником возбуждающего излучения был твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 12,5 мВт (флуоресцентные измерения) или галогеновая лампа (измерения диффузного отражения). Перед началом экспериментов была проведена калибровка прибора на спектральную чувствительность и калибровка по длинам волн. Лазерное излучение фокусировалось в плоскости торца освещающего оптического волокна с помощью собирающей кварцевой линзы. Образцы располагались на стекле, покрытом полимерной пленкой, которое крепилось к предметному столику с помощью зажимов. С целью исключения рассеянного образцом возбуждающего излучения при регистрации спектров флуоресценции дополнительно использовался оранжевый стеклянный фильтр. При регистрации спектров диффузного отражения в области 540 – 800 нм между источником излучения и освещающим волокном также помещали этот стеклянный фильтр, чтобы исключить вклад флуоресценции. В области 400 – 540 нм спектры диффузного отражения снимались без фильтра. В качестве эталона для измерений отражения использовали образцы без красителей с соответствующими концентрациями рассеивателя. Для всех образцов регистрировались спектры флуоресценции и спектры диффузного отражения. Затем снятые спектры флуоресценции корректировались согласно модели, предложенной Жадиным и Альфано с помощью двух методик определения поправочного коэффициента $Y(\lambda)$: рассчитанного из измеренных спектров диффузного отражения, приведенных на рис. 1, и рассчитанного из отношения $\delta(\lambda) = \mu_a/\mu_s'$. Для определения оптических параметров образцов –

коэффициента поглощения μ_a и приведенного коэффициента рассеяния μ_s' – были сделаны аналогичные по составу образцы, но толщиной 1 мм, которые помещались между предметными стеклами. На спектрофотометре PerkinElmer Lambda950 для этих образцов были зарегистрированы спектры диффузного отражения и пропускания в диапазоне 400 – 800 нм с шагом в 2 нм. С помощью программы Inverse Adding-Doubling (v-3-9-6) были найдены параметры μ_a и μ_s' (рис. 2).

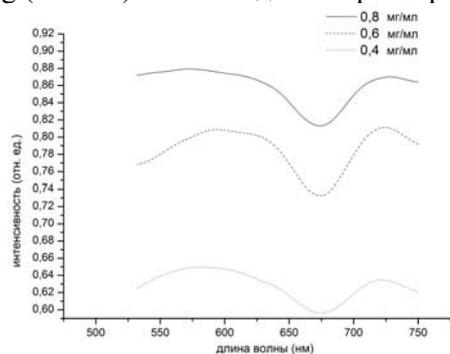


Рис. 1. Спектры диффузного отражения для образцов с различными концентрациями рассеивателя.

Представленные на рис. 2 графики свидетельствуют о некорректном разделении поглощения и рассеяния. В спектрах рассеяния видно поглощение в области поглощения родамина бЖ и метиленового синего, в спектрах поглощения наблюдается зависимость (причем не монотонная) от количества рассеивателя в образце.

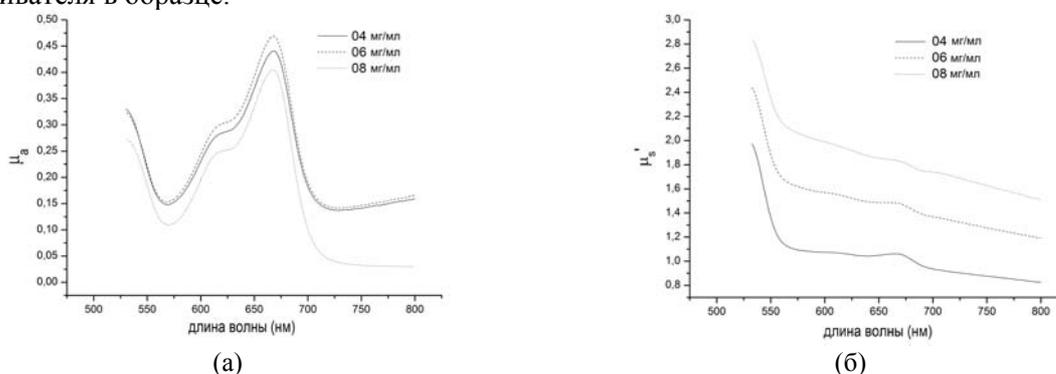


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и рассеяния (б) для образцов с разными концентрациями рассеивателя

На рис. 3 приведены спектры, скорректированные с учетом алгоритма, предложенного в работе [1].

На рис. 4 представлены разности спектров флуоресценции образцов без абсорбирующего красителя – «истинные спектры», нескорректированных спектров флуоресценции, зарегистрированных на образцах с метиленовым синим и спектров флуоресценции, скорректированных с учетом эффекта реабсорбции. Из анализа полученных результатов, частично представленных на рис. 3 и 4 видно, что методика корректировки спектров флуоресценции с учетом эффекта реабсорбции, предложенная в работе [1] дает хорошее совпадение с истинным спектром. Наибольшее отклонение скорректированного спектра флуоресценции от истинного в области полосы поглощения метиленового синего составляет $0,5 \div 7\%$ в зависимости от концентрации рассеивателя и от расстояния между образцом и волоконо-оптическим датчиком. Причина недостаточно полной корректировки заключается в адсорбции реабсорбирующего красителя на частицах рутила, что изменяет концентрацию метиленового синего в прозрачной матрице модельного образца и меняет условие поглощения излучения в образце в целом. Очевидно (рис. 4), что коррекция спектров флуоресценции, проведенная с использованием спектров диффузного отражения при вычислении $\delta(\lambda)$ дает значительно лучшее совпадение с истинным спектром, по сравнению с коррекцией, проведенной на основе соотношения $\delta(\lambda) = \mu_a / \mu_s'$. Причина такого различия – в плохом разделении коэффициентов поглощения и приведенного коэффициента рассеяния с помощью программы Inverse Adding-Doubling. Из анализа полученных результатов также видно, что лучшая коррекция спектров флуоресценции достигается при средних концентрациях рассеивателя в образце (0,4 и 0,6 мг/мл).

Таким образом, на специально приготовленных флуоресцирующих модельных образцах экспериментально показано, что методика коррекции спектров флуоресценции по устранению эффекта реабсорбции, предложенная в работе [1], может успешно применяться для восстановления истинного спектра флуоресценции флуорофоров, находящихся в толще сильно рассеивающего объекта с поглощением на длинах волн люминесценции. Причем метод технически прост и позволяет довольно быстро получить скорректированный спектр флуоресценции. Истинный спектр флуоресценции можно

получить делением измеренного спектра флуоресценции на поправочный коэффициент, зависящий от длины волны, при получении которого рекомендуется использовать спектры диффузного отражения.

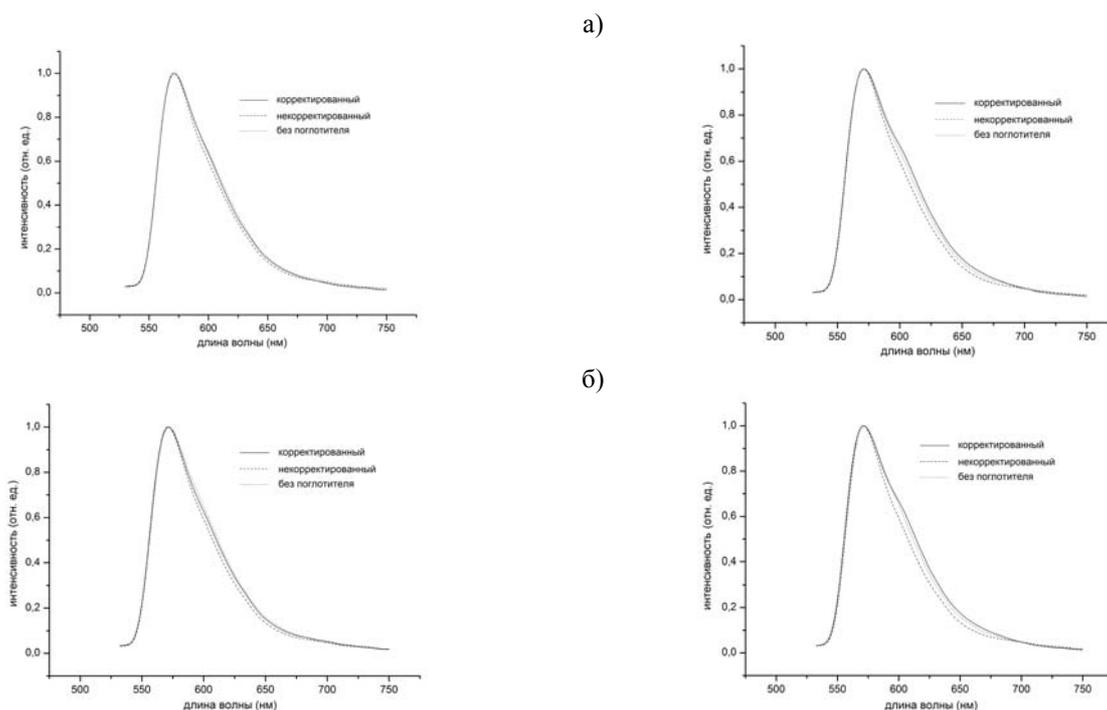


Рис. 3. Корректировка спектров флуоресценции с использованием разных методик определения поправочного коэффициента: рассчитанного из спектров диффузного отражения (слева) и соотношения коэффициента поглощения и приведенного коэффициента рассеяния (справа) при различных концентрациях рассеивателя в образце: а) 0,6 мг/мл; б) 0,8 мг/мл.

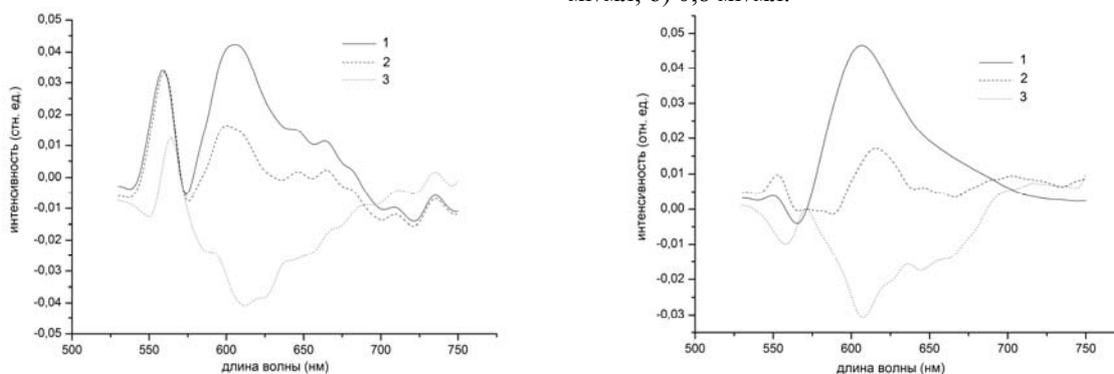


Рис. 4. Разности спектров флуоресценции: 1 – истинного и нескорректированного; 2 – истинного и скорректированного с использованием измеренных спектров диффузного отражения; 3 – истинного и скорректированного на основе коэффициентов поглощения и приведенного коэффициента рассеяния для разных концентраций рассеивателя: 0,4 мг/мл (слева) и 0,6 мг/мл (справа).

Литература

1. N.N. Zhadin, R.R. Alfano // J. of Biomed. Opt., 1998, Vol. 3(2), p. 171-186.
2. S.A. Ahmed, Z.W. Zang, K.M. Yoo et al. // Appl. Opt., 1994, Vol. 33, p. 2746-2750.
3. C.H. Liu, G.C. Tang, A. Pradhan et al. // Lasers Life Sci., 1990, Vol. 3, p. 167-176.
4. T.H. Morton // J. Soc Dyers Colourists., 1963, Vol. 79, p. 238-242.
5. E. Allen // J. Opt. Soc. Am., 1964, Vol. 54, p. 506-515.
6. M. Keijzer, R. Richards-Kortum, S.L. Jacques et al. // Appl. Opt., 1989, Vol. 28, p. 4286-4292.
7. J. Wu, F. Partovi, M.S. Feld et al. // Appl. Opt., 1993, Vol. 32, p. 1115-1121.
8. J. Wu, M.S. Feld, R.P. Rava // Appl. Opt., 1993, Vol. 32, p. 3585-3595.
9. A.J. Durkin, S. Jaikumar, N. Ramanujam et al. // Appl. Opt., 1994, Vol. 33, p. 414-423.

ВОЛНОВАЯ ОПТИКА

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ ФАЗ В СПЕКЛ-ПОЛЕ:
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕН.Ю. Мысина¹, Б.Б. Горбатенко^{2,3}, Л.А. Максимова³, В.П. Рябухо^{1,3}¹Саратовский государственный университет, ²Саратовский государственный политехнический университет, ³Институт проблем точной механики и управления РАН

С помощью численного моделирования показано, что плотность распределения разности фаз в двух точках спекл-поля в дальней области дифракции имеет максимум для значений 0 и π радиан. Получены гистограммы статистического распределения разности фаз для смоделированного спекл-поля в дальней области дифракции. Результаты численного статистического эксперимента подтверждают результаты натурального эксперимента с использованием интерферометра Юнга.

Широко известно, что полная амплитудно-фазовая информация о волновом поле может быть получена и восстановлена голографическим методом с использованием опорного волнового поля [1]. При отсутствии опорной волны записывается только амплитудная информация – регистрируется только спеклограмма распределения интенсивности рассеянного поля [2]. Теряется информация о фазе дифракционного поля в плоскости регистрации, тем самым переводит задачу восстановления комплексной амплитуды поля и изображения его источника – рассеивающего объекта, в разряд некорректных задач [3]. Решению данной задачи, некорректной с математической точки зрения, посвящено значительное количество работ, например [4-8].

В работе [9-11] теоретически показано, что в том случае, когда распределение интенсивности по источнику когерентного диффузно-рассеянного излучения описывается четной функцией координат, спекл-поле в дальней зоне дифракции описывается действительной функцией. Данная ситуация реализуется таким образом, что в пределах одного спекла фаза остается постоянной, а при переходе к соседнему меняется на π рад. Для исследования этого свойства фазового распределения в работе [9] был выполнен статистический эксперимент с использованием интерферометра Юнга. Целью нашей работы являлось подтверждение результатов данного натурального эксперимента результатами численного статистическим экспериментом.

Рассмотрим с теоретической точки зрения причину возникновения неравномерности распределения разности фаз. Распределение комплексной амплитуды спекл-поля в дальней области дифракции можно определить как Фурье-образ распределения комплексной амплитуды по источнику [12] (рис. 1)

$$H(\vec{\zeta}, z) = F\{U(\vec{r}, 0)\}. \quad (1)$$

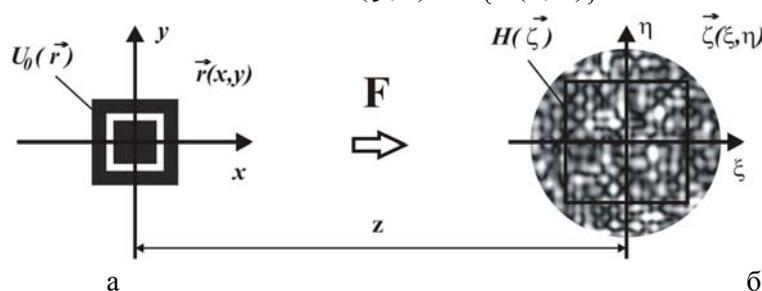


Рис. 1. Фурье-преобразования на этапе формирования спекл-поля;
а) – пространство предмета; б) – область дифракционного поля

Комплексную амплитуду поля в плоскости рассеивающего источника с фазовым пропуском можно записать выражением

$$U(\vec{r}, 0) = U_0(\vec{r}, 0) \exp(i\beta(\vec{r}, 0)), \quad (2)$$

где $U_0(\vec{r}, 0)$ – значение модуля комплексной амплитуды, $\beta(\vec{r}, 0)$ – случайная фаза точечного источника диффузно-рассеянного когерентного излучения, равномерно распределенная в интервале $[-\pi, \pi]$. Распределение интенсивности световой волны по поверхности источника можно записать как квадрат модуля комплексной амплитуды

$$I(\vec{r}, 0) = U(\vec{r}, 0) \times U^*(\vec{r}, 0) = [U_0(\vec{r}, 0)]^2. \quad (3)$$

Согласно свойствам Фурье-преобразования Фурье-образ от произведения двух функций равен свертке Фурье-образов этих функций [12]. Следовательно, Фурье-образ от квадрата функции равен автокорреляции Фурье-образа этой функции

$$G(\xi, \eta) = F\{I(x, y)\} = F\{U(x, y) \times U^*(x, y)\} = H(\xi, \eta) \otimes H^*(\xi, \eta). \quad (4)$$

Автокорреляционную функцию комплексной амплитуды спекл-поля в дальней области дифракции, как следует из формул (3) и (4), можно определить как Фурье-образ распределения интенсивности по источнику диффузно-рассеянного когерентного излучения. Распределение интенсивности $I(x, y)$ по источнику в форме кольцевого квадрата (рис. 2) можно записать выражением

$$I(x, y) = U_0^2 [\text{rect}(x/a) \times \text{rect}(y/a) - \text{rect}(x/b) \times \text{rect}(y/b)]. \quad (10)$$

Автокорреляционную функцию комплексной амплитуды спекл-поля для фазового объекта в форме кольцевого квадрата можно записать

$$G(\xi, \eta) = F\{I(x, y)\} = U_0^2 [a^2 \text{sinc}(a\xi) \text{sinc}(a\eta) - b^2 \text{sinc}(b\xi) \text{sinc}(b\eta)]. \quad (11)$$

На рис. 3 представлены двумерные графики нормированной автокорреляционной функции комплексной амплитуды спекл-поля при координате $\eta = 0$. Более ярко выраженная область отрицательных значений наблюдается в автокорреляционной функции комплексной амплитуды для кольцевого объекта.

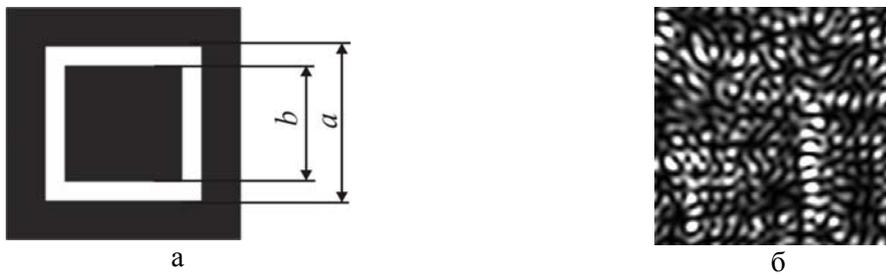


Рис. 2. Распределение интенсивности по источнику в форме кольцевого квадрата (а); спекл-картина (б)

Наличие выраженного первого минимума автокорреляционной функции комплексной амплитуды спекл-поля позволяет предположить, что с наибольшей вероятностью колебания амплитуды в соседних спеклах происходят в противофазе, имеет место неравномерность плотности распределения разности фаз в соседних спеклах с наиболее вероятным значением π радиан.

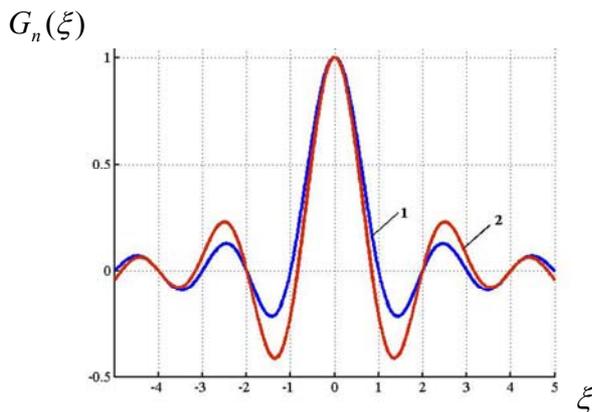


Рис. 3. Нормированные автокорреляционные функции $G_n(\xi, \eta)$ комплексной амплитуды спекл-поля $H(\xi, \eta)$, при $\eta = 0$ для фазового объекта в форме: 1) – квадрата со стороной $a=1$ см; 2) – квадратного кольца $a/b=2$ (рис. 2)

Формально световые поля, у которых пространственные вариации фазы принимают значения 0 и π радиан, в место комплексной могут быть представлены действительной амплитудой [10,11]. Под действительными полями будем подразумевать только поперечное сечение поля, перпендикулярное основному направлению его распределения. Для исследования данной особенности фазового распределения был выполнен численный статистический эксперимент по прямому измерению разности фаз в спекл-поле в дальней области дифракции.

Для реализации натурального экспериментального исследования распределения фазы в спекл-полях использовалась схема, приведенная на рис. 4.

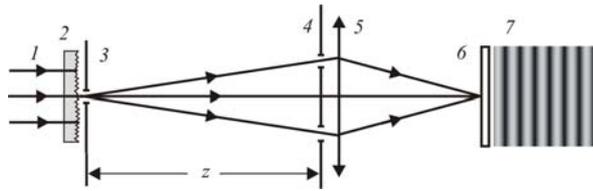


Рис. 4. Схема интерферометра Юнга для определения случайных фазовых соотношений в спекл-модулированном поле в дальней области дифракции:

1 – лазерный пучок, 2 – рассеиватель, 3 – экран с отверстием, 4 – экран с двумя отверстиями, 5 – линза, 6 – цифровая камера, 7 – система интерференционных полос

Исследуемое спекл-поле получается путем прохождения лазерного пучка 1 через рассеиватель 2 с апертурой 3. В дальней области дифракции (расстояние z достаточно велико) устанавливается экран 4 с двумя точечными отверстиями, расстояние между которыми сравнимо с размерами спеклов. В плоскости изображения экрана 3, формируемого линзой 5, с помощью цифровой камеры 7 наблюдаются интерференционные полосы и измеряются их смещения в долях периода при смене реализации спекл-поля. Изменение разности фаз $\Delta\phi$ поля в отверстиях экрана 4 связано с величиной сдвига интерференционных полос Δx соотношением $\Delta\phi = 2\pi\Delta x / \Lambda$, где Λ - период полос. на рисунках $\Delta\phi$

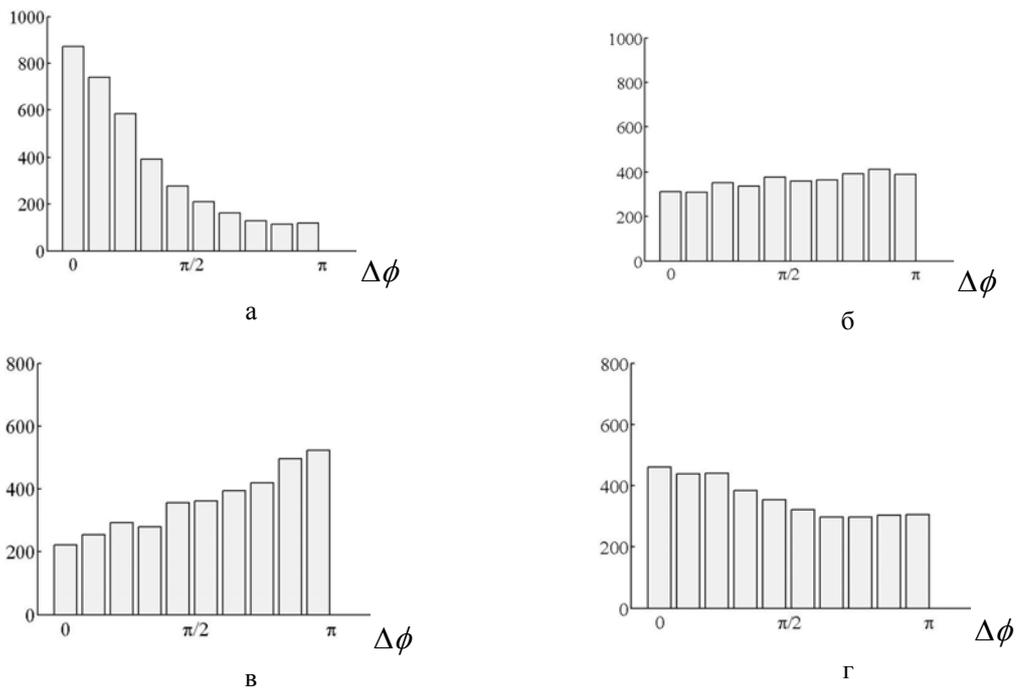


Рис. 5. Гистограммы результатов подсчета разности фаз в двух точках смоделированного спекл-модулированного поля для фазового объекта в форме квадрата. Отношение расстояния между точками спекл-поля l к среднему размеру спекла s равно: а) – 0,5; б) – 1; в) – 1,5; г) – 2,5

В численном эксперименте проводилась случайная выборка двух точек в смоделированном спекл-поле. Точки располагались на заданном детерминированном расстоянии l друг от друга. Проводился прямой подсчет разности фаз в этих точках. На основании выборки из 3600 значений разности фаз строились гистограммы для различных расстояний l , приведенные на рис. 5 и 6.

Проводились измерения разности фаз для трех характерных расстояний l между отверстиями в экране 4. Эти расстояния соответствовали экстремальным значениям автокорреляционной функции $G(\vec{\rho}, z)$ спекл-поля (рис.3). При l равном расстоянию между центральным максимумом и первым минимумом наиболее вероятно, что отверстия попадают в соседние спеклы, что соответствует сдвигу интерференционной картины от двух отверстий на половину периода, но не исключается возможность попадания отверстий и в один спекл, тогда сдвига полос Юнга не происходит. При l равном расстоянию между центральным максимумом и вторым нулевым значением автокорреляционной функции равновероятно попадание отверстий либо в соседние спеклы, либо расположенные через один. В этом случае также не происходит сдвига интерференционных полос Юнга, так как разность фаз получается равной нулю. Получаются равные вероятности значений разности фаз вблизи 0 и π радиан. При l равном расстоянию между центральным максимумом и первым максимумом наиболее вероятно попадание

отверстий в стеклы, расположенные через один, но возможно попадание и в соседние стеклы. В этом случае наиболее вероятны значения разности фаз вблизи 0.

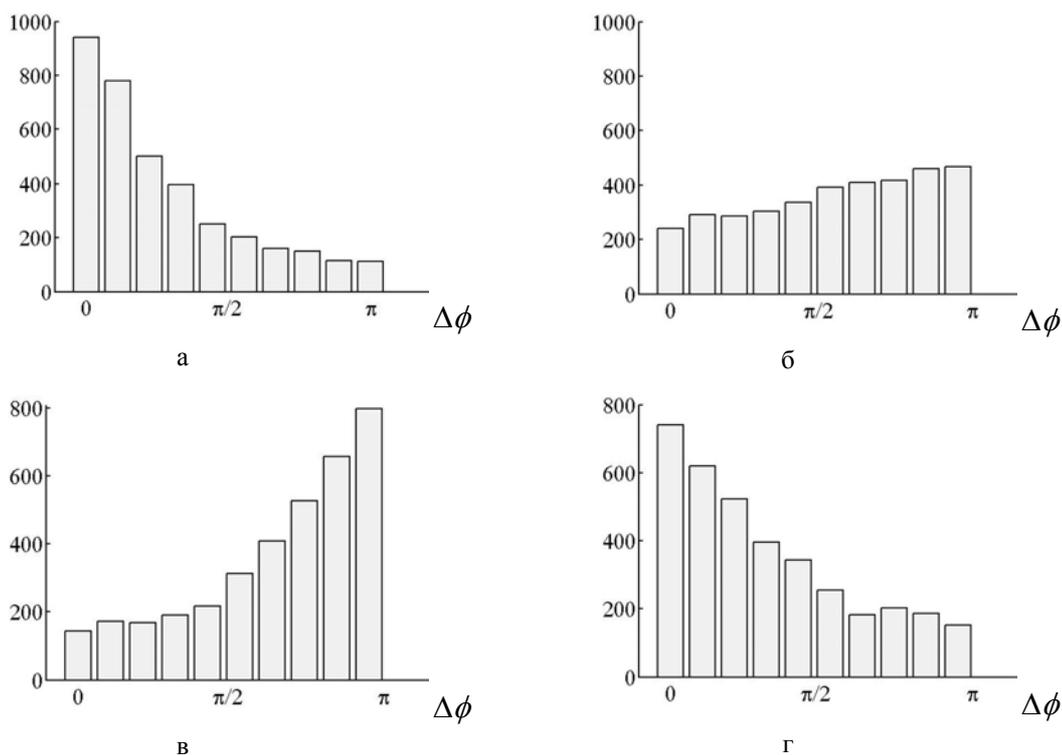


Рис. 5. Гистограммы результатов подсчета разности фаз в двух точках смоделированного стекл-модулированного поля для фазового объекта в форме кольцевого квадрата. Отношение расстояния между точками стекл-поля l к среднему размеру стекла s равно: а) – 0,5; б) – 1; в) – 1,5; г) – 2,5

С помощью численного моделирования формировались стекл-поля для кольцевых квадратов с фазовым пропусканием с различным соотношением размеров a и b (рис. 2) и также для источника в форме сплошного квадрата. Как видно из гистограмм (рис. 5, б) отчетливо наблюдается наиболее вероятные значения для разности фаз нуль и π радиан. При расстоянии l , равном среднему размеру стеклов, наиболее вероятно, что точки при случайной выборке попадают в соседние стеклы, но не исключается возможность попадания отверстий и в один стекл, о чем свидетельствуют наличие на гистограмме определенного числа точек с разностью фаз, равной нулю. Средний размер стеклов определяли численными методами с помощью функции автокорреляции стекл-картины.

Как видно на рис. 5а и 5б с наибольшей вероятностью точки попадают в один стекл, на рис. 5в и 5б – в соседние стеклы, на рис. 5г и 5б – в стеклы через один, на рис. 5б и 5б равновероятно попадание точек и в один стекл и в соседние. С наибольшей вероятностью в пределах одного стекла разность фаз равна нулю, а между соседними – π радиан. Этот эффект наиболее заметен для кольцевого объекта из-за более ярко выраженного отрицательной области автокорреляционной функции.

Таким образом результаты численного моделирования подтверждают теоретические выводы и результаты экспериментальных исследований о том, что в развитом стекл-поле разность фаз в двух точках принимает наиболее вероятными значениями являются 0 и π радиан. На гистограммах заметна отчетливая неравномерность плотности вероятности разности фаз в развитом стекл-поле. Разность фаз в стекл-поле для некоторых классов объектов имеет не равновероятное распределение, а с преимущественной вероятностью 0 и π радиан.

С помощью средств компьютерного моделирования возможно использование случайной выборки с числом значений на порядки больше, чем в натурном эксперименте. Поэтому результаты численного статистического эксперимента являются весомым аргументом в подтверждении статистического свойства неравномерности плотности распределения разности фаз в стекл-поле в дальней области дифракции для некоторых классов объектов.

Литература

1. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин Оптическая голография, М.: Мир, 1973, - 688 с

2. J.W. Goodman Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications– Roberts & Company, Publishers, Englewood, CO, 2006, 387 p.
3. Обратные задачи в оптике. Ред. Болтса Г.П., М.: Машиностроение, 1984, 200 с.
4. X. Rondeau, E. Thiébaud, M. Tallon et al. // J. Opt. Soc. Am. A, 2007, Vol. 24, p.3354-3365.
5. A. Migukin, V. Katkovnik, J. Astola // J. Opt. Soc. Am. A, 2011, Vol. 28, Issue 6, p. 993-1002.
6. M. Hamed // Journal of Modern Optics, 2009, Vol. 56, N 10, p. 1174-1181.
7. Е.В. Щерба // Компьютерная оптика. 2009, Т. 33, № 3, с. 336-339.
8. Petrov, N.V., Bepalov, V.G., Gorodetsky // Proc. SPIE 2010, Vol. 7387, p.501-510.
9. Б.Б. Горбатенко, В.П. Рябухо, Л.А. Максимова // Компьютерная оптика, 2004, В. 26, №2, с. 48 - 52.
10. Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, В.П. Рябухо // Опт. и спектр., 2009, Т.106, №2, с.321-328.
11. Б.Б. Горбатенко, Л.А. Максимова, Н.Ю. Мысина и др. // Компьютерная оптика, 2012, Т. 36, №.1, с.46-50.
12. J.W. Goodman Introduction to Fourier Optics, McGraw-Hill, 1996, – 457 p.

ЦИФРОВАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СПЕКЛ-ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ МИКРОСМЕЩЕНИЙ РАССЕИВАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ

Н.Ю. Мысина

Саратовский государственный университет

Исследованы возможности метода цифровой корреляционной спекл-интерферометрии для определения поперечных микросмещений рассеивающих объектов в предметной плоскости. При реализации данного метода формируется изображение рассеивающего объекта, модулированное полосами корреляции, параметры которых определяются параметрами смещения объекта в собственной плоскости вдоль одной координаты с субмикронной точностью.

Развитие цифровых средств регистрации и обработки изображений существенно расширяет возможности известных интерференционных методов измерения [1]. Цифровые корреляционные методы спекл-интерферометрии широко используются в различных практических приложениях: для измерения величины [2-6] и скорости [7] микросмещений рассеивающих объектов; для исследования его микроструктуры [8]; для изучения свойств биологических объектов [9].

Использование в оптической схеме в качестве опорного пучка диффузно-рассеянного излучения значительно расширяет возможности метода спекл-интерферометрии [10,11]. В работах [11,12] метод цифровой корреляционной спекл-интерферометрии применяется для исследования продольных смещений.

Целью данной работы было исследование возможностей метода цифровой корреляционной спекл-интерферометрии для определения поперечных смещений. Метод цифровой спекл-фотографии с регистрацией интенсивности в дальней области дифракции [13] не позволяет определять смещение рассеивающих объектов в предметной плоскости. Метод цифровой корреляционной спекл-интерферометрии используется для измерения таких смещений. Для реализации данного метода рассеивающий объект освещают двумя когерентными лазерными пучками, падающими в плоскости X, Z под углами α и $-\alpha$ с нормалью к поверхности объекта (рис. 1). Ось Y расположена перпендикулярно к плоскости рисунка. Спекл-структура, регистрируемая в плоскости изображения 1, формируется в результате интерференции двух неидентичных между собой спекл-структур, создаваемых двумя пучками, падающими на рассеивающую поверхность 3.

Распределение комплексной амплитуды падающего электромагнитного поля можно записать

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= E_0 (\exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z) + \exp(-ik_x x + ik_y y + ik_z z)) = \\ &= E_0 \exp(ik_y y + ik_z z) (\exp(ik_x x) + \exp(-ik_x x)), = 2E_0 \exp(ik_y y + ik_z z) \cos(k_x x) \end{aligned} \quad (1)$$

где E_0 – модуль комплексной амплитуды, k_x, k_y, k_z – координаты волнового вектора. Поскольку существующие оптические системы записи регистрируют интенсивность световой волны, запишем выражение для интенсивности интерференционной картины сложения световых волн E и E' . Для этого комплексную амплитуду (1) нужно умножить на комплексно сопряженное значение

$$I(x, y, z) = E(x, y, z) \times E(x, y, z)^* = 4E_0^2 \cos^2(k_x x). \quad (2)$$

Как видно из выражения (2) распределений интенсивности зависит только от координаты x . Интерференционные полосы будут формироваться перпендикулярно оси X (рис. 1). Распределение

комплексной амплитуды падающего электромагнитного поля вдоль оси X в плоскости объекта можно записать

$$E_x = E_0 \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} x \sin \alpha\right) + E_0 \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} x \sin \alpha\right) = 2E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x \sin \alpha\right),$$

где α – угол падения лазерного пучка, λ – длина волны падающего излучения. Распределение интенсивности вдоль оси X в плоскости объекта можно записать

$$I_x = (E_x)^2 = 4E_0^2 \cos^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} x \sin \alpha\right) = 2E_0^2 \left(1 + \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} x \sin \alpha\right)\right).$$

Период интерференционных полос Λ в плоскости объекта определяется из равенства аргумента косинуса 2π

$$\frac{4\pi}{\lambda} x \sin \alpha = 2\pi \rightarrow \Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}. \quad (3)$$

При угле падения лазерного пучка $\alpha = 45^\circ$, при использовании гелий-неонового лазера $\lambda \approx 0,63$ мкм, период формирующихся в плоскости объекта интерференционных полос $\Lambda \approx 0,445$ мкм.

Разность фаз между E и E' остается постоянной в любой плоскости, параллельной Y, Z , как следует из формулы (2), поэтому при смещении рассеивающего объекта на величину $\vec{r}(r_x, r_y, r_z)$ компоненты вектора смещения \vec{r}_y и \vec{r}_z , лежащие в такой плоскости, не влияют на возникающую разность фаз. Рис. 1 отображает схему интерферометра, чувствительного к смещению предмета в его собственной плоскости. Для полного анализа смещения рассеивающей поверхности объекта в собственной плоскости, необходимо определить обе координаты вектора смещения r_x и r_y , лежащие в данной плоскости. Для этого необходимо менять геометрию освещения и проводить измерения величины смещения вдоль осей X и Y .

При смещении точек рассеивающей поверхности вдоль оси X (рис. 1) на величину, кратную периоду интерференционных полос Λ , $r_x = n\Lambda$, где $n = \pm 1, 2, 3 \dots$, фазовый набег освещающего излучения составит целое число 2π радиан, следовательно, точки рассеивающей поверхности в этом случае будут давать свой вклад в формирование спекл-структуры такой же, как и до смещения. Будет формироваться область со спекл-структурой, идентичной спекл-структуре до смещения. При смещении точек рассеивающей поверхности вдоль оси X на величину, не кратную периоду интерференционных полос Λ , фазовый набег освещающего излучения не составит целое число 2π радиан, в этом случае точки рассеивающей поверхности будут давать какой-то другой вклад в формирование спекл-структуры, чем до смещения. Будет формироваться область со спекл-структурой, не идентичной спекл-структуре до смещения.

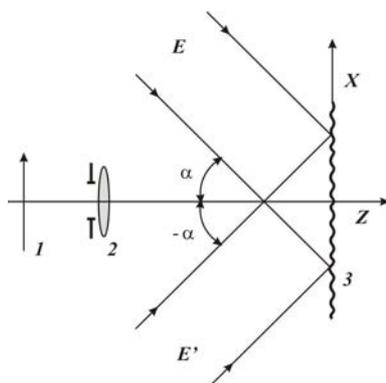


Рис. 1. Схема корреляционного спекл-интерферометра для измерения смещения рассеивающего объекта в собственной плоскости: 1) – плоскость наблюдения; 2) – изображающая оптическая система; 3) – объектная плоскость

Спеклограмма, соответствующая смещенному состоянию, будет состоять из областей, которые идентичны и не идентичны соответствующим областям спеклограммы исходного состояния объекта. При вычитании двух спеклограмм идентичные области вычитаются, а не идентичные остаются покрытыми спекл-структурой. На полученном изображении появляются полосы корреляции, по которым можно получить измерительную информацию о смещении точек поверхности рассеивающего объекта в собственной плоскости. Величину относительного смещения двух точек можно определить по формуле

$\Delta x = N * \Lambda$, где N – количество полос корреляции между этими двумя точками. Если имеется точка нулевого смещения, как, например, в случае поворота объекта в собственной плоскости, то можно определить абсолютную величину смещения любой точки рассеивающей поверхности.

Для практической реализации метода цифровой корреляционной спекл-интерферометрии для измерения поперечных микросмещений рассеивающего объекта нами использовалась оптическая схема, представленная на рис. 2.

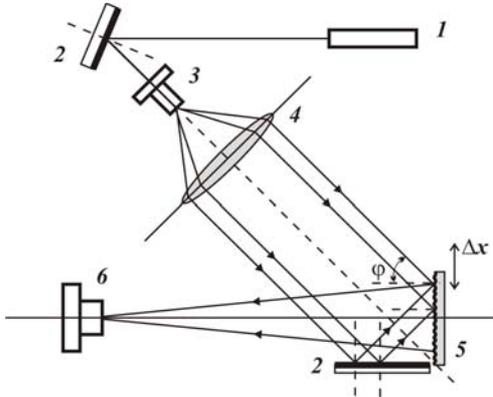


Рис. 2. Схема цифрового корреляционного спекл-интерферометра для измерения смещения рассеивающего объекта в собственной плоскости:

- 1) – лазер; 2) – зеркала; 3) – микрообъектив; 4) – коллимирующая линза; 5) – рассеивающий объект; 6) – цифровой фотоаппарат

В эксперименте нами использовались лазер непрерывного линейно поляризованного излучения ГН-5 (мощность 5 мВт, длина волны 0,63 мкм) и цифровая фотокамера Nikon D40x (размер ПЗС-матрицы 23,6x15,8 мм, в пикселах - 3872x2592) со штатным объективом Nikon AF-S DX NIKKOR ED 18-55 mm 1:3.5-5.6 GII. Запись спеклограмм сфокусированного изображения производилась в ручном режиме при отключенном режиме автофокусировки. Записывались спеклограммы сфокусированного изображения исходного и смещенного состояний объекта. Затем с помощью компьютерных программ обработки изображений две полученные матрицы, соответствующие исходному и смещенному состояниям объекта, вычитались. В новую матрицу записывались абсолютные величины полученных значений. Таким образом формировалось изображение объекта, модулированное полосами корреляции, из анализа которых можно получить информацию о смещении объекта в собственной плоскости вдоль одной координаты.

В эксперименте нами проводилось измерение малого угла α поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости. В результате поворота объекта точки рассеивающей поверхности смещаются на вектор $\Delta \vec{r}$. Если начало координат совместить с центром поворота, а плоскость Y, X - с плоскостью объекта, можно записать смещение $\Delta \vec{r}$ как векторное произведение

$$\Delta \vec{r} = [\vec{\alpha} \times \vec{R}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ x & y & z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & 0 & \alpha \\ x & y & z \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Интерференционные полосы падающего излучения расположены перпендикулярно оси X . Как было показано выше, только составляющая смещения рассеивающей поверхности в направлении, перпендикулярном интерференционным полосам падающего излучения, приводит к изменению фазы излучения, формирующего спекл-картину. Области корреляции возникают при смещении на величины, составляющие целое число длин волн. Выражение, описывающее области корреляции в случае поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости на малый угол, можно получить из матрицы (4)

$$\begin{aligned} \Delta x &= \alpha_y z - \alpha_z y = -\alpha y \\ \alpha_y z - \alpha_z y &= n\Lambda \quad , \text{ где } n = \pm 1, 2, 3 \dots \\ \alpha y &= n\Lambda \end{aligned} \quad (5)$$

Области корреляции представляют собой в пространстве систему плоскостей, параллельных оси поворота, расстояние между которыми Λ (формула (5)). В плоскости регистрации, соответственно, система прямых линий, параллельных оси X .

На рис. 3 представлены корреляционные спеклограммы поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости на малый угол, который определяется по спеклограммам по формуле $\alpha = n\Lambda / y$, где Λ – период интерференционных полос падающего электромагнитного излучения, а n – номер темной

полосы корреляции при отсчете от нулевой полосы, проходящей через центр объекта. Зная размер объекта и посчитав n можно определить угол поворота.

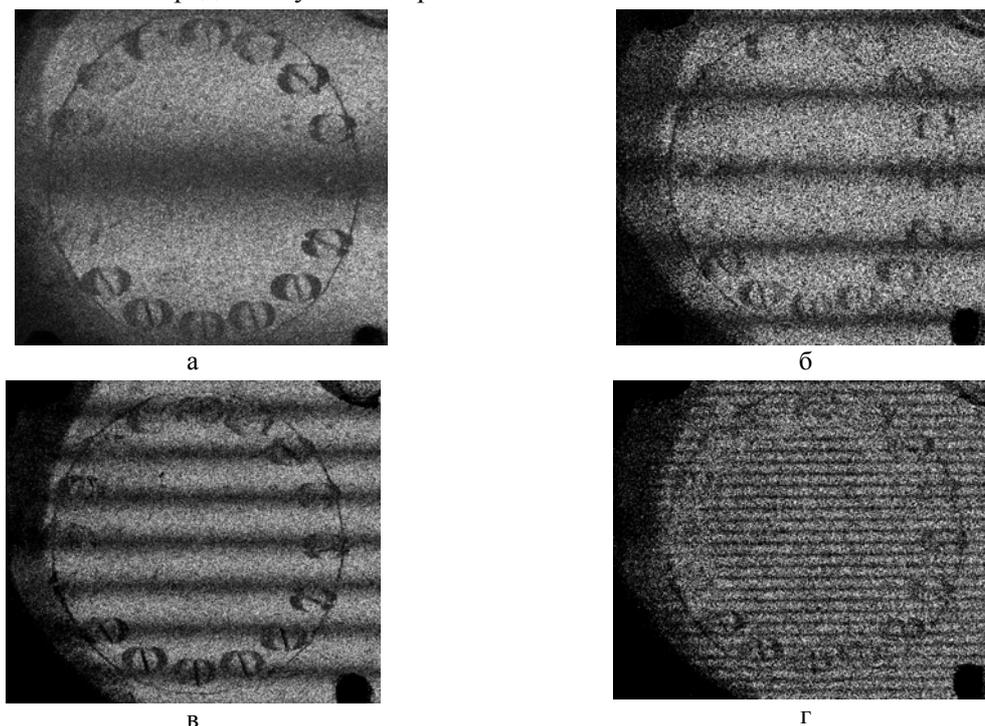


Рис. 3. Корреляционные спеклограммы поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости на малый угол: а) $\alpha = 4,5''$; б) $\alpha = 9''$; в) $\alpha = 16''$; г) $\alpha = 1'$; диаметр объекта 4 см; угле падения лазерного пучка $\varphi = 45^\circ$,

Для исследования процессов, происходящих при реализации метода цифровой корреляционной спекл-интерферометрии, было выполнено численное моделирование метода. Период формирующихся в плоскости объекта интерференционных полос $\Lambda \approx 0,445 \text{ мкм}$ равен трем пикселям. На периоде полос должно приходиться не менее трех пикселей ПЗС-матрицы. Это условие следует из соотношения Найквиста [14]. Из-за возможности компьютера наибольший размер матрицы, который мы могли использовать, 1800×1800 пикселей. При реализации смещения в плоскости объекта на 3 пикселя, на величину периода смоделированных интерференционных полос падающего излучения. угол поворота смоделированной рассеивающей поверхности не меньше 15 угловых минут (рис. 4а). При моделировании поворотов порядка секунд, как в реальных условиях, смещения по координатам X и Y меньше одного пикселя. Если смещение в пикселях сравнимо со средним размером спеклов, то происходит декорреляция спекл-полей, что и наблюдается на рис. 4б. Происходит уменьшение контраста полос корреляции.

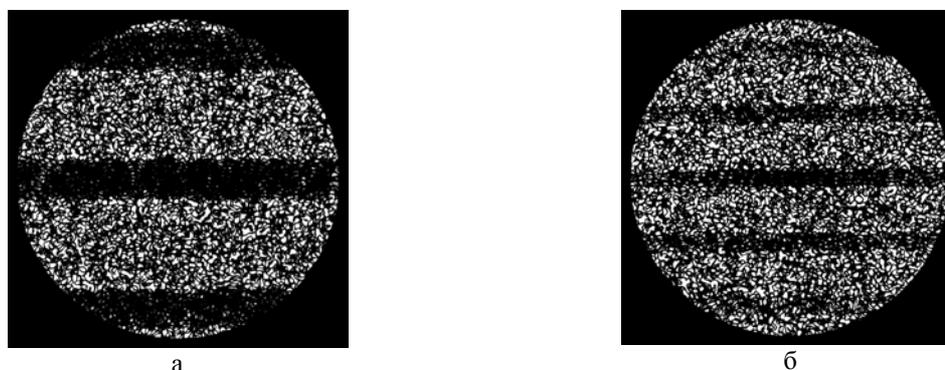


Рис. 4. Смоделированные корреляционные спеклограммы поворота рассеивающего объекта в собственной плоскости на угол: а) $\alpha = 15'$; б) $\alpha = 30'$

Метод цифровой корреляции использовался для исследования упругих деформаций. На рис. 5 представлены корреляционные спеклограммы неоднородного смещения рассеивающей поверхности

объекта, при его растяжении вдоль одной оси. В качестве объекта использовался кусок относительно жесткой резины, зажатый в металлических пластинах с двух сторон.

Величину смещения края резины с левой стороны рисунков (рис. 5) можно посчитать по количеству полос корреляции на изображении, по формуле $\Delta x = n\Lambda$.

Период интерференционных полос на поверхности объекта меньше чем длина падающей волны. Точность может достигать порядка долей микрона. Этот метод по сравнению с методом спекл-фотографии чувствителен к субмикронным смещениям. Для реализации данного метода нет необходимости использования когерентного опорного пучка, как в цифровой голографической интерферометрии. Не требуется громоздкого оборудования для создания виброзащиты и тщательной юстировки, с чем связана основная проблема реализации голограммного метода. Метод цифровой корреляционной спекл-интерферометрии достаточно прост и удобен в реализации для проведения с высокой точностью измерений поперечных микросмещений рассеивающих объектов.

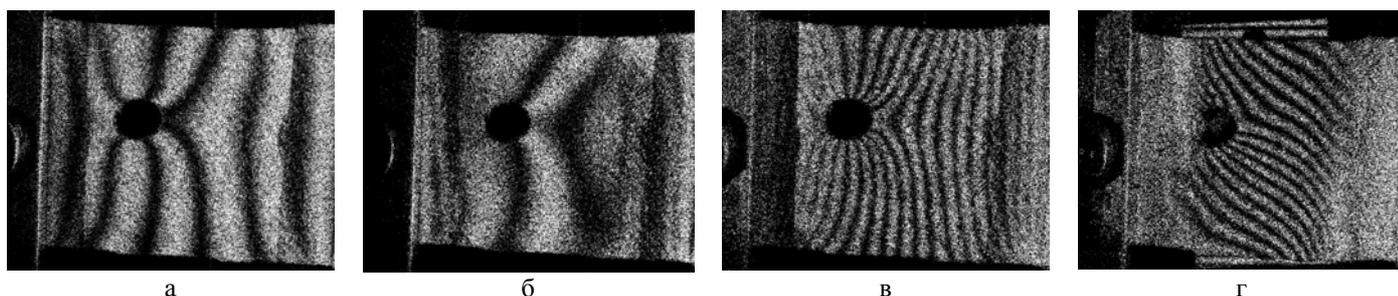


Рис. 5. Корреляционные спеклограммы упругой деформации рассеивающего объекта. Величина смещения края резины со стороны винта Δx равна: а) 2,7 мкм; б) 1,8 мкм; в) 8 мкм; г) 5 мкм

Литература

1. R. Jones, C. Wykes Holographic and speckle interferometry, Cambridge University Press, 1983.
2. T. N. Nguyen, J. M. Huntley, R. Burguete et al. // J. Phys. Conf. Ser. 181, 2009, p. 012076-1 – 012076-8.
3. Bing Pan // Appl. Opt., 2009, Vol. 48, p. 1535-1542.
4. Eric B. Flynn, Lori C. Bassman, Timothy P. Smith et al. // Appl. Opt., 2006, Vol. 45, N. 14, p. 3218-3225.
5. Basanta Bhaduri, Chenggen Quan, Cho Jui Tay et al. // Appl. Opt., 2010, Vol. 49, p. 3573-3579.
6. Basanta Bhaduri, C. J. Tay, C. Quan et al. // Opt. Express, 2010, Vol. 18, p. 11396-11405.
7. P. Šmíd, P. Horváth, and M. Hrabovský // Appl. Opt., 2007, Vol. 46, p. 3709-3715.
8. T. Fricke-Begemann, K.D. Hinsch // J. Opt. Soc. Am. A, 2004, Vol. 21, N 2, p. 252-262.
9. Mohammad R. Riahi, Hamid Latifi, Mohsen Sajjadi // Appl. Opt., 2006, Vol. 45, p. 7674-7678.
10. L. Bruno, A. Poggialini // Opt. Express, 2007, Vol. 15, N 14, p. 8787-8796.
11. Г. Каленков, А. Штанько // Фотоника, 2010, Т. 4, с. 58-60.
12. В.И. Смоляк, А.Л. Тхорук, Т.И. Вороняк и др. // Оптический журнал, 2004, Т. 71, №7, с. 58-61.
13. Б.Б. Горбатенко, А.А. Гребенюк, Л.А. Максимова и др. // Компьютерная оптика, 2010, Т.34, В.1, с.69-81.
14. A.V. Oppenheim, R.W. Schaffer Digital signal processing, Prentice-Hall, Inc.: Englewood Cliffs, New Jersey, 1975.

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТОЛЩИНЫ И ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СЛОИСТОГО ОБЪЕКТА

А.Ю. Сдобнов*, Д.В. Лякин**

*Саратовский государственный университет, **Институт проблем точной механики и управления РАН

Экспериментально продемонстрировано уменьшение амплитуды сигнала низкокогерентного интерферометра от задней границы слоистого объекта, при использовании линзы (объектива) с большой числовой апертурой в объектном плече интерферометра. Для компенсации данного эффекта предложено использовать в качестве источника света для измерительного интерферометра-микроскопа другой низкокогерентный интерферометр, в котором специальным образом реализована разность плеч, при которой становится возможным наблюдение сигнала от задней границы слоистого объекта.

Введение

Использование оптических элементов (объективов) с большой числовой апертурой в объектном плече интерференционного микроскопа с частотно широкополосным источником света при зондировании слоистого объекта приводит к так называемому эффекту «разбегания импульсов временной и пространственной когерентности» [1,2] или, как этот эффект объясняют в методе полнопольной оптической когерентной томографии, несовпадению области временной когерентности и области фокусировки зондирующего пучка [3-6] при погружении фокальной точки вглубь объекта. Этот эффект может привести к сильному уменьшению амплитуды интерференционного сигнала от границ раздела слоев, расположенных в глубине объекта. Предлагаются различные методы компенсации данного эффекта, как аппаратно-механические, за счет изменения длины плеча или компенсирующего смещения объектива в объектном плече интерферометра [4], так и численные, за счет компьютерной обработки полученных интерференционных изображений [5,6]. Смягчить данный эффект возможно также путем использования иммерсионной жидкости между объектом исследования и объективом, который, соответственно, должен быть рассчитан на работу с используемым видом иммерсии. Однако использование иммерсии не всегда возможно, например, при исследовании объектов микроэлектроники.

Целью исследований, изложенных в данной работе, являлась разработка метода одновременного определения геометрической толщины и показателя преломления слоистого объекта на основе компенсации вышеназванного эффекта.

Оптическая схема интерференционного микроскопа с освещающим низкокогерентным интерферометром

Для компенсации так называемого эффекта «разбегания импульсов временной и пространственной когерентности» предлагается интерференционная микроскопическая система, оптическая схема которой приведена на рисунке 1.

Основу системы составляет сканирующий интерферометр Int1 с остросфокусированными пучками [7], который строится по оптической схеме интерферометра Линника с той разницей, что освещение объекта и опорного зеркала осуществляется не по схеме Кёллера, а сходящимися (сфокусированными) пучками света. С помощью интерферометра Int1 осуществляется оптическое зондирование слоистого объекта по глубине, и его сигнал является основным измерительным сигналом предлагаемой системы. Механическое перемещение (сканирование) слоистого объекта относительно измерительного интерферометра Int1, вдоль его оптической оси, осуществляется с помощью специального электромеханического сканера (SP на рисунке 1).

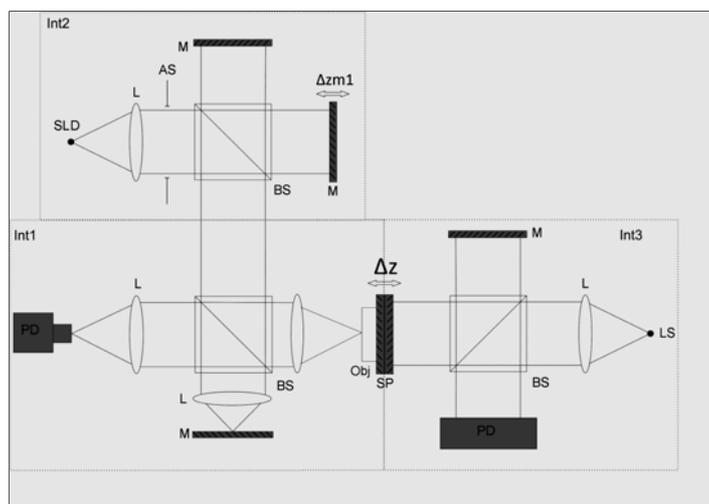


Рис.1. Схема интерференционного микроскопа с освещающим низкокогерентным интерферометром: Int1 – измерительный интерферометр-микроскоп с остросфокусированными пучками, Int2 – освещающий интерферометр, Int3 – лазерный интерферометр следящей системы; SLD – суперлюминесцентный диод, L – линза, AS – апертурная диафрагма, M – зеркало, BS – делительный куб, PD – фотодетектор, LS – лазерный источник, SP – сканирующая платформа с исследуемым объектом, Obj – слоистый объект, Δz – продольное смещение объекта, Δz_{m1} – продольное смещение зеркала в освещающем интерферометре.

Интерферометр Int2 служит источником частотно широкополосного излучения для измерительного интерферометра Int1 и представляет собой интерферометр Майкельсона с плоскими зеркалами, одно из которых имеет возможность контролируемого сдвига вдоль оптической оси. Этот интерферометр используется для компенсации описанного выше эффекта, возникающего при формировании сигнала измерительного интерферометра Int1 от слоистого объекта. Источником света для интерферометра Int2 служит частотно широкополосный источник с высокой пространственной когерентностью – ИК суперлюминесцентный диод ($\lambda_0=0.861$ мкм, $\Delta\lambda=0.0164$ мкм).

Интерферометр Int3 представляет собой интерферометр Майкельсона с плоскими зеркалами, одно из которых установлено на электромеханический сканер, осуществляющий перемещение зондируемого измерительным интерферометром объекта. Таким образом, продольные смещения исследуемого объекта и этого зеркала интерферометра Int3 синхронны друг другу за счет жесткой механической связи. В качестве источника света для интерферометра Int3 используется He-Ne лазер ($\lambda_0=0.6328$ мкм). Сигнал интерферометра Int3 в режиме счета интерференционных полос используется для измерения расстояний между пиками в интерференционном сигнале измерительного интерферометра Int1, которые соответствуют границам раздела внутри слоистого объекта, при условии синхронного детектирования сигналов двух этих интерферометров.

Для переменной составляющей сигнала измерительного интерферометра Int1 с освещающим интерферометром Int2 в качестве источника света, в случае зондирования однослойного объекта с геометрической толщиной d_1 и показателем преломления n_1 можно получить выражение

$$\tilde{u}_{ph}(\Delta z) \sim \text{Re}\{\Gamma_1(\Delta z) + \Gamma_2(\Delta z)\}, \quad (1)$$

где $\Gamma_1(\Delta z)$ и $\Gamma_2(\Delta z)$ - функции корреляции опорного поля с полями, отразившимися от передней и задней границ слоистого объекта, соответственно.

$$\Gamma_1(\Delta z) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} r_1 G_1(\lambda) \sin c\left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta z \frac{NA^2}{2}\right) \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda} 2\Delta z \left(1 - \frac{NA^2}{4}\right)\right\} d\lambda, \quad (2)$$

$$\Gamma_2(\Delta z) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} r_2 t_1^2 G_1(\lambda) \sin c\left(\frac{2\pi}{\lambda} (\Delta z + d_1 n_0 / n_1) \frac{NA^2}{2}\right) \times \quad (3)$$

$$\times \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda} 2\left(\Delta z + d_1 n_1 - (\Delta z + d_1 n_0 / n_1) \frac{NA^2}{4}\right)\right\} d\lambda,$$

где NA - числовая апертура зондирующего объект светового пучка; n_0 - показатель преломления иммерсии; r_1 и r_2 - коэффициенты отражения от передней и задней границ слоя; t_1 - коэффициент пропускания слоя; $\sin c(x) = \sin(x)/x$;

$$G_1(\lambda) = 0.5G(\lambda) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} 2\Delta z m_1\right)\right), \quad (4)$$

где в свою очередь $G(\lambda)$ - спектр плотности мощности излучения широкополосного источника, свет которого поступает в осветительный интерферометр Int2; $\Delta z m_1$ - продольное смещение одного из зеркал освещающего интерферометра Int2.

Возможен следующий анализ выражений (2) и (3) при $\Delta z m_1 = 0$ в выражении (4).

Предположим, что источник света для освещающего интерферометра является практически строго монохроматическим, $G(\lambda) = G_0 \delta(\lambda - \lambda_0)$, тогда

$$\Gamma_1(\Delta z) \sim r_1 \sin c\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta z \frac{NA^2}{2}\right) \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda_0} 2\Delta z \left(1 - \frac{NA^2}{4}\right)\right\}, \quad (5)$$

$$\Gamma_2(\Delta z) \sim r_2 t_1^2 \sin c\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} (\Delta z + d_1 n_0 / n_1) \frac{NA^2}{2}\right) \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda_0} 2\left(\Delta z + d_1 n_1 - (\Delta z + d_1 n_0 / n_1) \frac{NA^2}{4}\right)\right\}, \quad (6)$$

где λ_0 - центральная длина волны источника света.

В этом случае в сигнале измерительного интерферометра Int1 формируется два интерференционных пика, соответствующих передней и задней границам слоя, при

$$\Delta z = 0 \text{ и } \Delta z = d_1 n_0 / n_1, \quad (7)$$

ширины которых определяются $\sin c$ -функцией, которая в свою очередь зависит от числовой апертуры NA зондирующего пучка (чем больше NA , тем уже интерференционные пики).

Если же предположить, что числовая апертура зондирующего объект пучка в плече измерительного интерферометра практически равна нулю ($NA \rightarrow 0$), тогда

$$\Gamma_1(\Delta z) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} r_1 G(\lambda) \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda} 2\Delta z\right\} d\lambda, \quad (8)$$

$$\Gamma_2(\Delta z) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} r_2 t_1^2 G(\lambda) \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda} 2(\Delta z + d_1 n_1)\right\} d\lambda, \quad (9)$$

В этом случае в сигнале измерительного интерферометра формируется два интерференционных пика, соответствующих передней и задней границам слоя, при

$$\Delta z = 0 \text{ и } \Delta z = d_1 n_{g1}, \quad (10)$$

ширины которых определяются конкретным видом частотного спектра $G(\lambda)$ источника света и его шириной $\Delta\lambda$ (чем больше будет $\Delta\lambda$, тем уже будут интерференционные пики). В (10) n_{g1} означает групповой показатель среды слоя, поскольку используется частотно широкополосный источник света.

Таким образом, из сравнения (7) и (10) видно, что угловой спектр зондирующего слоистый объект поля (определяется NA) и его частотный спектр (характеризующийся $\Delta\lambda$) стремятся сформировать интерференционный пик от задней границы слоистого объекта в сигнале измерительного интерферометра Int1 в двух разных точках шкалы продольного смещения Δz объекта относительно этого интерферометра, расстояние между которыми в этой шкале равно

$$\delta z_2 = d_1 n_{g1} - \frac{d_1 n_0}{n_1}, \quad (11)$$

что обуславливает так называемый эффект «разбегания импульсов», приводящий к сильному уменьшению амплитуды пика от задней границы слоистого объекта при использовании в интерференционном микроскопе частотно широкополосного источника света совместно с высокоапертурными объективами.

Для компенсации этого эффекта в данной работе предлагается использовать освещающий интерферометр, в котором реализован продольный сдвиг одного из зеркал относительно другого (опорного) зеркала

$$\Delta z m_1 = \delta z_2. \quad (12)$$

При таком относительном продольном сдвиге зеркал освещающего интерферометра Int2 в сигнале измерительного интерферометра Int1 формируются интерференционные пики от передней и задней границ слоя при значениях Δz , определяемых (7).

Кроме компенсации эффекта «разбегания интерференционных импульсов» возможно одновременное определение геометрической толщины d_1 и показателя преломления n_1 слоя. Определяя расстояние между пиками в сигнале измерительного интерферометра, соответствующими передней и задней границам зондируемого слоя

$$\delta z_1 = d_1 n_0 / n_1 \quad (13)$$

и измеряя величину $\Delta z m_1$, которая определяется выражением (12), в предположении, что показатель преломления иммерсии n_0 известен и что выполняется условие

$$n_{g1} \approx n_1 \quad (14)$$

возможно решить систему двух уравнений (12), (13) относительно двух неизвестных d_1 и n_1 .

Экспериментальная часть

Для демонстрации уменьшения амплитуды сигнала от задней границы слоистого объекта вследствие эффекта «разбегания интерференционных импульсов» и демонстрации компенсации данного

эффекта с возможным впоследствии одновременным определением показателя преломления и геометрической толщины слоистого объекта были проведены два эксперимента с тонкой кюветой (рисунок 2).

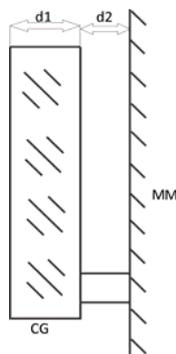


Рис. 2. Схема слоистого микрообъекта (кюветы): CG – покрывное стекло, MM – металлическое зеркало, d1- толщина покрывного стекла, d2 – расстояние между покрывным стеклом и металлическим зеркалом.

Передней стенкой кюветы являлось покрывное стекло для микроскопа толщиной $d_1 = 170 \pm 10$ мкм (показатель преломления $n_1 = 1.51$). Роль задней стенки играло оптическое зеркало с напылением из алюминия (действительная часть показателя преломления $n_3 = 2.72$). Зазор между покрывным стеклом и металлическим зеркалом составлял, судя по нашим интерференционным измерениям $d_2 = 95 \pm 1$ мкм, и был заполнен воздухом (показатель преломления $n_2 = 1$). Иммерсия между объективом в плече измерительного интерферометра и объектом не использовалась, $n_0 = 1$. В качестве источника света использовался суперлюминесцентный диод ($\lambda_0 = 0.861$ мкм, $\Delta\lambda = 0.0164$ мкм).

На рисунке 3 приведены огибающие интерференционных сигналов измерительного интерферометра при различных числовых апертурах зондирующего объект пучка. Значение относительного продольного смещения зеркал осветительного интерферометра $\Delta z m1 = 0$. Числовая апертура зондирующего пучка измерительного интерферометра изменялась за счет изменения диаметра апертурной диафрагмы AS (см. рисунок 1). Отчетливо видно уменьшение амплитуды сигналов от границ раздела слоев внутри объекта с ростом числовой апертуры NA зондирующего пучка. На рисунке введены обозначения: $Dis \tan cel \approx d_1 n_1 + d_2 n_2$; $Dis \tan ce2 \approx d_1 n_1$.

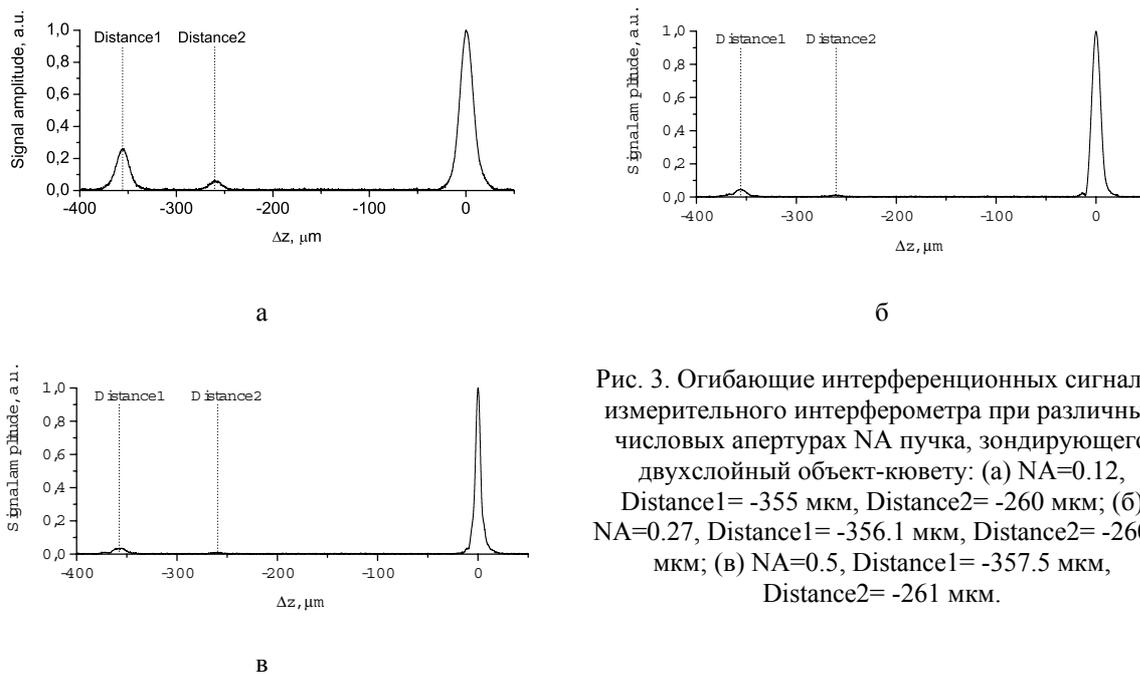


Рис. 3. Огибающие интерференционных сигналов измерительного интерферометра при различных числовых апертурах NA пучка, зондирующего двухслойный объект-кювету: (а) $NA=0.12$, Distance1= -355 мкм, Distance2= -260 мкм; (б) $NA=0.27$, Distance1= -356.1 мкм, Distance2= -260.9 мкм; (в) $NA=0.5$, Distance1= -357.5 мкм, Distance2= -261 мкм.

На рисунке 4 приведены огибающие интерференционных сигналов измерительного интерферометра при различных значениях относительного продольного смещения зеркал осветительного интерферометра

$\Delta z m_1$. Числовая апертура зондирующего объекта пучка оставалась неизменной в течение эксперимента, $NA = 0.5$. На рисунке введены обозначения: $Dis \tan ce_3 \approx d_1 / n_1 + d_2 / n_2$; $Dis \tan ce_4 \approx d_1 / n_1$.

Из рисунка 4 видно, что как и предсказано теорией, с увеличением значения $\Delta z m_1$ в сигнале измерительного интерферометра возникают пики, соответствующие границам раздела слоев, и их амплитуда растет по мере приближения значения величины $\Delta z m_1$ к величине δz_2 (см. выражение (11)) для соответствующего слоя. По достижении условия (12) амплитуда пика для соответствующего слоя становится максимальной (см. рисунок 4 в), а за тем с дальнейшим ростом $\Delta z m_1$ начинает убывать (см. рисунок 4 г).

Заключение

Предложен метод и оптическая система для компенсации эффекта «разбегания импульсов временной и пространственной когерентности», приводящего к сильному уменьшению амплитуды интерференционных сигналов от границ раздела слоев в глубине слоистого объекта при его исследовании с помощью интерференционного микроскопа, использующего частотно широкополосный источник света совместно с объективами с большой числовой апертурой. Экспериментально продемонстрирована возможность такой компенсации, а также потенциальная возможность одновременного определения геометрической толщины и показателя преломления слоистого объекта. В работе сознательно не приводится пример такого расчета, поскольку приведены результаты предварительного эксперимента, в котором величины, необходимые для такого расчета, определены с большой погрешностью. Более тщательные эксперименты с соответствующими расчетами будут проделаны в рамках дальнейшей работы.

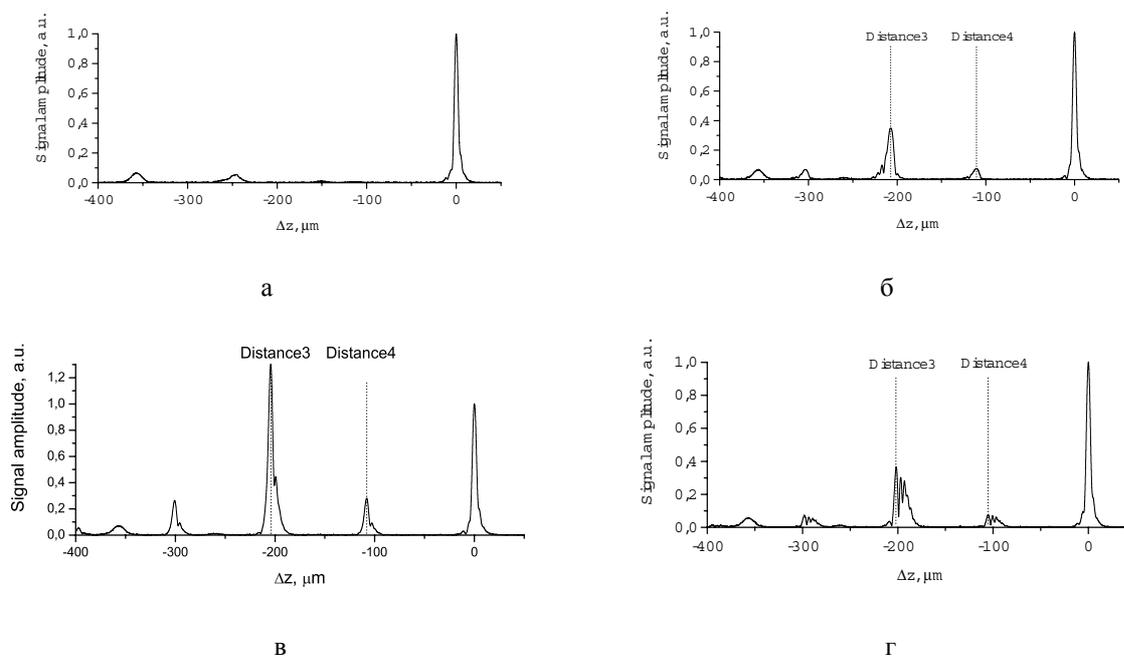


Рис. 4. Обгибающие интерференционных сигналов измерительного интерферометра при различных значениях величины $\Delta z m_1$ в плечах осветительного интерферометра: (а) $\Delta z m_1 = 138 \pm 20 \mu\text{м}$; (б) $\Delta z m_1 = 163 \pm 20 \mu\text{м}$; (в) $\Delta z m_1 = 175 \pm 20 \mu\text{м}$; (г) $\Delta z m_1 = 188 \pm 20 \mu\text{м}$.

Литература

1. V. Ryabukho, D. Lyakin, M. Lobachev // Optics Letters, 2005, Vol. 30, N 3, p.224-226.
2. В.П. Рябухо, Д.В. Лякин, М.И. Лобачев // Письма в ЖТФ, 2004, Т.30, В.2, с.52-60.
3. A. Safrani, and I. Abdulhalim // Applied Optics, 2011, Vol. 50, N 18, p. 3021-3027.
4. Optical Coherence Tomography. Technology and Applications, Ed. W. Drexler and J. G. Fujimoto, Berlin: Springer, 2008, 592 p.
5. S. Labiau, G. David, S. Gigan et al. // Optics Letters, 2009, Vol. 34, N 10, p. 1576-1578.
6. J. Binding, J. Ben Arous, J.-F. Leger et al. // Optics Express, 2011, Vol.19, N 6, p.4833-4847.
7. D.V. Lyakin, V.P. Ryabukho, V.V. Lychagov et al. // Proceedings of SPIE, 2006, Vol. 6079, p. 329-336.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ДЛИНЫ ПРОДОЛЬНОЙ КОГЕРЕНТНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ШИРОКИМ УГЛОВЫМ СПЕКТРОМ В ПРОСТРАНСТВЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ

С.С. Клыков*, Д.В. Лякин[†]

*Саратовский государственный университет, [†]Институт проблем точной механики и управления РАН

Рассматриваются два теоретических приближения, полугеометрическое и на основе дифракционных интегральных преобразований поля, для решения задачи описания эволюции длины продольной пространственной когерентности монохроматического поля с широким угловым спектром в пространстве изображений собирающей линзы. Проведено численное моделирование ширин интерференционных импульсов, наблюдаемых в пространстве изображений собирающей линзы, расположенной на выходе интерферометра продольного сдвига, по полученным в рамках этих двух приближений формулам, выявлено соответствие результатов, даваемых рассмотренными приближениями в случае равномерного распределения интенсивности поля по поверхности источника. Продемонстрировано хорошее соответствие теоретических зависимостей и результатов натурального эксперимента.

Введение

Изучению влияния широкого углового спектра на продольные когерентные свойства оптического поля и связанных с этим влиянием эффектов, возникающих в интерферометрии и, в частности, в интерференционной микроскопии, уделяется в настоящее время достаточно пристальное внимание [1-9]. Целью исследований, изложенных в данной работе, являлось теоретическое и экспериментальное исследование эволюции продольных когерентных свойств монохроматического оптического поля в пространстве изображений собирающей линзы. В рамках поставленной цели решалась задача получения точного выражения для функции продольной пространственной когерентности оптического поля в пространстве изображений собирающей линзы, численное моделирование интерференционных импульсов на основе полученного выражения и сравнение их ширин с аналитическими зависимостями, полученными ранее, а также проведение натурального эксперимента по наблюдению эволюции длины продольной пространственной когерентности поля монохроматического протяженного источника в пространстве изображений собирающей линзы и сравнение экспериментальных значений с теоретическими зависимостями.

Пространственная продольная когерентность оптического поля - это когерентность одновременных (в один момент времени) колебаний этого поля в двух точках P_1 и P_2 вдоль основного направления распространения поля. Длина продольной пространственной когерентности поля монохроматического, дельта-коррелированного круглого источника с равномерным распределением интенсивности определяется в рамках паракиального приближения выражением [1,5]

$$\rho_{//}(z) \approx \frac{1.2\lambda_0}{\theta^2(z)} \quad (1)$$

где λ_0 - средняя длина волны, $\theta(z)$ - угловые размеры источника (определяющие ширину углового спектра).

В свободном (без изображающих оптических элементов) пространстве ширина углового спектра поля определяется выражением

$$\theta(z) \approx D_s / z, \quad (2)$$

где D_s - диаметр круглого источника, Z - расстояние от плоскости источника до точки наблюдения.

В пространстве изображений тонкой собирающей линзы характер изменения ширины углового спектра вдоль оптической оси является более сложным, чем в свободном пространстве, где эта зависимость определяется выражением (2). В работе [7] получено выражение для длины продольной пространственной когерентности монохроматического поля в пространстве изображений тонкой собирающей линзы

$$\rho_{//}(z) = \max \left\{ \rho_{D_L}(z), \rho_{\infty}(z) \right\}, \quad (3)$$

где

$$\rho_{D_L}(z) = \frac{4.8\lambda_0}{D_L^2} z^2, \quad (4)$$

$$\rho_\infty(z) = \frac{4.8\lambda_0}{D_S^2} \left(z_s \left[\frac{z}{f} - 1 \right] - z \right)^2, \quad (5)$$

где в свою очередь f - фокусное расстояние линзы, D_S - диаметр круглого источника, D_L - размеры апертуры линзы, Z - расстояние от центра тонкой линзы до плоскости наблюдения.

Формула (4) описывает предельный случай $D_S \gg D_L$ и, соответственно, формула (5) отвечает случаю $D_S \ll D_L$. Формула (3) получена на основе геометрических построений, поэтому теоретическое приближение для длины продольной пространственной когерентности в виде (3)-(5) далее будем называть полугеометрическим.

Для экспериментального исследования продольной пространственной когерентности поля необходимо исходное поле разделить по амплитуде на два идентичных поля и наложить эти два поля друг на друга с продольным пространственным сдвигом. Реализовать это можно с помощью интерферометра Майкельсона с плоскими зеркалами, одно из которых имеет возможность продольного (вдоль оптической оси) сдвига относительно другого зеркала [1,5,7]. Для исследования продольной пространственной когерентности поля в пространстве изображений возможно использование двух оптических схем. В первой схеме линза находится на входе в интерферометр Майкельсона. В этом случае переменная составляющая интерференционного сигнала при продольном смещении одного из зеркал интерферометра определяется непосредственно функцией продольной пространственной когерентности поля в пространстве изображений, поступающего в интерферометр. Ширина наблюдаемых интерференционных импульсов в шкале смещения зеркала интерферометра будет определяться для монохроматического, дельта-коррелированного источника с равномерным распределением интенсивности непосредственно формулами (3)-(5). Такая схема используется в методах оптической профилометрии на основе продольной пространственной когерентности монохроматических полей [2,4,6] при фиксированном расстоянии между протяженным источником поля и собирающей линзой, равном ее фокусному расстоянию. Недостатком этой схемы для экспериментального исследования эффектов продольной пространственной когерентности в пространстве изображений является необходимость использовать достаточно длиннофокусную линзу, поскольку габариты интерферометра занимают определенную часть пространства за линзой и делают затруднительным исследование во всем пространстве изображений.

Во второй схеме линза находится на выходе интерферометра. В этом случае переменная составляющая интерференционного сигнала при продольном смещении одного из зеркал интерферометра определяется функцией взаимной когерентности полей в пространстве изображений тонкой линзы, одно из которых претерпело продольный сдвиг относительно другого в пространстве до линзы. В этом случае ширина интерференционных импульсов в шкале смещения Δz_M зеркала интерферометра определяется формулами

$$p_{//}(z) = \max \left\{ p_{D_L}(z), p_\infty(z) \right\}, \quad (6)$$

$$p_{D_L}(z) = \rho_{D_L}(z) \left(\frac{f}{z-f} \right)^2 = \frac{4.8\lambda_0}{D_L^2} \left(\frac{zf}{z-f} \right)^2, \quad (7)$$

$$p_\infty(z) = \rho_\infty(z) \left(\frac{f}{z-f} \right)^2 = \frac{4.8\lambda_0}{D_S^2} \left(z_s - \frac{zf}{z-f} \right)^2. \quad (8)$$

Достоинством данной схемы является то, что можно проводить исследования во всей области за линзой.

Экспериментальное исследование

Для экспериментального исследования эффектов продольной пространственной когерентности в пространстве изображений была использована схема с линзой на выходе интерферометра (рисунок 1).

Одно из зеркал интерферометра совершало продольные колебания с амплитудой 1 мм и частотой 1 Гц, задаваемыми специальным электромеханическим сканером. В эксперименте в качестве линзы на выходе интерферометра использовался фотообъектив с фокусным расстоянием $f=110$ мм; в качестве пространственно протяженного источника поля использовалось матовое стекло, освещенное излучением He-Ne лазера $\lambda_0 = 0.63 \mu\text{m}$. Размеры освещенной области матового стекла ограничивались ирисовой диафрагмой D_S (см. рисунок 1) Диаметр апертуры D_L изменялся с помощью встроенной в фотообъектив ирисовой диафрагмы. Диаметр апертуры фотоприемника был равен 1 мм. В эксперименте апертура

фотоприемника располагалась на оптической оси и смещалась вдоль неё с шагом 5 мм. Результаты зависимости ширины интерференционного импульса от координаты z в пространстве изображений линзы при $D_S=2\text{мм}$ и различных значениях D_L (27.5 мм, 19.6 мм и 13.8 мм) приведены на рисунке 2, на котором точками показаны экспериментальные значения, а теоретические кривые построены на основе формул (7) и (8).

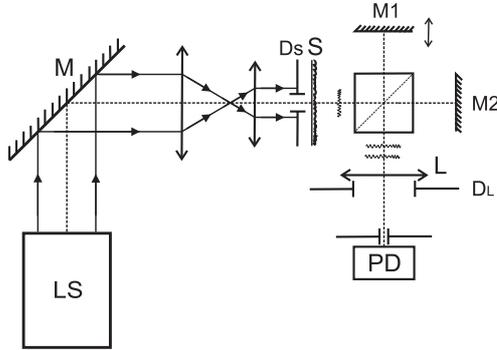


Рис.1 Оптическая схема интерферометра Майкельсона для исследования эффектов продольной пространственной когерентности оптического поля в пространстве изображений собирающей линзы: LS – лазерный источник; S – матовое стекло; D_S – ирисовая диафрагма, ограничивающая размеры вторичного источника S; L – собирающая линза на выходе интерферометра; D_L – ирисовая диафрагма, ограничивающая апертуру линзы L; M1, M2 и M – зеркала; PD – фотодетектор.

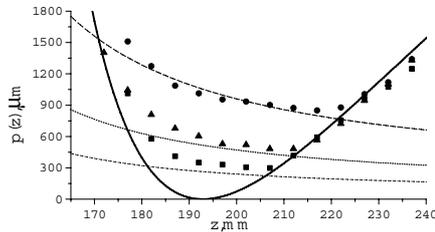


Рис.2 Эволюция ширины интерференционного импульса вдоль оптической оси в пространстве изображений собирающей линзы на выходе интерферометра при $D_S=2\text{мм}$; квадраты для $D_{L1}=27.5\text{мм}$, треугольники для $D_{L2}=19.6\text{мм}$, кружки для $D_{L3}=13.8\text{мм}$. Теоретические кривые построены на основе формул (7) и (8).

Результаты эксперимента достаточно хорошо качественно совпадают с теоретическими зависимостями. Количественные различия теоретических и экспериментальных значений можно объяснить отличием реального распределения интенсивности по источнику от равномерного и неустраненными в результате юстировки поперечными сдвигами интерферирующих полей.

Теоретическое исследование

Выражения для длины продольной пространственной когерентности поля в пространстве изображений в виде выражений (3)-(5), получены в рамках полугеометрического приближения для монохроматического источника с равномерным распределением интенсивности по поверхности. Для других распределений интенсивностей по поверхности источника необходимо получить выражение для функции продольной пространственной когерентности поля в пространстве изображений на основе интегральных преобразований поля в приближении дифракционного интеграла Френеля.

Схема для расчетов представлена на рисунке 3. Предполагается, что источник поля – плоский, ось Z является оптической осью. При этом плоскости, в которых располагаются источник (X_S, Y_S) и линза (X_L, Y_L), а также плоскость наблюдения (X_O, Y_O) располагаются перпендикулярно оптической оси. Линза (фокусирующая оптическая система) предполагается тонкой, с исправленными хроматической и сферической aberrациями, удовлетворяющей условиям синусов Аббе.

Распределение поля в плоскости расположения тонкой линзы (X_L, Y_L) в момент времени t :

$$U_L(x_l, y_l, t) = \iint_S U_S(x_s, y_s, t) \frac{1}{\lambda_0 z} \exp\left\{i\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} z_s - \omega_0 t\right)\right\} \times \exp\left\{i\frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{1}{2z} \left[(x_l - x_s)^2 + (y_l - y_s)^2\right]\right\} dx_s dy_s \quad (9)$$

где λ_0 – длина волны монохроматического излучения; $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ – центральная частота излучения; c – скорость света; $U_S(x_s, y_s, t)$ – распределение поля по источнику (в плоскости (X_S, Y_S)); z_s – расстояние от источника до тонкой линзы по оптической оси. Интегрирование ведется по плоскости источника S .

Распределение поля в плоскости наблюдения (X_O, Y_O) в момент времени t :

$$U_o(x_o, y_o, t) = \iint_L U_L(x_l, y_l, t) \frac{1}{\lambda_0 z} \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda_0} z\right\} \times$$

$$\times \exp\left\{-i \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{1}{2f} [x_l^2 + y_l^2]\right\} \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{1}{2z} [(x_o - x_l)^2 + (y_o - y_l)^2]\right\} dx_l dy_l \quad (10)$$

где $U_L(x_l, y_l, t)$ - распределение поля по апертуре линзы (в плоскости (X_L, Y_L)); z - расстояние по оптической оси от центра тонкой линзы до плоскости наблюдения (X_S, Y_S) ; f - фокусное расстояние тонкой линзы. Интегрирование ведется по апертуре линзы L .

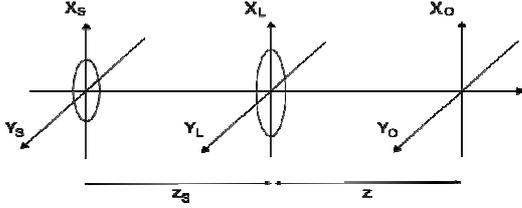


Рис. 3 Схема плоскостей для интегральных преобразований поля: (X_S, Y_S) – плоскость протяженного источника; (X_L, Y_L) – плоскость линзы; (X_O, Y_O) – плоскость наблюдения.

Функция взаимной когерентности полей, интерферирующих в пространстве изображений собирающей линзы, расположенной в выходном плече интерферометра, определяется выражением

$$\Gamma(x_o, y_o, z, \Delta z_s) = \langle U_o(x_o, y_o, z, z_s) U_o^*(x_o, y_o, z, z_s + \Delta z_s) \rangle, \quad (11)$$

где $\Delta z_s = 2\Delta z_M$ продольное смещение одного из интерферирующих полей относительно другого в пространстве до линзы; Δz_M - продольный сдвиг зеркала M_1 интерферометра; треугольные скобки означают усреднение по ансамблю реализаций, звездочка - комплексное сопряжение.

Для простоты будем рассматривать поля на оптической оси ($x_o = y_o = 0$) и пользуясь круговой симметрией источника перейдем в (11) к интегрированию по сферическим координатам

$$\Gamma(z, \Delta z_s) = \frac{\exp(-ik\Delta z_s)}{z_s(z_s + \Delta z_s)} \iint_S I_s \cdot r \cdot \exp(i l_1 r^2) \cdot Q_1(r, \theta, \Delta z_s) Q_2(r, \theta, \Delta z_s) dr d\theta \quad (12)$$

$$Q_1(r, \theta, \Delta z_s) = \iint_L \rho \cdot \exp\left\{i \left[l_1(\Delta z_s) + l_2(\Delta z_s) \right] \rho^2\right\} \times \quad (13)$$

$$\times \exp\left\{-i \left[l_3(\Delta z_s) + 2l_1(\Delta z_s) \right] r \rho \cos(\theta - \varphi)\right\} d\rho d\varphi$$

$$Q_2(r, \theta, \Delta z_s) = \iint_L \rho \cdot \exp\left\{-i l_2(\Delta z_s) \cdot \rho^2\right\} \exp\left\{i l_3(\Delta z_s) \cdot r \rho \cos(\theta - \varphi)\right\} d\rho d\varphi \quad (14)$$

где, в свою очередь, используются следующие обозначения:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \tilde{n}_3 = \frac{k \cdot (z_s \cdot f + (f - z_s)z)}{2z_s \cdot f \cdot z}; \quad c_1(\Delta z) = \frac{k(z_s \cdot f + (f - z_s)(z + \Delta z))}{2z_s \cdot f(z + \Delta z)}; \quad c_2 = \frac{k}{z_s} \quad (15)$$

Результаты моделирования ширины интерференционного импульса в пространстве изображений собирающей линзы на выходе интерферометра по формулам (7)-(8) и формуле (12) в предположении равномерного распределения интенсивности по источнику S в пределах его апертуры D_s ($I_s(x_s, y_s) = I_0 = const$) приведены на рисунке 4. Ширина интерференционного импульса, моделируемого по формуле (12) определялась, как ширина модуля функции когерентности $\Gamma(z, \Delta z_s)$ на половине высоты, в шкале смещения Δz_M зеркала интерферометра. Моделирование интерференционных импульсов по формуле (12) проводилось в системе Mathcad 14.

Как видно из рисунка 4, полугеометрическое приближение и более точное приближение на основе интегральных преобразований поля дают очень близкие (различие не более 5%) значения для ширины интерференционного импульса в пространстве изображений собирающей линзы.

Заключение

В работе проведено сравнение результатов численного моделирования ширины интерференционных импульсов, наблюдаемых в пространстве изображений собирающей линзы,

расположенной на выходе интерферометра Майкельсона с протяженным монохроматическим источником поля, по формуле для взаимной когерентности интерферирующих полей в указанной области пространства, полученной на основе точных интегральных преобразований полей с теоретическими зависимостями, полученными в рамках полугеометрического приближения. Показано согласие результатов, даваемых этими приближениями, друг с другом и с результатами натурального эксперимента. Достоинством полугеометрического приближения является то, что оно дает выражения для эволюции длины продольной пространственной когерентности оптического поля и ширины интерференционных импульсов в пространстве изображений собирающей линзы в аналитической форме. Однако оно получено в приближении равномерного распределения интенсивности по поверхности протяженного источника света. Приближение на основе точных интегральных преобразований позволяет моделировать функцию продольной пространственной когерентности поля в пространстве изображений для источника с любым произвольным распределением интенсивности по его поверхности. Однако вычисления по формулам на основе интегральных преобразований требуют достаточно серьезных вычислительных мощностей или большого времени для вычислений. Следовательно, в рамках дальнейшей работы необходимо найти разумные упрощения полученной интегральной формулы, без потери ее основных достоинств, но сокращением времени расчетов.

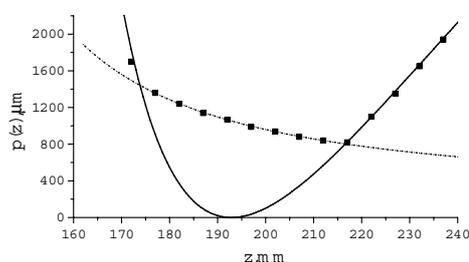


Рис. 4 Результат моделирования ширины интерференционного импульса в пространстве изображений собирающей линзы на выходе интерферометра: точки-квадраты – результат моделирования по формуле (12), непрерывные кривые – по формулам (7)-(8).

Зависимость длины продольной когерентности в пространстве изображений собирающей линзы от расстояния z вдоль оптической оси носит немотонный характер (в отличие от случая свободного пространства [2]) и имеет хорошо наблюдаемый минимум, что может быть использовано для создания достаточно узких интерференционных импульсов при использовании пространственно протяженных монохроматических источников света. В свою очередь, такие импульсы могут быть использованы в дальнейшем для увеличения разрешения в интерференционной микроскопии и профилометрии с использованием лазерных источников света.

Литература

1. V. Ryabukho, D. Lyakin, M. Lobachev // Optics Letters, 2004, Vol. 29, N 7, p.667-669.
2. M. Gokhler, J. Rosen // Optics Communications, 2005, Vol.252, p. 22-26.
3. I. Zeylikovich // Applied Optics, 2008, Vol. 47, N 12, p. 2171-2177.
4. P. Pavliček, M. Halouzka, Z. Duan et al. // Applied Optics, 2009, Vol. 48, N 34, p. H40-H47.
5. В.П. Рябухо, Д.В. Лякин, В.В. Лычагов // Оптика и спектроскопия, 2009, Т. 107, №2, с. 296-301.
6. Z. Liu, T. Gemma, J. Rosen et al. // Applied Optics, 2010, Vol. 49, N 16, p. D12-D16.
7. Д.В. Лякин, В.П. Рябухо // Письма в ЖТФ, 2011, Т.37, В.1, с.94-102.
8. A. Safrani, I. Abdulhalim // Applied Optics, 2011, Vol. 50, №18, p. 3021-3027.
9. A. Safrani, I. Abdulhalim // Optics Letters, 2012, Vol. 37, №4, p. 458-460.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОЛЛИНЕАРНОЙ АНИЗОТРОПНОЙ ДИФРАКЦИИ СВЕТА НА УПРУГИХ ВОЛНАХ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ И НИОБАТА КАЛИЯ

Голубева А.А.¹, Ушаков Н.М.²

¹Саратовский технический государственный университет, ²Саратовский филиал ИРЭ РАН

Рассмотрены оптические, акустические акустооптические свойства кристаллов ниобата лития и ниобата калия с целью применения этих материалов в акустооптических устройствах. Представлены результаты расчета показателей преломления для обеих волн и фазовых скоростей трех упругих волн, распространяющихся в любом

заданном направлении в кристаллах ниобата лития и калия. С учетом приведенного анализа упругооптических свойств, исследовалась коллинеарная дифракция света в ниобате лития. Рассчитаны значения эффективной фотоупругой постоянной, коэффициента акустооптического качества, а также полосы частот в различных кристаллографических плоскостях кристалла ниобата лития в режиме анизотропной дифракции.

Введение

Взаимодействия света и звука находят широкое применение в науке и технике, в частности, в оптике, акустике, оптоэлектронике и оптической обработке информации. К достоинствам акустооптических устройств управления характеристиками света относятся относительно высокое быстродействие, достаточно низкое энергопотребление, простота управления, надежность, компактность и т.д. [1-5]. Современные акустооптические фильтры, а также дефлекторы и модуляторы обладают весьма хорошими характеристиками в основном за счет использования анизотропного акустооптического взаимодействия, которое наблюдается только в кристаллических материалах. Более того, для акустооптики интересны кристаллы с большой анизотропией как оптических, так и акустических свойств. Особое место в акустооптике занимает кристалл ниобата лития (LiNbO₃). В области СВЧ-управляющих сигналов ниобат лития обладает рядом преимуществ по сравнению с другими кристаллами, главными из которых являются низкое затухание упругих волн и относительно высокое упругооптическое качество как в отношении квазиизотропной, так и анизотропной дифракции. Не смотря на то, что ниобат лития известен достаточно давно, в большинстве работ рассчитываются и исследуются акустооптические свойства лишь некоторых срезов, в основном соответствующих направлению чистых кристаллографических осей, однако максимум коэффициента M_2 необязательно достигается в этих направлениях. Огромный интерес для разнообразных практических применений представляет кристалл ниобата калия (KNbO₃). Ниобат калия является относительно новым перспективным акустооптическим материалом, обладающим большими значениями электрооптических, пьезоэлектрических, нелинейных оптических, и фотоупругих коэффициентов [8]. Для ряда геометрий взаимодействия световых и звуковых волн его коэффициенты акустооптического качества более чем на порядок превосходят аналогичные коэффициенты кристалла ниобата лития [7], однако, возможность его широкого применения в акустооптических устройствах, в том числе микроволнового диапазона, остается не доказанной. Целью настоящей работы является изучение оптических, акустических и акустооптических свойств кристаллов ниобата лития и калия в режиме анизотропной дифракции.

Распространение электромагнитных волн в кристаллах ниобата лития и калия

Оптические свойства кристаллов были определены с помощью предложенного координатного метода, позволяющего достаточно быстро и наглядно получить формулы для фазовых скоростей и углов, определяющих поляризацию волн, в любом заданном направлении в кристалле. Подробно предлагаемый метод рассмотрен в [6], здесь приводятся только основные полученные выражения.

Направление вектора фазовой скорости плоской электромагнитной волны было задано в ортогональной системе координат XYZ азимутальными углами θ , измеряемым в плоскости XY , относительно оси X и полярным углом φ , отсчитываемым относительно оси Z (рис.1). В результате были получены следующие выражения для показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волны, распространяющейся в одноосном кристалле и для показателей преломления, первой и второй волн, распространяющихся в двуосном кристалле:

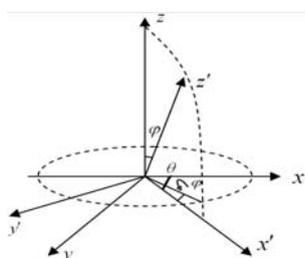


Рис.1. Кристаллофизическая координатная система, в которой ось Z совпадает с направлением распространения волны

$$n_0 = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot n_e = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 \sin^2 \varphi + \varepsilon_3 \cos^2 \varphi}} \quad (1)$$

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{1}{\chi_{11} \cos^2 \alpha - \chi_{12} \sin 2\alpha + \chi_{22} \sin^2 \alpha}};$$

$$n_2 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{1}{\chi_{22} \cos^2 \alpha + \chi_{12} \sin 2\alpha + \chi_{11} \sin^2 \alpha}}. \quad (2)$$

где $\chi_{11}, \chi_{12}, \chi_{22}$, связаны с компонентами тензора диэлектрической проницаемости, α – угол, определяющий направление поляризации.

Распространение акустических волн в ниобате лития и ниобате калия

Акустические свойства кристаллов исследовались также с помощью координатного метода. Предложенный подход был выбран с целью упрощения расчетов, в противовес существующему методу, основанному на численном решении уравнений Кристоффеля. В результате были получены аналитические выражение для фазовых скоростей трех упругих волн, распространяющихся в любом заданном направлении, применимые для кристаллов любого класса симметрии, при наличии в общем случае пьезоэффекта.

Путем совместного решения уравнений движения, материальных уравнений и уравнений Максвелла, записанных в тензорной форме, была получена система уравнений относительно различных компонент вектора механического смещения в системе координат, связанной с направлением распространения плоских упругих волн (рис. 1). После второго преобразования координат, связанного с нормализацией упругих волн полученная система уравнений преобразуется в три независимых друг от друга волновых уравнения, каждое из которых определяет ту или иную упругую волну:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i''}{\partial t^2} = c_{i33m}'' \frac{\partial^2 u_m''}{(\partial x_3')^2}; \quad (3)$$

где u'' - соответствующая компонента вектора смещения; ρ - плотность возмущенной среды; c_{i33m}'' - тензоры модулей упругости, которые “ужесточены” пьезоэффектом; x_3' - направление распространения плоских упругих волн.

Тогда условие нормализации искомым волн будет иметь вид:

$$c_{i33m}'' = 0, \text{ если } i \neq m, \quad c_{i33i}'' = c_{i3}^{\text{эф}}, \quad (4)$$

где $c_{i3}^{\text{эф}}$ - три эффективных модуля упругости, которые определяют фазовые скорости v_s трех нормальных упругих волн в соответствии с выражением:

$$v_s = \sqrt{c_{i3}^{\text{эф}} / \rho}. \quad (5)$$

Коэффициент акустооптического качества в ниобате лития

Рассчитанные значения и показателей преломления и скоростей упругих волн были использованы для определения коэффициента акустооптического качества материала.

Фотоупругий эффект описывает изменение тензора диэлектрической проницаемости под влиянием акустической деформации.

$$\Delta \varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{ij} \rho_{jkmn} \varepsilon_{kl} s_{nm}, \quad (6)$$

где ρ_{ijkl} – компоненты тензора фотоупругости $\vec{\rho}$, четвертого ранга, ε_{ij} - компоненты тензора диэлектрической проницаемости [1]. Значения компонент тензора фотоупругости обычно записываются в матричной форме $\rho_{\alpha\beta}$ где $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$.

При заданной геометрии распространения звуковых и световых волн эффективность дифракции может быть представлена коэффициентом эффективной фотоупругой восприимчивости [9]:

$$q_{ef} = q_{ijkl} e_{1i} e_{2j} U_k^0 N_l, \quad (7)$$

где N_l – направляющие косинусы движения упругой волны в кристаллофизической системе координат, U_k^0 - проекция единичного вектора смещения в этой системе координат, e_{1i} и e_{2j} - аналогичные проекции единичных векторов поляризации взаимодействующих оптических волн. Элементы тензора фотоупругой восприимчивости \vec{q} , в кристаллофизической системе координат, где тензор диэлектрической проницаемости $\vec{\varepsilon}_0$ диагонален, связаны с элементами тензора фотоупругости $\vec{\rho}$, в виде:

$$q_{ijkl} = -p_{ijkl} \varepsilon_{0i} \varepsilon_{0j} \quad (8)$$

В свою очередь, значение коэффициента акустооптического качества находится по формуле:

$$M_2 \cong \frac{q_{ef}^2}{n_o n_e(\theta_e) \rho v_s^3} \quad (9)$$

где ρ - плотность кристалла.

Дифракция света на упругих волнах характеризуется выполнением условия пространственного синхронизма, которое для кристалла ниобата лития, в обозначениях обыкновенного и необыкновенного оптических лучей записывается в виде:

$$k_e = k_o \pm K, \quad (10)$$

где $k_o = \frac{2\pi n_o}{\lambda_o}$ – волновое число падающей световой волны; $k_e = \frac{2\pi n_e}{\lambda_o}$ – волновое число

дифрагированной световой волны; $K = \frac{2\pi f}{v_s}$ – волновое число акустической волны; λ_o - длина световой

волны в вакууме; f и v_s - частота и скорость акустической волны вдоль данного направления; n_o и n_e - показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волны в кристалле.

В кристаллах ниобата лития коллинеарная дифракция возможна как на продольных упругих волнах, так и на поперечных. Рассмотрим коллинеарную дифракцию на продольных упругих волнах. Направление волновых нормалей взаимодействующих волн задается с помощью углов φ и θ , отсчитываемых как и в случае акустических и оптических волн (рис. 1). Тогда в плоскости XZ в приближении строгой продольности упругих волн, а также ортогональности вектора поляризации необыкновенной оптической волны соответствующему волновому вектору, коэффициент эффективной фотоупругой восприимчивости примет следующий вид:

$$q_{ef} = q_{14} \sin 2\varphi \cos \theta + q_{41} \sin^2 \varphi \quad (11)$$

Ширина полосы частот может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta f = 1.41 v_s \sqrt{\frac{n_e}{\lambda_o}} \quad (12)$$

Результаты и их обсуждение

С помощью предложенного метода были рассчитаны оптические и упругие свойства кристаллов ниобата лития и ниобата калия. На рис. 2 показано сечение поверхности показателей преломления плоскостью XZ для кристалла ниобата лития. Ниобат лития является отрицательным одноосным кристаллом, числовые значения главных показателей преломления были взяты из [10] для $\lambda_o = 632$ нм: $n_o = 2.29$; $n_e = 2.2$. На рис. 3 представлены результаты расчета показателей преломления для двухосного кристалла ниобата калия (класс mm2, $n_1 = 2,17$; $n_2 = 2,28$; $n_3 = 2,33$). Зависимости представлены для угла θ от 0° до 90° с шагом 15° в полярных координатах, когда показываемая величина пропорциональна длине полярного вектора.

На рис. 5 – рис. 6 представлены результаты расчета скоростей звука в зависимости от направления распространения для кристалла ниобата лития. При расчетах использованы следующие значения компонент

тензора: $c_{11} = 203 * 10^9$, $c_{33} = 242 * 10^9$, $c_{44} = 60 * 10^9$, $c_{66} = 73 * 10^9$, $c_{12} = 57 * 10^9$, $c_{13} = 75 * 10^9$, $c_{14} = 9 * 10^9$, $e_{15} = 3.7$, $e_{22} = 2.5$, $e_{31} = 0.2$, $e_{33} = 1.3$, $\rho = 4.66 * 10^3$ кг/м³. Зна

чения скоростей изображены в виде линий постоянной величины, а направление распространения задавалось с помощью углов φ и θ , как показано на рис.1, угол φ изменялся от 0° до 90° с шагом в 5° , а угол θ от 0° до 180° с шагом в 5° . Медленная сдвиговая волна представляет наибольший интерес при разработке акустооптических устройств, так как коэффициент M_2 обратно пропорционален v^3 . На рис.7 показано распределение скоростей для квазипродольной волны в кристалле ниобата калия. Числовые значения введенных констант для ниобата калия были взяты из [9]. Следует заметить, что, благодаря большим значениям фотоупругих констант ниобат калия является перспективным акустооптическим материалом, однако, достаточно мало исследованным. Например, в статье [8] рассчитаны значения фазовых скоростей объемных упругих волн для ниобата калия только для нескольких срезов X , Y и Z .

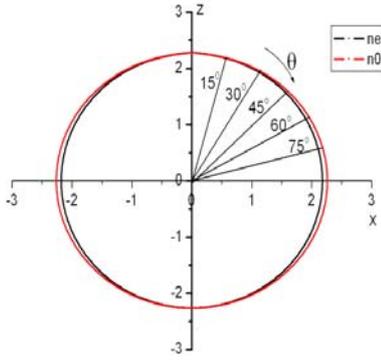


Рис. 2. Сечение поверхности показателей преломления плоскостью XZ кристалла ниобата лития

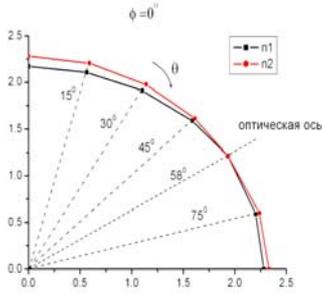


Рис.3. Зависимость показателей преломления n_1, n_2 от направления распространения волны для кристалла ниобата калия при $\varphi = 0^\circ$, построенная в полярных координатах

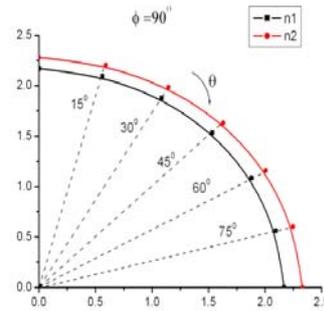


Рис.4. Зависимость показателей преломления n_1, n_2 от направления распространения волны для кристалла ниобата калия при $\varphi = 90^\circ$, построенная в полярных координатах

Анализ приведенных зависимостей помогает правильно выбрать оптимальную акустическую моду и найти срез кристалла оптимальный для создания акустооптических устройств.

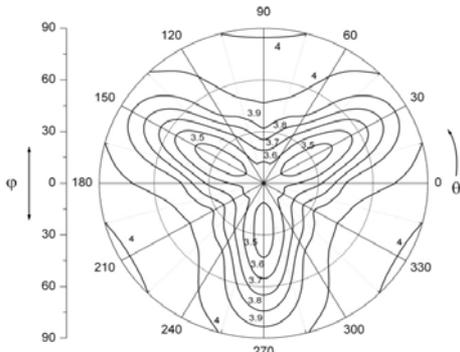


Рис.5. Распределение фазовых скоростей в зависимости от направления распространения для медленной квазипоперечной волны в LiNbO3

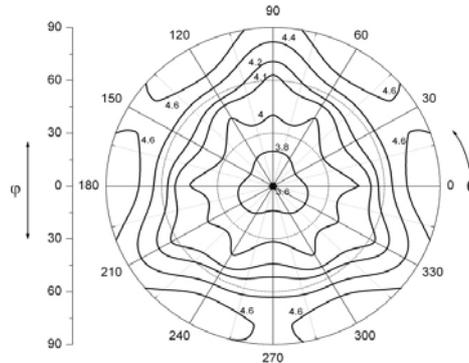


Рис.6. Распределение фазовых скоростей в зависимости от направления распространения для быстрой квазипоперечной волны в LiNbO3

На рис. 9 – 10 изображена зависимость величины M_2 и ширина полосы частот Δf от угла φ между осью Z и направлениями волновых нормалей для коллинеарного АОВ на продольных упругих волнах в плоскости XZ. Таким образом, максимум эффективности коллинеарной дифракции в LiNbO3 на продольной звуковой волне $M_2 = 2.11 \cdot 10^{-15}$ достигается при $\varphi = 90^\circ$ (X срез), что соответствует результатам полученным в [11]. На рис. 11 – рис.12 представлена зависимость M_2 и Δf от угла φ для коллинеарной дифракции на сдвиговых упругих волнах в плоскости YZ. В этом случае максимум коэффициента M_2 достигается при $\varphi = 110^\circ$, что также соответствует [11,12], и не соответствует [13], где максимум достигается при $\varphi = 90^\circ$. На рис.13 приведена зависимость для эффективности дифракции на сдвиговых упругих волнах в плоскости XZ₁, повернутой относительно XZ на угол $\theta = 45^\circ$. На рис.14

приведена зависимость для эффективности дифракции на продольных упругих волнах в плоскости YZ_1 , повернутой относительно YZ на угол $\theta = 70^\circ$. Из приведенных графиков видно, что в этом случае коэффициент акустооптического качества превосходит значение, достигнутое в плоскости XZ .

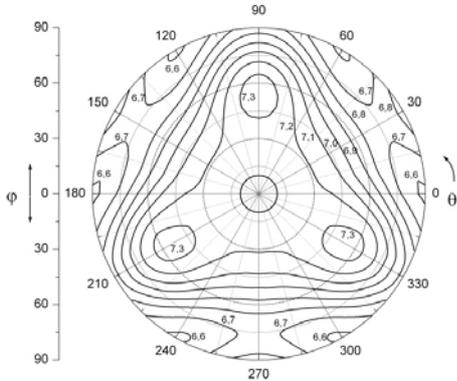


Рис. 7 Распределение фазовых скоростей в зависимости от направления распространения для квазипродольной волны в LiNbO3

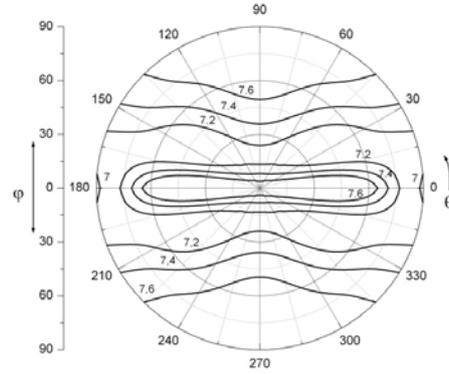


Рис.8. Распределение фазовых скоростей в зависимости от направления распространения для квазипродольной волны в KNbO3

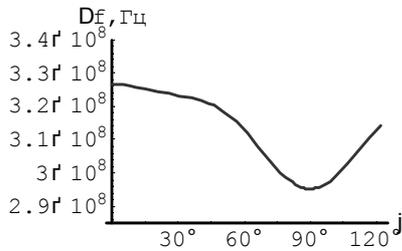


Рис. 9 Зависимость полосы частот от угла φ для коллинеарного АОВ на продольных упругих волнах в плоскости XZ

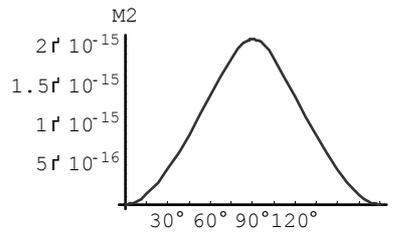


Рис. 10 Зависимость коэффициента АО качества от угла φ для коллинеарного АОВ на продольных упругих волнах в плоскости XZ

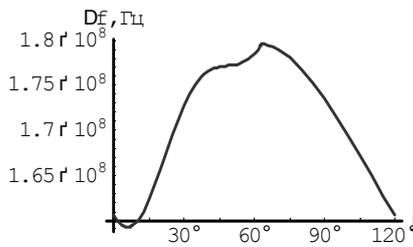


Рис. 13 Зависимость эффективной фотоупругой восприимчивости от угла φ для коллинеарного АОВ на сдвиговых упругих волнах в плоскости YZ_1

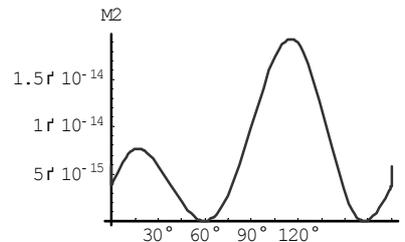
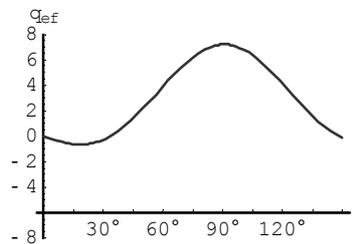
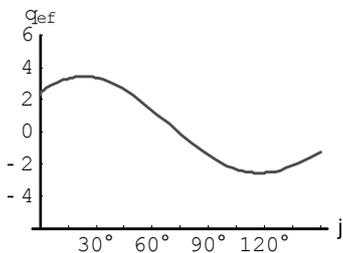


Рис. 14 Зависимость эффективной фотоупругой восприимчивости от угла φ для коллинеарного АОВ на продольных упругих волнах в плоскости YZ_1



Заключение

С помощью предложенного координатного метода рассчитаны показатели преломления и фазовые скорости акустических волн, распространяющихся в любом заданном направлении в кристалле ниобата лития и калия. С учетом проведенного анализа оптических и акустических свойств, исследовалась

коллинеарная анизотропная дифракция в кристалле ниобата лития. На основе полученной аналитической зависимости для эффективной фотоупругой восприимчивости построены угловые зависимости эффективности дифракции, коэффициента акустооптического качества и ширины полосы частот.

Литература

1. J. Xu, R. Stroud Acousto-Optic Devices, Wiley, N.Y., USA, 1992.
2. А. Ярив, П. Юх. Оптические волны в кристаллах, М.: Мир, 1987, 616 с.
3. Л.Н. Магдич, В.Я. Молчанов Акустооптические устройства и их применение, М.: Сов. радио, 1978, 108 с.
4. I.C. Chang // Electron. Lett., 1992, Vol. 28, p. 1255 - 1256.
5. В. Н. Парыгин, Л. Е. Чирков // Квант электр., 1975, Т. 2, № 2, с. 318 - 326.
6. А.А. Голубева, Ю.А. Зюрюкин // Электромагнитные волны и электронные системы, 2010, Т. 15, №3, с.6-12.
7. M.Zgonik, R.Schlesser, I.Biaggio et al. // J. Appl.Phys., 1993, Vol.74, N 2, p.1287-1297.
8. K.Yamanouchi, H.Odagawa, K.Morozumi et al. // IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM 1997.
9. Chang I.C. // IEEE Transactions on sonics and ultrasonics, 1976, Vol. SU-23, №1, p.2-22.
10. Акустические кристаллы, Ред. М.П. Шаскольской, М.: Наука, 1982, 588 с.
11. А.Я. Демидов, А.С. Задорин, С.М.Шандаров // Автометр., 1982, Т. 2, № 6, с. 89-91.
12. A.N. Yulaev, Y.A. Zyuryukin Abstract of 39 Winter School on Wave and Quantum Acoustics 2010.
13. В.В. Клудзин, С.В. Кулаков, Б.П. Разживин // ФТТ, 1976, Т. 18, с.2827-2829.

ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ ОБЪЕКТА МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

О.А. Изотова

Саратовский государственный университет

Определены пределы измерения деформаций методом цифровой голографической интерферометрии. Экспериментально получена серия цифровых голограмм комплексных амплитуд изображения деформируемой поверхности рассеивающего объекта и получены цифровые голографические интерферограммы изгибных деформаций. Установлены физические и технические причины, ограничивающие величину измеряемой деформации.

Введение

Для определения поля микросмещений и микродеформаций объектов с рассеивающей оптически негладкой поверхностью используется метод голографической интерферометрии. В основе метода лежит явление интерференции двух когерентных волн, одна из которых обусловлена исходным состоянием объекта, а вторая - деформированным. По полученной интерференционной картине можно качественно и количественно судить о состоянии исследуемого объекта [1-5]. В настоящее время этот метод является практически единственным бесконтактным методом, который позволяет с высокой точностью визуализировать поле деформационных смещений.

Принцип измерения микродеформаций

Основной целью работы является запись серии цифровых голограмм комплексных амплитуд изображения деформируемой поверхности рассеивающего объекта, их анализ, установление взаимосвязи между интерференционной картиной и состояниями деформируемой пластины. В результате деформационного изменения формы поверхности объекта поле объектной волны приобретает дополнительный фазовый сдвиг в различных точках поверхности, обусловленный пространственным смещением точек в результате деформации [6].

Объект исследования - упругая пластина-мембрана, жестко закрепленная по контуру, подвергаемая упругой деформации под действием сосредоточенной силы F , приложенной по нормали в центре с обратной стороны пластины (рис.1). В результате действия приложенной силы точки поверхности объекта претерпевают микросмещения, поле которых является предметом исследования.



Рис.1. Схематический вид объекта при деформации

Источник излучения - He-Ne лазер с длиной волны 633 нм, запись цифровой голограммы осуществлялась с помощью ПЗС-камеры (VS-CCT-205, матрица ICX 205 AL, межпиксельные расстояния

$\Delta x = 6,6 \text{ мкм}$, $\Delta y = 6,3 \text{ мкм}$, полное число пикселей матрицы 1360×1024). Пучок света через микрообъектив МОВ направляется на объект S, рассеянное которым излучение попадает в фотообъектив PhO и на матрицу камеры CCD. Опорный пучок, отразившись от поворотного зеркала M1, проходит через собирающую линзу L2 и поворотными зеркалами M2, M3 и направляется на матрицу камеры, где формируется изображение исследуемого объекта (рис.2).

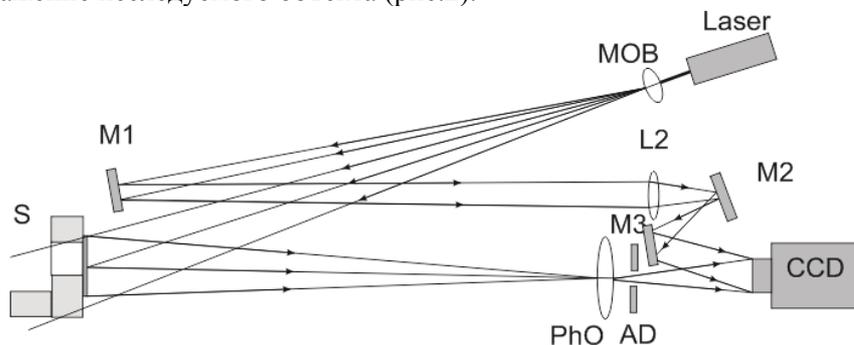


Рис.2. Схема экспериментальной установки: Laser - He-Ne лазер, MOB - микрообъектив, M1, M2, M3 - поворотные зеркала, L2 - линза, S - объект, PhO - объектив, AD - диафрагма, CCD - камера

В эксперименте записывались цифровые интерферограммы мембраны под действием сосредоточенной силы различной величины (рис.3).

Способ основан на освещении объекта пучком когерентного излучения, разделенного на объектный и опорный. Опорная и объектная волны интерферируют в плоскости записи голограммы, на которой содержится информация о трехмерном распределении оптического поля объектной волны в виде интерференционных полос. Восстановленное изображение получается при освещении интерференционной картины таким же опорным пучком, как и при записи. Таким образом, с помощью голографической интерферометрии можно получить изображение поверхности объекта и исследовать его с помощью компьютерной обработки.

Система интерференционных полос на изображении отражает поле микроперемещений точек поверхности пластины. По характеру и локализации полос на изображении можно судить о смещениях поверхности при нагрузке [7]. Видно, что при увеличении силы интерференционные кольца становятся более частыми и узкими, т.к. разность фаз меняется в пространстве более быстро. Это объясняется увеличивающейся разностью хода, вносимой смещением, которая и определяет разность фаз.

Голографическая регистрация объектов исследования с шероховатой поверхностью сопровождается спекл-структурой, которая наблюдается только в том случае, когда поверхность является оптически грубой, т.е. изменения высоты ее рельефа имеют порядок длины волны падающего излучения. Обнаружено, что при освещении такой поверхности лазерным пучком интенсивность рассеянного света меняется случайным образом от точки к точке [3,8]. Графики интенсивности представлены на рисунке 4.

Влияние спекл-структуры придает графикам неровный характер, что создает затруднение для наблюдения регулярных интерференционных полос.

Оценка пределов измерения деформаций

Физически пределы измерения ограничиваются разностью фаз между опорной и объектной волной, технически же - выходной апертурой и разрешением матрицы приемного устройства - оптическими параметрами установки.

Оценка нижнего предела смещения поверхности при деформации проводилась на основе цифровой интерферограммы Z_a , наблюдаемой при минимальном порядке интерференции $1/4$. Оценка смещения производилась по формуле:

$$g(x) = \frac{m(x)\lambda}{1 + \cos \alpha}, \quad (1)$$

где m - порядок интерференции, α - угол между опорной и объектной волной. Расчеты показывают, что минимально измеряемое смещение определяется долями длины волны используемого лазерного излучения: $\approx 0,3\lambda$.

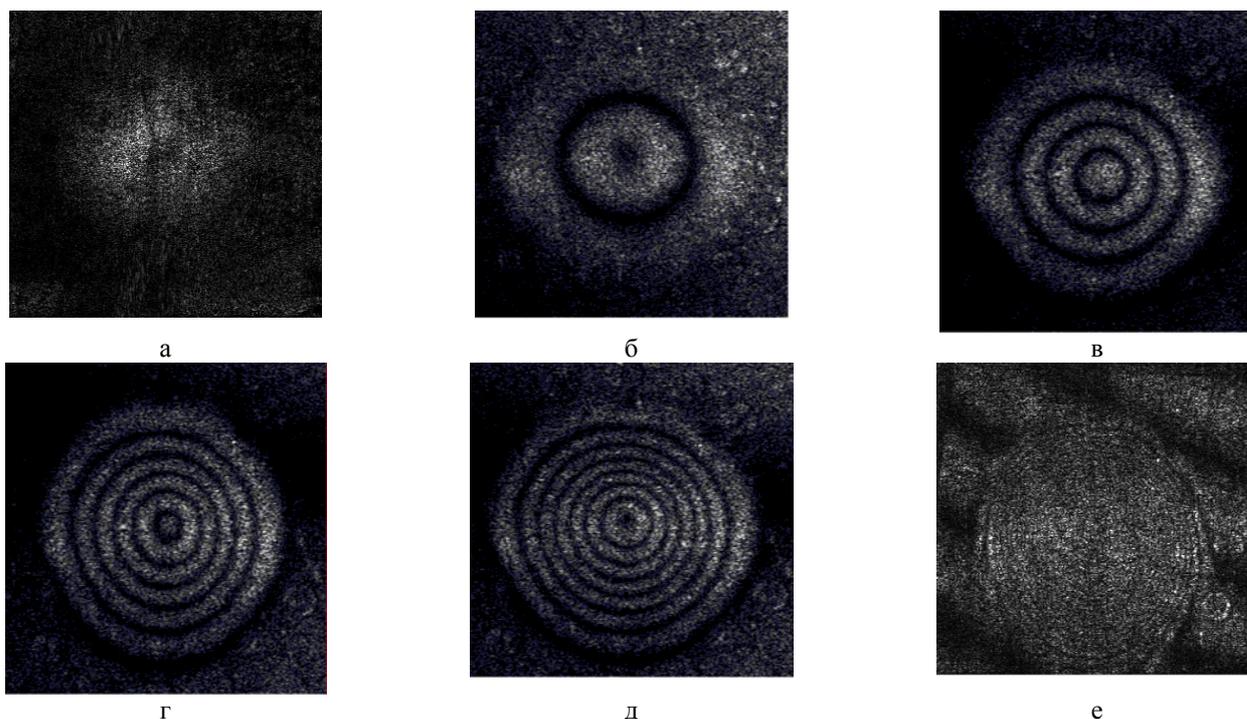


Рис.3. Цифровые интерферограммы деформации мембраны под действием сосредоточенной силы различной величины, в скобках приведены значения смещений:
 а) 0,019 Н (0,01 мкм) б) 0,049 Н (0,07 мкм); в) 0,098 Н (0,1 мкм); г) 0,147 Н (0,2 мкм);
 д) 0,245 Н (0,3 мкм); е) 1,176 Н.

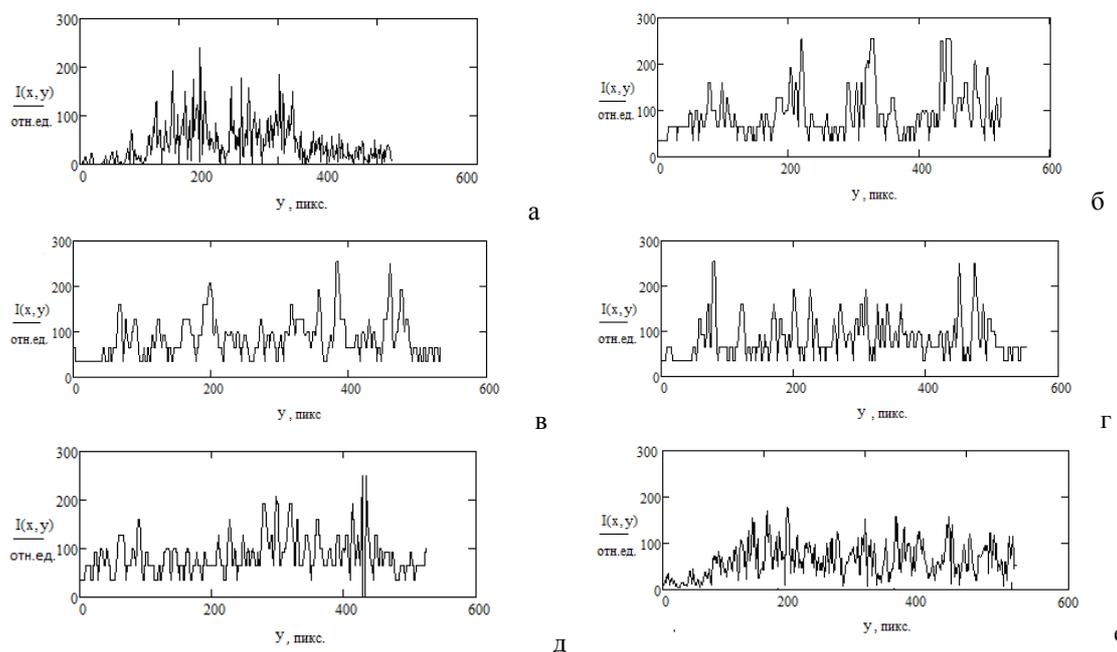


Рис.4. Графики изменения интенсивности в центральной полосе при разных смещениях (интерферограммы на рис. 3)

Что касается верхнего предела измерения смещения при деформации, то пространственная частота полос, возникающих на голографической интерферограмме, определяется величиной градиента фазового возмущения объектного поля. Разрешимость полос определяется соотношением частот: пространственная частота полос f должна быть в 2 раза меньше пространственной частоты расположения пикселей в цифровой матрице [6]:

$$\zeta > 0,5f\beta, \quad (2)$$

где β - коэффициент увеличения (уменьшения) изображения объекта на матрице. Отсюда:

$$\left| \frac{\partial g(x)}{\partial x} \right| \leq 0,5f \frac{\lambda}{1 + \cos \beta} \beta, \quad (3)$$

где x - направление максимального изменения смещения g , а величина $\left| \frac{\partial g(x)}{\partial x} \right|_{\max}$ определяет наблюдение интерференционных полос с максимальной пространственной частотой. При нарушении этого условия интерференционные полосы в области их максимальной пространственной частоты окажутся неразрешимыми на восстановленном изображении. Максимальный градиент перемещения: $\left| \frac{\partial g(x)}{\partial x} \right| = 44\beta$

мкм/мм.

Заключение

В результате эксперимента были получены и обработаны цифровые голограммы объекта с различными нагрузками. На основе их были определены пределы измерения деформаций, минимальный из которых определяется десятками долями длины волны используемого излучения, а максимальный характеризуется градиентом смещения, составляющим 44β мкм/мм. Технически эти пределы ограничиваются выходной апертурой и разрешением матрицы приемного устройства - оптическими параметрами установки. Полученные результаты могут использоваться для определения поля микроперемещений поверхности при изгибных деформациях.

Автор выражает благодарность за помощь в экспериментах Дикову О.В. и Савонину С.А.

Литература

1. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин Оптическая голография, М.: Мир, 1973, 686 с.
2. Ю.И. Островский, В.П. Щепинов, В.В. Яковлев Голографические интерференционные методы измерения деформаций, М.: Наука, 1988, 248 с.
3. Р. Джоунс, К. Уайкс Голографическая и спекл-интерферометрия, М.: Мир, 1986, 328 с.
4. М.Е. Гусев, И.Ю. Гусева, И.В. Алексеенко и др. // Вестник Балтийского государственного университета им. И. Канта, 2011, Вып. 5, с. 85-89.
5. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики, М.: Наука, 1973, 720 с.
6. С.А. Балтийский, И.П. Гуров, Д. Кополла и др. Современные методы цифровой голографии. // Проблемы когерентной и нелинейной оптики. СПб: СПбГУ ИТМО, 2004, с. 91-117.
7. О.В. Диков, С.А. Савонин, В.И. Качула и др. // Компьютерная оптика, 2012, Т.36, №1, с. 51-65.
8. Б.Б. Горбатенко, А.А. Гребенюк, О.А. Максимова. и др. // Компьютерная оптика, 2010, Т.34, В.1, с. 69-81.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТМ-МОД В НЕЛИНЕЙНЫХ ПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДАХ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ

Е.В. Борисов, Е.А. Романова

Саратовский государственный университет

Проведен анализ уравнений распространения ТМ-мод в случае линейной и нелинейной среды на примере планарных структур – трехслойного и щелевого волновода.

В последнее время исследованиям щелевого волновода уделяется большое внимание [1-4]. Такой волновод обладает уникальными свойствами по сравнению с обычным трехслойным волноводом. Щелевые волноводы переносят большую энергию, локализованную в небольшой области щели с низким показателем преломления, то есть можно локально увеличивать интенсивность без увеличения мощности источника излучения.

Структура щелевого волновода позволяет создавать новые фотонные устройства, которые могут быть использованы для модуляции, переключения оптического сигнала, и для других применений [5]. Недавно, был предложен способ использования структуры щелевого волновода для электрически управляемого светового излучения [6]. Щелевой волновод в комбинации с нелинейными электрооптическими полимерами может использоваться для построения кольцевых модуляторов [1].

Для современной фотоники щелевые волноводы представляют большой интерес. Они позволяют существенно сократить размеры устройств волоконной и интегральной оптики (оптические переключатели, оптические датчики)

При моделировании распространения ТМ-мод в планарных трехслойных волноводах методом конечных разностей возникают определенные сложности. Моделирование такого распространения важно, так как является частью более общей задачи о распространении оптического импульса.

В данной работе рассматривается распространение ТМ₀-мод в планарном трехслойном (Рис.1а) и в щелевом (Рис.1б) волноводе.

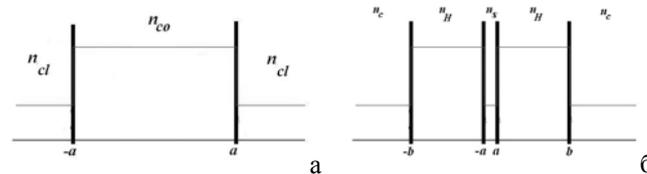


Рис. 1. Геометрия планарного трехслойного (а) и щелевого (б) волновода и профили показателя преломления.

Как известно, в рассматриваемых структурах в случае линейной среды имеется два типа мод: поперечные ТЕ- и ТМ-моды [7]. Поля ТЕ-мод в компонентах записываются следующим образом:

$$E(0, E_y, 0), \quad (1)$$

$$H(H_x, 0, H_z), \quad (2)$$

а поля ТМ-мод:

$$E(E_x, 0, E_z), \quad (3)$$

$$H(0, H_y, 0). \quad (4)$$

На Рис. 2 показаны профили компонент электрического поля поперечных ТМ-мод. В нём в случае линейной среды также могут существовать поперечные моды. Для профилей компонент линейных ТМ₀-мод, рассматриваемых здесь, известны аналитические выражения [8] (продольная зависимость компонент имеет вид гармонической функции $\sim \exp(i\beta z)$):

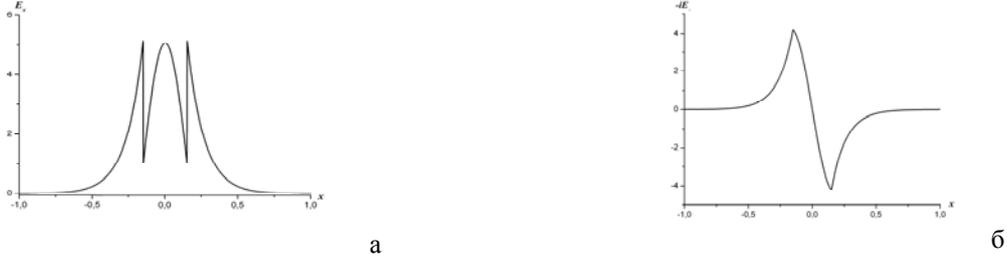


Рис. 2. Поперечные профили компонент электрического поля ТМ₀-мод трехслойного волновода: E_x (а) и E_z (б). Длина волны $\lambda = 1,55$ мкм, ширина сердцевины $a = 0,1505$ мкм, показатель преломления сердцевины $n_{co} = 3,47$ (Si), показатель преломления оболочки $n_{cl} = 1,527$ (SiO₂).

$$e_x = A \begin{cases} \frac{\cosh(\gamma_s x)}{n_s^2}, |x| \leq a \\ \frac{\cosh(\gamma_s a) \cos(k_H(|x| - a))}{n_H^2} + \frac{\gamma_s \sinh(\gamma_s a) \sin(k_H(|x| - a))}{k_H n_s^2}, a < |x| \leq b \\ \left(\cosh(\gamma_s a) \cos(k_H(b - a)) + \frac{n_H^2 \gamma_s \sinh(\gamma_s a) \sin(k_H(b - a))}{n_s^2 k_H} \right) \frac{e^{-\gamma_s(|x| - b)}}{n_c^2}, |x| > b \end{cases}, \quad (5)$$

$$e_z = A \begin{cases} \frac{i\gamma_s \sinh(\gamma_s x)}{\beta n_s^2}, |x| \leq a \\ -\frac{ik_H \cosh(\gamma_s a) \sin(k_H(|x| - a))}{\beta} \frac{x}{|x|} + \frac{ik_H \gamma_s \sinh(\gamma_s a) \cos(k_H(|x| - a))}{\beta k_H n_s^2} \frac{x}{|x|}, a < |x| \leq b \\ -\frac{i\gamma_c}{\beta} \left(\cosh(\gamma_s a) \cos(k_H(b - a)) + \frac{n_H^2 \gamma_s \sinh(\gamma_s a) \sin(k_H(b - a))}{n_s^2 k_H} \right) \frac{e^{-\gamma_c(|x| - b)}}{n_c^2} \frac{x}{|x|}, |x| > b \end{cases}, \quad (6)$$

На Рис. 3 показаны профили компонент электрического поля поперечных ТМ-мод.



Рис. 3. Поперечные профили компонент электрического поля ТМ-мод щелевого волновода: E_x (а) и мнимой части E_z (б). Длина волны $\lambda = 1,55$ мкм, ширина сердцевины $a = 0,1505$ мкм, показатель преломления сердцевины $n_{co} = 3,47$ (Si), показатель преломления оболочки $n_{cl} = 1,527$ (SiO₂), амплитуда $A=1$.

Распространение ТМ₀-мод в терминах электрического поля описывается парой связанных уравнений, которые могут быть получены из волнового уравнения Гельмгольца:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 n^2 \vec{E} = 0 \quad (7)$$

в приближении метода медленно меняющихся амплитуд (ММА):

$$\vec{E}(x, z) = \vec{e}(x, z) e^{i\beta z}. \quad (8)$$

Уравнения имеют следующий вид:

$$2i\beta \frac{\partial e_x}{\partial z} + \frac{\partial^2 e_x}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ e_x \frac{d \ln n^2}{dx} \right\} + (n^2 k^2 - \beta^2) e_x = 0, \quad (9)$$

$$2i\beta \frac{\partial e_z}{\partial z} + \frac{\partial^2 e_z}{\partial x^2} + i\beta \frac{d \ln n^2}{dx} e_x + (n^2 k^2 - \beta^2) e_z = 0. \quad (10)$$

Оба уравнения являются параболическими и могут решаться численно методом конечных разностей и, в частности, по схеме Кранка-Николсона, на шеститочечном шаблоне [9] (Рис. 4).

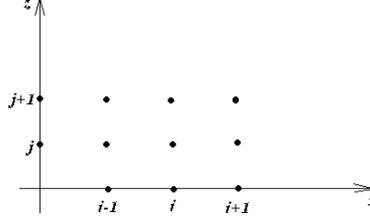


Рис. 4. Дискретизация координат в схеме Кранка-Николсона

Между непрерывными и дискретными координатами, функциями координат, их производными и их конечно-разностными аналогами устанавливается следующее соответствие:

$$\begin{aligned} x \rightarrow i, z \rightarrow j, f(x, z) &\rightarrow f_i^j, \\ \frac{\partial f(x, z)}{\partial x} &\rightarrow \frac{f_i^j - f_{i-1}^j}{\Delta x}, \frac{\partial f(x, z)}{\partial z} = \frac{f_i^{j+1} - f_i^j}{\Delta z}, \\ \frac{\partial^2 f(x, z)}{\partial x^2} &\rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{f_{i-1}^j - 2f_i^j + f_{i+1}^j}{(\Delta x)^2} + \frac{f_{i-1}^{j+1} - 2f_i^{j+1} + f_{i+1}^{j+1}}{(\Delta x)^2} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Параболические уравнения представляются в виде:

$$af_{i-1}^{j+1} - cf_{i+1}^{j+1} + bf_{i+1}^{j+1} = -d(f_{i-1}^j, f_i^j, f_{i+1}^j) \quad (12)$$

Такое уравнение решается методом прогонки. На каждом шаге значения функции на текущем слое находятся через значения на предыдущем слое. Для получения устойчивого решения все производные должны быть непрерывными в каждой точке.

Рассмотрим уравнение (9) в случае линейной среды. Оно содержит слагаемые, не являющиеся непрерывными на границе сердцевины и оболочки. Однако, можно объединить эти слагаемые следующим образом [10]:

$$\frac{\partial^2 e_x}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ e_x \frac{d \ln n^2}{dx} \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{n^2} \frac{\partial (n^2 e_x)}{\partial x} \right]. \quad (13)$$

Непрерывность функции $n^2 e_x(x)$ на границе следует из условия непрерывности компоненты h_y и соотношения между компонентами h_y и e_z :

$$\begin{aligned} h_y(a-0) &= h_y(a+0), \\ h_y &= \frac{k}{\beta} \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} n^2 e_x. \end{aligned} \quad (14)$$

Уравнение (9) сводится к виду:

$$2i\beta \frac{\partial e_x}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{n^2} \frac{\partial (n^2 e_x)}{\partial x} \right] + (n^2 k^2 - \beta^2) e_x = 0, \quad (15)$$

где все слагаемые являются непрерывными на расчетной сетке.

В уравнении (10) слагаемые, содержащие разрывы на границе, подобным образом устранены, к сожалению, быть не могут. Однако можно воспользоваться связью между компонентами электрического поля:

$$e_z = i \frac{\beta}{k^2 n^2 - \beta^2} \frac{\partial e_x}{\partial x} \quad (16)$$

и вычислять e_z путём непосредственного численного дифференцирования полученных профилей компонент e_x на каждом слое. Значения в точках, ближайших к границе сердцевинки и оболочки, вычисляются путем усреднения значений в соседних точках. Для улучшения схемы желательно брать такой шаг дискретизации по оси x , чтобы граница между сердцевинкой и оболочкой попадала на середину отрезка между двумя соседними узлами сетки.

В рассматриваемой теоретической модели оболочки волноводов не ограничены снаружи (бесконечные границы), а расчетная сетка конечна. При расчетах, в частности, использовалась сетка с размерами по x (-30 000; 30 000) (шаг дискретизации 0,001). Для устранения нефизического отражения от краёв сетки была применена процедура комплексного скейлинга, заключающаяся в создании искусственного поглощения, в областях (-30 000, -24 000) и (24 000, 30 000). Это осуществлялось с помощью замены

$$x \rightarrow x + i\Theta(x), \quad (17)$$

влекущей за собой переход от операторов $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ к операторам $\frac{1}{1+i\Theta(x)} \frac{\partial}{\partial x}$, $(1-i\Theta(x)) \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, соответственно.

При численной реализации описанных методов в случае линейной среды были получены устойчивые решения (Рис. 5, 6).

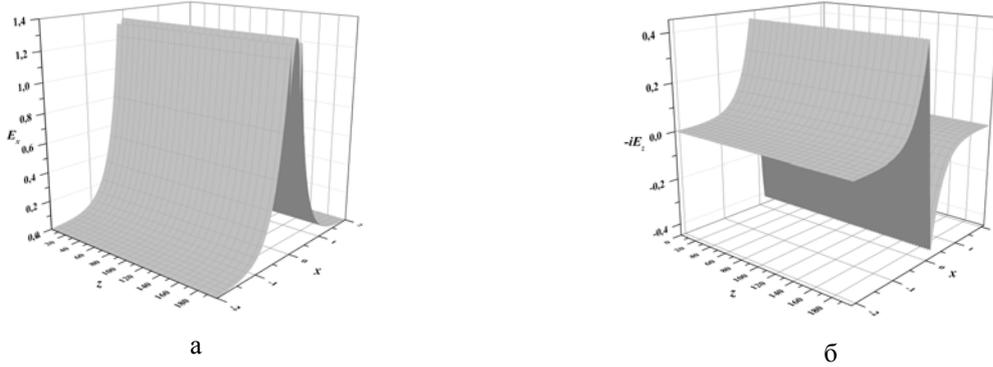


Рис. 5. Распространение TM_0 -моды в линейном планарном трехслойном волноводе. Профили компонент электрического поля: E_x (а) и мнимой части E_z (б). Длина волны $\lambda = 1,55$ мкм, ширина сердцевинки $a = 0,1505$ мкм, показатель преломления сердцевинки $n_{co} = 2,830$ (As_2Se_3), показатель преломления оболочки

$$n_{cl} = 2,437 \text{ (As}_2\text{S}_3\text{)}.$$

В случае нелинейной среды с электронной нелинейностью (эффект Керра – нелинейность третьего порядка) показатель преломления зависит от интенсивности линейно:

$$n(I) = n_0 + n_2 I,$$

что означает появление ненулевого параметра ε_{nl} в уравнениях (9) и (10) [8], который можно приблизительно оценить как $\varepsilon_{nl} \approx 2nn_2$:

$$\begin{aligned} 2i\beta \frac{\partial e_x}{\partial z} + \frac{\partial^2 e_x}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ e_x \frac{d \ln n^2}{dx} \right\} + \left(n^2 k^2 - \beta^2 + \varepsilon_{nl} \left(|e_x|^2 + \frac{2}{3} |e_z|^2 \right) \right) e_x &= 0, \\ 2i\beta \frac{\partial e_z}{\partial z} + \frac{\partial^2 e_z}{\partial x^2} + i\beta \frac{d \ln n^2}{dx} e_x + \left(n^2 k^2 - \beta^2 + \varepsilon_{nl} \left(\frac{2}{3} |e_x|^2 + |e_z|^2 \right) \right) e_z &= 0. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\exp \left(i n \frac{k^2}{\beta} \varepsilon_{nl} \left(|e_x|^2 + \frac{2}{3} |e_z|^2 \right) \right)$$

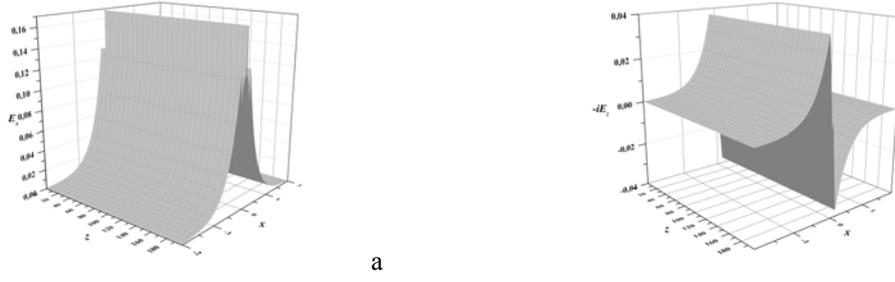


Рис. 6. Распространение TM_0 -моды в линейном волноводе щелевой геометрии. Профили компонент электрического поля: E_x (а) и мнимой части E_z (б). Длина волны $\lambda = 1,55$ мкм, $b = 0,1505$ мкм, $a = 0,0155$ мкм, $n_S = n_C = 2,830$ (As_2Se_3), $n_H = 2,437$ (As_2Se_3), амплитуда $A = 1$.

На практике можно разделить решение этих связанных уравнений на линейную и нелинейную часть. Так, на каждом шаге можно решать первое уравнение без учета нелинейности, умножать значения на фазовый множитель, вычислять значения продольной компоненты поля прямым дифференцированием, как и в линейном случае, и учитывать нелинейный набег фазы, домножая на

$$\exp\left(in\frac{k^2}{\beta}\varepsilon_{nl}\left(\frac{1}{3}|e_z|^2 - \frac{1}{3}|e_x|^2\right)\right),$$

чтобы скомпенсировать лишний набег фазы, полученный при пересчете поперечной компоненты.

При числовых параметрах, использованных при моделировании распространения мод в волноводах без нелинейности (Рис. 5, 6), и при значении $n_2I=0.001$ получаем результаты, показанные на Рис. 7, 8.

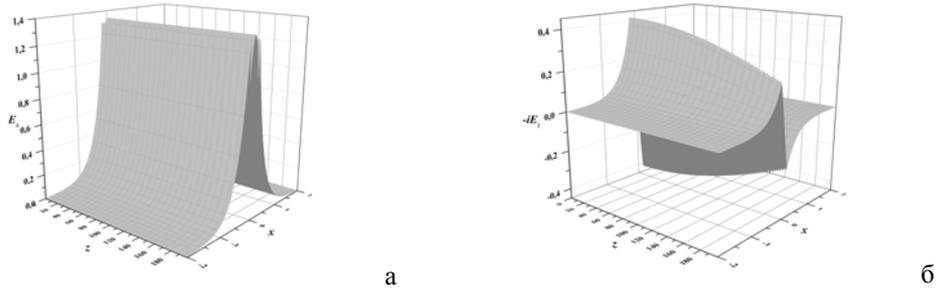


Рис. 7. Распространение TM_0 -моды в планарном трехслойном волноводе с нелинейностью. Профили компонент электрического поля: E_x (а) и мнимой части E_z (б)

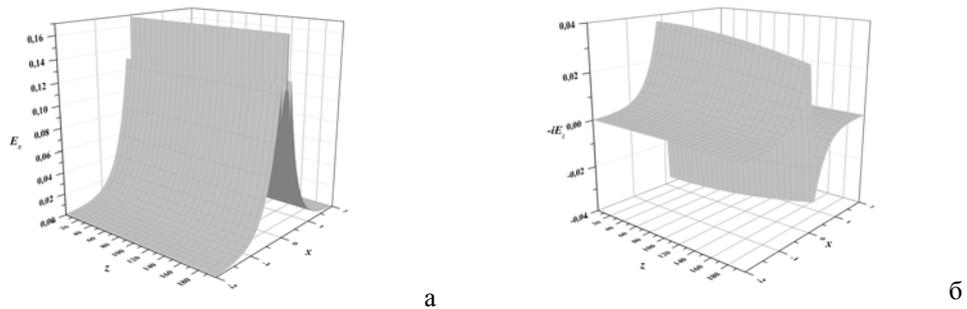


Рис. 8. Распространение TM_0 -моды в планарном волноводе щелевой геометрии с нелинейностью. Профили компонент электрического поля: E_x (а) и мнимой части E_z (б)

Сравним усредненные по времени потоки энергии в сердцевине (в случае планарного трехслойного волновода) и в области щели (в случае щелевого волновода) вдоль направления распространения излучения в случае линейной и нелинейной среды (Рис. 9). Такой поток, как известно, определяется следующим образом [8]:

$$S_z = \int s_z dx, \quad (20)$$

где $s_z = \frac{kn^2}{\beta} \left(\frac{\varepsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} e_x^2$ - продольная компонента вектора Умова-Пойтинга (интегрирование ведется по некоторой поперечной области).

Видим, что в случае нелинейной среды энергия стягивается в сердцевину и прищелевую область трехслойного и щелевого волновода соответственно. Это обусловлено эффектом самофокусировки пучка.

Таким образом, проведен анализ уравнений распространения ТМ-мод в случае линейной и нелинейной среды на примере планарных структур – трехслойного и щелевого волновода. Построена конечноразностная схема для численного решения рассматриваемых уравнений и устранены разрывы производных в точках скачка показателя преломления. Численная схема была протестирована в случае линейной и нелинейной среды распространения пучка. Показано, что в нелинейном волноводе формируется устойчивое распределение компонент электрического поля светового пучка и продольного потока энергии, что соответствует используемому в нелинейной фотонике понятию «нелинейная мода».

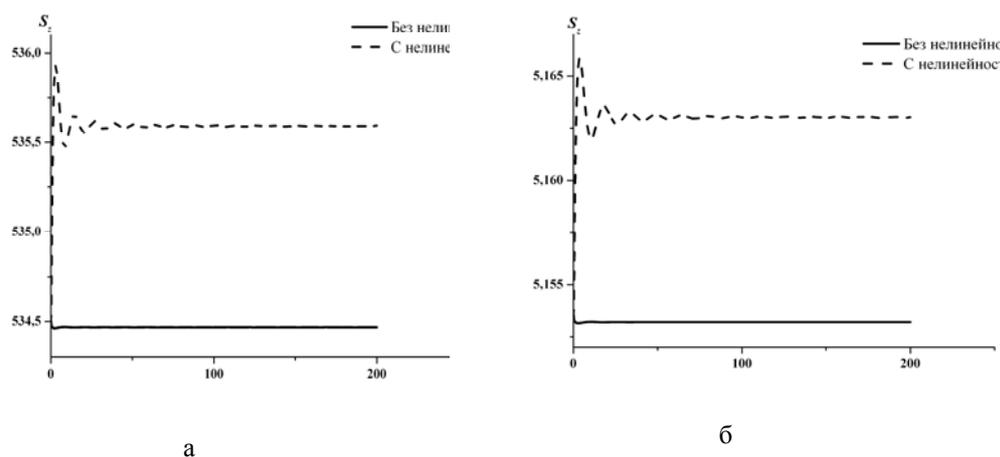


Рис. 9 Сравнение усредненных по времени потоков энергии ТМ₀-моды в сердцевине планарного трехслойного волновода (а) и в области щели щелевого волновода (б) в направлении распространения излучения в случае линейной и нелинейной среды

Литература

1. T. Baehr-Jones, M. Hochberg, G. Wang et al. // Opt. Express, 2005, Vol. 13, p. 5216.
2. C. A. Barrios, M. Lipson // Opt. Express, 2005, Vol. 13, p. 10092.
3. T. Fujisawa, M. Koshiba // IEEE Photon. Technol. Lett, 2006, Vol. 18, p. 1530.
4. P. Andrew Anderson, Bradley S. Schmidt et al. // Opt. Express, 2006, Vol. 14, p. 9197.
5. T. Baehr-Jones, M. Hochberg, G. Wang, R. et al. // Opt. Express, 2005, Vol. 13, N. 14, p. 2005.
6. C. Barrios and M. Lipson // Opt. Express, 2005, Vol. 13, N. 25, p. 2005.
7. Снайдер А., Лав Дж. Теория оптических волноводов, М., Радио и связь, 1987.
8. Vilson R. Almeida, Qianfan Xu, Carlos A. Barrios et al. // Nanostructure, 2004, Vol. 29, No. 11, p. 53
9. А.А. Самарский, «Введение в численные методы», Москва, «Наука», 1987.
10. Xu C.L., W.P. Huang // Progress In Electromagnetics Research, 1995, Vol. 11, p. 49.

ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ЧАСТИ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДВУХЧАСТОТНОМ ЛАЗЕРЕ С ВЕРТИКАЛЬНЫМ ВНЕШНИМ РЕЗОНАТОРОМ

М.Ю. Морозов*, Ю.А. Морозов*, И.В. Красникова**

*Саратовский филиал ИРЭ РАН, **Саратовский государственный технический университет

Показана возможность получения эффективной генерации в длинноволновой части среднего инфракрасного диапазона в полупроводниковом двухчастотном лазере с вертикальным внешним резонатором.

Одной из важных и актуальных проблем лазерной физики и нанофотоники является задача создания источника когерентного излучения в длинноволновой части среднего инфракрасного (ИК) диапазона частот.

Хорошо известным и востребованным генератором в среднем и дальнем ИК диапазоне сейчас является квантово-каскадный лазер (ККЛ) [1]. Однако, у ККЛ есть принципиальный недостаток, связанный с чрезвычайно сложным строением активной области, насчитывающей сотни квантово-размерных слоев. Кроме того для реализации непрерывного режима генерации с длиной волны, превышающей 10 мкм, необходимо криогенное охлаждение.

Другим способом получения когерентного излучения в интересующем диапазоне электромагнитного спектра является нелинейное преобразование частоты в этот диапазон. Одним из перспективных приборов для реализации такого преобразования является полупроводниковый двухчастотный ЛВВР, предложенный в работе [2]. Лазер такого типа, в состав активной области которого входят два набора неидентичных квантовых ям, предназначен для одновременного формирования двух коаксиальных поперечно-одномодовых гауссовых пучков, на двух длинах волн, лежащих вблизи 1 мкм, со спектральным разделением, величина которого может варьироваться от 10 до 100 нм. Такой двухчастотный ЛВВР позволяет осуществить высокоэффективное нелинейно-оптическое смешение пучков на указанных длинах волн в нелинейном кристалле, с генерацией на разностной частоте, лежащей в диапазоне длин волн от 10 до 100 мкм [3].

Настоящая работа посвящена численному исследованию основных характеристик излучения среднего ИК диапазона (длина волны ~ 17 мкм), с учетом влияния внутррезонаторного нелинейно-оптического взаимодействия на двухчастотное излучение ЛВВР.

На рис.1 представлена схема двухчастотного ЛВВР. Активное зеркало, сферическое зеркало M_2 и выходное M_3 формируют резонатор в V-конфигурации. Зеркала M_2 и M_3 обладают высоким коэффициентом отражения для двухчастотного излучения лазера и прозрачны для волны на разностной частоте. Инверсия населенности создается с помощью диодного лазера с длиной волны 808 нм.

Стационарные характеристики двухчастотного излучения и излучения среднего ИК диапазона, получаемого в результате трехволнового нелинейно-оптического взаимодействия, были найдены численно из решения уравнений, описывающих динамику лазера [4] при учете влияния нелинейно-оптического взаимодействия в кристалле [5], через параметр r_{nonlin} , смысл которого приведен ниже в тексте:

$$\sum_{j=1}^2 \Gamma_{ij} g_{ij} - \alpha + \frac{1}{L_i} \ln[r_{nonlin} r_i] = 0$$

$$\frac{J_i}{t_w} - \frac{N_i}{\tau_r} - \frac{v_g}{m_i t_w} \sum_{j=1}^2 \Gamma_{ji} g_{ji} L_j S_j = 0$$
(1)



Рис.1. Схема двухчастотного ЛВВР

Здесь динамические переменные и параметры с индексом $i = 1,2$ относятся к коротковолновому и длинноволновому излучению, соответственно; Γ_{ij} , g_{ij} – коэффициент оптического ограничения и усиления i -го оптического поля в j -й квантовой яме; L_i – длина внутреннего резонатора для соответствующего поля; N_i – плотность носителей в КЯ; τ_r – время жизни носителей в КЯ; J_i – плотность диффузионного потока носителей, сформированных в барьерных слоях оптической накачкой; t_w – ширина КЯ; m_i – число КЯ в соответствующей активной области; α – коэффициент поглощения волны в материале структуры; r_i – коэффициент отражения оптического поля с номером i от брэгговского зеркала, выращенного внутри структуры.

Параметр r_{nonlin} – коэффициент отражения от нелинейного элемента, объединяющего нелинейный кристалл и внешнее зеркало. Для его расчета можно воспользоваться формулами Мэнли-Роу, которые отражают закон сохранения энергии при нелинейно-оптическом взаимодействии в кристалле. А именно, тот факт, что в процессе нелинейного преобразования каждый фотон коротковолнового излучения порождает два фотона: длинноволнового излучения и излучения на разностной частоте. На основании этих формул, которые приведены, например, в [5], была получена взаимосвязь коэффициентов отражения от нелинейного элемента и внешнего зеркала:

$$r_{nonlin1} = R[1 - \gamma(1 + R)F_2(0)], r_{nonlin2} = R[1 + \gamma(1 + R)F_1(0)] \quad (2)$$

Здесь R – коэффициент отражения от внешнего зеркала, $F_i(0)$ – поток носителей i -го оптического поля на входе в нелинейный кристалл, а γ – характеризует эффективность нелинейного взаимодействия в кристалле.

Решение системы уравнений (1) позволяет определить основные характеристики излучения среднего ИК диапазона. На рис.2 представлена зависимость мощности двухчастотного излучения и генерации в среднем ИК диапазоне на длине волны ~ 17 мкм от мощности накачки при радиусе пучков волн 50 мкм, длине нелинейного кристалла $L_{cr} = 2.5$ мм, коэффициенте отражения от внешнего зеркала $R = 0.995$, числе мелких КЯ – 12 и глубоких КЯ – 4, поглощении волны в материале структуры $\alpha = 10 \text{ см}^{-1}$, длинах внутреннего резонатора $L_{1,2} = 10$ мкм, $d_{14} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ мкм/В, $\Gamma_{11} = 0.0168$, $\Gamma_{22} = 0.0056$, $\Gamma_{12} = \Gamma_{11} / 5$, $\Gamma_{21} = 0$ и времени жизни носителей в КЯ $\tau_r = 2$ нс. Видно, что мощность коротковолнового излучения возрастает медленнее (P_1 , кривая 1), чем в отсутствие нелинейного взаимодействия (кривые 1' и 2'), а мощность длинноволнового быстрее (P_2 , кривая 2) и порождается излучение на разностной частоте (P_{dif} , кривая 3), лежащей в длинноволновой части среднего ИК диапазона.

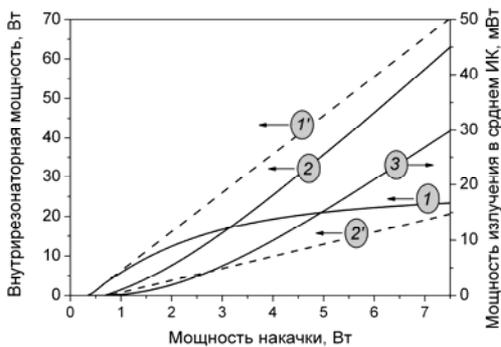


Рис.2 Зависимость плотности мощности коротковолнового и длинноволнового излучения (кривые 1 и 2, соответственно – в условиях нелинейно-оптического взаимодействия; 1' и 2' – в отсутствие взаимодействия) и генерации в среднем ИК диапазоне (кривая 3) от мощности накачки



Рис.3 Зависимость концентрации в мелких и глубоких КЯ (кривые 1 и 2 – в условиях нелинейно-оптического взаимодействия; 1' и 2' – в отсутствие взаимодействия) от мощности накачки

Формирование излучения на разностной частоте приводит к дополнительным потерям коротковолновой компоненты двухчастотного излучения, и уменьшению потерь для длинноволновой компоненты. Вследствие этого, для поддержания условий генерации коэффициент усиления на короткой длине волны должен увеличиться, а, на

длинноволновый коэффициент усиления – уменьшиться. Поэтому с увеличением мощности накачки концентрация носителей в мелких КЯ возрастает (см. рис. 3, кривая 1), а в глубоких КЯ – убывает (кривая 2).

Проведенный анализ показал возможность получения эффективной генерации в длинноволновой части среднего инфракрасного диапазона в полупроводниковом двухчастотном лазере с вертикальным внешним резонатором. Так было показано, что мощность излучения в длинноволновой части среднего ИК диапазона частот (на длине волны ~ 17 мкм) при мощности накачки 7.5 Вт составит около 30 мВт.

Литература

1. M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, et.al.// Science, 2002, Vol.295, p.301
2. T. Leinonen, Yu. A. Morozov, A. Harkonen et al. // IEEE Phot. Techn. Lett., 1999, Vol. 17, p. 2508.
3. Ю. А. Морозов, М. Ю. Морозов, И. В. Красникова // Письма в ЖТФ, 2011, Т. 37, Вып. 23, с. 53-60.
4. М.Ю. Морозов, Ю.А. Морозов, И.В. Красникова // Радиотехника и электроника, 2010, Т.55, Вып.10, с.1243-1249.
5. X. Liu, H. Zhang, M. Zhang. // Opt. Express, 2009, Vol. 10, p.83.

ВЛИЯНИЕ НЕТРИВИАЛЬНЫХ НАВЕДЁННЫХ ЛИНЗ НА ПРОСТРАНСТВЕННО - ВРЕМЕННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА

И.Л. Пластун, А.Г. Мисюрин, А.А. Оруджев
Саратовский государственный технический университет

С помощью компьютерного моделирования показано, что небольшой сдвиг от резонанса в сторону положительных или отрицательных отстроек действует как рассеивающая или, соответственно, собирающая линза, существенно изменяя поведение лазерного пучка, компенсируя противоположную по знаку и усиливая одноимённую составляющую.

Как известно [1], под влиянием интенсивного лазерного излучения могут существенно изменяться свойства среды, что влияет на условия распространения электромагнитной волны. Если волна имеет вид поперечно ограниченного пучка, самовоздействие приводит к возникновению неоднородного распределения по поперечному сечению показателя преломления и коэффициента поглощения среды (так называемых эффектов наведённых линзы и диафрагмы), экспериментально наблюдавшихся, например, в [2]. Основное отличие нелинейных линз состоит в том, что их фокусирующие свойства зависят от интенсивности светового потока.

В обзоре [1] подробно рассмотрены различные применения фокусирующих свойств среды: они могут быть использованы при передаче лазерных сигналов в оптических системах связи или при оптическом зондировании атмосферы, предохраняя сигнал, распространяющийся на большие расстояния, от дифракционного расплывания и способствуя увеличению длины его прохождения [3], также фокусирующие среды могут служить в качестве активных элементов в усилителях оптических сигналов.

В данной работе проводится анализ влияния нетривиальных наведённых линз на пространственно-временное поведение распространяющегося лазерного пучка, модулированного по частоте. Математическая модель, описывающая распространение протяжённого лазерного пучка с модуляцией частоты в двухуровневой нелинейно-оптической системе с насыщением поглощения и дисперсии, основана на совместном решении волнового уравнения (1), описывающего пространственно-временную эволюцию распространяющегося лазерного пучка, и уравнений Блоха (2) и (3), описывающих отклик среды:

$$2ik\left(\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right)E = gP \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\gamma \left[D - 1 + i(E^* P - E P^*) \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -(\Gamma + i\Delta)P - \frac{i}{2}\Gamma DE, \quad (3)$$

где g – коэффициент поглощения, γ , Γ – скорости релаксации заселенности и поляризации, соответственно, $D(z, \rho, \varphi, t)$ – разность заселённости, нормированная на её величину в отсутствие насыщения, $E(z, \rho, \varphi, t)$, $P(z, \rho, \varphi, t)$ – медленно меняющиеся амплитуды электрического поля и поляризации, соответственно, Δ – отстройка несущей частоты от частоты атомного перехода. Поскольку рассматривается случай, когда несущая частота ω_0 равна частоте атомного перехода, то $\Delta=0$ в (3). Единица амплитуды поля соответствует уровню насыщения $D=0.5$. Продольная координата z измеряется в единицах дифракционной длины пучка. Поперечная координата r нормирована на начальный радиус пучка a , который во всех рассматриваемых случаях был взят равным 1.

При решении системы уравнений (1-3) использовалось традиционное для исследований самовоздействия лазерного излучения приближение медленно меняющихся амплитуд (см., например, [4]). Это связано с тем, что в исходном состоянии среда является слабо нелинейной и слабо поглощающей, и амплитуды волн будут изменяться на малую величину при прохождении волной расстояния порядка длины волны, т.е. амплитуды волн будут медленно изменяющимися функциями эволюционной координаты z и времени t . Для решения уравнений (1-3) была использована неявная разностная схема второго порядка, основанная на разложении поля по поперечной координате по модам Гаусса-Лагерра, подробно описанная в [5]. Были рассмотрены пучки, симметричные относительно оси распространения с начальным гауссовым профилем. Частота пучка на входе в среду гармонически модулирована по времени, $\omega = \omega_0 + \omega_1 \sin \Omega t$, где ω_0 – несущая лазерная частота, ω_1 – амплитуда модуляции частоты, Ω – частота модуляции. В этом случае комплексная амплитуда входного поля представляется в виде:

$$E(0, \rho, \varphi, t) = E_0 \exp\left(-\frac{\rho^2}{2a^2}\right) \exp\left[i \frac{\omega_1}{\Omega} \cos(\Omega t)\right] \quad (4)$$

В случае точного резонанса ($\Delta=0$) частота модулированного поля осциллирует симметрично по отношению к несущей. Время и частота нормированы на времена релаксации заселенностей γ и поляризации Γ . Для упрощения были взяты $\gamma = \Gamma = 1$.

Исследуемыми физическими параметрами являются интенсивность пучка на выходе из среды $I(z, r, t, \omega)$, выражающаяся как квадрат модуля комплексной амплитуды поля E : $I(z, r, \varphi, t, \omega) = |E(z, r, \varphi, t, \omega)|^2$. На рисунке 1 представлена эволюция по времени поперечного профиля интенсивности пучка. Были рассмотрены режимы слабого насыщения, вызываемого полем невысокой интенсивности ($E_0=0.1$) (рис.1а), когда эффекты резонансного самовоздействия пучка не возникают, среднего насыщения ($E_0=10$) (рис.1б), когда начинается проявление эффектов резонансного самовоздействия и сильного насыщения ($E_0=20$) (рис.1в), когда эффекты резонансного самовоздействия весьма значительны. В линейном режиме (рис.1, $E=0,1$) модуляция выходной интенсивности близка к гармонической, её частота равна удвоенной частоте модуляции. Это следует из того факта, что симметричные сдвиги лазерной частоты в обе стороны от резонанса вызывают одинаковые изменения линейного поглощения. В режиме насыщения (рис.1б, $E=10$) полупериоды модуляции становятся неравными, так как наведенная линза является положительной при частоте выше атомного перехода и отрицательной при частоте ниже перехода. Таким образом, увеличение интенсивности из-за слабого поглощения на частоте ниже резонанса сглаживается дефокусировкой. С увеличением интенсивности поля эффект усиливается и, таким образом, при $E=20$ (рис.1в) частота модуляции уменьшается вдвое.

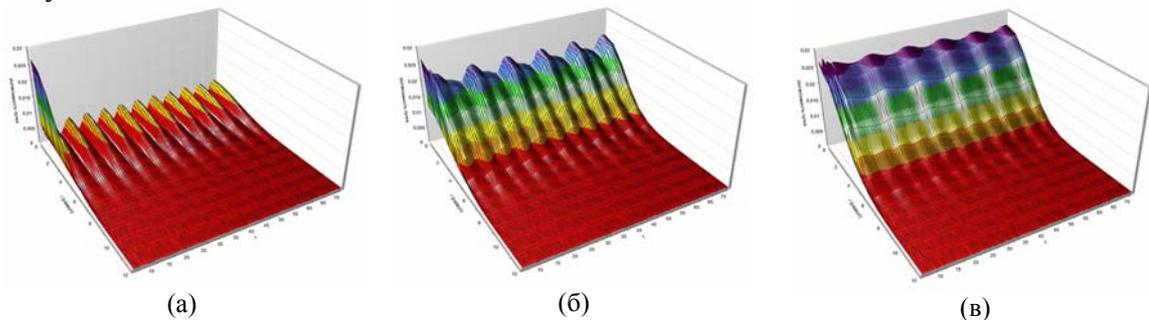
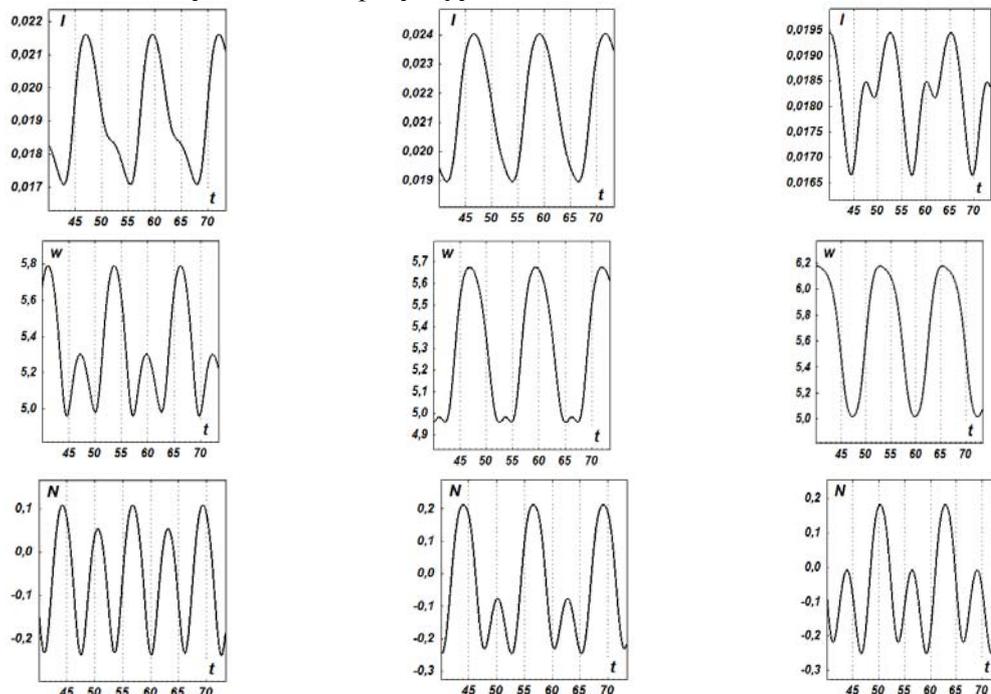


Рис 1. Эволюция поперечного профиля интенсивности пучка в отсутствие насыщения $E=0.1$ (а), при среднем насыщении $E=10$ (б), и сильном насыщении $E=20$ (в).

Для более детального анализа образующихся наведённых линз рассмотрим ситуацию, когда несущая частота распространяющегося лазерного пучка отстроена от резонанса на величину, равную

амплитуде модуляции. На рисунке 2 видно, что при отстройке в фокусирующую область ($\Delta=-1$) (рис.2б) влияние дефокусировки уменьшается, что приводит к уменьшению диаметра пучка и увеличению интенсивности на его оси, при этом модуляционный пик интенсивности, обусловленный смещением в дефокусирующую область, полностью сглаживается. При отстройке в дефокусирующую область ($\Delta= 1$) (рис.2в) хорошо заметно расплывание пучка и спад интенсивности, приводящие к компенсации второго модуляционного пика и усилению дефокусирующей составляющей.



(а) $\Delta= 0$

(б) $\Delta= -1$

(в) $\Delta= 1$

Рис.2 Временные зависимости интенсивности на оси пучка I , размера пятна w и показателя преломления N при среднем насыщении $E=10$ в случае (а) точного резонанса несущей частоты пучка ($\Delta= 0$), (б) отстройки частоты в фокусирующую область ($\Delta= -1$) и (в) отстройки частоты в дефокусирующую область ($\Delta=1$)

Таким образом, видно, что небольшой сдвиг от резонанса в сторону положительных или отрицательных отстроек действует как рассеивающая или, соответственно, собирающая линза, существенно изменяя поведение лазерного пучка, компенсируя противоположную по знаку и усиливая одноимённую составляющую.

Литература

1. Г.Б. Альтшулер // Успехи физических наук, 1993, Т. 163, №7, с. 65-84
2. M.L. Dowell //Physics Review Application, 1996, Vol.53, № 3, p. 1775–1781
3. Z. Dutton, M. Bashkansky, M. Steiner et al. // Optics Express, 2006, Vol. 14, № 12, p.4978-4991
4. И.Р. Шен Принципы нелинейной оптики, М.: Наука, 1989, 560с.
5. И.Л. Пластун, А.Г. Мисюрин // Компьютерная оптика, 2010, Т.34, №3, с.292-296.

СТОЛКНОВЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СОЛИТОНОВ В ВОЛОКНЕ С ПЕРИОДИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ДИСПЕРСИЕЙ

М.А.Дорохова^{}, А.И.Конюхов^{*}, Л.А.Мельников^{**}*

^{*}Саратовский государственный университет, ^{**}Саратовский государственный технический университет

С использованием численного моделирования рассмотрено распространение оптических солитонов в волокнах с периодически изменяющейся дисперсией. Периодическое изменение дисперсии позволяет управлять

разделением солитонов. Показано, что при столкновении двух фундаментальных солитонов возможно формирование одиночного импульса.

Введение

Солитоны – это специальный тип волновых пакетов, которые могут распространяться на значительные расстояния без искажения своей формы и сохраняются при столкновении друг с другом. В отсутствие потерь, фундаментальный солитон не меняет своей формы при распространении по оптическому волокну. Несколько фундаментальных солитонов формируют солитон высокого порядка (бризер). Распространение солитона высокого порядка в волокне с фиксированной дисперсией и нелинейностью изменяется периодически после прохождения расстояния равного периоду солитона $0.16\pi |\beta_2|^{-1} T_{FWHM}^2$, где β_2 - коэффициент дисперсии второго порядка, T_{FWHM} - полная ширина на полувысоте длительности импульса [6].

В волокне с периодически изменяющимся диаметром дисперсия периодически колеблется вдоль длины волокна [4], [5]. Когда период осцилляций приближается к периоду солитона, солитон расщепляется на несколько импульсов. В результате моделирования было выявлено, что солитон второго порядка расщепляется на два импульса. Несущие частоты получившихся импульсов симметричны относительно частоты начального импульса [5].

Данное теоретическое исследование рассматривает распространение солитонов по волокну без учета вынужденного комбинационного рассеяния и дисперсии высокого порядка.

Для получения эффекта расщепления солитона высокого порядка можно использовать волокно со ступенчатым изменением дисперсии. Но в результате потерь и переходных процессов, которые возникают из-за ступенчатого изменения дисперсии, применение многосегментных волокон вносит свои ограничения. Эти недостатки преодолимы в волокнах с плавной модуляцией диаметра сердцевин. В условиях нашего исследования мы рассмотрели волокно с синусоидальным изменением его диаметра.

Использование волокон с периодическим изменением дисперсии оказывается полезным не только для расщепления солитонов, но и для обратного эффекта. Применение волокон с модуляцией диаметра сердцевин позволяет контролировать и процесс столкновения солитонной пары. Моделируя с помощью нелинейного уравнения Шредингера эволюцию двух оптических импульсов в таком волокне, подбирая различные значения периода модуляции волокна (дисперсии), было проанализировано, как при этом изменяется поведение солитонов. Как оказалось, если период модуляции дисперсии приближается к периоду солитонов, то два запущенные в волокно солитона сталкиваются и движутся после этого как один импульс. То есть мы можем наблюдать упругое солитонное столкновение в том случае, если использовать волокно без модуляции дисперсии. При наличие же модуляции запущенные в такое волокно фундаментальные солитоны ведут себя совсем другим образом, что и будет показано ниже. В статье будут представлены результаты численного моделирования, основанные на использовании нелинейного уравнения Шредингера. В этой работе будет представлено описание и анализ динамики солитонного распространения в волокнах с изменяющейся дисперсией.

Распространение оптического солитона в волокне

Нелинейные свойства оптических волноводов достаточно ярко проявляются в области аномальной (отрицательной дисперсии). Здесь могут существовать так называемые солитоны – образования, обусловленные совместным действием дисперсионных и нелинейных эффектов. Итак, как говорилось выше, оптические солитоны возникают в результате взаимодействия между аномальной дисперсией ($\beta_2 < 0$) и керровской фазовой самомодуляцией. Для описания процесса распространения оптического импульса в волоконном световоде удобно воспользоваться нелинейным уравнением Шредингера (НУШ) (1), поскольку солитоны как раз и являются одними из решений НУШ.

$$i \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\beta_2}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \gamma |u|^2 u = 0 \quad (1)$$

Здесь $u(z, t)$ - амплитуда огибающей волнового пакета, β_2 - величина дисперсии групповых скоростей, γ - параметр нелинейности. Данное уравнение получается, если учитывать только дисперсию второго порядка (β_2) и отбросить дисперсии высокого порядка ($\beta_m = 0, m=3, 4, 5\dots$), вынужденное комбинационное рассеяния (ВКР) и самосжатие [3].

Поскольку образование солитонов вызвано совместным действием дисперсионных и нелинейных эффектов, для их описания удобно ввести характерные длины: дисперсионную L_D и нелинейную L_{NL} . Они характеризуют длины, на которых дисперсионные или нелинейные эффекты, соответственно, становятся значимыми для эволюции импульса вдоль длины световода.

Для анализа эволюции импульса интересны не сами значения дисперсионной и нелинейной длин, а их отношение.

$$N^2 = \frac{L_D}{L_{NL}} = \frac{\gamma P_0 T_0^2}{|\beta_2|} \quad (2)$$

Здесь N - это порядок солитона. Солитон первого порядка ($N=1$) относится к фундаментальным солитонам. Он называется фундаментальным солитоном, поскольку его форма не изменяется при распространении в волокне с фиксированной дисперсией ($\beta_2 = \text{const}$) [1].

В случае солитонного решения НУШ начальное поле имеет вид:

$$A(0, \tau) = N \sqrt{\frac{|\beta_2|}{\gamma \tau_0}} \operatorname{sech} h\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (3)$$

На рисунке 1 показана динамика солитона второго порядка в волокне с фиксированной дисперсией.

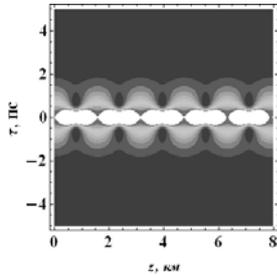


Рис. 1. Временная эволюция пяти периодов солитона второго порядка в волокне с постоянной дисперсией. Белый цвет соответствует высокой интенсивности.

Разделение солитона в волокне с переменным диаметром сердцевин

В данном разделе мы исследуем, как управление дисперсией волокна позволяет контролировать динамику распространения солитона.

В волокне с периодически модулированным диаметром сердцевин дисперсия колеблется периодически вдоль длины волокна [7]. Динамика солитона контролируется нелинейным уравнением Шредингера с переменным коэффициентом дисперсии второго порядка.

$$i \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\beta_2(z)}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \gamma |u|^2 u = 0 \quad (4)$$

где

$$\beta_2(z) = \beta_2^{(0)} \left[1 + 0.2 \sin \left(2\pi \frac{z}{z_m} + \varphi \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь z_m - это период модуляции дисперсии. Если период колебаний дисперсии приближается к периоду солитона (условие резонанса), солитон высокого порядка распадается на несколько импульсов, которые распространяются с различными групповыми скоростями [3]. Моделирование показывает, что солитон второго порядка расщепляется на два импульса, несущие частоты которых расположены симметрично относительно исходной частоты импульсов (рисунок 2).

Режим, показанный на рисунке 2, относится к фундаментальному резонансу между малыми изменениями возмущенного солитона и периодической модуляцией дисперсии групповой скорости (ДГС). Как видно, данный солитон разделяется практически вначале волокна, и потом оба импульса распространяются независимо. Разделение происходит потому, что частота каждого из отдельных импульсов изменяется.

Аналогичную картину можно получить и для солитона третьего порядка. Только в этом случае разделение солитона вблизи резонанса происходит на три фундаментальных солитона, которые, как и в

случае солитона второго порядка, продолжают свое распространение по волокну независимо друг от друга (рисунок 3).

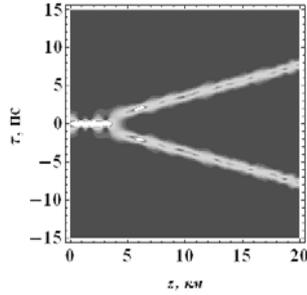


Рис. 2. Типичный пример расщепления солитона второго порядка ($N=2$) на два фундаментальных солитона в НУШ с синусоидальной модуляцией коэффициента дисперсии.

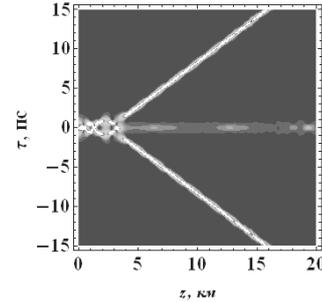


Рис. 3. Пример расщепления солитона третьего порядка ($N=3$) на три фундаментальных солитона в НУШ с синусоидальной модуляцией коэффициента дисперсии.

Столкновение солитонов в волокне с переменной дисперсией

Кроме солитонного расщепления использование волокна с периодически изменяющейся дисперсией (с изменяющимся диаметром) позволяет контролировать и процесс сталкивания солитонной пары. Моделируя с помощью НУШ эволюцию двух оптических импульсов в волокне, меняя период модуляции волокна (дисперсии), мы проанализировали, как от этого зависит поведение солитонов.

Как известно, при условии постоянной дисперсии, столкновение двух фундаментальных солитонов происходит без изменения их формы, то есть упруго. На рисунке 4 изображен результат численного моделирования распространения двух фундаментальных солитонов в волокне в отсутствие модуляции диаметра (а значит, и модуляции дисперсии). Как мы видим, два солитона периодически сталкиваются и расходятся.

Если же в нашем моделировании в нелинейном уравнении Шредингера дисперсия групповой скорости будет величиной, зависящей от расстояния, изменяющейся по синусоидальному закону (5), то мы будем наблюдать другую картину. После того, как солитоны были запущены в такое волокно с переменной дисперсией, пройдя некоторое расстояние, они столкнутся и разойдутся в разные стороны без дальнейшего столкновения (рисунок 5).

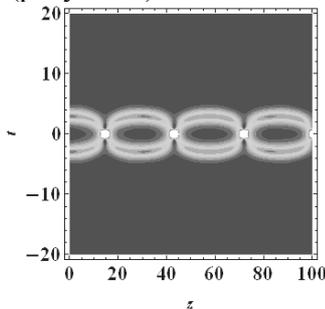


Рис. 4. Распространение фундаментальных солитонов в волокне с постоянной дисперсией.

Используя в теоретическом расчете различные значения периода модуляции дисперсии, мы будем получать различные картинки распространения солитонной пары. Но наибольший интерес представляет, как и в случае расщепления солитонов высшего порядка, условие резонанса. Если период модуляции дисперсии волокна приближается к собственному периоду солитонов, то после столкновения они распространяются практически как один импульс (рисунок 6).

Заключение

Волокна с изменяющейся вдоль длины дисперсией представляют интерес для нелинейной волоконной оптики. Изменения параметров волокна могут быть рассмотрены как эффективная потеря или усиление. При этом в таком пассивном волокне не появляются шумы спонтанной эмиссии. Такие волокна применяются при сжатии солитонов, генерации стабильного континуума. Кроме того, использование волокон с периодически меняющимся диаметром, а соответственно с дисперсией, позволяет эффективно управлять динамикой распространения солитонов вблизи резонанса, то есть когда период солитона совпадает с периодом изменения дисперсии.

В данной статье были продемонстрированы возможности солитонного соединения и разделения с помощью волокон с модуляцией дисперсии. Было показано, что при распространении в волокне с изменяющейся дисперсией солитона второго порядка, он расщепляется на два симметричных импульса с различными частотами. Солитон третьего порядка разделяется на три импульса. Обратную картину мы получаем, если в волокно с модуляцией диаметра запустим два фундаментальных солитона. В условиях резонанса после столкновения мы можем получить один импульс.

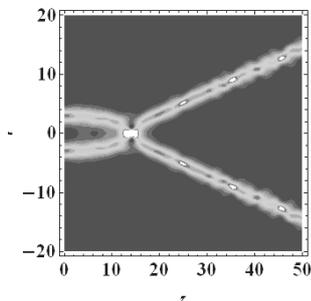


Рис. 5. Столкновение фундаментальных солитонов в волокне с периодической модуляцией дисперсии. Период модуляции дисперсии $z_m = 2$.

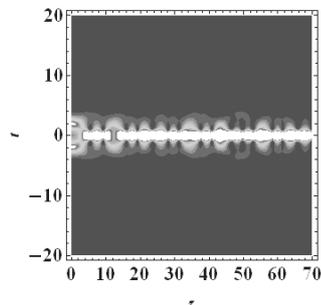


Рис. 6. Столкновение двух фундаментальных солитонов в волокне с периодической модуляцией дисперсии. Период модуляции дисперсии совпадает с периодом солитона ($z_m = 10,5$).

Литература

1. Г. Агравал Нелинейная волоконная оптика, М.: Мир, 1996.
2. С. А. Ахманов, В. А. Выслоух, А. С. Чиркин Оптика фемтосекундных лазерных импульсов, М.: Наука, 1988.
3. A.A. Sysoliatin, A. I. Konyukhov, L. A. Melnikov Dynamics of optical pulses propagating in fibers with variable dispersion. Numerical Simulations of Physical and Engineering Processes, InTech, 2011
4. A. Hasegawa A , Kodama Y // Phys. Rev. Lett., 1991, Vol. 66, p. 161–164.
5. R. G. Bauer and L. A. Melnikov // Opt. Commun., 1995, Vol. 115, p. 190–195.
6. Y. S. Kivshar, G. P. Agrawal Optical Solitons. From Fibers to Photonic Crystals. Amsterdam, The Netherlands: Academic, 2003.
7. A. Sysoliatin, A. Belanov, A. Konyukhov et al. // IEEE journal of selected topics in quantum electronics, 2008, Vol. 14, No. 3, p. 45.

УЧЕТ ЭФФЕКТА ЗАПАЗДЫВАНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ СВЕРХТОНКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ МЕТОДОМ КВАЗИПОТЕНЦИАЛА

Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова

Саратовский государственный университет

Рассматривается релятивистский квазипотенциал, используемый для описания спектров двухчастичных атомов в квантовополевоом подходе. Прослеживается взаимосвязь выражений для амплитуды рассеяния, соответствующих квантовоэлектродинамическим поправкам различных порядков. Анализируется дополнительная логарифмическая поправка шестого порядка по константе тонкой структуры в сверхтонкий сдвиг основного уровня, возникающая от учета эффекта запаздывания.

Исследование спектров экзотических атомов является одной из областей, где фундаментальные и прикладные вопросы переплетаются чрезвычайно тесно [1]. Применение лазерной физики холодных атомов [2] к исследованию тонких эффектов взаимодействий в связанных состояниях частиц является экспериментальным стимулом повышения точности теоретических результатов [3]. Теоретическое исследование спектров одиночных атомов с требуемой точностью может быть выполнено только на основе квантовой теории.

Одним из методов, применяемых для релятивистского описания связанных состояний в квантовой электродинамике, является квазипотенциальный подход А.А. Логунова и А.Н. Тавхелидзе [4]. Квазипотенциальное уравнение для случая двух фермионов имеет вид [5]

$$[(\widehat{G}_0^+)^{-1} - V] \varphi = 0, \quad (1)$$

где G_0 – функция Грина невзаимодействующих частиц, символы \widehat{G} и G^+ означают интегрирование по временным компонентам и проектирование на состояния с положительной энергией соответственно, V – квазипотенциал. В результате выполнения указанных операций для $(\widehat{G}_0^+)^{-1}$ получаем

$$(\widehat{G}_0^+)^{-1} = (2\pi)^3 F^{-1}(\vec{p}, \vec{q}), \quad F(\vec{p}, \vec{q}) = \delta(\vec{p}, \vec{q})(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})^{-1}, \quad \varepsilon_{ip} = \sqrt{\vec{p}^2 + m_i^2}, \quad i = 1, 2. \quad (2)$$

Релятивистский квазипотенциал V определяется следующим выражением [6]

$$V(\vec{p}, \vec{q}, E) = F^{-1} - (\widehat{G}^+)^{-1}. \quad (3)$$

Выражение (3) является наиболее общим для квазипотенциала взаимодействия двух частиц.

Выделим кулоновское ядро (K_c) как основную часть квантовоэлектродинамического взаимодействия в двухчастичной системе.

$$K_c(\vec{p}, \vec{q}) = -\frac{e_1 e_2 \gamma_{10} \gamma_{20}}{(\vec{p} - \vec{q})^2}, \quad (4)$$

где γ_{i0} – матрицы Дирака. Тогда ядро однофотонного взаимодействия $K(\vec{p}, \vec{q})$ удобнее рассматривать в кулоновской калибровке и представить в виде

$$K = K_c + K_T, \quad K_T(k_0, \vec{k}) = -\frac{4\pi\alpha}{(k_0^2 + i\varepsilon - \vec{k}^2)} (\vec{\gamma}_1 \vec{\gamma}_2 - \frac{(\vec{\gamma}_1 \vec{k})(\vec{\gamma}_2 \vec{k})}{\vec{k}^2}). \quad (5)$$

Выполним разложение квазипотенциала в ряд, опираясь на уравнение Бете–Солпитера

$$V(\vec{p}, \vec{q}, E) = F^{-1} - \tau_0 + \tau_0 F \tau_0 + \dots, \quad (6)$$

где

$$\tau_0 = F^{-1} \overline{GTG}^+ F^{-1}, \quad T = K + KGK. \quad (7)$$

Ограничиваясь рассмотрением однофотонных и двухфотонных взаимодействий, для оператора τ_0 получаем

$$\tau_0 = (K_T)_{0F}^+ + (K_c G_0 K_T)_{0F}^+ + (K_T G_0 K_c)_{0F}^+ + (K_{cT})_{0F}^+ + (K_{Tc})_{0F}^+ + (K_T G_0 K_T)_{0F}^+ + (K_{TT})_{0F}^+, \quad (8)$$

где $(K_T)_{0F}^+ = F^{-1} \overline{G_0 K_T G_0}^+ F^{-1}$.

Для квазипотенциала (6) с учетом итерации имеем

$$V^{(2)} = (K_T)_{0F}^+, \quad (9)$$

$$V^{(4)} = (K_c G_0 K_T)_{0F}^+ + (K_T G_0 K_c)_{0F}^+ - K_c^+ F (K_T)_{0F}^+ - (K_T)_{0F}^+ F K_c^+ + \\ + (K_{cT} + K_{Tc})_{0F}^+ + (K_{TT})_{0F}^+ + (K_T G_0 K_T)_{0F}^+ - (K_T)_{0F}^+ F (K_T)_{0F}^+$$

Соответствие каждой приводимой диаграмме итерационного члена улучшает ее поведение в инфракрасной области и является важной чертой квазипотенциала. Разности вкладов от приводимой диаграммы и ее итерации обеспечивают от квазипотенциала $V^{(4)}$ поправки к кулоновскому уровню энергии более высокого порядка по α . С увеличением числа обменов фотонами в высших порядках теории возмущений тенденция возрастания порядка по α от разности приводимых диаграмм и соответствующих итераций сохраняется.

Определение квазипотенциала (6) упрощается в результате выполнения интегрирования по нулевым компонентам импульсов. С помощью интегрального представления δ -функций Дирака оператор $\overline{G_0 T G_0}$ из выражения для τ_0 (7) можно представить в виде

$$\overline{G_0 T G_0} = -\frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} S_1(p_1) S_2(p_2) e^{ip_0 t} dp_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k_0 t} dk_0 \otimes \\ \otimes \int_{-\infty}^{\infty} e^{k_0' \tau} T(k_0, k_0', \vec{p}, \vec{q}, E) dk_0' \int_{-\infty}^{\infty} S_1(q_1) S_2(q_2) e^{iq_0 \tau} dq_0 \quad (10)$$

Учтем выражения фермионных пропагаторов через проекционные операторы

$$S_1(E + p_0, \vec{p}) = \left(\frac{A_1^+(\vec{p})}{(E + p_0 - \varepsilon_{1p} + i\varepsilon)} + \frac{A_1^-(\vec{p})}{(E + p_0 - \varepsilon_{1p} - i\varepsilon)} \right) \gamma_{10}, \quad (11)$$

$$S_2(E - p_0, -\vec{p}) = \left(\frac{A_2^+(-\vec{p})}{(E - p_0 - \varepsilon_{2p} + i\varepsilon)} + \frac{A_2^-(-\vec{p})}{(E - p_0 - \varepsilon_{2p} - i\varepsilon)} \right) \gamma_{20}.$$

с помощью теории вычетов для оператора τ_0 можно получить

$$\tau_0 = T_+(\vec{p}, \vec{q}, E) + \sum_{i,k=1}^2 (\varepsilon_{ip} - E_i) \Delta T_{ik+}''(\vec{p}, \vec{q}, E) (\varepsilon_{kq} - E_k) + \sum_{i=1}^2 (\varepsilon_{ip} - E_i) \Delta T_{i+}'(\vec{p}, \vec{q}, E) + \sum_{i=1}^2 (\varepsilon_{iq} - E) \Delta T_{i+}''(\vec{p}, \vec{q}, E_i), \quad (12)$$

где $T_+(\vec{p}, \vec{q}, E) = u_1(\vec{p}) u_2(-\vec{p}) \gamma_{10} \gamma_{20} T(p_0 = 0, q_0 = 0, \vec{p}, \vec{q}, E) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q})$.

Анализ показывает, что при исследовании уровней энергии двухчастичных изолированных атомов с точностью α^5 достаточно ограничиться первым членом суммы в выражении (12), то есть положить

$$\tau_0 \approx T_+(\vec{p}, \vec{q}, E). \quad (13)$$

В слабо связанных системах частицы находятся вблизи массовой поверхности. Поэтому при рассмотрении двухфотонных взаимодействий с точностью α^5 можно использовать приближение рассеяния и выполнить переход

$$T_+(\vec{p}, \vec{q}, E) \rightarrow T_+(0, 0, E). \quad (14)$$

В области больших виртуальных импульсов элементы амплитуды рассеяния могут быть приближенно отнесены к массовой поверхности, то есть вычислены при значениях $|\vec{p}| \approx |\vec{q}| \cong 0$, $E \cong m_1 + m_2$. Возникающие при этом инфракрасные особенности устраняются введением некоторого минимального виртуального импульса $k_{\min} \cong \varepsilon$. Конкретная величина ε не существенна, так как в сумме диаграмм инфракрасные расходимости компенсируются. При этом выполняется замена

$$T_+(0, 0, E) \rightarrow T_0^+(0, 0, m_1 + m_2). \quad (15)$$

В работах [7, 8] показано, что полное определение логарифмических поправок порядка $\alpha^6 \ln \alpha^{-1}$ в сверхтонкий сдвиг требует использования выражения для квазипотенциала (6) через амплитуду τ_0 .

Таким образом, для решения конкретных задач на связанные состояния применяются различные способы построения квазипотенциала. Их взаимосвязь выражается в последовательном использовании приближения для амплитуды и схематично может быть представлена в виде

$$\tau_0 \rightarrow T_+ \rightarrow T_+(0, 0, E) \rightarrow T_+^0(0, 0, m_1 + m_2). \quad (16)$$

Обратимся теперь к обмену одним поперечным фотоном. Соответствующее аналитическое выражение, опираясь на амплитуду T_+ , можно записать

$$\Delta E_T = \langle \varphi_c(\vec{p}) | (K_T(\vec{p}, \vec{q}, E))_+ | \varphi_c(\vec{q}) \rangle, \quad (17)$$

$$\Delta E_T = \langle \varphi_c | 4\alpha\pi v_c(\vec{p} - \vec{q}) u_1(\vec{p}) u_2(-\vec{p}) \{ \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 - \frac{(\bar{\alpha}_1(\vec{p} - \vec{q}))(\bar{\alpha}_2(\vec{p} - \vec{q}))}{(\vec{p} - \vec{q})^2} \} u_2(\vec{q}) u_2(-\vec{q}) | \varphi_c \rangle.$$

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

$$(K(\vec{p}, \vec{q}, E))_+ = \frac{4\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|^2} M(\vec{p}, \vec{q}), \quad (18)$$

где $M(\vec{p}, \vec{q})$ – матричная часть оператора. Применение амплитуды τ_0 при учете взаимодействия приводит к следующему оператору

$$\begin{aligned} \overline{G_0 K_T G_0}(\vec{p}, \vec{q}, E) = & -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(\tau-t)} dk' \int_{-\infty}^{\infty} S_1(p_1) S_2(p_2) e^{ip_0 t} dp_0 \\ & \int_{-\infty}^{\infty} K_T(k_0, k'_0, \vec{p}, \vec{q}) e^{-it(k_0-k'_0)} dk_0 \int_{-\infty}^{\infty} S_1(q_1) S_2(q_2) e^{-iq_0 t} dq_0 \end{aligned} \quad (19)$$

При вычислении операторных блоков

$$S_{12}^{\pm} = \int_{-\infty}^{\infty} S_1(p_1) S_2(p_2) e^{\pm ip_0 t} dp_0, \quad (20)$$

используем выражения (11)

$$\begin{aligned} S_{12}^{\pm} = & \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{A_1^+(\vec{p})}{(E_1 + p_0 - \varepsilon_{1p} + i\varepsilon)} + \frac{A_1^-(\vec{p})}{(E_1 + p_0 + \varepsilon_{1p} - i\varepsilon)} \right) \\ & \left(\frac{A_2^+(-\vec{p})}{(E_2 - p_0 - \varepsilon_{2p} + i\varepsilon)} + \frac{A_2^-(-\vec{p})}{(E_2 - p_0 + \varepsilon_{2p} - i\varepsilon)} \right) \gamma_{10} \gamma_{20} e^{\pm ip_0 t} dp_0 \end{aligned} \quad (21)$$

Затем, применяя теорию вычетов и выполняя проектирование на положительно-частотные состояния, получаем

$$(\overline{G_0 K_T G_0})_+ = u_1(\vec{p}) u_2(-\vec{p}) \overline{G_0 K_T G_0}(\vec{p}, \vec{q}; E) \gamma_{10} \gamma_{20} u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q}), \quad (22)$$

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

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

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

Теперь запишем аналитические выражения для сдвигов ΔE_T^1 и ΔE_T^2 на основе операторов T_+ и τ_0 соответственно и сравним их.

$$\Delta E_T^1 = \langle \varphi_c(\vec{p}) | \frac{4\pi\alpha}{(\vec{p} - \vec{q})^2} M(\vec{p}, \vec{q}) | \varphi_c(\vec{q}) \rangle, \quad (23)$$

$$\Delta E_T^2 = \langle \varphi_c(\vec{p}) | \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|} B(\vec{p}, \vec{q}) M(\vec{p}, \vec{q}) | \varphi_c(\vec{q}) \rangle. \quad (24)$$

Как видно, если пренебречь членами $(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q})$ и $(\varepsilon_{2p} - E_2 - E_1 + \varepsilon_{1q})$, то получаем идентичные выражения для сдвига. Однако, именно эти члены учитывают эффект запаздывания при взаимодействии фермионов. Этот эффект не является столь сильным, чтобы оказать влияние на основной вклад порядка α^4 , но весьма существенен при исследовании логарифмических вкладов порядка $\alpha^6 \ln \alpha$. Он “отсутствует” при рассмотрении “мгновенного” кулоновского взаимодействия.

Учитывая, что за сверхтонкое взаимодействие ответственны спиновые моменты фермионов, выделим в матричной структуре $M(\vec{p}, \vec{q})$ члены M^{hfs} , пропорциональные произведению матриц Паули. Тогда аналитическое выражение ΔE_T^1 для энергетического сдвига от сверхтонкого расщепления принимает вид

$$\Delta E_T^{1hfs} = \frac{4}{3\pi^4} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{1}{(\vec{p} - \vec{q})^2} A(\vec{p}, \vec{q}), \quad (25)$$

$$\text{где } N_p = \sqrt{\frac{M_{1p}M_{2p}}{4\varepsilon_{1p}\varepsilon_{2p}}},$$

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

Отметим, что в выражении (25) интегрирование по относительным энергиям не производится. Его особенностью является наличие вклада порядка α^4 , который содержится в первых двух членах и выделяется при заменах

$$N_p N_q \rightarrow 1, \quad \frac{1}{M_{1p}M_{2q}} + \frac{1}{M_{1q}M_{2p}} \rightarrow \frac{1}{2m_1 m_2}, \quad (26)$$

$$\Delta E_{IT}^{hfs}(\alpha^4) = \frac{2}{3\pi^4} \frac{1}{m_1 m_2} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \right)^2 = \frac{2}{3} \frac{\alpha^4 \mu^3}{m_1 m_2} \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle = E_F. \quad (27)$$

В выражении (25) присутствует логарифмический вклад $\alpha^6 \ln \alpha$

$$\begin{aligned} \Delta E_T^{1hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) &= \frac{2}{3\pi^4} \frac{\alpha^6 \mu^5}{m_1 m_2} \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_p}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \left(\frac{1}{M_{1p}^2} + \frac{1}{M_{2p}^2} \right) \frac{p^2 q^2}{(\vec{p} - \vec{q})^2} d^3 q = \\ &= -\frac{4}{3\pi^2} \frac{\alpha^6 \mu^5}{m_1 m_2} \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int_0^{\infty} \frac{p dp}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int_0^{\infty} \frac{q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)} \left(\frac{1}{\varepsilon_{1p}^2} + \frac{1}{\varepsilon_{2p}^2} \right) \ln \left| \frac{p - q}{p + q} \right| dq \end{aligned} \quad (28)$$

Вычисления приводят к результату

$$\Delta E_T^{1hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \left(\frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} \right) \ln \alpha^{-1}, \quad (29)$$

В отличие от выражения (23) исследование однофотонного взаимодействия на основе амплитуды τ_0 является более громоздким, но и более детальным, позволяющим учесть эффект запаздывания при взаимодействии фермионов. В результате вместо кулоновского потенциала v_c , соответствующему мгновенному взаимодействию, получаем операторное выражение

$$(K_T)_{OF} = \frac{2\pi\alpha}{|\vec{p} - \vec{q}|} \left(\frac{1}{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q} + |\vec{p} - \vec{q}|)} + \frac{1}{(\varepsilon_{1q} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2p} + |\vec{p} - \vec{q}|)} \right) M(\vec{p}, \vec{q}), \quad (30)$$

содержащее более точную зависимость от импульсов. Выясним, какое влияние окажет учет эффекта запаздывания на вклады порядка $\alpha^6 \ln \alpha$. Для поправки к сверхтонкому сдвигу основного уровня двухчастичной системы из выражения ΔE_T^2 получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_T^{2hfs} &= \Delta E_T(\alpha^4) + \Delta E_T(\alpha^5 \ln \alpha) + \Delta E_T(\alpha^6 \ln \alpha) = \\ &= \frac{2\alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle}{3\pi^4} \int \frac{N_p d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{N_q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \frac{1}{|\vec{p} - \vec{q}|} \left(\frac{1}{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q} + |\vec{p} - \vec{q}|)} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{(\varepsilon_{1q} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2p} + |\vec{p} - \vec{q}|)} \right) \left\{ (\vec{p} - \vec{q})^2 \left(\frac{1}{M_{1p}M_{2q}} + \frac{1}{M_{1q}M_{2p}} \right) - \frac{(p^2 - q^2)^2}{(\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q})(\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} \right. \\ &\left. \left(\frac{1}{M_{2p}M_{2q}} + \frac{1}{M_{1p}M_{1q}} + \frac{[\vec{p} - \vec{q}]^2}{(\vec{p} - \vec{q})^2 M_{1p}M_{1q}M_{2p}M_{2q}} \right) \right\} d^3 q \end{aligned} \quad (31)$$

При расчете этой величины с точностью $\alpha^6 \ln \alpha$ можно воспользоваться следующим приближением

$$\frac{1}{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q} + |\bar{p} - \bar{q}|)} \cong \frac{1}{|\bar{p} - \bar{q}|} \left(1 - \frac{\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q}}{|\bar{p} - \bar{q}|} + \frac{(\varepsilon_{1p} - E_1 - E_2 + \varepsilon_{2q})^2}{|\bar{p} - \bar{q}|^2} \right). \quad (32)$$

Выделяя члены, ответственные за логарифмические вклады, имеем

$$\Delta E_T^{2hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{1}{12\pi^4} \frac{1}{m_1 m_2} \alpha^6 \mu^5 \langle \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \rangle \int \frac{d^3 p}{\varepsilon_{2p} \varepsilon_{1p} (p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{1}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \left[1 + \frac{2(\varepsilon_{1p} - m_1)(\varepsilon_{2q} - m_2)}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \right] \left\{ \frac{p^2 q^2}{(\bar{p} - \bar{q})^2} \left(\frac{M_{1q} + M_{1p}}{(\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{2q})} + \frac{M_{2p} + M_{2q}}{(\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{1q})} \right) + 2M_{1p} M_{2q} \right\} d^3 q. \quad (33)$$

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

$$\Delta E_T^{2hfs}(\alpha^6 \ln \alpha) = \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \left(\frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} + 2 \right) \ln \alpha^{-1}. \quad (34)$$

Итак, дополнительная поправка порядка $\alpha^6 \ln \alpha$ от учета эффекта запаздывания оказывается следующей

$$\Delta E_{add}(\alpha^6 \ln \alpha) = 2 \frac{\mu^2 \alpha^2}{m_1 m_2} E_F \ln \alpha^{-1}. \quad (35)$$

Численное значение поправки (35) для мюонного водорода составляет

$$\Delta E_{add}(\alpha^6 \ln \alpha) = 0,0038 \text{ мэВ}, \quad (36)$$

Сравним значение данной поправки с вкладами порядка α^6 к сверхтонкому расщеплению S состояний мюонного водорода. Поправка (36) оказывается почти в два раза больше вклада слабого взаимодействия [9], а также однопетлевой мюонной поляризации вакуума от однофотонного взаимодействия порядка α^6 и совпадает с вкладом адронной поляризации вакуума порядка α^6 [10], что указывает на необходимость ее учета при получении результата точности α^6 .

Литература

1. Х. Фритцш // Успехи физических наук, 2009, Т.179, №4, с.383–392.
2. Н.Н. Колачевский // Успехи физических наук, 2008, Т.178, №11, с.1125–1235.
3. С.Г. Каршенбойм, Н.Н. Колачевский, В.Г. Иванов и др. // ЖЭТФ, 2006, Т.129, №3, с.419–434.
4. А.А. Logunov, А.Н. Tavkhelidze // Nuovo cimento, 1963, Vol.29, №2, p.380–390.
5. Р.Н. Фаустов // Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1972, Т.3, Вып.1, с.238–268.
6. Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев // Известия Саратовского университета, 2011, Т.11, Вып.1, с.54–59.
7. Н.А. Бойкова, Ю.Н. Тюхтяев, Р.Н. Фаустов // Проблемы физики высоких энергий и квантовой теории поля, 1983, Т.1, с.1–12.
8. Н.А. Бойкова., Ю.Н. Тюхтяев, Р.Н. Фаустов // Сообщение ОИЯИ Р2–81–457, 1981, 7 с.
9. M. Eides, H. Grotch, V.A. Shelyuto // Physical reports, 2001, Vol.342, p.63–261.
10. А.П. Мартыненко, Р.Н. Фаустов // ЖЭТФ, 2004, Т.125, Вып.1, с.48–62.

ПРОЯВЛЕНИЕ НЕАДИАБАТИЧНОСТИ В ЯВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО ИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ

О. М. Паришков, Е.Р. Говоренко, Н.О. Гаврилец
Саратовский государственный технический университет

Сообщаются результаты численного моделирования явления электромагнитно индуцированной прозрачности в Λ -схеме вырожденных квантовых переходов $J=0 \rightarrow J=1 \rightarrow J=2$ с доплеровским уширением спектральных линий при

плавном и скачкообразном нарастании переднего фронта входного импульса пробного излучения. Для поляризованных по кругу излучений показано, что отклонение от условия адиабатического следования способно привести к распаду пробного импульса адиабатона на цуг субимпульсов. В случае линейной поляризации входного пробного поля и круговой поляризации входного контролирующего излучения импульс пробного излучения распадается в среде на два импульса с противоположными круговыми поляризациями и многопиковой структурой огибающих.

Введение

Электромагнитно-индуцированная прозрачность (ЭИП) [1] является одним из важнейших эффектов лазерной физики и широко изучается в течение последних двадцати лет. Принципы ЭИП легли в основу существенного прогресса в областях нелинейной оптики и теории квантовой информации [1 – 3], квантовых коммуникаций [3 – 5], оптических систем квантовой памяти [3], систем точной магнитометрии [6] и хронометрии [7]. ЭИП проявляется в виде прозрачности среды для излучения, резонансного некоторому квантовому переходу, при одновременном резонансном воздействии другого излучения на смежный квантовый переход. Импульс, на частоте которого происходит просветление среды, обычно называют пробным, а дополнительное излучение именуют контролирующим. Идеальное протекание ЭИП в Λ -схеме энергетических уровней происходит при отсутствии заселённости её верхнего энергетического уровня. Такая ситуация называется адиабатическим следованием, а возникающая при этом импульсная пара, состоящая из пробного импульса и провала на плато огибающей контролирующего импульса, именуется адиабатоном [8].

Условия адиабатического следования (см., например, [8]) могут нарушаться ввиду значительной интенсивности входного импульса пробного излучения или ввиду большой крутизны его переднего фронта. В теоретической работе [9] было показано, что в первом случае нарушение условия адиабатического следования может привести к возникновению дополнительной модуляции огибающих взаимодействующих импульсов внутри среды. В работах [10, 11] теоретически исследовались особенности ЭИП в случае скачкообразного переднего фронта входного пробного импульса. В результате было предсказано образование импульса-предвестника, аналогичного известному импульсу-предвестнику Зоммерфельда - Бриллюэна [12, 13]. В работах [14, 15] сообщалось об экспериментальном обнаружении такого импульса при ЭИП в холодных атомах рубидия.

В данной работе представлены результаты численного моделирования процесса ЭИП при плавном и скачкообразном нарастаниях переднего фронта входного пробного импульса. В отличие от теории работ [8, 16, 17], посвящённой изучению свойств адиабатона, наша теория не предполагает изначально выполнение условий адиабатического следования и принимает во внимание неоднородное уширение линий квантовых переходов, характерное для подавляющего большинства экспериментов по изучению ЭИП. Для конкретизации представленных результатов моделирование проводится для Λ -схемы квантовых переходов изотопа ^{208}Pb , в парах которого наблюдалось ЭИП поляризованных по кругу лазерных полей [18].

Методика моделирования

Рассмотрим Λ -схему из невырожденного ($J=0$) нижнего, пятикратно вырожденного ($J=2$) среднего и трёхкратно вырожденного ($J=1$) верхнего уровней, образуемую уровнями $6p^2\ ^3P_0$, $6p^2\ ^3P_2$, $6p7s\ ^3P_1^0$ изотопа ^{208}Pb . Пусть \square_k ($k=1, 2 \dots 9$) – ортонормированный набор общих собственных функций операторов Гамильтона, момента импульса и его проекции на ось z для изолированного атома, относящихся к нижнему ($k=1$, $M=0$), верхнему ($k=2,3,4$, $M=-1,0,1$, соответственно) и среднему ($k=5,6, \dots 9$, $M=-2, -1,0,1,2$, соответственно) уровням. Здесь M – квантовое число проекции полного момента импульса на ось z . Пусть D_1 и D_2 – приведённые электродипольные моменты переходов $J=0 \rightarrow J=1$ и $J=2 \rightarrow J=1$, соответственно, а ω_1 и ω_2 – частоты этих переходов для покоящегося атома. Положим также $T_1 = 2/\Delta_1$, где Δ_1 – ширина (по уровню e^{-1} высоты) плотности распределения частот ω'_1 квантовых переходов $J=0 \rightarrow J=1$ ввиду эффекта Доплера.

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

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

где $\mu_l = \hbar \sqrt{2l+1} / (|D_l| T_l)$, $\mathbf{e}_+ = \mathbf{e}_-^* = (\mathbf{i} + j) / 2$, \mathbf{i}, \mathbf{j} – орт-векторы осей x и y , f_l, g_l – комплексные амплитуды правой и левой круговых компонент пробного ($l=1$) и контролирующего ($l=2$) полей, являющиеся функциями от z и t , $k_l = \omega_l / c$.

Волновую функцию атома представим в виде

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

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

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

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

$$s = z/z_0, \quad w = (t - z/c)/T_1, \quad z_0 = 3\hbar c / (2\pi N |D_1|^2 T_1 \omega_1), \quad (2)$$

где N – концентрация атомов. Используя уравнения Максвелла и уравнения Шредингера для описания эволюции поля и атомов, получим в приближении медленных амплитуд следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_2^* \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, & \frac{\partial f_2}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_4^* c_9 + c_2^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial g_1}{\partial s} &= -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_1 c_4^* \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, & \frac{\partial g_2}{\partial s} &= \frac{i}{\sqrt{\pi}} \xi \int_{-\infty}^{+\infty} (c_2^* c_5 + c_4^* c_7) \exp(-\varepsilon_1^2) d\varepsilon_1, \\ \frac{\partial c_1}{\partial w} &= -i(f_1 c_2 - g_1 c_4), & \frac{\partial c_2}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_2 &= -\frac{i}{4} (f_1^* c_1 + g_2^* c_5 - f_2^* c_7) - \gamma c_2, \\ \frac{\partial c_4}{\partial w} + i\varepsilon_1 c_4 &= \frac{i}{4} (g_1^* c_1 - g_2^* c_7 + f_2^* c_9) - \gamma c_4, & \frac{\partial c_5}{\partial w} + i\varepsilon_1 (1 - \beta) c_5 &= -ig_2 c_2, \\ \frac{\partial c_7}{\partial w} + i\varepsilon_1 (1 - \beta) c_7 &= \frac{i}{6} (f_2 c_2 - g_2 c_4), & \frac{\partial c_9}{\partial w} + i\varepsilon_1 (1 - \beta) c_9 &= -if_2 c_4, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\varepsilon_1 = T_1(\omega_1' - \omega_1)$, $\beta = \omega_2/\omega_1$, $\xi = 0.75\beta |D_1/D_2|^2$.

Расположение уровней энергии состояний, могущих принимать участие в процессе ЭИП, представлено на рис.1,а. Учёт доплеровского уширения линий квантовых переходов с помощью усреднения наведённых полем дипольных моментов отдельных атомов по параметру ε_1 (однозначно связанному со скоростью теплового движения каждого атома вдоль оси z) привёл к появлению интегралов в первых четырех уравнениях системы (3). В уравнения для c_2 и c_4 феноменологически введены слагаемые $-\gamma c_2$ и $-\gamma c_4$ для учёта спонтанного распада состояний верхнего уровня рассматриваемой Λ -схемы. Здесь $\gamma = T_1 / (2\tau)$, где τ – радиационное время жизни уровня $6p7s \ ^3P_1^0$. Для выбранных переходов ^{208}Pb $\beta = 0.7$, $\xi = 2.11$, а согласно [19] при $T = 900 - 1000\text{K}$ и $\gamma = 1.5 \cdot 10^{-2}$.

Ниже используются параметры a_l, α_l, γ_l эллипса поляризации пробного ($l=1$) и контролирующего ($l=2$) излучения. Здесь a_l – большая полуось эллипса, измеренная в единицах μ_l , α_l – угол её наклона к оси x , γ_l – параметр сжатия ($a_l \geq 0$, $0 \leq \alpha_l < \pi$, $-1 \leq \gamma_l \leq +1$ [20]). Через I_k далее обозначаются интенсивности (в единицах $c\mu_l^2 / (8\pi)$) пробного ($k=1$) и контролирующего ($k=2$) полей, соответственно.

Начальные условия для системы (3) соответствуют нахождению всех атомов на нижнем энергетическом уровне в начальный момент времени $w = 0$. Граничные условия, описывающие пробное излучение на входе $s=0$ в резонансную среду, выбирались в одном из следующих видов

$$\alpha_1 = \alpha_{10}, \quad a_1 = a_{10} \left\{ \text{th} \left[(w-120) / 0.001 \right] + \text{th} \left[(220-w) / 10 \right] \right\}, \quad \gamma_1 = \gamma_{10}, \quad (4)$$

или

$$\alpha_1 = \alpha_{10}, \quad a_1 = a_{10} \text{sech} \left[(w-170) / 38 \right], \quad \gamma_1 = \gamma_{10}, \quad (5)$$

а входной импульс контролирующего излучения задавался соотношениями

$$\alpha_2 = -0.1, \quad a_2 = 2.46 \text{th} \left\{ \left[(w-120) / 10 \right] + \text{th} \left[(470-w) / 10 \right] \right\}, \quad \gamma_2 = -1, \quad (6)$$

где α_{10} , a_{10} и γ_{10} – некоторые постоянные величины.

Равенства (4) описывает относительно короткий импульс пробного излучения с резко нарастающим передним фронтом, длительность которого составляет 0.3 в шкале времени w , тогда как длительность всего импульса составляет примерно 100 единиц этой шкалы. Равенства (5) задают пробный колоколообразный импульс с плавным передним фронтом. Равенства (6) соответствуют контролирующему импульсу сравнительно большой длительности с плоской вершиной и левой круговой поляризацией. Импульс (6) включается до прихода, а выключается после окончания входного пробного импульса. Подобная комбинация входных импульсов характерна для экспериментов в области ЭИП и носит название контринтуитивного следования [21]. Ниже ситуацию, описываемую условиями (4), мы именуем ударным возбуждением ЭИП (УВ ЭИП), а условиями (5) – плавным возбуждением ЭИП (ПВ ЭИП).

Результаты расчётов

А. Первый из представленных ниже расчётов проведён для случая УВ ЭИП при $\alpha_{10} = -0.1$, $a_{10} = 0.71$, $\gamma_{10} = -1$, а второй – для ПВ ЭИП при тех же α_{10} , γ_{10} и $a_{10} = 1.58$. Это соответствует входным пробным импульсам, поляризованным по кругу влево, как и входное контролирующее излучение. При таких поляризациях полей возникнет Λ -схема переходов, представленная на рис.1,а сплошными стрелками, содержащая по одному состоянию с каждого энергетического уровня и эквивалентная Λ -схеме невырожденных уровней. Специфические эффекты, связанные с вырождением уровней, в данном случае отсутствуют. Графики интенсивностей I_k , $k = 1, 2$, входных импульсов представлены на рис. 1,б, причём входной колоколообразный импульс расчёта для ПВ ЭИП изображён пунктиром. Отметим, что энергии (в расчёте на единицу площади поперечного сечения) и длительности (по полувысоте графика величины a_1) входных пробных импульсов в этих расчётах одинаковы.

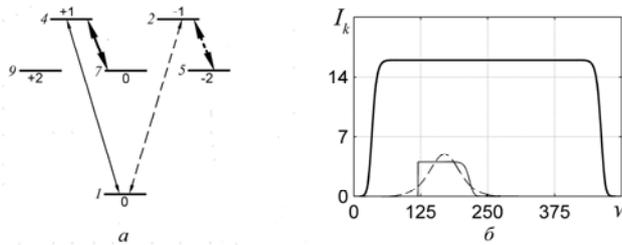


Рис.1. а – схема уровней квантовых переходов: числа слева от горизонтальных линий – номера состояний, число сверху или снизу – квантовое число M состояния; б – входные импульсы пробного (тонкая линия и пунктир) и контролирующего (толстая линия) полей.

Зависимости I_k , $k = 1, 2$, от w при нескольких фиксированных значениях расстояния s представлены на рис. 2,а – г. Для различимости деталей на этих рисунках интервал изменения переменной w выбран меньшим, чем на рис.1,б. Рис.2,а – г свидетельствуют о том, что с ростом расстояния s пробный импульс и провал на плато импульса контролирующего излучения приобретают дополнительную модуляцию в виде многопиковой структуры. При УВ ЭИП такая структура хорошо различима уже при малых значениях s (рис.2,а, б), тогда как в случае ПВ ЭИП при малых s пробный импульс и провал имеют гладкую форму (рис. 2,в). Рис. 2,б и 2,г показывают, что на большом расстоянии дополнительная модуляция столь глубока, что пробное поле оказывается сосредоточенным в цуге из нескольких субимпульсов.

На рис. 2, *a, б* цифрой 3 помечен импульс-предвестник, скорость распространения которого равна скорости свет в вакууме, а его детальная структура на расстоянии $s=63$ представлена на рис. 2, *д*. Описание такого импульса при УВ ЭИП в отсутствие неоднородного уширения содержится в работах [10, 11]. В рассматриваемом нами случае неоднородного уширения линий квантовых переходов импульс-предвестник быстрее затухает с ростом расстояния s и его пиковое значение составляет меньшую долю высоты основной части пробного импульса, чем это предсказывается теорией [10, 11].

Б. Третий и четвёртый расчёты отличаются от двух предыдущих тем, что максимальные напряжённости входных импульсов пробного поля имеют в 10 раз меньшие значения. А именно, третий расчёт проведён для случая УВ ЭИП при $\alpha_{10} = -0.1$, $a_{10} = 0.071$, $\gamma_{10} = -1$, а четвёртый – для ПВ ЭИП при тех же α_{10} , γ_{10} и $a_{10} = 0.158$. Тонкая и пунктирная линии на рис. 1, *б* представляют собой увеличенные в 100 раз интенсивности входного пробного импульса для третьего и четвёртого расчётов соответственно. Результаты расчётов представлены на рис. 3.

В. Многопиковая структура огибающих взаимодействующих полей, возникающая в условиях первых двух расчётов (см. рис. 2, *a – в*), существенно отличает полученные нами результаты от тех, которые соответствуют распространению обычного адиабатона [8, 16, 17]. Отметим, что для этих расчётов максимальная напряжённость поля входного пробного импульса примерно в два раза меньше напряжённости поля на плато входного контролирующего импульса. Для третьего и четвёртого расчётов при прочих равных условиях максимальная напряжённость электрического поля плато входного контролирующего импульса более значительно (примерно двадцатикратно) превышает максимальную напряжённость электрического поля входного пробного импульса. В этом случае многопиковая структура полей не возникает (см. рис. 3). Пробный импульс на больших расстояниях имеет колоколообразную форму. Горб и впадина на плато контролирующего импульса (в масштабах рис. 3 они не заметны) также лишены субимпульсой структуры. Это обстоятельство типично для адиабатона работ [8, 16, 17].

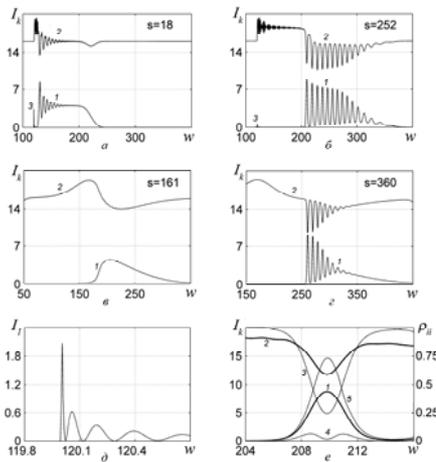


Рис.2. Эволюция величин I_k , $k = 1, 2$ при УВ ЭИП (*a, б*) и при ПВ ЭИП (*в, г*) для различных значений s : 1 – пробный импульс, 2 – контролирующий импульс, 3 – импульс предвестник; импульс-предвестник при $s=63$ (*д*); величины I_1 , I_2 , ρ_{11} , ρ_{44} и ρ_{77} (кривые 1, 2, 3, 4, и 5, соответственно) в области первого пика пробного импульса при $s=252$ в случае УВ ЭИП (*е*).

Отметим, что при выполнении условий адиабатического следования атомы среды эволюционируют в так называемом темновом состоянии [2], характеризуемом отсутствием населённости верхнего уровня Λ -схемы (уровень 4 на рис. 1, *a*). Рис. 2, *e* представляет усредненные по контуру неоднородного уширения населённости ρ_{11} , ρ_{44} и ρ_{77} состояний 1, 4, 7 Λ -схемы активных переходов в районе нахождения первого пика пробного поля при $s=252$ (см. рис. 2, *б*) для первого расчёта. Согласно кривой 4 рис.2, *e* в течение этого пика на верхнем уровне Λ -схемы оказывается почти 7% всех атомов. Для третьего и четвёртого расчётов число атомов, оказывающихся в течение процесса взаимодействия волн в верхнем состоянии Λ -схемы, не превышает 0.04% от полного числа атомов. Следовательно, отклонение от условий адиабатического следования для ситуаций, описанных в первых двух расчётах, значительно больше, чем для ситуаций, в которых получены типичные для адиабатов формы огибающих. Значительное отклонение от условия адиабатического следования способствует, как показывают первые два расчёта, проявлению в процессе распространения пробного импульса эффекта оптических нутаций. Этот эффект состоит в возникновении дополнительной модуляции когерентного импульса в условиях нестационарного однофотонного резонанса [22]. За счёт него возникают многопиковые структуры, представленные на рис. 2, *a, б, в*. Импульс-

предвестник имеет столь малую длительность, что условие адиабатического следования [8], предполагающее достаточно медленное изменение огибающей пробного поля, для него не выполняется. Поэтому распространение предвестника управляется законами нестационарного взаимодействия импульсного излучения с резонансным квантовым переходом между нижним и верхним уровнями Λ -схемы.

Г. Теперь рассмотрим более сложную ситуацию, когда при УВ ЭИП входной пробный импульс поляризован линейно. В условиях (4) полагалось $\alpha_{10} = 0.5$, $a_{10} = 1.0$, $\gamma_{10} = 0$. Интенсивности входных импульсов при этом оказываются такими же, как в расчётах пункта **а**), а их графики представлены на рис. 1, *а* сплошными линиями. Зависимости I_k , $k = 1, 2$, от w при трёх фиксированных значениях расстояния s представлены на рис. 4, *а – в*. Главное отличие процесса ЭИП в данной ситуации от процессов ЭИП, рассмотренных в предыдущих расчётах, заключается в распаде входного пробного импульса на два импульса, помеченные на рис. 4, *а – в* цифрами 1 и 2 соответственно. Подобное разбиение было обнаружено и детально обсуждалось в работе [23]. Кратко опишем причины его возникновения.

Размерные оценки

Важной характеристикой паров изотопа ^{208}Pb , с точки зрения сопоставления представленных теоретических выводов с результатами возможных экспериментов, является их концентрация. Другим существенным параметром теории служит "время" неоднородного уширения T_1 . Эти величины входят в формулы (2), определяющие нормировку независимых переменных краевой задачи. Если пар насыщен, величины N и T_1 связаны между собой через абсолютную температуру T .

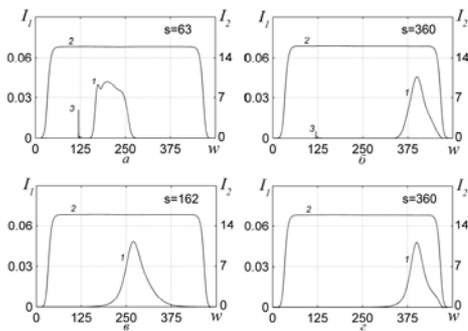


Рис.3. Эволюция величин I_k , $k = 1, 2$ при УВ ЭИП (*а, б*) и при ПВ ЭИТ (*в, г*) для различных значений s : 1 – пробный и импульс, 2 – контролирующий импульс, 3 – импульс-предвестник

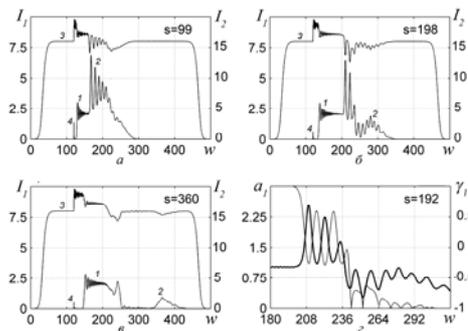


Рис. 4. Эволюция величин I_k , $k = 1, 2$, при УВ ЭИП (*а – в*) при нескольких значениях s : 1 и 2 – компоненты пробного импульса, 3 – контролирующий импульс, 4 – импульс-предвестник; графики величин a_1 – толстая линия и γ_1 – тонкая линия (*г*).

Положим $N = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что соответствует насыщенным парам ^{208}Pb при $T = 950 \text{ К}$ [24]. Тогда $T_1 = 1.63 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Используя данные по силам осцилляторов квантовых переходов [19] и зависимости давления насыщенного пара от температуры для свинца [24], получаем $z_0 = 0.03 \text{ см}$. При этом длительности входных пробных импульсов (4) и (5) по уровню половины высоты графика функции a_1 равны примерно 16 нс. Время нарастания переднего фронта входного импульса (4), используемого в расчётах по УВ ЭИП, составляет примерно 50 пс. Длительности субимпульсов, возникающих при УВ ЭИП (рис. 2, *б*), близки к 0.5 нс. Импульс-предвестник на рис. 2, *д* имеет длительность около 2 пс. Максимальное безразмерное расстояние $s=360$, встречающиеся на представленных в статье рисунках, составляет примерно 11 см. Точное значение длительности входного контролирующего импульса с плоской вершиной, очевидно несущественно. Требуется только, чтобы она значительно превышала длительность входного пробного импульса.

Изменение концентрации N приводит к изменению величины z_0 и не влияет на значение величины T_1 . Это означает, что меняя значение величины N при постоянной температуре пара можно существенно изменить размерные расстояния, соответствующие безразмерным расстояниям наших расчётов, не меняя

значения размерных оценок для длительностей импульсов. Если пары насыщены и их концентрация изменяется за счёт изменения температуры, то изменяется и величина T_1 . Однако изменение T_1 не существенно по сравнению с соответствующим изменением концентрации и, следовательно, величины z_0 . Так $z_0 = 0.1$ см при $T = 900$ К, и $z_0 = 0.01$ при $T = 1000$ К, тогда как относительное изменение T_1 при такой вариации температуры близко только к 6%. Следовательно сравнительно небольшое изменение температуры насыщенного пара существенно меняет размерные оценки расстояний и практически не меняет размерных оценок длительностей.

Заключение

Результаты расчётов свидетельствуют о том, что в случае, когда максимальная напряжённость электрического поля входного пробного импульса достаточно велика, оба импульса приобретают дополнительную модуляцию огибающих. На большом расстоянии внутри среды входной импульс пробного излучения может за счёт такой модуляции распасться на пуг субимпульсов. Подобная структура не характерна для адиабатов известного типа [8, 16, 17]. Её возникновение сопровождается заметным заселением верхнего уровня \square -схемы квантового перехода, что означает существенное нарушение условия адиабатического следования, используемого в теории работ [8, 16, 17].

В случае линейной поляризации входного пробного поля и круговой поляризации контролирующего, пробный импульс в среде распадается на два импульса с круговыми поляризациями взаимно противоположных направлений. Этот факт объясняется наличием вырождения уровней квантовых переходов рассматриваемой Λ -схемы и также существенно отличает возникающую импульсную структуру от адиабата обычного типа [8, 16, 17].

Импульс-предвестник возникает только в случае УД ЭИП. Его длительность значительно меньше длительности всех других времён, характеризующих взаимодействующие импульсы, таких как длительность нарастания переднего фронта входного пробного импульса, длительности пиков нутационных колебаний пробного и контролирующего полей. При наличии неоднородного уширения импульс-предвестник затухает в среде быстрее, чем затухают импульс пробного излучения.

Литература

1. S.E. Harris // *Phys. Today*, 1997, Vol.50, N 7, p. 36.
2. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, J.P. Marangos // *Rev. Mod. Phys.*, 2005, Vol. 77, N 2, p. 633.
3. M.D Lukin // *Rev. Mod. Phys.*, 2003, Vol. 75, N 2, p. 457.
4. L.-M. Duan, M.D. Lukin, J.I. Cirac et al. // *Nature*, 2001, Vol. 414, p. 413.
5. A. Sinatra // *Phys. Rev. Lett*, 2006, Vol. 97, N 25, p. 253601.
6. M. Martinelly, P. Valente, H. Failache et al. // *Phys. Rev. A.*, 2004, Vol. 69, N 4, p.043809.
7. A. Godon, S. Micalizio, F. Levi // *Phys. Rev.*, A. 2002, Vol. 66, N 4, p.063807.
8. R. Grobe, F.T. Hioe, J.H. Eberly // *Phys. Rev. Lett.*, 1994, Vol.73, p. 3183.
9. V.V. Kozlov, E.B. Kozlova // *Opt. Commun.*, 2009, Vol. 282, N 5, p. 892.
10. Heejeong Jeong, Shengwang Du. // *Phys. Rev. A.*, 2009, Vol. 79, p. 011802(R).
11. Bruno Macke, Bernard Ségard. // *Phys. Rev. A.*, 2010, Vol. 81, p. 015803.
12. A. Sommerfeld // *Ann.Phys. (N.Y)*, 1914, Vol.44, p.199.
13. L. Brillouin // *Ann.Phys. (N.Y)*, 1914, Vol.44, p.204.
14. Dong Wei, J.F. Chen, M.M.T. Loy et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, Vol.103, p. 093602.
15. J.F.Chen, Heejeong Jeong, L. Feng et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2010, Vol.104, p. 223602.
16. R. N. Shakhmuratov, J. Odeurs // *Phys. Rev. A.*, 2005, Vol. 71, p. 013819.
17. R. N. Shakhmuratov, J. Odeurs // *Phys. Rev. A.*, 2006, Vol. 71, p. 043807.
18. A. Kasapi, Maneesh Jain, G.Y. Yin et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 1995, Vol. 74, N 13, p. 2447.
19. R. L. DeZafra, A. Marshall // *Phys. Rev.*, 1968, Vol.170, N 1, p. 28.
20. М. Борн, Э. Вольф Основы оптики, М.: Наука, 1970. 855 с.
21. J. Oreg, F.T. Hioe, J.H. Eberly // *Phys. Rev. A.*, 1984, Vol.29, N 2, p. 690.
22. В. М. Акулин. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике, М. Наука, 1987, 312 с.
23. А.В. Волков, Н.А. Дружинина, О.М. Паршков // *Квант. электр.*, 2009, Т. 39, №10, с. 917.
24. Физические величины. Справочник. Ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова, М.: Наука, 1991, 1232 с.

СПЕКТРОСКОПИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ БЕНЗОЛА
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ*К.В. Березин, В.В. Нечаев¹, О.В. Козлов*

Саратовский государственный университет,

¹Саратовский государственный технический университет

Методами САМ-В3LYP и wB97XD с базисным набором 6-311+G(d, p) выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии и расчет структуры димеров бензола. Для димеров Т-формы методом жесткого сканирования по направлению ван-дер-ваальсовой связи и вращением молекул получены кривые зависимости потенциальной энергии от расстояния между молекулами комплекса. Определено равновесное межмолекулярное расстояние. Рассчитаны термодинамические характеристики комплекса с учетом BSSE. Показано, что учет BSSE улучшает согласие между рассчитанными величинами и экспериментальными значениями энергии связи рассмотренных комплексов.

Введение

Во многих областях химии и биологии большое значение имеет взаимодействие между π -ароматическими молекулами из-за его важной роли в стабилизации трехмерных структур биологических систем, например сворачивании протеинов[1,2], пакетировании ДНК и РНК [3]. Кроме того, их учет необходим для объяснения структуры взаимного расположения молекул[4], упаковки кристаллов[5,6], взаимодействий в комплексах типа «хозяин–гость»[7], и т.д. Для понимания механизма этого взаимодействия, мы рассмотрели здесь димер бензола, потому что связь в нем объясняется только ван-дер-ваальсовыми силами и это самый простой опытный образец π -ароматических взаимодействий – димер бензола был экспериментально[8-12] и теоретически исследован[13-18]. Так как такие слабые взаимодействия между ароматическими кольцами часто определяют структуры больших систем существует большая необходимость развить метод расчета, который быстро и точно воспроизводит π -ароматические взаимодействия.

Недавно, геометрические и энергичные свойства димера бензола были вычислены методом CCSD(T) для Т-формы, параллельного расположения и смещенного параллельного расположения молекул составляющих димеры[18]. Это исследование предположило, что взаимное притяжение между бензольными кольцами происходит главным образом из-за дисперсионного взаимодействия, и необходимы высоко коррелированные методы с очень большими базисными наборами для надлежащего описания такого слабого взаимодействия. Однако для больших систем трудно выполнить вычисления методом CCSD(T) с большими базисными наборами, из-за большого количества времени требуемого на проведение этой работы. Даже вышеупомянутое вычисление для димера бензола далеко от того, чтобы быть удовлетворительным, потому что проведено только для избранных конфигураций. Вместо CCSD(T), в качестве второго метода обычно использовалась теория возмущений Møller-Plesset (MP2). Однако сообщалось, что стандартный метод MP2 систематически переоценил энергию связи и недооценил межмолекулярные равновесные расстояния для этого димера[13-18]. Следовательно, есть потребность в теории, которая хорошо воспроизводит слабые взаимодействия, не требуя высокой вычислительной стоимости.

Теория функционала плотности DFT[19] является мощным инструментом для количественных вычислений больших молекулярных комплексов, потому что выдает точные химические свойства, эквивалентные высокоуровневым неэмпирическим методам, при затрате намного меньшего вычислительного времени[20–22]. Поэтому мы применим и сравним два метода САМ-В3LYP и wB97XD, для Т-формы, параллельного расположения и смещенного параллельного расположения молекул образующих комплекс.

Методика расчета

Методами САМ-В3LYP[23] и wB97XD[24] по программе[25] проведено нерелаксированное сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) димеров бензола Т и Р-формы. Геометрия молекул предварительно оптимизирована соответствующим методом. Выбраны восемь предполагаемых конфигураций димеров. Из сканирования ППЭ сделан вывод о применимости данных методов для дальнейших расчетов. Расчет геометрических параметров и определения электронной энергии изолированных молекул бензола, а также их ван-дер-ваальсовых комплексов был выполнен в

приближениях wB97XD/6-311+G (d,p) [26] и CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) для Т-форм и в приближении wB97XD/6-311+G(d,p) для Р-форм по программе[25]. Для сокращения времени оптимизации геометрии димеров Z-матрицы составлены с учетом точек минимума сканирования ППЭ. Принималось, что молекулы димеров не поворачиваются друг относительно друга, поэтому расчеты выполнены с ограничениями по симметрии.

Для более точного расчета термодинамических характеристик и межмолекулярных расстояний проведен расчет с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE)[27]. Если вычисленное значение BSSE сравнимо по величине с вычисленной энергией взаимодействия, то можно говорить о непригодности данного базисного набора для расчета[28]. Геометрия, оптимизированных димеров, использована для дальнейшего вычисления базисной суперпозиционной ошибки BSSE, разницы нулевых энергий ΔZPE и энтальпии комплексообразования ΔH_0 , по программе[25].

Расчет энтальпии образования комплексов ΔH_0 (при температуре $T=0$ К) в приближении wB97XD/6-311+G(d,p) выполняется по следующим формулам:

$$\Delta H_0 = \Delta E + \Delta ZPE + BSSE,$$

где $\Delta E = E_c - E_s$, E_c – электронная энергия комплекса; E_s – сумма электронных энергий отдельных молекул, составляющих комплекс; BSSE – базисная суперпозиционная ошибка, вычисляемая по формуле:

$$BSSE = E_{SB} - E_{SG},$$

где E_{SG} – сумма электронных энергий отдельных молекул, когда энергия каждой молекулы вычисляется с помощью однократной процедуры самосогласованного поля (SCF) с измененными в результате комплексообразования геометрическими параметрами; E_{SB} – сумма электронных энергий отдельных молекул, когда энергия каждой молекулы вычисляется с помощью однократной процедуры SCF в базисе всего комплекса, при этом заряды остальных атомов комплекса полагаются равными нулю; и ΔZPE – разность нулевых энергий, вычисляемая по формуле:

$$\Delta ZPE = \frac{1}{2} \sum_{\text{димер}}^n h\nu_i - 2 \cdot \left(\frac{1}{2} \sum_{\text{мономер}}^n h\nu_i \right),$$

где h – постоянная планка, ν_i – частоты нормальных колебаний.

Результаты и обсуждения

Для димеров Т-формы нерелаксированное сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проводилось методом CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Для параллельно расположенных молекул комплекса (Р-форма) сканирование ППЭ проводилось методом wB97XD/6-311+G(d,p), так как CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) оказался неприменим, потому, что при сканировании этим методом потенциальной поверхности отсутствует минимум. Геометрические параметры мономеров бензола заранее оптимизированы методами CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) для Т-форм и wB97XD/6-311+G(d,p) для Р-форм, и в процессе расчетов ППЭ не изменялись. Димеры, принадлежащие Т-форме имеют симметрию C_{2v} .

Сначала, вычислены поверхности потенциальной энергии для Т-формы как функции расстояния между центрами их масс.

Преобразование димера Т1 (рис. 1, а) в димер Т2 (рис. 1, б) производилось путем поворота молекулы 2 вокруг оси проходящей через ее центр и перпендикулярной плоскости этой молекулы.

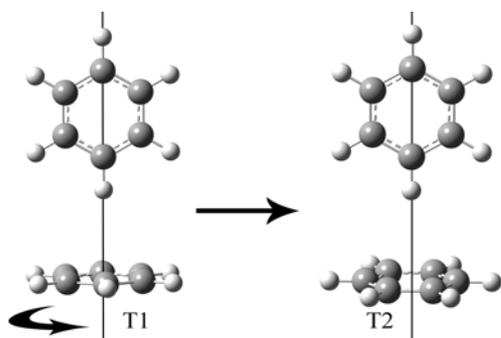
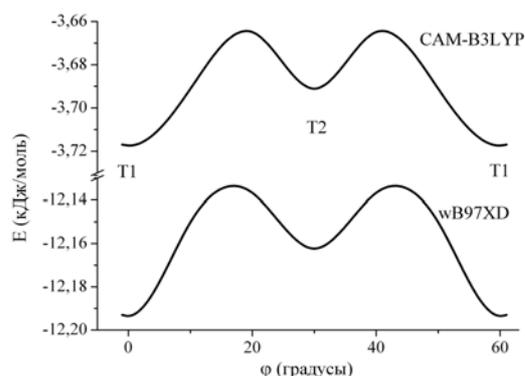


Рис. 1. Димеры Т1 и Т2.



Зависимость потенциальной энергии от угла поворота при преобразовании Т1 в Т2.

Расчет методом CAM-B3LYP проводился при расстоянии между центрами масс молекул 5,38 ангстрема, методом wB97XD – 4,96 ангстрем. Из графика (рис. 1) сканирования ППЭ преобразования димера T1 в димер T2 видно, что возможно существование двух устойчивых положений молекул: когда плоскость молекулы 1 совпадает с линией на которой лежат четыре атома: два водорода и два углерода молекулы 2 и когда плоскость повернута относительно линии на 30 градусов. Эти положения – точки минимума графика.

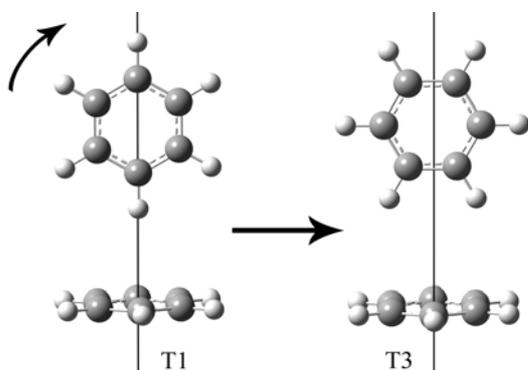
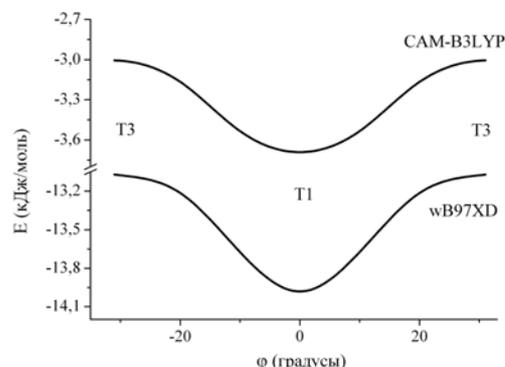


Рис. 2. Димеры T1 и T3.



Зависимость потенциальной энергии от угла поворота при преобразовании димера T1 в T3.

Преобразование димера T1 в димер T3 (рис. 2, слева) производилось путем поворота молекулы 1 вокруг оси проходящей через ее центр и перпендикулярной плоскости этой молекулы на угол в 30 градусов. Расстояния между центрами масс молекул 5,38 ангстрема (метод CAM-B3LYP) и 4,96 ангстрема (метод wB97XD). Из графика (рис. 2) видно, что образование формы T3 энергетически невыгодно, это возможно потому, что сканирование проводилось без изменения расстояния между молекулами, однако чтобы проверить это проведем сканирование этого димера путем взаимного сближения молекул без изменения углов между ними.

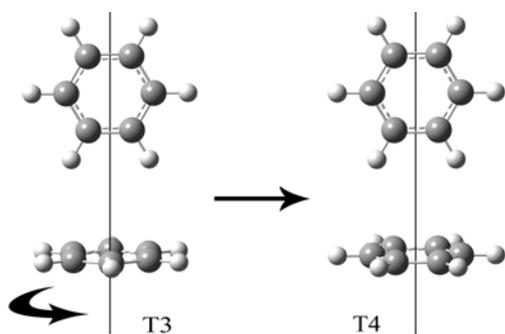
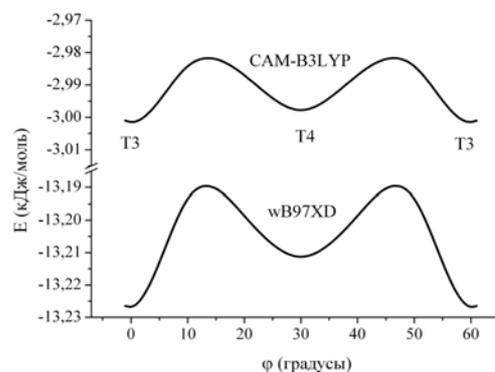


Рис. 3. Димеры T3 и T4.



Зависимость потенциальной энергии от угла поворота при преобразовании димера T3 в T4.

Аналогично преобразованию T1 в T2 выполнено преобразование T4 в T4, при этом расстояния между центрами масс молекул остались неизменными: 5,38 ангстрема (метод CAM-B3LYP) и 4,96 ангстрема (метод wB97XD) соответственно.

Проведем жесткое сканирование потенциальной поверхности димеров T-формы путем взаимного сближения молекул.

Графики (рис. 4) показывают, что ППЭ димеров T1 и T2, T3 и T4 близки, вне зависимости от применяемого метода. Минимумы потенциальной энергии находятся на расстоянии около 5,3 ангстрема при расчете методом CAM-B3LYP и 4,9 ангстрема при расчете методом wB97XD. Полученная последним методом энергия связи близка к экспериментальному значению (10 кДж/моль), что говорит о целесообразности выполнения оптимизации геометрии для этих димеров этим методом.

Проверка применимости метода CAM-B3LYP для расчетов димеров бензола P-формы проводилась путем сканирования ППЭ для димера P1, имеющего симметрию D_{6d}. Сканирование осуществлялось путем изменения расстояния между центрами масс молекул. Как видно из рис.5а ППЭ не имеет минимума, что говорит о неприменимости этого метода для расчета димеров P-формы.

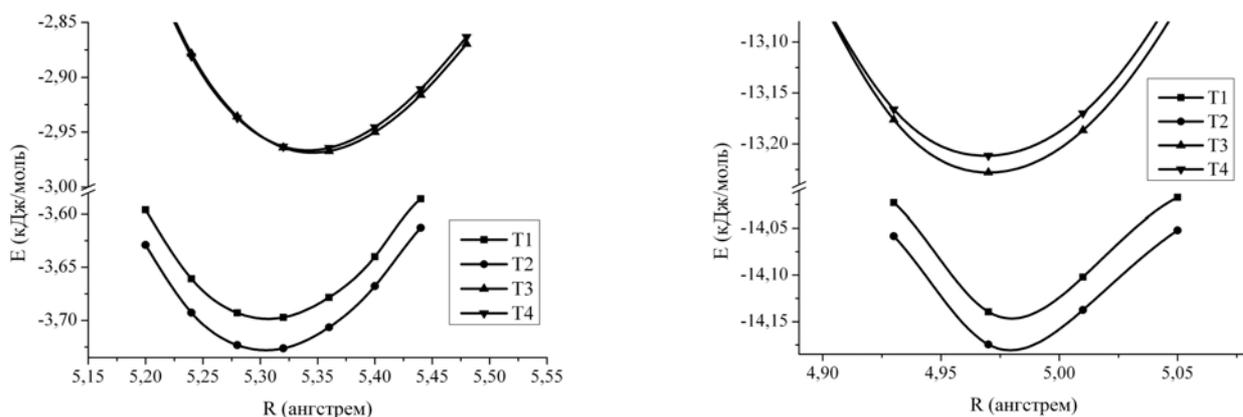


Рис. 4. Зависимости потенциальной энергии от расстояний между центрами масс молекул димеров T1 – T4, полученные методами CAM-B3LYP и wB97XD.

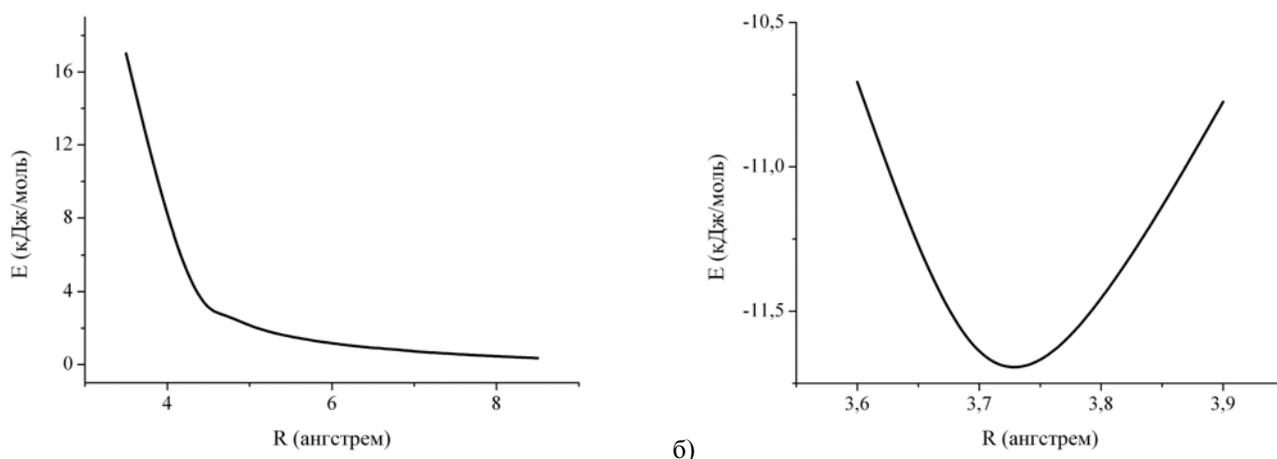


Рис. 5. Зависимости потенциальной энергии от расстояний между центрами масс молекул димера P1, полученные методами CAM-B3LYP (а) и wB97XD (б).

Исходя из этого было проведено аналогичное сканирование поверхности потенциальной энергии методом wB97XD/6-311+G(d,p). Как видно из рис.5б ППЭ имеет минимум при расстоянии между молекулами 3,73 ангстрема, что лежит в рамках ван-дер-ваальсового взаимодействия. Дальнейшее сканирование ППЭ димеров P-форм проводилось методом wB97XD/6-311+G(d,p).

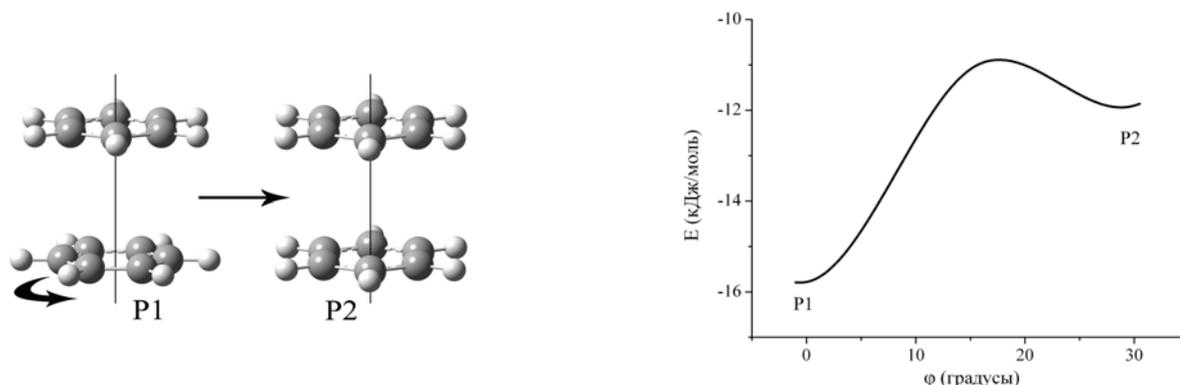


Рис. 6. Димеры P1 и P2.

Зависимость потенциальной энергии от угла поворота при преобразовании димера P1 в P2.

Преобразование димера P1 в димер P2 (рис. 6) производилось путем поворота молекулы 2 вокруг оси симметрии, соединяющей центры масс молекул. Расстояние между центрами масс молекул 3,73 ангстрема. Из графика ППЭ представленного на рис.6 видно, что существует два устойчивых положения комплекса: когда на плоскости проведенной через ось симметрии и четыре атома: два водорода и два

углерода кольца 1 лежат четыре атома: два водорода и два углерода молекулы 2 (димер P2-симметрия D_{6h}) и когда плоскость повернута относительно линии, на которой лежат четыре атома молекулы 2 на 30 градусов (димер P1-симметрия D_{6d}). Эти положения – точки минимума графика.

Преобразование димера P2 в димер P3 (рис. 7) производилось путем смещения молекулы 1 вокруг вдоль плоскости симметрии проходящей через прямую, соединяющую центры масс молекул димера P2, четыре атома молекулы 1 и четыре атома молекулы 2 на расстояние 3 ангстрема от оси симметрии этого комплекса. Димер P3 имеет симметрию C_{2h} .

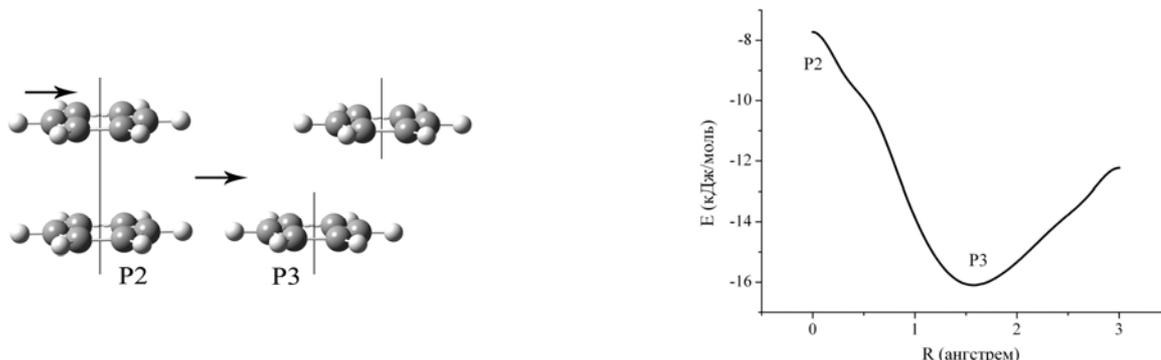


Рис. 7. Димеры P2 и P3.

Зависимость потенциальной энергии от расстояния между центрами масс молекул при преобразовании P2 в P3.

Расстояние между плоскостями, в которых лежат молекулы равно 3,5 ангстрема. Из графика (рис. 7) видно, что существует устойчивое положение при смещении на 1,6 ангстрема молекул друг относительно друга.

Возможность стабилизации димеров P4 и P5 (симметрия C_{2h}) (рис. 8) можно предположить из предыдущих сканирований ППЭ димеров P1, P2 и P3, убедимся в этом проведя оптимизацию геометрии этих комплексов.



Рис. 8. Димеры P4, P5.

Оптимизация геометрии (ОГ) выполнялась двумя методами SAM-B3LYP и wB97XD в базисе 6-311+G(d,p) для T-форм и методом wB97XD/6-311+G(d,p) для P-форм. Из сканирования ППЭ можно оценить оптимальное расстояние между молекулами комплекса соответствующего димера для задания начальной геометрии. В результате ОГ симметрия димеров T-формы сохраняется C_{2v} .

В качестве критериев при сравнении методов SAM-B3LYP и wB97XD, примененных для ОГ димеров T-формы были выбраны две величины: межмолекулярное расстояние и энергия связи. Энергия связи вычислялась по формуле:

$$\Delta E = E_c - E_s,$$

где E_c – электронная энергия комплекса; E_s – сумма электронных энергий отдельных молекул, составляющих комплекс.

Таблица 1. Энергия связи и расстояние между центрами масс молекул димеров бензола T-формы полученные методами SAM-B3LYP и wB97XD

Димер, форма	T1	T2	T3	T4
Метод SAM-B3LYP				
ΔE , кДж/моль	-3,6	-3,7	-2,92	-2,9
R, ангстрем	5,29	5,29	5,37	5,32
Метод wB97XD				
ΔE , кДж/моль	-14,0	-14,0	-13,1	-13,1
R, ангстрем	4,96	4,97	4,96	4,96
R, ангстрем*	4,97	4,98	4,98	4,98

*Значения указаны с учетом базисной суперпозиционной ошибки

Из таблицы 1 видно, что метод САМ-ВЗЛР дает более низкое значение электронной энергии для комплексов Т-формы, по сравнению с методом wB97XD. Исходя из сравнения с экспериментальными данными [15], где энтальпия составляет $10 \pm 1,7$ кДж/моль, можно сделать вывод, что метод wB97XD значительно лучше описывает взаимодействие молекул и применим для дальнейшего расчета геометрии и энтальпии комплексообразования димеров.

В результате ОГ симметрия димера P1 с D_{6d} понизилась до D_{2d} , (различие длин C – C связей $\sim 1\%$ и углов между ними $\sim 10^{-3}\%$; угол между плоскостями расположения молекул изменился на 15,5 секунд. Также и для димера P2 произошло понижение симметрии с D_{6h} до C_{2h} , (различие длин C – C связей $\sim 1,3\%$ и углов между ними $\sim 4 \cdot 10^{-3}\%$, плоскости расположения молекул остались параллельными друг другу. Симметрия димеров P3 и P4 C_{2h} в результате ОГ осталась неизменной. Изменение симметрии может быть связано с величинами допусков на изменение длин связей и углов в самой программе, исходя из того, что изменения столь малы ими можно пренебречь, и считать, что симметрия во время расчетов не изменяется. Разницы электронных энергий ΔE , расстояния между центрами масс молекул R_1 и расстояния между плоскостями R_2 , на которых лежат димеры, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия связи и расстояние между центрами масс молекул димеров бензола Р-формы полученные методом wB97XD

Метод wB97XD					
Димер, форма	P1	P2	P3	P4	P5
ΔE , кДж/моль	-10,8	-10,6	-17,0	-16,4	-16,5
R_1 , ангстрем	3,72	3,74	3,81	3,79	3,83
R_2 , ангстрем	3,72	3,74	3,46	3,51	3,47

Полученные расстояния очень близки к тем, что получены при сканировании ППЭ методом wB97XD, например разница в величине для комплекса P1 $\sim 0,02$ ангстрема, межосевое расстояние димера P3 (рис. 12) отличается на 0,01 ангстрема. Хотя метод САМ-ВЗЛР дает большие ошибки при расчете энергии связи димеров Т-формы, для него также можно сравнить расстояния между центрами масс комплексов, полученные в результате ОГ и сканирования ППЭ, для T1 разница 0,07 ангстрема, T2 – 0,02, T3 – -0,02, T4 – 0,02. Столь малую величину ошибки, в среднем менее 0,5% можно объяснить тем, что взаимодействие очень слабое и существенного изменения геометрии молекул димера не происходит. Исходя из результатов приведенных в таблицах 1 и 2 можно предположить, что наибольшая энергия связи будет у димеров P3 и P4.

Геометрия, оптимизированных димеров, использована для дальнейшего вычисления базисной суперпозиционной ошибки BSSE, разницы нулевых энергий ΔZPE и энтальпии комплексообразования ΔH_0 . Расчет этих величин приведен в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические характеристики димеров бензола Т и Р-формы

Димер, форма	T1	T2	T3	T4	
ΔE , кДж/моль	-14,0	-14,0	-13,1	-13,1	
ΔZPE , кДж/моль	2,1	2,0	1,2	1,1	
BSSE, кДж/моль	1,6	1,7	1,6	0,7	
ΔH_0 , кДж/моль	-10,3	-10,4	-10,2	-11,3	
Димер, форма	P1	P2	P3	P4	P5
ΔE , кДж/моль	-10,8	-10,6	-17,0	-16,4	-16,5
ΔZPE , кДж/моль	1,9	0,5	3,5	1,1	1,9
BSSE, кДж/моль	1,9	1,8	2,4	2,6	2,4
ΔH_0 , кДж/моль	-7,0	-8,3	-11,1	-12,8	-12,2

В вычисленных значениях частот колебаний для димеров Т-формы присутствуют три отрицательных низкочастотных колебания типа симметрии B2, B1, A2, для T1 (-38; -36,5; -21,7 см^{-1}), T2 (-42; -34; -24 см^{-1}), T3 (-46,5; -24; -33 см^{-1}), и типа A', A'', A''' для T4 (-48,5; -32,8; -13,7 см^{-1}). У димеров Р-формы также присутствуют в спектре отрицательные частоты типа A, например P1 (-47,6; -47,5; -31 см^{-1}). Наличие у димера P2 большого количества низких отрицательных частот колебаний молекул относительно друг друга (-63,6; -56,4, -50; -33,9; -1,97; см^{-1}), говорит о том, что данный димер нестабилен и перейдет в другую форму. У димеров P3, P4 присутствуют всего одна (-17,3 см^{-1}) и две (-35,3; -23,9 см^{-1}) частоты соответственно. Отрицательные частоты получаются из-за того, что ППЭ слишком полагая и межмолекулярное взаимодействие очень слабое. Для вычисления ΔZPE примем эти частоты за

положительные, так как исходя из опытов расчетов других соединений показал, что получаемые мнимые частоты близки по значению к аналогичным действительным для данного типа колебаний.

Из-за стерического напряжения между атомами водорода димеры T2, T4, имеют меньшую энергию связи чем T1 и T3, что подтверждается проведенными расчетами, аналогично и для димеров P-формы: P1 и P2 слабее связаны чем P3, P4.

Пример близости вычисленных положительных и отрицательных колебательных частот для однотипных колебаний: димера P5 – $38,86 \text{ см}^{-1}$ соответствует частотам $-35,3$ и $-17,3 \text{ см}^{-1}$ для димеров P4 и P3 соответственно, а частота $16,6 \text{ см}^{-1}$ колебания димера P5 соответствует аналогичному колебанию димера P4 с частотой $-23,9 \text{ см}^{-1}$. Энтальпия комплексообразования димера P5 находится в промежутке между соответствующими значениями величин димеров P3 и P4. Расстояние между плоскостями и между центрами масс у этих трех димеров приблизительно равны (см. таблицу 2).

Как видно из таблиц 1, 2 и 3 учет суперпозиционной ошибки приводит к увеличению потенциальной энергии взаимодействия и улучшению согласия между экспериментальным и вычисленным значением. Если в первом случае (без учета BSSE), отклонение средней вычисленной величины от экспериментальной составляет $2,2 \text{ кДж/моль}$, то во втором случае $0,32 \text{ кДж/моль}$. Это показывает необходимость учитывать BSSE при расчёте энтальпии образования комплексов с дисперсионным взаимодействием для достижения более точного результата.

Межмолекулярные расстояния вычисленные с учетом суперпозиционной ошибки для димеров T-формы увеличиваются на $0,19, 0,11, 0,43, 0,45\%$ соответственно (расстояния между центрами масс приведены в таблице 1), а для димеров P-формы эти величины остаются неизменными.

Несмотря на такое разнообразие возможных структур, которые могут быть реализованы посредством ван-дер-ваальсовой связи, наиболее энергетически выгодными, являются димеры P3 и P4 симметрии C_{2h} , так как у них минимальное количество отрицательных частот и величина ΔH_0 максимальна, однако димеры T-формы также существуют и это подтверждается наличием наведенного дипольного момента [29,30].

Заключение

В рамках супермолекулярного подхода с использованием методов DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) и DFT/wB97XD/6-311+G(d,p) проведено нерелаксированное сканирование девяти возможных конфигураций димера бензола. Показана неприменимость метода CAM-B3LYP для проведения таких расчетов, так как ошибка в определении минимума энергии при сканировании ППЭ для T-форм получается $60 - 70\%$, а для P-форм минимума на ППЭ не существует. Оптимизация геометрии проведена методом wB97XD и на ее основе вычислены значения BSSE, ΔZPE и ΔH_0 для этих димеров. Дополнительно эти величины рассчитаны для еще одной формы P5. Показано что наибольшую энергию связи имеют димеры параллельно смещенной конфигурации: P3, P4, P5. Вычисленные величины энтальпии комплексообразования хорошо согласуются с экспериментальными данными, отклонение составляет $0,3 \text{ кДж/моль}$ (3%) для T-форм, $2,35 \text{ кДж/моль}$ ($\sim 23\%$) для P1, P2 и 2 кДж/моль (20%) для P3, P4, P5. Эти значения близки к погрешности эксперимента $1,7 \text{ кДж/моль}$ (17%).

Литература

1. L. S. Lerman // J. Mol. Biol., 1961, N 3, p. 18.
2. S. K. Burley and G. A. Petsko // Science, 1985, N 23, p. 229.
3. C. A. Hunter, J. Singh and J. M. Thornton // J. Mol. Biol., 1991, N 218, p.837-846.
4. N. K. Vyas, M. N. Vyas, and F. A. Quioco // Science, 1988, N 242, p. 1290.
5. C. A. Hunter and J. K. M. Sanders // J. Am. Chem. Soc., 1990, N 112, p. 5525-5534.
6. W. L. Jorgensen and D. L. Severance // J. Am. Chem. Soc., 1990, N 112, p. 4768-4774.
7. C. A. Hunter // Chem Soc. Rev., Meldola Lecture, 1994, p. 101-109.
8. K.C. Janda, J.C. Hemminger, J.S. Winn et al. // J. Chem. Phys., 1975, N 63, p. 1419.
9. B. F. Henson, G. V. Hartland, V. A. Ventura et al. // J. Chem. Phys., 1992, N 97, p. 2189.
10. W. Scherzer, O. Kratzschmar, H. L. Selzle et al. // A: Phys. Sci., 1992, N 47, p. 1248 .
11. U. Erlekam, M. Frankowski, G. Meijer and et al. // J. Chem. Phys., 2006, N 124, p. 171101.
12. U. Erlekam, M. Frankowski, G. von Helden et al. // Phys. Chem. Chem., Phys. 2007, N 9, p. 3786-3789.
13. V. Spirko, O. Engkvist, P. Soldan et al. // J. Chem. Phys., 1999, N 111, p. 572.
14. Seiji Tsuzuki,* Kazumasa Honda, Tadafumi Uchimarui et al. // J. Am. Chem. Soc., 2002, N 124 (1), p. 104–112.
15. Takeshi Sato, Takao Tsuneda, and Kimihiko Hirao // J. Chem. Phys., 2005, N 123, p. 104307.
16. M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill // J. Am. Chem. Soc., 2002, N 124, p. 10887,.
17. M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill // J. Am. Chem. Soc. 2004, N 126, p. 7690-7697.

18. M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill // J. Phys. Chem., 2004, Vol. A108, p. 10200.
19. The Challenge of d and f Electrons, Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner, ACS, Washington, D.C., 1989.
20. W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev., 1965, Vol. 140, p. A1133.
21. R.G. Parr and W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989.
22. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross Density-Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer, Berlin, 1990.
23. T. Yanai, D. Tew, N. Handy // Chem. Phys. Lett., 2004, N 393, p. 51-57.
24. J.-D. Chai, M. Head-Gordon // Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, N 10, p. 6615-20.
25. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. Gaussian 09, Revision A.1, Inc., Wallingford CT, 2009.
26. A. D. McLean, G. S. Chandler // J. Chem. Phys., 1980, N 72, p. 5639-48.
27. К.В. Березин, В.И. Березин, Н.А. Киринос, М. К. Березин Учет межмолекулярного взаимодействия в рамках современных квантовомеханических методов расчета структуры и колебательных спектров многоатомных молекул. // Проблемы оптической физики и биофотоники, 2009, Р. 181.
28. К.В. Березин, В.В. Нечаев, С.Н. Зотов // Журнал структурной химии, 2004, Том 45, № 3, с. 412.
29. K.C. Janda, J.C. Hemminger, J.S. Winn et al. // J. Chem. Phys., 1975, N 63, p. 1419.
30. J. M. Steed, T. A. Dixon, W. Klemperer // J. Chem. Phys., 1979, N 70, p.4940.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ 1,3,5,7-ТЕТРАМЕТИЛПОРФИНА. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД МЕТИЛЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

К.В. Березин, В.В. Нечаев¹, В.С. Мельникова

Саратовский государственный университет, ¹Саратовский государственный технический университет

В данной работе представлены результаты расчета геометрических параметров, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК и КР спектрах порфина и тетраметилпорфина в рамках теории функционала плотности методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-311++G(d,p) в программе Gaussian 09. Выполнен анализ колебаний и спектров ИК и КР порфина и 1,3,5,7-тетраметилпорфина. Сравнение этих спектров показало, что из 48 колебаний метильных заместителей в спектрах ИК и КР заметно проявляются только 9 и 6 колебаний соответственно, которые формируют ряд заметных полос. Показано, что 1,3,5,7-тетраметильное замещение свободного основания порфина не очень сильно влияет на частоты скелетных колебаний макроцикла.

Введение

Интенсивное развитие исследований в области химии и биохимии порфиринов и родственных соединений объясняется уникальностью выполняемых ими биологических функций, которые, в свою очередь, не могут быть объяснены без знания особенностей химического строения и физико-химических свойств данной группы соединений.

Порфирины представляют собой неотъемлемую часть всей совокупности биологически активных веществ, они необходимы для осуществления важнейших процессов: фотосинтеза, дыхания, и ферментативных функций.

К настоящему времени обнаружено достаточно большое число природных порфиринов. Широкое распространение порфиринов в живой природе связано с многообразием их химического строения. Оно обусловлено возможностью усложнения молекулы порфина за счет замещения атомов водорода в пиррольных кольцах или путем изменения самого макроцикла за счет введения гетероатомов, гидрирования и конденсации дополнительных циклов.

Такие преобразования приводят к возникновению новых соединений, сохраняющих главные свойства молекул порфиринов: ароматический характер, стабильность, хромофорную активность, хелатирующую способность по отношению к ионам различных металлов, которые, и определяют биологическую активность порфиринов и их производных.

Важнейшей особенностью порфиринов является их хромофорная активность, обуславливающая наличие характерных электронных спектров поглощения в видимой области. Порфирины – производные порфина получили свое название от греч. porphyreos – пурпурный из-за характерной окраски. Поскольку тетрапиррольный макроцикл представляет собой плоскую высокосопряженную систему, возбуждение электрона происходит очень быстро. Перераспределение заряда, сопровождающее возбуждение электрона, неизотропно, что приводит к появлению нескольких дипольных моментов, обуславливающих

возникновение ряда интенсивных полос поглощения в большинстве случаев в диапазоне 470–700 нм, т.е. полос интенсивного красного, пурпурного или зеленого цвета. Очень интенсивная полоса $Soret$, находящаяся приблизительно при 400 нм, обусловлена симметричным расположением четырех пиррольных N-атомов; она чрезвычайно характерна для тетрапиррольного макроцикла [1].

В большинстве природных соединений встречается замещение атомов водорода в пиррольных кольцах метильной группой, поэтому важно изучить влияние такого рода заместителей на свойства молекулы. Для этого рассмотрим строение свободного основания порфина и замещенного тетраметилпорфина.

Молекула порфина состоит из четырех пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками в макроциклическую сопряженную систему. Но нужно учитывать, что только два пиррольных кольца при таком объединении сохраняют иминогруппы, а два других пятичленных цикла содержат третичные атомы азота и их правильнее называть пирролениновыми: геометрия пиррольных и пирролениновых колец существенно изменяется при образовании макроцикла. Молекула порфина обладает симметрией D_{2h} , что соответствует расположению центральных атомов водорода напротив друг друга. Молекула тетраметилпорфина также состоит из соединенных метиновыми мостиками четырех пиррольных колец, в каждом из которых один атом водорода замещен метильной группой. Тетраметилпорфин обладает симметрией C_{2h} .

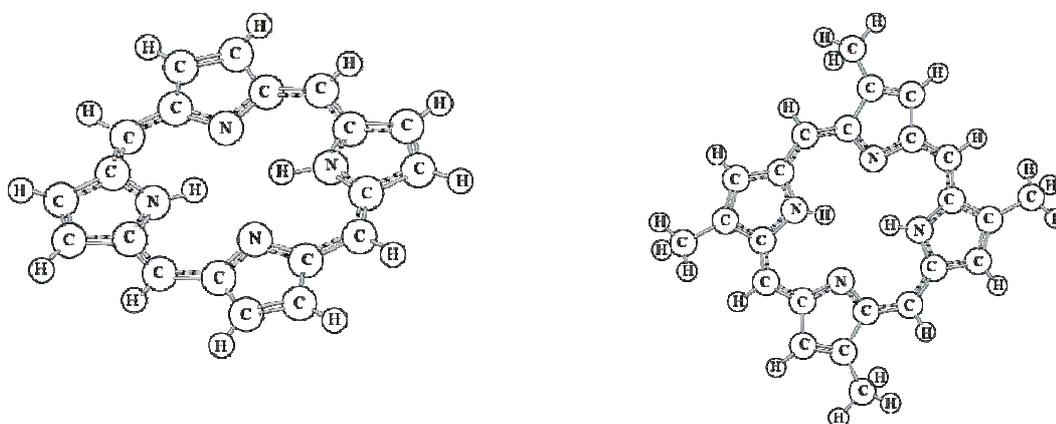


Рис.1. Строение молекул порфина и тетраметилпорфина

Поскольку обе молекулы обладают центром симметрии, то у них существует альтернативный запрет на проявление колебаний в инфракрасном (ИК) спектре и в спектре комбинационного рассеяния (КР), что упрощает анализ этих спектров.

Методика расчета

Расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК и КР спектрах порфина, тетраметилпорфина выполнялись в рамках теории функционала плотности методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-311++G(d,p) в программе Gaussian 03 [2], для визуализированного анализа колебаний использовалась программа Molekel [3]. Моделирование колебательных спектров ИК и КР было выполнено по оригинальной программе, полуширина всех колебательных полос описываемых лоренцевским контуром принималась равной 5см^{-1} .

Результаты и обсуждение

Изменение геометрических параметров

Из таблицы видно, что геометрия колец несколько меняется только рядом с заместителями, в целом геометрия изменяется не сильно. Длины связей меняются очень мало, наибольшее изменение составляет $\approx 0,1$ ангстрем для связей (2, 3) и ; среднее изменение углов составило $\approx 0,3$ градуса. Наибольшим изменениям (≈ 1 градуса) подвержены углы пиррольных и пирролениновых колец с вершиной на атоме углерода где происходит замещение.

Определение колебаний заместителей

В табл. 2 представлены частоты колебаний и их интенсивности в ИК и КР спектрах тетраметилпорфина, которые образуют только группы метильных заместителей. Как видно из табл.2. колебания метильных групп образуют близкие по частоте четверки однотипных по форме колебаний. Большинство колебаний метильных заместителей является локальными и не вызывает трудностей при определении на "глаз". Однако ряд колебаний метильных групп является близкими по частоте к

колебаниям порфиринового макроцикла и соответственно смешивается с ними по форме. Для разделения таких колебаний необходим детальный анализ каждого из них и определенный опыт работы.

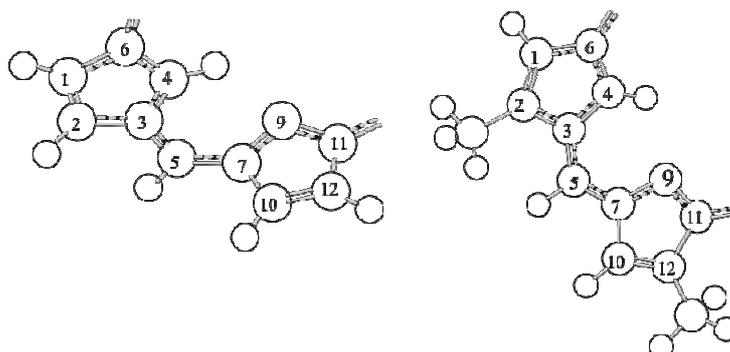


Рис. 2. Соединенные метиновым мостиком пиррольные и прирролениновые кольца порфина и тетраметилпорфина. Цифрами показаны номера атомов.

Таблица 1. Сравнимые геометрические параметры молекул

Номера атомов	Длина связи в порфине, Å	Длина связи в тетраметилпорфине, Å	Номера атомов	Углы в порфине, град.	Углы в тетраметилпорфине, град.
(1,2)	1.37	1.37	(2,1,6)	108.0	108.8
(1,6)	1.43	1.43	(1,2,3)	108.0	107.0
(2,3)	1.43	1.44	(2,3,4)	106.5	107.0
(3,4)	1.37	1.37	(2,3,5)	127.8	127.7
(3,5)	1.39	1.39	(4,3,5)	125.6	125.3
(4,6)	1.37	1.37	(3,4,6)	110.8	110.8
(5,7)	1.40	1.40	(3,5,7)	127.1	127.4
(7,9)	1.36	1.36	(1,6,4)	106.6	106.5
(7,10)	1.46	1.46	(5,7,9)	125.5	125.6
(9,11)	1.36	1.36	(5,7,10)	123.6	123.7
(10,12)	1.36	1.36	(9,7,10)	110.9	110.9
(11,12)	1.46	1.47	(7,9,11)	105.7	105.7

Сравнительный анализ ИК спектров порфина и тетраметилпорфина.

Как видно из рис.3 - 5 наиболее заметное отличие ИК спектра тетраметилпорфина от порфина состоит в наличии ряда полос в области 3000 см^{-1} , которые образованы валентными колебаниями С-Н связей метильных групп. Кроме этого, как видно из рис.5. в области основных колебаний тетрапиррольного макроцикла, то же проявляются полосы заместителей.

При тетрапиррольном замещении у порфина пропадают четыре С-Н связи и соответственно 12 колебаний связанных с ними. Этот факт находит свое отражение в ИК спектре тетраметилпорфина в виде пропадания некоторых колебательных полос, которые имеются у порфина (см. рис.4).

Сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния порфина и тетраметилпорфина.

Как видно из рис.6,7, и 8 ситуация в спектрах КР аналогична той, что наблюдается в сравнительном анализе ИК спектрах порфина и тетраметилпорфина.

Литература

1. Е.В. Румянцев, Е.В. Антина, Ю.В. Чистяков Химические основы жизни, М.: Химия, КолосС, 2007.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
3. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann et al. *MOLEKEL 4.0*, A molecular graphics package for visualizing molecular and electronic structure data, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.

Таблица 2. Некоторые частоты и интенсивности в спектрах ИК и КР колебаний относящихся к метильным заместителям.

№	Частота, см ⁻¹	ИК, км·моль ⁻¹	КР Å ⁴ /а.е.м.	№	Частота, см ⁻¹	ИК, км·моль ⁻¹	КР Å ⁴ /а.е.м.
7	106.0	0.1	0.0	96	1413.7	11.6	0.0
8	108.1	0.0	1.5	97	1414.7	0.0	57.7
9	128.8	0.1	0.0	98	1415.5	5.5	0.0
10	129.2	0.0	1.4	99	1418.3	0.0	32.1
14	185.6	1.3	0.0	104	1484.0	17.4	0.0
16	190.2	2.8	0.0	105	1484.1	0.0	30.0
18	217.5	0.0	7.5	106	1484.3	17.3	0.0
19	227.4	0.0	23.4	107	1484.3	0.0	31.0
17	200.8	0.5	0.0	108	1489.5	0.0	77.7
20	263.9	0.0	2.1	109	1490.8	0.0	76.8
21	273.7	0.4	0.0	110	1491.2	6.8	0.0
22	277.2	0.0	2.2	111	1494.9	16.1	0.0
66	994.5	0.0	52.0	123	3017.4	88.0	0.0
67	994.8	59.9	0.0	124	3017.5	0.0	942.3
71	1020.4	20.2	0.0	125	3023.2	87.3	0.0
72	1024.3	0.0	20.3	126	3023.3	0.0	1084.3
73	1056.5	1.2	0.0	127	3061.2	0.0	200.8
74	1056.7	0.0	0.1	128	3061.2	31.4	0.0
75	1058.2	1.3	0.0	129	3069.3	0.0	219.7
76	1058.4	0.0	0.2	130	3069.3	26.8	0.0
78	1142.8	0.0	20.2	131	3099.0	48.3	0.0
79	1147.8	15.8	0.0	132	3099.0	0.0	251.4
80	1150.1	0.0	13.4	133	3105.0	38.8	0.0
82	1164.3	0.0	14.4	134	3105.0	0.0	219.7

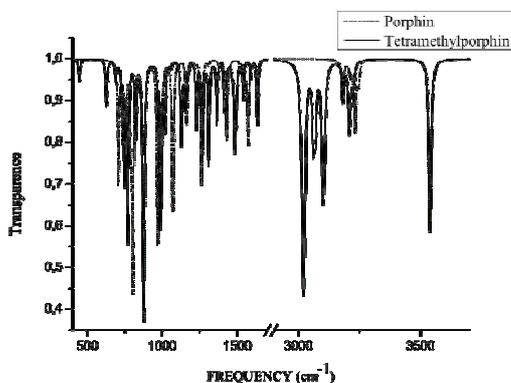


Рис.3. ИК спектр порфина и тетраметилпорфина в области 400 - 3700 см⁻¹

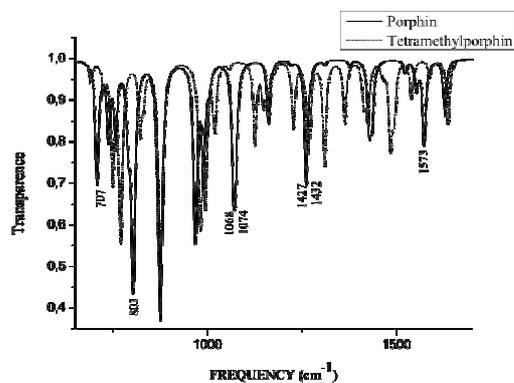


Рис.4. ИК спектры порфина и тетраметилпорфина в области 1400 -3300 см-1. Частоты колебаний указаны под полосами, которые присутствуют в спектре порфина и отсутствуют в спектре тетраметилпорфина.

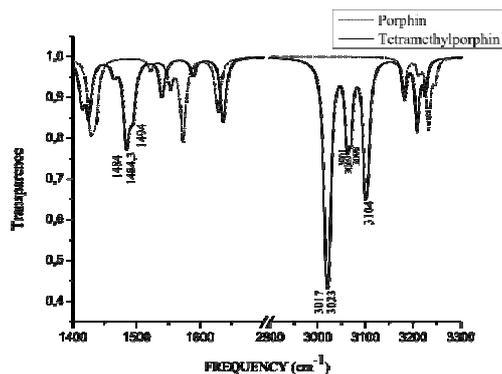


Рис.5. ИК спектры порфина и тетраметилпорфина в области 1400 -3300 cm^{-1} . Частоты указаны под полосами, которые образованы колебаниями метильных групп.

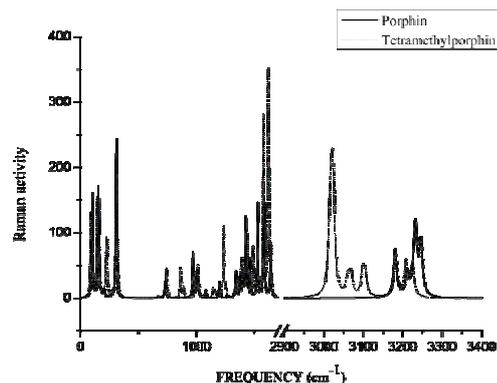


Рис.6. КР спектр порфина и тетраметилпорфина.

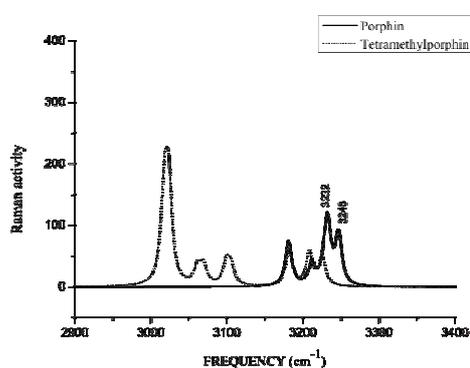


Рис.7. КР спектры порфина и тетраметилпорфина в области 2900 -3400 cm^{-1} . Частоты колебаний указаны под полосами, которые присутствуют в спектре порфина и отсутствуют в спектре тетраметилпорфина.

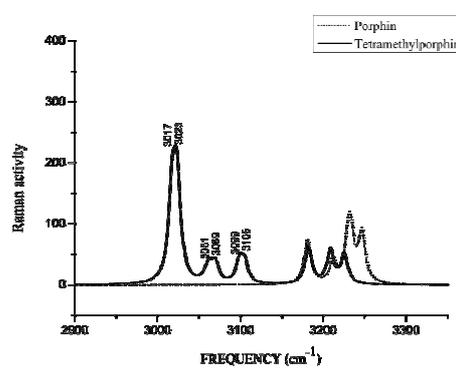


Рис.8. КР спектр порфина и тетраметилпорфина в области 2900 -3400 cm^{-1} . Частоты над полосами, которые образуют колебания метильных групп.

ИК СПЕКТР, СТРУКТУРА И РАСЧЕТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРОТОПОРФИРИНА IX

К.Н. Дворецкий¹, В.В. Нечаев², О.Д. Зиганшина², К.В. Березин³

¹Саратовский государственный медицинский университет,

²Саратовский государственный технический университет, ³Саратовский государственный университет

Методом V3LYP/6-31G(d) рассчитаны структура, ИК спектр протопорфина IX.

Введение

Соединения порфина, называемые также порфиринами, широко распространены в природе в качестве простетических групп сложных белков. Одним из основных методов исследования порфиринов является спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния света (РКР), с помощью которой удается селективно зондировать их состояние внутри белковой глобулы и получать сведения о взаимодействии с внешними лигандами [1]. Координационный комплекс протопорфина IX с атомом железа (Fe(II) или Fe(III)) является простетической группой белков-переносчиков кислорода миоглобина и гемоглобина, поэтому интерпретация спектров РКР протопорфина IX (ПП) важна для понимания механизма функционирования этих белков. Ранее авторами работы [2] был проведен расчет структуры и колебательного спектра свободного основания ПП методом V3LYP/3-21G(d), где авторы ограничились интерпретацией характеристических колебаний кислотных групп. Нами было показано [3], что минимальный базис, пригодный для количественных оценок значений частот и интенсивностей порфиринов в приближении V3LYP, должен быть 6-31G(d).

Цель настоящей работы заключалась в проведении нового расчета колебательного спектра и структуры молекулы протопорфирина IX методом V3LYP с использованием более широкого базисного набора 6-31G(d) и выявления колебаний, отвечающих заместителям тетрапиррольного макроцикла.

Результаты и обсуждения

Для решения прикладных задач методами спектроскопии РКР предварительно необходимо выполнить теоретическую интерпретацию всех нормальных колебаний исследуемого соединения и провести отнесение экспериментально наблюдаемых полос в спектрах различных типов. Сложность в интерпретации колебательного спектра ПП связана, прежде всего, с большим числом колебательных степеней свободы и отсутствием симметрии. Подход к решению этой задачи лежит на пути исследования колебательных состояний более симметричных соединений, родственных ПП. При этом необходимо выстроить цепочку молекул в порядке усложнения их строения и соответствующего понижения группы симметрии и скоррелировать их колебательные состояния между собой. Такая процедура позволяет интерпретировать колебательный спектр менее симметричной молекулы в терминах типов симметрии колебаний более симметричной.

Традиционно интерпретация нормальных колебаний многоатомных молекул основывается на анализе форм и распределения потенциальной энергии по естественным координатам [4]. Расчет частот и распределения потенциальной энергии для молекулы октаметилпорфина, родственной ПП, продемонстрировал сильную делокализацию большинства нормальных колебаний, что затрудняет их интерпретацию. С целью упрощения теоретического анализа колебаний ПП имеет смысл максимально отделить колебания заместителей от колебаний макроцикла.

Возможность такого выделения проиллюстрируем на примере метилпиррола. Пусть метильная группа замещает один из атомов водорода при углеродном атоме. По формуле для числа колебаний НК в нелинейной молекуле ($NK=3N-6$, N – число атомов) находим, что метильной группе будет соответствовать 12 колебаний, а именно: одно валентное колебание связи C-C, три валентных колебаний связей C-H, одно зонтичное деформационное колебание связей C-H, две пары псевдовырожденных деформационных угловых колебаний, одно крутильное колебание, два деформационных колебания, в которых группа CH_3 движется как целое в плоскости пиррольного кольца и перпендикулярно ему.

Сравнивая формы колебаний пиррола и метилпиррола можно выделить все названные колебания метильной группы. Совершенно аналогично для винильного заместителя можно найти 21 колебание, для ацетильного – 18, для двух сложноэфирных заместителей – 21 и 48 колебаний соответственно. У молекулы ПП имеется 258 нормальных колебаний, 156 из которых относятся к восьми заместителям. На практике наиболее сложным оказывается выделить валентные колебания C-C, соединяющие заместитель и макроцикл, а также пары колебаний, в которых заместители движутся как целое. Оставшиеся 102 колебания являются колебаниями макроцикла, из которых 21 колебание принадлежит трем метиновым и четырем пиррольным атомам водорода. Таким образом, имеется 81 колебание, относящееся собственно к плоским и неплоским скелетным колебаниям макроцикла ПП. Для их классификации удобно воспользоваться концепцией локальной симметрии, разработанной применительно к порфиринам в работах исследовательской группы Принстонского университета [5, 6]. На рис. 1 представлена структура ПП, рассчитанная методом V3LYP/6-31(d) по программе Gaussian 03 [7].

Тетрапиррольный макроцикл ПП можно представить как совокупность четырех одинаковых пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками. Оба структурных элемента (пиррол и метиновый мостик) обладают симметрией C_{2v} , и все их колебания можно проклассифицировать в соответствии с этой группой. Любое сложное колебание колебание порфиринового макроцикла может быть представлено в виде синфазной или противофазной комбинации колебаний составляющих его структурных элементов. Наряду с этим, имеются колебания, в которых пиррольные кольца и метиновые мостики движутся как единое целое. Такие колебания представляют собой аналоги межмолекулярных колебаний при условии, что фрагменты рассматриваются как изолированные молекулы, они классифицируются дополнительно.

В работе [2] был зарегистрирован спектр ИК протопорфирина IX и проведено отнесение некоторых наблюдаемых частот на основании расчета нормальных колебаний методом V3LYP/3-21G(d). В нашей работе интерпретация проведена с использованием масштабированных [3] частот, полученных на уровне теории V3LYP/6-31G(d). Результаты представлены на рис.2, 3.

Заключение

Методом V3LYP/6-31G(d) рассчитаны структура, ИК спектр протопорфирина IX. Проведено сравнение форм колебаний свободного основания порфина, октаметилпорфина и протопорфирина IX. Установлены частоты колебаний, отвечающие заместителям (метиловым, винильным и кислотным группам).

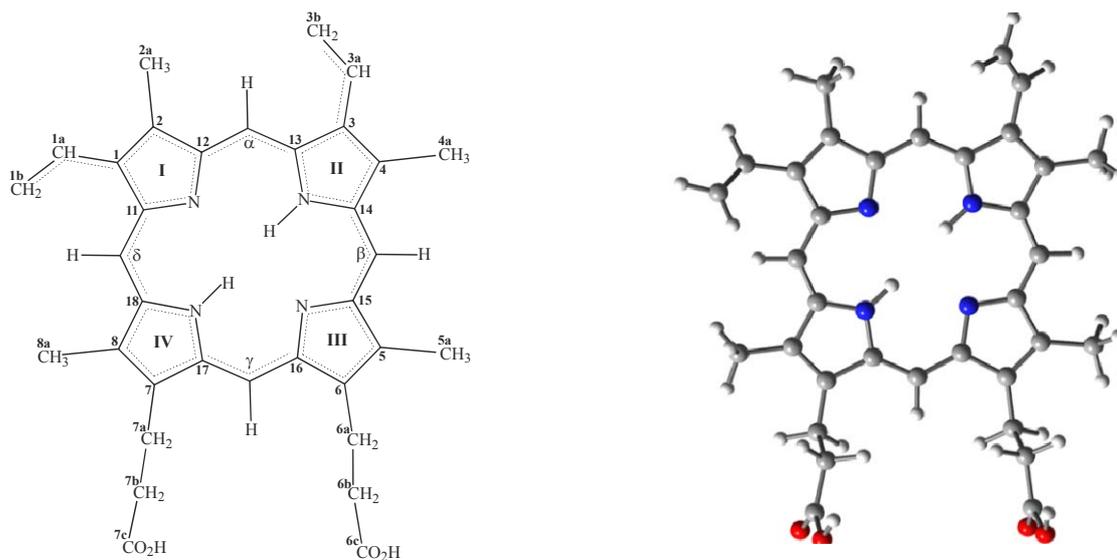


Рис. 1. Химическая структура протопорфирина IX (слева). Пространственная структура протопорфирина IX (справа)

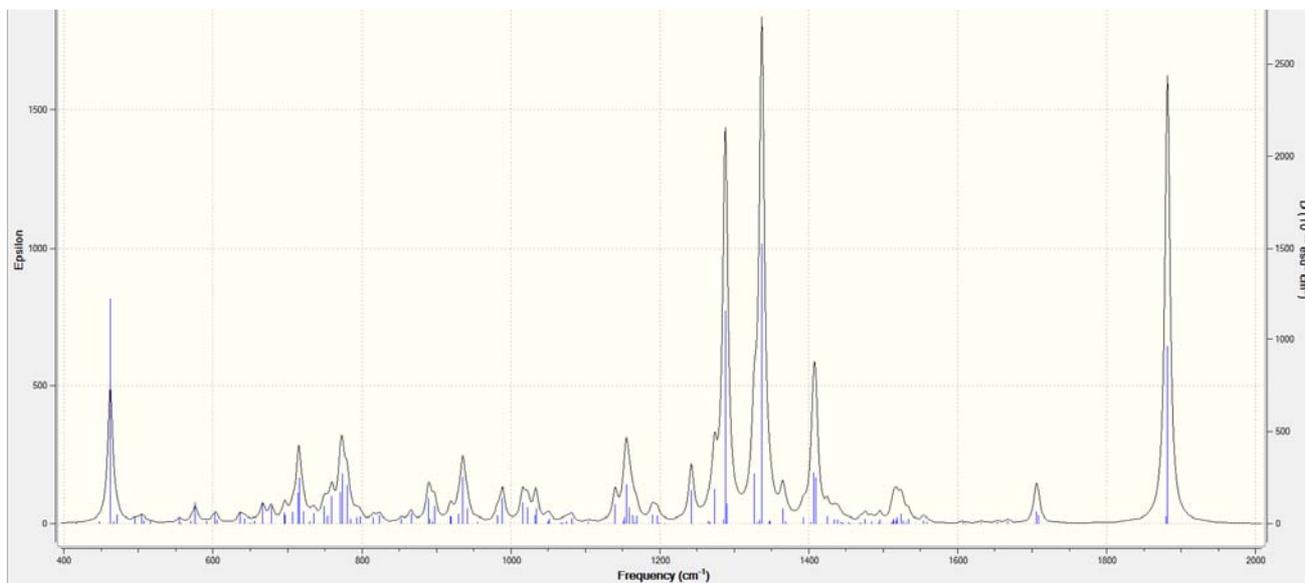


Рис. 2. ИК спектр протопорфирина IX, рассчитанный методом V3LYP/6-31G(d). Область проявления скелетных колебаний.

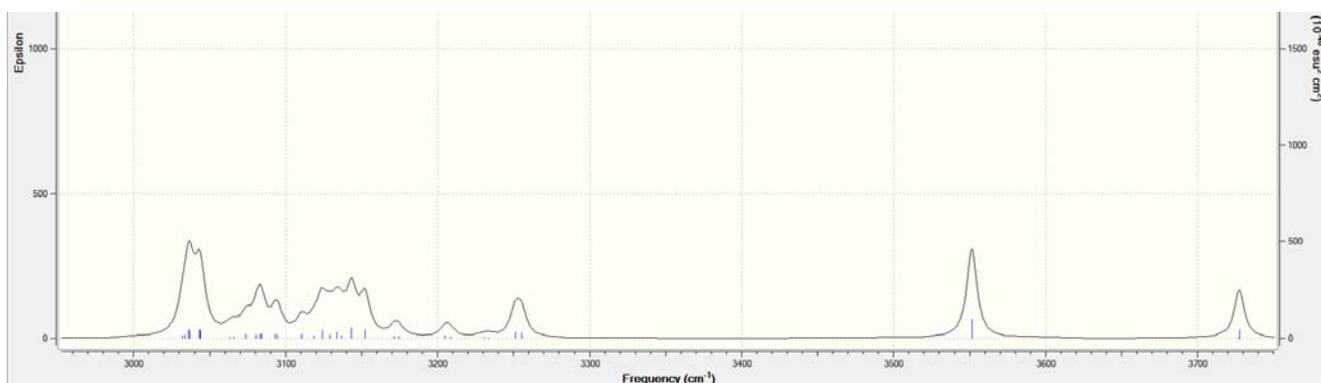


Рис. 3. ИК спектр протопорфирина IX, рассчитанный методом V3LYP/6-31G(d). Область проявления C-H, O-H и N-H колебаний.

Литература

1. П. Кэри Применения спектроскопии КР и РКР в биохимии, М.:Мир, 1985, 272 с.
2. F. Billes, V. Varady // Spectrochim. Acta, Pt. A., 2008, Vol.70, p.729-734. .
3. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривохижина // Оптика и спектр., 2003, Т. 94, № 3, с. 398 – 401.
4. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния, Ред. М.А. Ельяшевич, Минск: Наука, 1985, 415 с.
5. S. Choi, T.G. Spiro // J. Am. Chem. Soc., 1983, Vol.105, p. 3683 – 3692.
6. X.-Y. Li, R.S Gzernuszewicz., J.R. Kincaid et al. // J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, № 1, p. 31 – 47.
7. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03; Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

**ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРОВ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЯ
ВТОРОГО ПОРЯДКА**

В.В.Нечаев¹, В.И. Березин², Е.А. Пискунова², К.В. Березин²

¹Саратовский государственный технический университет, ²Саратовский государственный университет

В рамках операторной теории возмущений второго порядка получены аналитические формулы для расчета ангармонических интенсивностей обертонов и составных тонов в спектре КР многоатомных молекул. Неизвестные молекулярные параметры, такие как кубические силовые постоянные, производные поляризуемости по нормальным координатам второго и третьего порядка должны быть рассчитаны методом численного дифференцирования по конечно-разностным формулам с помощью стандартных квантово-механических программ. Показано, что матричные элементы компонент тензора поляризуемости на базисе ангармонических колебательных функций по форме совпадают с аналогичными матричными элементами от компонент дипольного момента в ангармонической теории интенсивностей ИК спектра.

Введение

Современные квантово-химические методы позволяют получать ангармонические квартичные силовые поля для многоатомных молекул, содержащих в своем составе до 20 атомов, на различных уровнях приближения [1,2]. Это открывает возможность исследования влияния ангармонических поправок на вероятности переходов в спектрах различных типов. В работе [3] развита теория ангармонических интенсивностей в спектрах ИК многоатомных молекул с использованием операторного варианта теории возмущений второго порядка [4,5] или метод контактных преобразований (КП). Идея применения метода к вычислению интенсивностей полос обертоновых переходов в спектрах КР была высказана в [6].

Цель данной работы заключалась в выводе рабочих формул для вычисления интенсивностей полос обертонов и составных тонов в спектре КР многоатомных молекул.

Результаты и обсуждение

В колебательных спектрах комбинационного рассеяния (КР) в качестве величины, характеризующей интенсивность *i*-ой полосы, используют нормализованное абсолютное дифференциальное сечение рассеяния:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} (\omega_0 - \omega_i)^{-4} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{hc}{8\pi^2 c^2 \omega_i} S(q_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) \right]^{-1}$$

где $S(q_i) = 45\bar{\alpha}_i^2 + 7\gamma_i^2$ – коэффициент активности КР.

Инварианты $\bar{\alpha}_i^2$ и γ_i^2 (квадрат средней поляризуемости и анизотропии) имеют вид [7, 8]:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_i^2 &= \frac{1}{9} [\langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle]^2 \\ \gamma_i^2 &= \frac{1}{2} [\langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle]^2 + \\ &+ \frac{1}{2} [\langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle]^2 + \\ &+ \frac{1}{2} [\langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle]^2 + \\ &+ 3 [\langle v_a | \alpha_{xy} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{yz} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{zx} | v_b \rangle^2] \end{aligned}$$

Для компактности формул использовано обозначение $\langle \Phi^{(a)} | \alpha_{\rho\sigma} | \Phi^{(b)} \rangle = \langle v_a | \alpha_{\rho\sigma} | v_b \rangle$.

Каждый компонент оператора тензора поляризуемости $\alpha_{\rho\sigma}(\rho, \sigma = x, y, z)$ можно разложить в ряд по нормальным координатам вблизи положения равновесия:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\bar{q}) = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_r \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} \right)_0 q_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s} \right)_0 q_r q_s + \frac{1}{6} \sum_{rst} \left(\frac{\partial^3 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} \right)_0 q_r q_s q_t + \dots$$

В ангармоническом случае во втором порядке теории возмущений (ТВ2) необходимо учесть члены до третьей производной.

В операторной форме ТВ2 вычисление матричных элементов операторов физических величин сводится к нахождению матричных элементов преобразованного оператора в базисе волновых функций невозмущенной задачи.

Если оператор $\alpha_{\rho\sigma}(\bar{q})$ подвергнуть двукратному контактному преобразованию, получим преобразованный оператор компоненты поляризуемости молекулы $A_{\rho\sigma}$, матричные элементы которого в базисе собственных функций гармонического осциллятора равны матричным элементам исходного оператора для ангармонических функций:

$$\langle \Phi^{(a)} | \alpha_{\rho\sigma} | \Phi^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | U \alpha_{\rho\sigma} U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | A_{\rho\sigma} | \Phi_0^{(b)} \rangle,$$

$$U = \exp(iS_2) \exp(iS_1) \approx (1 + iS_2) \left(1 + iS_1 - \frac{1}{2} S_1^2 \right),$$

где S эрмитов оператор, называемый генератором контактного преобразования.

Ввиду громоздкости выражения для интенсивности фундаментального перехода, полученного в [3], воспроизводить его нецелесообразно. Для матричных элементов, отвечающих обертонам и составным частотам, справедливы следующие формулы:

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(v_r, v_s, \dots) | A_{\rho\sigma} | \Phi(v_r + 2, v_s, \dots) \rangle = \\ & = \left[\frac{(v_r + 1)(v_r + 2)}{16} \right]^{-1/2} \left[\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r^2} + 2 \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} \frac{K_{rrr}}{\omega_r} + \right. \\ & \quad \left. + \sum_{s \neq r} \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_s} K_{rrs} \left(\frac{1}{2\omega_r - \omega_s} - \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} \right) \right] \\ & \langle \Phi(v_r, v_s, v_t, \dots) | A_{\rho\sigma} | \Phi(v_r + 1, v_s + 1, v_t, \dots) \rangle = \\ & = \left[\frac{(v_r + 1)(v_s + 1)}{4} \right]^{-1/2} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s} + \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} \frac{2K_{rrs}\omega_r}{\omega_s(2\omega_r + \omega_s)} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_s} \frac{2K_{ssr}\omega_s}{\omega_r(2\omega_s + \omega_r)} \right) + \\ & + \left[\frac{(v_r + 1)(v_s + 1)}{4} \right]^{-1/2} \sum_{t \neq r, s} \left[\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_t} \frac{K_{rst}}{2} \left(\frac{1}{\omega_r + \omega_s - \omega_t} - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{\omega_r + \omega_s + \omega_t} \right) \right], \end{aligned}$$

где v_r, v_s, v_t - колебательные квантовые числа начального состояния, K_{rst} - кубическая силовая постоянная.

Заключение

Методом контактных преобразований получены формулы для вычисления интенсивности полос обертонов и составных частот в спектре комбинационного рассеяния.

Показано, что при практическом применении найденных формул для расчета спектров КР многоатомных молекул необходимо знать вторые производные компонент тензора поляризуемости для обертонов и составных частот, а в случае фундаментальных частот также и третьи.

Необходимые молекулярные параметры могут быть рассчитаны с помощью стандартных квантово-механических пакетов программ и использованием конечно-разностных формул дифференцирования.

Литература

1. C.Y. Lin, A.T.B. Gilbert, P.M.W. Gill // *Theoret. Chem. Account*, 2008, Vol. 120, p.23.
2. V. Barone // *J. Chem. Phys.*, 2005, Vol. 122, N 1, p. 014108-10
3. A. Willetts, N.C. Handy, W.H. Green et al. // *J. Phys. Chem.*, 1990, Vol. 94, p. 5608.
4. G. Amat, H.H. Nielsen, G. Tarrago *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*, N.Y., 1971
5. P. Geerlings, D. Berckmans, H.P. Figeys // *J. Mol. Struct.*, 1979, Vol. 57, p. 283.
6. S. Montero // *J. Chem. Phys.*, 1982, Vol. 77, N 1, p. 23.
7. D.A. Long *The Raman Effect: A Unified Treatment of The Theory of Raman Scattering by Molecules*, Chichester, 2002.
8. J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind et al. // *J. Comput. Chem.*, 2002, Vol. 23, p. 895.

ВЛИЯНИЕ ВОЗМУЩЕНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ

С.П. Гавва, М.А. Токарева

Саратовский государственный технический университет

Решена прямая спектроскопическая задача для возмущенных колебаний многоатомных молекул на основании предложенного и разработанного аналитического метода дискретного спектрального анализа теории возмущений. Получены определяющие выражения для изменений частот и элементов тензора формы возмущенных колебаний. Выполнены теоретические исследования влияния возмущений на особенности изменений внутримолекулярных и спектроскопических параметров молекул.

Введение

Состояние экспериментальных исследований в последнее время характеризуется тенденциями быстрого увеличения разрешающей способности и перехода к наблюдению более тонких эффектов и особенностей в инфракрасной и микроволновой спектроскопии. Благодаря интенсивному развитию методов и техники лазерной спектроскопии высокого разрешения стали возможными исследования слабых спектров молекул, интенсивности которых на несколько порядков меньше интенсивностей фундаментальных нормальных колебаний, а для частот наблюдаются изменения в тысячные доли обратных сантиметров.

Однако для возмущенных колебательных состояний существуют свои трудности анализа ИК спектров поглощения, которые проявляются в хаотическом поведении молекул при возбуждении их высокой температурой или мощным оптическим излучением. Для них наблюдаются многочисленные резонансы, связывающие возбужденные колебательные состояния с другими близко расположенными, образуя диады, триады и полиады исследуемых полос, внутри которых также существуют резонансные взаимодействия колебательных уровней. Особую сложность представляют исследования высоковозбужденных колебательных состояний многоатомных молекул. В условиях реального спектрального эксперимента физические процессы, соответствующие высоким возбужденным колебательным состояниям и квантовым переходам между ними, оказались исключительно сложными. По мере увеличения колебательной энергии молекулярных систем с большим числом степеней свободы в них возникают качественно новые эффекты, которые проявляются в перераспределении колебательной энергии, резком увеличении плотности возбужденных колебательных состояний и преобразований отдельных линий спектра в квазинепрерывные полосы, что в значительной степени затрудняет обработку и идентификацию наблюдаемых линий.

Методами оптической спектроскопии возбужденные колебательные состояния молекул в последнее время изучаются очень активно. Трудности экспериментальных исследований в этой области определяют необходимость совершенствования существующих и разработке новых теоретических методов исследования возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул с целью моделирования влияния возмущений на особенности изменения внутримолекулярной динамики, спектроскопических параметров и количественного объяснения наблюдаемых эффектов.

Целью работы является разработка и применение аналитического метода дискретного спектрального анализа теории возмущений для решения прямой спектроскопической задачи возмущенных колебаний многоатомных молекул и исследование влияния возмущений на изменения частот и элементы

формы колебаний, структурно-динамических, колебательно-вращательных и спектроскопических параметров.

Возмущение частот и элементов тензора формы колебаний молекул

В колебательной спектроскопии многоатомных молекул существует важная проблема, которая несколько последних десятилетий продолжает оставаться актуальной. Она состоит в исследовании влияний возмущений колебаний на изменение частот и элементов тензора формы, получении явных выражений, устанавливающих зависимость и особенность таких изменений, а также вывода расчетных формул, определяющих смещения частот и возмущений элементов матриц формы колебаний молекул не только с основными, но и с кратными и комбинационными частотами. В настоящей работе эта проблема решается на основании аналитического метода дискретного спектрального анализа матричной теории возмущений. Результаты выполненных теоретических исследований позволяют заключить, что изменения частот и элементов матрицы формы колебаний полностью определяются возмущением матрицы динамических коэффициентов $D(\varepsilon)$ основного уравнения колебаний многоатомных молекул.

В работе получены формулы для возмущенных членов в изменении частот нормальных колебаний и элементов тензора формы при аналитическом возмущении матрицы динамических коэффициентов $D(\varepsilon)$, которая представляется сходящимся матричным рядом

$$D(\varepsilon) = D + \varepsilon D_1 + \varepsilon^2 D_2 + \dots + \varepsilon^n D_n + \dots, \quad (1)$$

где ε – параметр теории возмущений. На основании теоретических утверждений из [1] в работе доказывается, что для аналитически возмущенной матрицы динамических коэффициентов $D(\varepsilon)$ существуют аналитически возмущенные собственные значения $\lambda_i(\varepsilon)$, которые пропорциональны квадратам частот, и соответствующие возмущенные собственные векторы $\mathbf{L}_i(\varepsilon)$, координаты которых являются элементами тензора формы возмущенных колебаний многоатомных молекул. Аналитические разложения в виде сходящихся степенных рядов по параметру возмущения для $\lambda_i(\varepsilon)$ и $\mathbf{L}_i(\varepsilon)$, ($i = 1, 2, \dots, 3N - 6$) записываются в следующем виде для собственных значений

$$\lambda_i(\varepsilon) = \lambda_i + \varepsilon k_1^{\lambda_i} + \varepsilon^2 k_2^{\lambda_i} + \dots + \varepsilon^n k_n^{\lambda_i} + \dots \quad (2)$$

и для соответствующих собственных векторов

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_i(\varepsilon) = & \mathbf{L}_i + (\varepsilon t_{11}^{\lambda_i} + \varepsilon^2 t_{12}^{\lambda_i} + \dots) \mathbf{L}_1 + \dots \\ & + (\varepsilon t_{3N-6,1}^{\lambda_i} + \varepsilon^2 t_{3N-6,2}^{\lambda_i} + \dots) \mathbf{L}_{3N-6}, \end{aligned} \quad (3)$$

где i – номер нормального колебания ($i = 1, 2, \dots, 3N - 6$).

Следовательно, задача состоит в определении коэффициентов возмущения $k_j^{\lambda_i}$ и $t_{ij}^{\lambda_i}$ соответственно из представлений (2) и (3). Для их определения запишем уравнение возмущенных колебаний молекул

$$\begin{aligned} (D + \varepsilon D_1 + \varepsilon^2 D_2 + \dots)(\mathbf{L}_i + \varepsilon \mathbf{L}_i^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{L}_i^{(2)} + \dots) = \\ = (\lambda_i + \varepsilon \lambda_i^{(1)} + \varepsilon^2 \lambda_i^{(2)} + \dots)(\mathbf{L}_i + \varepsilon \mathbf{L}_i^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{L}_i^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (4)$$

После преобразований и учета равенства $(\mathbf{L}_i^{-1})' \mathbf{L}_j = 0$ ($i \neq j$), первый коэффициент в разложении (2) получается равным

$$k_1^{\lambda_i} = \beta_{ii} / S_i. \quad (5)$$

В (5) используются следующие обозначения $\beta_{ii} = \beta_{ii}^{(1)} = \mathbf{L}_i^{-1} D_1 \mathbf{L}_i$ и $S_i = |(\mathbf{L}_i^{-1})' \mathbf{L}_i|$, ($i = 1, 2, \dots, 3N - 6$). Заметим, что в задачах колебательной спектроскопии значения всех S_i равны единице согласно свойства ортогональности матрицы элементов формы колебаний. Коэффициенты в (3) при возмущении первого порядка вектора \mathbf{L}_i получаются равными

$$t_{j1}^{\lambda_i} = \frac{\beta_{ij}}{(\lambda_i - \lambda_j) S_j}, \quad (i \neq j), \quad (j = 1, 2, \dots, 3N - 6). \quad (6)$$

Поэтому возмущение первого порядка для элементов i -го столбца матрицы формы колебаний определяется выражением

$$\mathbf{L}_i^{(1)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} \frac{\beta_{ij}}{(\lambda_i - \lambda_j)} \mathbf{L}_j, \quad (i=1,2,\dots,3N-6). \quad (7)$$

Приравнявая коэффициенты слева и справа в (4) при степени ε^2 , имеем равенство

$$\begin{aligned} D_2 \mathbf{L}_i + D_1 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) + D \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) = \\ = k_2^{\lambda_i} \mathbf{L}_i + k_1^{\lambda_i} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right) + \lambda_i \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j2}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j \right). \end{aligned} \quad (8)$$

После преобразований (8) с использованием следующих обозначений

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^{(1)} = \mathbf{L}_i^{-1} D_1 \mathbf{L}_j, \quad \beta_{ij}^{(n)} = \mathbf{L}_i^{-1} D_n \mathbf{L}_j, \quad n = 2,3,\dots, \quad (9)$$

определяется коэффициент возмущения второго порядка в (2) для частоты колебаний

$$k_2^{\lambda_i} = \beta_{ii}^{(2)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{j1}^{\lambda_i} \beta_{ij}^{(1)}. \quad (10)$$

Коэффициенты возмущения второго порядка для элементов тензора формы колебаний определяются из уравнения

$$\beta_{ji}^{(2)} + t_{j1}^{\lambda_i} \beta_{jj}^{(1)} + \lambda_j t_{j2}^{\lambda_i} = k_1^{\lambda_i} t_{j1}^{\lambda_i} + \lambda_i t_{j2}^{\lambda_i},$$

для которых получаем выражение

$$t_{j2}^{\lambda_i} = ((k_1^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(1)}) t_{j1}^{\lambda_i} - \beta_{ji}^{(2)}) / (\lambda_j - \lambda_i). \quad (11)$$

При возмущении n -го порядка коэффициенты, определяющие члены в (2) и (3), соответственно равны

$$k_n^{\lambda_i} = \beta_{ii}^{(n)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} (\beta_{ij}^{(n-1)} t_{j1}^{\lambda_i} + \dots + \beta_{ij}^{(1)} t_{j(n-1)}^{\lambda_i}), \quad (12)$$

$$t_{jn}^{\lambda_i} = ((k_{n-1}^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(n-1)}) t_{j1}^{\lambda_i} + \dots + (k_1^{\lambda_i} - \beta_{jj}^{(1)}) t_{j(n-1)}^{\lambda_i} - \beta_{ji}^{(n)}) / (\lambda_j - \lambda_i), \quad (13)$$

Следовательно, для i -го столбца матрицы элементов формы колебаний при возмущении до n -го порядка имеет место векторное представление

$$\mathbf{L}_i^{(n)} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{3N-6} t_{jn}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j, \quad (i=1,2,\dots,3N-6). \quad (14)$$

Формулы (5)-(7) и (10)-(14), полученные в рамках разработанного аналитического метода и примененного для решения прямой спектроскопической задачи возмущенных колебаний молекул, определяют изменения частот и элементов формы колебаний до любого n -го порядка теории возмущений. Численные расчеты, по полученным формулам являются точными и надежными, а погрешность при реализации численного эксперимента имеет порядок $o(\varepsilon^{n+1})$.

В теории колебаний молекул [3,4], выражения, записанные в матричном виде и определяющие координаты смещения атомов из положения равновесия при нормальных колебаниях, а также выражения для коэффициентов кориолисова взаимодействия и центробежного искажения, имеют множителем матрицу, которая является транспонированной для обратной матрицы элементов формы колебаний

(\tilde{L}^{-1}) . Применение результатов решения прямой спектроскопической задачи для исследования влияния возмущений колебательных состояний молекул на структурно-динамические и колебательно-вращательные параметры многоатомных молекул определяет необходимость получения выражений для возмущенных

членов тензора $L^{-1}(\varepsilon)$. В работе показано, что при аналитическом представлении матрицы динамических коэффициентов основного колебательного уравнения вместе с аналитическим разложением тензора элементов формы колебаний $L(\varepsilon)$ существует разложение в виде сходящегося степенного ряда для возмущенной обратной матрицы элементов формы колебаний.

Уравнение возмущенных колебаний, записанное с использованием обратной матрицы для элементов формы колебаний, имеет вид

$$\mathbf{L}_i^{-1}(\varepsilon)(D + \sum_{n=1} \varepsilon^n D_n) = \lambda_i(\varepsilon)\mathbf{L}_i^{-1}(\varepsilon). \quad (15)$$

Подставляя в (15) ряд (2) для $\lambda_i(\varepsilon)$, а для $\mathbf{L}_i^{-1}(\varepsilon)$ сходящийся ряд, аналогичный (3), и выполняя преобразования в такой же последовательности, как и для столбцов матрицы элементов формы колебаний, получаем, что $t'_{ij} = t_{ij}^{\lambda_i}$. Поэтому формула для возмущения n -го порядка элементов i -го столбца обратной матрицы элементов формы колебаний $(\mathbf{L}_i^{-1})^{(n)}$ будет иметь вид

$$(\mathbf{L}_i^{-1})^{(n)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3N-6} t_{jn}^{\lambda_i} \mathbf{L}_j^{-1}. \quad (16)$$

Полученное разложение (16) доказывает существование аналитического представления матрицы $L^{-1}(\varepsilon)$, которая является обратной для $L(\varepsilon)$ матрицы элементов формы возмущенных колебаний многоатомных молекул.

Влияние возмущений на внутримолекулярные параметры

В колебательной спектроскопии [3,4] за внутренние координаты принимаются изменения внутримолекулярных параметров по сравнению с их равновесными значениями. Они называются естественными колебательными координатами, обозначаются через столбец колебательных координат

$R = \{q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}\}'$. Относительные амплитуды естественных колебательных координат, которые определяют изменения различных структурных параметров для каждого нормального колебания, являются элементами матрицы формы. В спектроскопических исследованиях, основная цель которых состоит в установлении взаимной связи между строением, свойствами многоатомных молекул и их колебательным спектром, требуются точные знания для каждого нормального колебания частоты и соответствующих элементов формы, а также выяснение причин, вызывающих изменения их значений. Форма колебаний решающим образом влияет на величину интенсивности полос в ИК спектрах. Могут существовать полосы поглощения, сохраняющие свое положение в спектре в ряду молекул, содержащих данную группу, но с изменяющейся интенсивностью из-за различной формы колебаний [4,5]. Таким образом, понятие формы нормальных колебаний является важнейшим в колебательной спектроскопии и определяющим в матричном соотношении между нормальными координатами $\{Q_k\}$, ($k = 1, 2, \dots, 3N - 6$) и естественными колебательными координатами $R = LQ$.

Учет свойств симметрии равновесной конфигурации молекулы существенно преобразует вековое уравнение спектроскопической задачи. Полная энергия колебаний разделяется на части в соответствии с типами симметрии, характерными для каждой точечной группы. Это возможно, поскольку кинетическая и потенциальная энергии инвариантны по отношению к операциям симметрии. Симметрия молекулы определяет правила отбора и отнесение частот в ИК спектрах поглощения. Естественные колебательные координаты симметричной молекулы разбиваются на совокупности эквивалентных координат. Если известны соотношения между эквивалентными координатами при каждом нормальном колебании, то по величине одной из эквивалентных координат находят значения всех остальных. Эти результаты объясняют введение других координат, называемых координатами симметрии, столбец которых записывается в виде $S = \{S_1, S_2, \dots, S_{3N-6}\}'$. Они связаны с эквивалентным естественным колебательным линейным ортогональным преобразованием через матрицу U , элементы которой вычисляются по правилам теоретико-группового анализа для неприводимых представлений точечных групп симметрии и соответствующих типов симметрии нормальных колебаний [6,7].

Структурная симметрия молекул применяется как для классификации состояний, так и для изучения молекулярных процессов, находящих отражение в молекулярных спектрах. В монографиях [3-5]

систематизированы сведения, относящиеся к структуре ИК спектров так называемых жестких молекул. Появление и развитие в последние годы экспериментальной техники спектроскопии сверхвысокого разрешения дало возможность более глубокого проникновения в физические явления, происходящие в молекулах, и заставило заново вернуться к вопросам симметрии. Оказалось, что тонкая и сверхтонкая структура спектров высокосимметричных молекул для определенных приближений определяется только симметрией молекул. Рассмотрение нежестких молекул и более строгое изучение колебательно-вращательных переходов потребовало для описания симметрии молекул введения даже новых типов групп [6,7].

В рамках гармонического приближения, на котором основывается теория колебаний многоатомных молекул, матричное соотношение между координатами симметрии S и нормальными координатами имеет вид: $S = ULQ$. Матричные выражения для R и S показывают определяющую роль, которую выполняют матрица элементов формы колебаний при анализе и в расчетах изменений внутримолекулярных параметров, происходящих при возмущенных нормальных колебаниях атомов в молекулах. Аналитические возмущения и соответствующие изменения внутримолекулярных параметров возмущенных нормальных колебаний определяются изменениями элементов столбца $R(\varepsilon)$. Для этого в исходное выражение необходимо подставить представления возмущенной матрицы формы колебаний $L(\varepsilon) = \sum_{n=0} \varepsilon^n L^{(n)}$ и

записать разложение вида $L(\varepsilon) = \sum_{n=0} \varepsilon^n L^{(n)} Q$.

Линейные комбинации изменений длин межатомных связей, валентных углов и других структурно-геометрических параметров, определяемые на основании правил теории симметрии для соответствующих неприводимых типов нормальных колебаний, представлены возмущенными элементами столбца координат симметрии $S(\varepsilon)$. Для возбужденных колебательных состояний их аналитические представления определяются в результате подстановки в выражение для $S(\varepsilon)$ возмущенной матрицы элементов формы колебаний, и записываются матричным выражением

$$S(\varepsilon) = U \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n L^{(n)} \right) Q = \sum_{n=0} \varepsilon^n UL^{(n)} Q \quad (17)$$

Параметры колебательно-вращательного взаимодействия

В колебательной спектроскопии многоатомных молекул [3-5], основанной на приближении гармонических осцилляторов, смещения атомов при нормальных колебаниях определяются матричными выражениями

$$M^{1/2} X = lQ \quad \text{или} \quad X = M^{-1/2} lQ, \quad (18)$$

в которых $\tilde{X} = (\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_n)$ – строка изменения декартовых координат колеблющихся атомов; $l(l^x, l^y, l^z)$ – ортогональная матрица перехода от массово-взвешенных координат смещений атомов из положения равновесия к нормальным координатам, и для нее выполняется равенство $\tilde{l} \tilde{l} = E$; $M^{1/2}$ – диагональная матрица с элементами $m_i^{1/2}$ ($i = 1, 2, \dots, N$), где m_i – масса i -го атома, E – единичная диагональная матрица. Матрица l в (18) определяется произведением

$$l = M^{-1/2} \tilde{B} \tilde{L}^{-1}. \quad (19)$$

Исследование возмущенных колебаний молекул разработанным аналитическим методом матричной теории возмущений позволяет записать аналитическое представление матрицы обратной для возмущенной матрицы элементов формы колебаний. Такое представление имеет вид $L^{-1}(\varepsilon) = \sum_{n=0} \varepsilon^n (L^{-1})^{(n)}$. Применяя

операцию транспонирования к $L^{-1}(\varepsilon)$ и учитывая ее свойства, доказывается утверждение о существовании аналитического разложения по параметру возмущения транспонированной для обратной возмущенной матрицы элементов формы колебаний, которое записывается следующим образом

$$\tilde{L}^{-1}(\varepsilon) = \sum_{n=0} \varepsilon^n (\tilde{L}^{-1})^{(n)}. \quad (20)$$

Вклады в аналитическом возмущении (20) n -го порядка определяются после выполнения операции транспонирования для n -го члена $(L^{-1})^{(n)}$ в аналитическом разложении обратной матрицы. Если подставить (20) в формулу (19), то получим аналитическое выражение для возмущенной ортогональной матрицы смещения атомов из положения равновесия при нормальных колебаниях $l(\varepsilon)$, записанное в матричной форме:

$$l(\varepsilon) = M^{-1/2} \tilde{B} \sum_{n=0} \varepsilon^n (\tilde{L}^{-1})^{(n)}, \quad (21)$$

в котором член возмущения n -го порядка определяется равенством

$$l^{(n)} = M^{-1/2} \tilde{B} (\tilde{L}^{-1})^{(n)}. \quad (22)$$

Поэтому для каждой возмущенной матрицы $l^\alpha(\varepsilon)$, ($\alpha = x, y, z$), определяющей координаты смещения атомов при возмущенных колебаниях, существует разложение в виде степенного ряда по параметру возмущений

$$l^\alpha = \sum_{n=0} \varepsilon^n (l^\alpha)^{(n)}, \quad (23)$$

в котором член при возмущении n -го порядка вместе с (22) и (23) определяется матричным выражением

$$(l^\alpha)^{(n)} = M^{-1/2} \tilde{B}_\alpha (\tilde{L}^{-1})^{(n)}. \quad (24)$$

Элементами матрицы $(l^\alpha)^{(n)}$ для i -го атома при k -м нормальном колебании являются следующие величины

$$(l_{ik}^\alpha)^{(n)} = m_i^{-1/2} \sum_{j=1}^{3N-6} \tilde{S}_{ji}^\alpha (\tilde{L}_{kj}^{-1})^{(n)}, \quad (25)$$

$$(i = 1, 2, \dots, N), (k = 1, 2, \dots, 3N - 6),$$

здесь \tilde{S}_{ji}^α – α -я ($\alpha = x, y, z$) координата \mathbf{s} -вектора Вильсона, записанная с учетом операции транспонирования, выполненной для \tilde{B}_α ($\alpha = x, y, z$).

Подставляя в выражение (18) сначала (23), а затем (24), получим формулы, определяющие изменения декартовых координат колеблющихся атомов возбужденных колебательных состояний. Они записываются следующим образом

$$\begin{aligned} \Delta x(\varepsilon) &= M^{-1/2} l^x(\varepsilon) Q = M^{-1} \tilde{B}_x \sum_{n=0} \varepsilon^n (\tilde{L}^{-1})^{(n)} Q, \\ \Delta y(\varepsilon) &= M^{-1/2} l^y(\varepsilon) Q = M^{-1} \tilde{B}_y \sum_{n=0} \varepsilon^n (\tilde{L}^{-1})^{(n)} Q, \\ \Delta z(\varepsilon) &= M^{-1/2} l^z(\varepsilon) Q = M^{-1} \tilde{B}_z \sum_{n=0} \varepsilon^n (\tilde{L}^{-1})^{(n)} Q, \end{aligned} \quad (26)$$

здесь $\Delta \tilde{\alpha}(\varepsilon) = (\Delta \alpha_1(\varepsilon), \Delta \alpha_2(\varepsilon), \dots, \Delta \alpha_n(\varepsilon))$ – строка изменений α -ой ($\alpha = x, y, z$) декартовой координаты каждого атома при возмущенных колебаниях молекул.

Исследования влияний возмущений на параметры центробежного искажения становятся возможными на основании полученных аналитических разложений (22)-(26) вместе с определяющими выражениями из [8], для которых имеем

$$\alpha_s^{xx}(\varepsilon) = 2 \sum_{i=1}^N m_i^{-1/2} (y_i^0 \sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is}^y)^{(n)} + z_i^0 \sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is}^z)^{(n)}), \quad (27)$$

$$\alpha_s^{xy}(\varepsilon) = -2 \sum_{i=1}^N m_i^{-1/2} y_i^0 \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is}^x)^{(n)} \right), \quad (28)$$

$$A_{ss'}^{xx}(\varepsilon) = \sum_{i=1}^N \left(\left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is}^y)^{(n)} \right) \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is'}^y)^{(n)} \right) + \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is}^z)^{(n)} \right) \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (l_{is'}^z)^{(n)} \right) \right), \quad (29)$$

$$A_{ss'}^{xy}(\varepsilon) = -\sum_{i=1}^N \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (I_{is}^x)^{(n)} \right) \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n (I_{is'}^y)^{(n)} \right), \quad (30)$$

$$(s, s' = 1, 2, \dots, 3N - 6).$$

Для других возмущенных параметров центробежного искажения $\alpha_s^{yy}(\varepsilon)$, $\alpha_s^{zz}(\varepsilon)$, $\alpha_s^{yz}(\varepsilon)$ и $A_{ss'}^{yy}(\varepsilon)$, $A_{ss'}^{zz}(\varepsilon)$, $A_{ss'}^{xz}(\varepsilon)$, $A_{ss'}^{yz}(\varepsilon)$ существуют представления, аналогичные соответственно (27), (28) и (29), (30).

Влияние возмущений на коэффициенты кориолисова взаимодействия доказывается на основании определяющей формулы для вектора $\zeta_{ss'}$ в теории колебаний молекул [8], в которую необходимо подставить возмущенные векторы $\mathbf{I}_{is}(\varepsilon)$ и $\mathbf{I}_{is'}(\varepsilon)$, а затем их аналитические разложения, например, для $\mathbf{I}_{is}(\varepsilon) = \sum_{n=0} \varepsilon^n \mathbf{I}_{is}^{(n)}$, и получаем выражение

$$\zeta_{ss'}(\varepsilon) = \sum_{i=1}^N [\mathbf{I}_{is}(\varepsilon), \mathbf{I}_{is'}(\varepsilon)] = \sum_{i=1}^N \left[\left(\sum_{n=0} \varepsilon^n \mathbf{I}_{is}^{(n)} \right), \left(\sum_{n=0} \varepsilon^n \mathbf{I}_{is'}^{(n)} \right) \right]. \quad (31)$$

Учитывая свойства векторного произведения и группируя члены возмущений одного порядка, то есть при одинаковых степенях параметра ε , получаем аналитическое разложение для коэффициентов кориолисова взаимодействия следующего вида

$$\zeta_{ss'}(\varepsilon) = \sum_i^N \left([\mathbf{I}_{is}, \mathbf{I}_{is'}] + \varepsilon ([\mathbf{I}_{is}, \mathbf{I}_{is'}^{(1)}] + [\mathbf{I}_{is}^{(1)}, \mathbf{I}_{is'}]) + \varepsilon^2 ([\mathbf{I}_{is}, \mathbf{I}_{is'}^{(2)}] + [\mathbf{I}_{is}^{(1)}, \mathbf{I}_{is'}^{(1)}] + [\mathbf{I}_{is}^{(2)}, \mathbf{I}_{is'}]) + \varepsilon^3 ([\mathbf{I}_{is}, \mathbf{I}_{is'}^{(3)}] + [\mathbf{I}_{is}^{(1)}, \mathbf{I}_{is'}^{(2)}] + [\mathbf{I}_{is}^{(2)}, \mathbf{I}_{is'}^{(1)}] + [\mathbf{I}_{is}^{(3)}, \mathbf{I}_{is'}]) + \dots \right), \quad (32)$$

$$(s, s' = 1, 2, \dots, 3N - 6).$$

Заметим, что координаты $(\mathbf{I}_{is}^\alpha)^{(n)}$ возмущенных вкладов n -го порядка вектора $\mathbf{I}_{is}^{(n)}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) в (32) определяются согласно формулы (24). Следовательно, для любого возмущенного n -го члена в (32) выполняется равенство

$$\zeta_{ss'}(\varepsilon) = \sum_{r=0}^N [\mathbf{I}_{is}^r, \mathbf{I}_{is'}^{(n-r)}]. \quad (33)$$

Колебательный момент импульса, определенный формулой из [8], при возмущении $\boldsymbol{\pi}(\varepsilon)$ преобразуется к аналитическому представлению вида

$$\boldsymbol{\pi}(\varepsilon) = \sum_s \sum_{s'} \zeta_{ss'}(\varepsilon) Q_s P_{s'} = \sum_s \sum_{s'} \sum_{n=0} \varepsilon^n \zeta_{ss'}^{(n)} Q_s P_{s'}, \quad (34)$$

в котором члены возмущения n -го порядка определяются вектором $\zeta_{ss'}^{(n)}$ из (33).

Влияние возмущений на обратный модифицированный тензор инерции, определенный в [8] разложением по нормальным координатам, будет проявляться для $\mu(\varepsilon)$ через возмущение соответствующих тензоров первого $\mu_s^{(1)}(\varepsilon)$, второго $\mu_s^{(2)}(\varepsilon)$ и более высоких порядков. Для члена первого порядка выполняется равенство

$$\mu_s^{(1)}(\varepsilon) = -(I_0)^{-1} \alpha_s(\varepsilon) (I_0)^{-1}, \quad (35)$$

в котором элементы возмущенной матрицы $\alpha_s(\varepsilon)$ определены в (27) и (28). Возмущение для элементов $(\mu_s^{(2)})^{\alpha\beta}(\varepsilon)$ тензора $\mu_{ss'}^{(2)}(\varepsilon)$ определяется через аналитические представления членов $\alpha_s^{\alpha\xi}(\varepsilon)$ и $\alpha_{s'}^{\beta\xi}(\varepsilon)$ из выражения (24).

Заключение

Таким образом, а работе для решения прямой спектроскопическая задача возмущенных колебаний молекул предложен и разработан метод дискретного спектрального анализа матричной теории возмущений для исследования влияния возмущения матрицы динамических коэффициентов на изменения частот и элементов тензора формы колебаний. Получены формулы аналитических представлений до n -го порядка

возмущений для структурно-геометрических параметров, смещений атомов, для параметров центробежного искажения, коэффициентов кориолисова взаимодействия, колебательного момента импульса и коэффициентов в разложении модифицированного тензора инерции. Они позволяют теоретически описывать и предсказывать особенности в изменениях внутримолекулярных и спектроскопических параметров возмущенных колебаний многоатомных молекул.

Литература

1. Дж. Уилкинсон Алгебраическая проблема собственных значений, М.: Наука, 1970, 546с.
2. П. Ланкастер Теория матриц, М.: Наука, 1982, 272с.
3. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560с.
4. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельшевич Колебание молекул, М.: Наука, 1972, 700с.
5. К.И. Бенуэлл Основы молекулярной спектроскопии, М.: Мир, 1985, 384с.
6. Ф. Банкер Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия, М.: Наука, 1987, 280с.
7. А.В. Буренин Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики, Н. Новгород: ИПФ РАН, 2012, 416с.
8. П.А. Браун, А.А. Киселев Введение в теорию молекулярных спектров, Л.: ЛГУ, 1983, 232с.

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОГО СДВИГА S-УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ

А.В. Маханьков, С.В. Чурочкина

Саратовский государственный университет

С помощью амплитуды рассеяния исследуется кулоновское взаимодействие от диаграммы обмена тремя параллельными фотонами в водородоподобном атоме. Метод квазипотенциала позволяет получать новые вклады в тонкий сдвиг уровней энергии в пятом порядке по константе тонкой структуры.

Введение

Легкие одноэлектронные атомы – классический объект квантовой физики. Само открытие и дальнейшее развитие квантовой механики тесно связаны с объяснением главных особенностей уровней энергии атома водорода.

Каждый новый шаг в развитии квантовой физики приводил к лучшему пониманию физики связанных состояний. Правила квантования Бора старой квантовой теории были созданы, чтобы объяснить существование устойчивых дискретных энергетических уровней. Нерелятивистская квантовая механика Гейзенберга и Шредингера давала самосогласованную схему для описания связанных состояний. Релятивистский спин электрона, введенный в уравнении Дирака, количественно описывал главные экспериментальные особенности спектра водорода. Открытие Лэмбовского сдвига [1], тонкие несоответствия между предсказаниями уравнения Дирака и экспериментальными данными инициировали развитие современной релятивистской квантовой электродинамики и впоследствии Стандартной Модели современной физики.

Несмотря на свою долгую и богатую историю, теория связанных состояний атома все еще актуальна сегодня. Новую значимость физике связанных состояний дало развитие квантовой хромодинамики – современной теории сильных взаимодействий. Было установлено, что все адроны представляют собой связанные состояния (на подобию атомных) элементарных кварков. Следовательно, с современной точки зрения теорию связанных состояний атома можно было рассматривать как теоретическую лабораторию и испытательную площадку для изучения особенностей физики связанных состояний, свободную от дальнейших сложностей, связанных с непертурбативными эффектами квантовой хромодинамики, которые играют особенно важную роль в случае легких адронов. Квантовая электродинамика и квантовая хромодинамика теорий связанных состояний тесно переплетены сегодня, так что очень часто встречаются теоретические исследования, в которых новые результаты получаются одновременно, скажем для позитрония и тяжелого кваркония.

Другим мощнейшим стимулом для дальнейшего развития теории связанных состояний является впечатляющий экспериментальный прогресс в прецизионных измерениях уровней энергии атомов. Достаточно упомянуть, что относительная неопределенность измерений частоты $1S-2S$ перехода в атоме водорода была уменьшена в течение последних лет на три порядка по величине от $3 \cdot 10^{-10}$ [2] до $3.4 \cdot 10^{-13}$

[3]. Относительная неопределенность измерений сверхтонкого расщепления в атоме мюония была уменьшена в последнее время в три раза от $3.6 \cdot 10^{-8}$ [4] до $1.2 \cdot 10^{-8}$ [5].

Экспериментальному прогрессу был противопоставлен в последние годы стремительный теоретический прогресс. Недавно были опубликованы обзоры [6-9], которые включают в себя новые теоретические результаты.

Для прогресса фундаментальных исследований в физике элементарных частиц необходимы сведения о точных значениях важнейших физических констант. Одним из важнейших критериев истинности новых моделей взаимодействий является использование в них установленных на настоящий момент параметров элементарных частиц – их массы, заряда и т.п.

Структура уровней энергии водородоподобных атомов характеризуется тремя малыми параметрами: константой тонкой структуры α , величиной заряда тяжелой частицы, характеризуемой $Z\alpha$, и параметром, зависящим от отношения масс легкой и тяжелой частиц m_1/m_2 . Нас интересуют поправки на отдачу, зависящие от параметров $Z\alpha$ и m_1/m_2 . Лидирующие вклады к S -уровням энергии обусловлены однофотонными обменами [10] и имеют порядок $(Z\alpha)^2 m_1^2/m_2$ и $(Z\alpha)^4 m_1^2/m_2$. Отсюда следует, что обмены большим числом фотонов приводят к поправкам $(Z\alpha)^5$ и выше.

Одним из наиболее эффективных методов, используемых для расчета уровней энергии, является квазипотенциальный подход [11].

Математическая модель

Основное уравнение квазипотенциального подхода имеет вид

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

где $\Psi_E(\vec{q})$ – волновая функция, E – собственное значение полной энергии, $\varepsilon_{ip} = \sqrt{p^2 + m_i^2}$, $i = 1, 2$, m_i – масса i -й частицы водородоподобного атома; квазипотенциал $V(\vec{p}, \vec{q}; E)$ представляется в виде $V = T_+(I + FT_+)^{-1}$, операция $(\dots)_+ = u_1^* u_2^* \gamma_{10} \gamma_{20} (\dots) u_1 u_2$ означает проектирование на состояния с положительными энергиями, u_i – дираковский биспинор, записанный в двухкомпонентной форме, γ_{i0} – матрицы Дирака, $i = 1, 2$, амплитуда рассеяния $T(\vec{p}, \vec{q}; E) = T(\vec{p}, \vec{q}, p_0, q_0; E)|_{p_0=q_0=0}$, $F = (2\pi)^3 \delta(\vec{p} - \vec{q})(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})^{-1}$. Параметры \vec{p} , \vec{q} и E можно считать независимыми.

Используя обычное разложение амплитуды рассеяния T в ряд по степеням константы тонкой структуры α

$$T_+ = T_+^{(2)} + T_+^{(4)} + T_+^{(6)} + \dots, \quad (2)$$

получим

$$V = T_+(1 - FT_+ + FT_+FT_+ - \dots) \quad (3)$$

или с точностью до третьего порядка теории возмущения

$$V = V^{(2)} + V^{(4)} + V^{(6)} = T_+^{(2)} + T_+^{(4)} + T_+^{(6)} - (T_+^{(2)} + T_+^{(4)})F(T_+^{(2)} + T_+^{(4)}) + T_+^{(2)}FT_+^{(2)}FT_+^{(2)}. \quad (4)$$

Отсюда

$$V^{(2)} = T_+^{(2)}, \quad V^{(4)} = T_+^{(4)} - T_+^{(2)}FT_+^{(2)}, \quad V^{(6)} = T_+^{(6)} - T_+^{(2)}FT_+^{(4)} - T_+^{(4)}FT_+^{(2)} + T_+^{(2)}FT_+^{(2)}FT_+^{(2)}. \quad (5)$$

Поправки к уровням энергии определяются выражением

$$\begin{aligned} \Delta E = & \psi(\vec{p})\Delta V(\vec{p}, \vec{q}; E)\psi(\vec{q}) + \psi(\vec{p})(\Delta V\bar{G}_c^+\Delta V)(\vec{p}, \vec{q}; E)\psi(\vec{q}) + \\ & + \psi(\vec{p})(\Delta V\bar{G}_c^+\Delta V\bar{G}_c^+\Delta V)(\vec{p}, \vec{q}; E)\psi(\vec{q}) + E^{(1)}\psi(\vec{p})\left(\Delta V\frac{\partial\bar{G}_c^+}{\partial E}\Delta V\right)(\vec{p}, \vec{q}; E)\psi(\vec{q}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta V = V - v_c$, v_c – кулоновский потенциал, а $\varphi_c(\vec{q})$ – кулоновская волновая функция.

Амплитуда рассеяния T строится с помощью Фейнмановской диаграммной техники. В случае кулоновской калибровки

$$T_+^{(2)} = (K_C)_+ + (K_T)_+, \quad (7)$$

где ядра $(K_C)_+$ и $(K_T)_+$ описывают обмен одним кулоновским и одним поперечным фотоном соответственно.

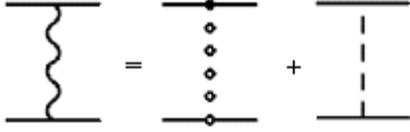


Рис. 1. Диаграмма обмена одним фотоном



Рис. 2. Диаграммы обмена двумя фотонами

Двухфотонные взаимодействия с амплитудой $T_+^{(4)} = (T_{\text{par}})_+^{(4)} + (T_{\text{cr}})_+^{(4)}$ представляются диаграммами обмена двумя параллельными и двумя перекрестными фотонами.

Трехфотонные взаимодействия описываются пятью диаграммами.

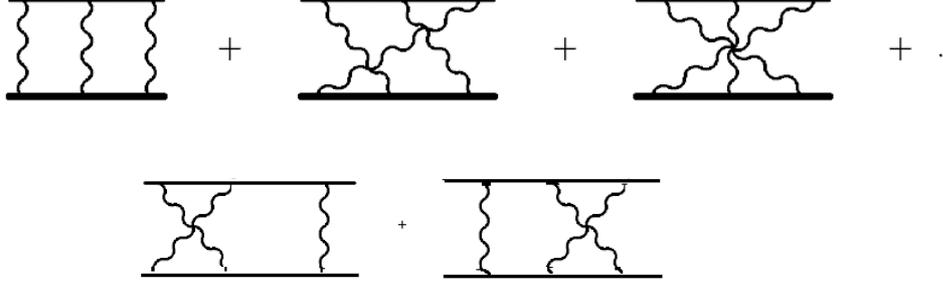


Рис. 3. Диаграммы обмена тремя фотонами

В данной работе будет анализироваться лишь одна из этих диаграмм – диаграмма обмена тремя параллельными кулоновскими фотонами.

Для обмена тремя параллельными кулоновскими фотонами имеем

$$\Delta E_{\text{ccc}}^{\text{par}} = \langle \varphi_C(\vec{p}) | (K_C G_0 K_C G_0 K_C)_+ (\vec{p}, \vec{q}; E) | \varphi_C(\vec{q}) \rangle. \quad (8)$$

Явный вид ядра

$$\begin{aligned} (K_C G_0 K_C G_0 K_C)_+ = & -\frac{(4\pi\alpha)^3}{k_p^2 r_k^2 r_q^2} \left\{ \frac{u_1^*(\vec{p}) \Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_1^+(\vec{r}) u_1(\vec{q}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_2^+(-\vec{k}) \Lambda_2^+(-\vec{r}) u_2(-\vec{q})}{(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k} - E_1 - E_2)(\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{2r} - E_1 - E_2)} + \right. \\ & + \frac{u_1^*(\vec{p}) \Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_1^-(\vec{r}) u_1(\vec{q}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_2^+(-\vec{k}) \Lambda_2^-(\vec{r}) u_2(-\vec{q})}{(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k} - E_1 - E_2)(\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{2r} + E_1 + E_2)} + \\ & + \frac{u_1^*(\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_1^+(\vec{r}) u_1(\vec{q}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_2^-(\vec{k}) \Lambda_2^+(\vec{r}) u_2(-\vec{q})}{(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k} + E_1 + E_2)(\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{2r} - E_1 - E_2)} + \\ & \left. + \frac{u_1^*(\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_1^-(\vec{r}) u_1(\vec{q}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_2^-(\vec{k}) \Lambda_2^-(\vec{r}) u_2(-\vec{q})}{(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k} + E_1 + E_2)(\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{2r} + E_1 + E_2)} \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь Λ_i^\pm – проекционный оператор, $i = 1, 2$, $k_p = |\vec{k} - \vec{p}|$.

Результат расчета матричной структуры

$$\begin{aligned} u_i^*(\pm\vec{p}) \Lambda_i^+(\pm\vec{k}) \Lambda_i^+(\pm\vec{r}) u_i(\pm\vec{q}) = & \frac{N_{m_i p} N_{m_i q}}{4\varepsilon_{ik} \varepsilon_{ir}} \left\{ M_{ik} M_{ir} + (\vec{k}\vec{r}) + \frac{M_{ik}}{M_{iq}} (\vec{r}\vec{q}) + \frac{\varepsilon_{ir} - m_i}{M_{iq}} (\vec{k}\vec{q}) + \frac{M_{ir}}{M_{ip}} (\vec{p}\vec{k}) + \right. \\ & \left. + \frac{\varepsilon_{ik} - m_i}{M_{ip}} (\vec{p}\vec{r}) + \frac{(\vec{p}\vec{k})(\vec{r}\vec{q})}{M_{ip} M_{iq}} + \frac{(\varepsilon_{ik} - m_i)(\varepsilon_{ir} - m_i)}{M_{ip} M_{iq}} (\vec{p}\vec{q}) \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_i^*(\pm\vec{p}) \Lambda_i^+(\pm\vec{k}) \Lambda_i^-(\pm\vec{r}) u_i(\pm\vec{q}) = & \frac{N_{m_i p} N_{m_i q}}{4\varepsilon_{ik} \varepsilon_{ir}} \left\{ M_{ik} (\varepsilon_{ir} - m_i) - (\vec{k}\vec{r}) + \frac{M_{ik}}{M_{iq}} (\vec{r}\vec{q}) + \frac{M_{ir}}{M_{iq}} (\vec{k}\vec{q}) + \right. \\ & \left. + \frac{\varepsilon_{ir} - m_i}{M_{ip}} (\vec{p}\vec{k}) - \frac{\varepsilon_{ik} - m_i}{M_{ip}} (\vec{p}\vec{r}) - \frac{(\vec{p}\vec{k})(\vec{r}\vec{q})}{M_{ip} M_{iq}} + \frac{(\varepsilon_{ik} - m_i) M_{ir}}{M_{ip} M_{iq}} (\vec{p}\vec{q}) \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

$$u_i^*(\pm\vec{p})\Lambda_i^-(\pm\vec{k})\Lambda_i^+(\pm\vec{r})u_i(\pm\vec{q}) = \frac{N_{m_i,p}N_{m_i,q}}{4\varepsilon_{ik}\varepsilon_{ir}} \left\{ (\varepsilon_{ik} - m_i)M_{ir} - (\vec{k}\vec{r}) + \frac{\varepsilon_{ik} - m_i}{M_{iq}}(\vec{r}\vec{q}) - \frac{\varepsilon_{ir} - m_i}{M_{iq}}(\vec{k}\vec{q}) - \right. \\ \left. - \frac{M_{ir}}{M_{ip}}(\vec{p}\vec{k}) + \frac{M_{ik}}{M_{ip}}(\vec{p}\vec{r}) - \frac{(\vec{p}\vec{k})(\vec{r}\vec{q})}{M_{ip}M_{iq}} + \frac{M_{ik}(\varepsilon_{ir} - m_i)}{M_{ip}M_{iq}}(\vec{p}\vec{q}) \right\}, \quad (12)$$

$$u_i^*(\pm\vec{p})\Lambda_i^-(\pm\vec{k})\Lambda_i^-(\pm\vec{r})u_i(\pm\vec{q}) = \frac{N_{m_i,p}N_{m_i,q}}{4\varepsilon_{ik}\varepsilon_{ir}} \left\{ (\varepsilon_{ik} - m_i)(\varepsilon_{ir} - m_i) + (\vec{k}\vec{r}) + \frac{\varepsilon_{ik} - m_i}{M_{iq}}(\vec{r}\vec{q}) - \frac{M_{ir}}{M_{iq}}(\vec{k}\vec{q}) - \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon_{ir} - m_i}{M_{ip}}(\vec{p}\vec{k}) - \frac{M_{ik}}{M_{ip}}(\vec{p}\vec{r}) + \frac{(\vec{p}\vec{k})(\vec{r}\vec{q})}{M_{ip}M_{iq}} + \frac{M_{ik}M_{ir}}{M_{ip}M_{iq}}(\vec{p}\vec{q}) \right\}, \quad (13)$$

где $N_{m_i,p} = \sqrt{M_{ip}/2\varepsilon_{ip}}$, $M_{ip} = \varepsilon_{ip} + m_i$, $i = 1, 2$.

После подстановки формул (9-13) в (8) можно получить выражение для расчета поправки к тонкому сдвигу $1S$ уровня энергии водородоподобного атома. Из-за громоздкости этого выражения в данной работе его полностью приводить мы не будем. Наиболее интересная для нас часть этого выражения, которая вносит самый большой вклад, может быть записана следующим образом

$$(\Delta E_{\text{CCC}}^{\text{par}})^{++} = -\frac{1}{16\pi^8} \alpha^8 \mu^5 \int \frac{d^3 p N_p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q N_q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k}{(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k} - E_1 - E_2) \varepsilon_{1k} \varepsilon_{2k} k_p^2} \times \\ \times \int \frac{d^3 r}{(\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{2r} - E_1 - E_2) \varepsilon_{1r} \varepsilon_{2r} k_r^2 r_q^2} [M_{1k} M_{2k} M_{1r} M_{2r} + (\vec{k}\vec{r})(M_{1k} M_{1r} + M_{2k} M_{2r}) + \\ + 2(\vec{r}\vec{q}) M_{1k} M_{2k} \left(\frac{M_{2r}}{M_{1q}} + \frac{M_{1r}}{M_{2q}} \right)], \quad (14)$$

где $N_p = N_{m_1,p} N_{m_2,p}$.

Детальный анализ выражения (14) привел нас к простому результату. Оказалось, что это выражение содержит неизвестный ранее логарифмический по параметру отношению масс частиц вклад, пропорциональный пятому порядку по константе тонкой структуры, и его явный вид

$$(\Delta E_{\text{CCC}}^{\text{par}})^{++} (\ln \beta^{-1}) = -\frac{1}{\pi} \frac{\alpha^5 \mu^3}{m_1 m_2} \beta^2 \ln \beta^{-1}, \quad (15)$$

где $\beta = m_1/m_2$.

Численные значения полученной нами поправки к тонкому сдвигу $1S$ уровня энергии для атомов водорода и мюония соответственно равны

$$\Delta E_H(\alpha^5 \beta^2 \ln \beta^{-1}) \cong -1.0 \text{ Гц}, \\ \Delta E_{\text{Mu}}(\alpha^5 \beta^2 \ln \beta^{-1}) \cong -484.0 \text{ Гц}.$$

Заключение

В заключении необходимо отметить, что квазипотенциальный подход является исключительно эффективным методом описания связанных состояний в квантовой электродинамике, совмещающий простоту и наглядность трехмерного формализма нерелятивистской квантовой механики с ковариантным аппаратом квантовой теории поля. Этот подход открывает новые возможности для повышения точности расчета величины тонкого сдвига уровней энергии водородоподобных атомов.

В рамках проделанной работы был проведен расчет матричной структуры для диаграммы обмена тремя параллельными кулоновскими фотонами. Во время этих расчетов были выявлены и использованы всевозможные симметрии подынтегральных функций для упрощения матричной структуры. После того, как было получено выражение $\Delta E_{\text{CCC}}^{\text{par}}$ для соответствующей поправки к $1S$ уровню энергии, в работе выполнены оценки вкладов различных порядков по малым параметрам константы тонкой структуры α и отношению масс частиц β до интегрирования трехмерных выражений и показано наличие новой логарифмической поправки к тонкому сдвигу основного уровня энергии водородоподобного атома в

пятом порядке по константе тонкой структуры от диаграммы обмена тремя параллельными кулоновскими фотонами.

Литература

1. W. E. Lamb, Jr. Retherford //Physical Review, 1947, Vol. 72, N 3, p. 241–243.
2. M. G. Boshier, P. E. G. Baird, C.J. Foot et al. //Physical Review A, 1989, Vol. 40, N 11, p. 6169–6184.
3. Th. Udem, A. Huber, B. Gross et al. // Physical Review Letters, 1997, Vol. 79, N 14, p. 2646–2649.
4. F. G. Mariam, W. Beer, P.R. Bolton et al. //Physical Review Letters, 1982, Vol. 49, N 14, p. 993–996.
5. W. Liu, M. G. Boshier, S. Dhawan et al. //Physical Review Letters, 1999, Vol. 82, N 4, p. 711–714.
6. H. Grotch //Foundations of Physics, 1994, Vol. 24, N 2, p. 249–272.
7. В.В. Двоеглазов, Ю.Н. Тюхтяев, Р.Н. Фаустов //Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1994, Т.25, В.1, с.144–228.
8. T. Kinoshita //Reports on Progress in Physics, 1996, Vol. 59, N 11, p. 1459–1492.
9. M. Eides, H. Grotch, V.A. Shelyuto //Physics Reports, 2001, Vol. 342, N 2–3, p. 63–261.
10. W.A. Barker, F.N. Glover //Physical Review, 1955, Vol. 99, N 1, p. 317–324.
11. Р.Н. Фаустов //Сообщение ОИЯИ P2-1911, Дубна, 1964.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АПИГЕНИНА

П.М. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, О.В. Пулин, А.Р. Гайсина*

*Саратовский государственный технический университет, Астраханский государственный университет

Показана возможность использования метода функционала плотности для получения достоверных оценок параметров адиабатического потенциала гидроксизамещенных флавона.

Введение

Апигенин (Рис.1) известный представитель соединений группы флавоноидов, обладающий антиоксидантными свойствами и содержащийся во многих продуктах растительного происхождения. Практическая медицина приписывает этому соединению антиканцерогенные свойства. Исследование биологической активности апигенина, как тригидроксизамещенного фенола, на молекулярном уровне связано с анализом его адиабатического потенциала, который, согласно современным научным понятиям, определяет основные физико-химические свойства молекулярных объектов. Такой анализ возможен на основании квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений, которая наглядно проявляется в их оптических спектрах, наиболее информативными из которых являются колебательные (ИК и КР) спектры.

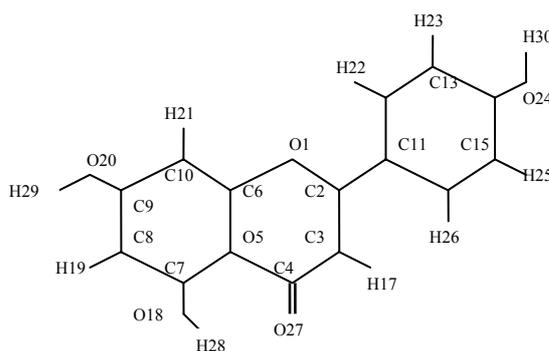


Рис. 1 Молекулярная диаграмма апигенина C₁

Целью данного сообщения является интерпретация спектра фундаментальных колебаний возможных конформеров апигенина на основании квантовых расчетов его геометрии и параметров адиабатического потенциала в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [1]. Исследование носит предсказательный характер, поскольку имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по колебательным спектрам апигенина [2] носят ограниченный характер.

Анализ результатов модельных расчетов структуры и спектра

Оптимизация геометрии апегенина осуществлялась в предположении плоской конфигурации соединения (симметрия C_s) для восьми различных относительных положений трех гидроксильных групп,

определяемых значениями двугранных углов D1(5,7,18,28), D2(8,9,20,29), D3(13,14,21,30). Оценка длин валентных связей (Å) и значений валентных углов (°) представлена в таблице 1. Для конкретного конформера расхождение в значениях длин валентных связей не превышает 0.02 Å, валентных углов не превышает величины ~ 3°. Исключение составляют валентные углы A_(8,9,20) и A_(13,14,24). Расхождение достигает значения ~ 6°, однако закономерности, связанные с положением гидроксильной группы относительно соответствующего шестичленного цикла, сохраняются.

Отметим, что для конформеров, в которых значение двугранного угла D1=0, расчетное значение межатомного расстояния R(O27H29) ~ 1.7 Å свидетельствует о возможности наличия внутримолекулярной водородной связи. Данное предположение подтверждают данные, представленные в таблице 2. Имеет место смещение полосы, интерпретированной как валентное колебание связи OH(*q*_{OH}) в длинноволновый диапазон спектра на величину более 500 см⁻¹. В коротковолновый диапазон, согласно модельным расчетам, смещается полоса деформационного (крутильного (*χ*_{OH})) колебания этой связи. Такое поведение полос дает основание предполагать наличие сильной водородной связи между атомами водорода H29 и кислорода O27. Характер поведения указанных полос можно использовать для спектральной идентификации конформеров апегинина.

По положению полос в колебательном спектре апегинина весь набор конформеров можно разделить на две группы. В первую входят конформеры с D1 = 0°, во вторую группу с D1 = 180°. Теоретическая интерпретация колебательных спектров для каждой из групп предложена в таблицах 3 и 4. В рамках каждой группы приведены усредненные модельные оценки положения полос с учетом ангармонического смещения. Относительное смещение полос для конкретного конформера не превышает величины ~ 10 см⁻¹. В таблицах приведены максимальные расчетные значения интенсивностей полос в ИК и КР спектрах, а для каждого конформера группы относительное значение интенсивностей по отношению к максимальным значениям. Такое представление данных, по нашему мнению, позволяет выделять полосы для задач спектральной идентификации конформеров.

Для оценки ангармонического смещения полос использована известная модель [3]

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

И соотношение для диагональной ангармонической константы из публикации [4]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/\nu_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}) \quad (2)$$

Оценочные значения ангармонических силовых констант (*F*_{srt} и *F*_{srtv}) для связей OH заимствованы из публикации [5,6].

Спектральная идентификация конформеров апегинина в диапазоне 1700 см⁻¹, как следует из таблиц 3 и 4, затруднена ввиду малых значений энергетической щели (~20 см⁻¹) между соседними полосами. В диапазоне ниже 1100 см⁻¹ мала интенсивность полос. Тем не менее, можно констатировать, что имеет место перераспределение интенсивностей соседних полос в зависимости от типа конформера. При хорошем спектральном разрешении этот факт можно использовать для идентификации конформеров.

Отметим, что, несмотря на смешивание форм нормальных колебаний, в характере поведения частот фундаментальных колебаний бензольного фрагмента проявляются закономерности, свойственные паразамещенным бензола [7]. Данный факт дает основание предполагать, что весь набор фундаментальных колебаний замещенных флавона можно условно разделить на части, относящиеся к бензольному и сопряженным фрагментам соответственно. В этом случае появляется дополнительный аргумент в обосновании предсказательных возможностей метода функционала плотности для теоретической интерпретации соединений группы флавоноидов.

Заключение

Анализ модельных расчетов колебательных состояний конформеров апегинина их сравнение с имеющимися экспериментальными данными позволяют сделать предположение о возможности использования метода функционала плотности для получения достоверных оценок параметров адиабатического потенциала гидроксизамещенных флавона и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

Литература

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian Inc, Pittsburg PA, 2003.
2. С. Corredor, Т. Teslova, M.V. Canamares et al. // Vibrational spectroscopy, 2009, Vol. 49, p.190-195.
3. A.R. Hoy, I.M. Mills, G.Strey // J. Mol. Phys., 1972, Vol. 21, N 6, p. 1265-1290
4. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
5. В.Ф. Пулин, П.М. Элькин, М.А. Эрман // Вестник Саратов. гос. тех. ун-та., 2011, № 3 (37), с.91-95.
6. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2 (14), с.55-61.

7. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560 с.

Таблица 1 Оптимизированные геометрические параметры апигенина

R _(1,2)	1.37	R _(8,9)	1.40	R _{O---H}	1.70	A _(1,6,10)	116	A _(11,12,13)	121
R _(1,6)	1.37	R _(9,10)	1.39	A _(2,1,6)	121	A _(5,7,8)	120	A _(11,12,22)	119
R _(2,3)	1.35	R _(11,12)	1.40	A _(1,2,3)	121	A _(5,7,18)	120	A _(12,13,14)	120
R _(2,11)	1.47	R _(11,16)	1.40	A _(1,2,11)	112	A _(7,8,9)	119	A _(12,13,23)	119
R _(3,4)	1.46	R _(12,13)	1.39	A _(2,3,4)	122	A _(7,8,19)	120	A _(13,14,15)	119
R _(4,5)	1.48	R _(13,14)	1.40	A _(2,3,17)	121	A _(8,9,10)	121	A _(13,14,24)	123
R _(4,27)	1.22	R _(14,15)	1.40	A _(3,4,5)	115	A _(8,9,20)	116	A _(14,15,16)	120
R _(5,6)	1.41	R _(15,16)	1.39	A _(3,4,27)	122	A _(6,10,9)	117	A _(14,15,25)	118
R _(5,7)	1.42	R _(CO)	1.36	A _(4,5,6)	120	A _(6,10,21)	120	A _(11,16,15)	121
R _(6,10)	1.39	R _(CH)	1.08	A _(4,5,7)	121	A _(2,11,12)	120	A _(11,16,26)	120
R _(7,8)	1.39	R _(OH)	0.96	A _(1,6,5)	120	A _(2,11,16)	121	A _(7,18,28)	106

Таблица 2 Интерпретация колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах апигенина

Форма колеб	V _{эксп} [5,6]	v _{анг}	0;180;180		v _{анг}	0;0;0		v _{анг}	180;180;180		v _{анг}	180;0;0	
			0;180;0			0;0;180			180;180;0			180;0;180	
			ИК	КР		ИК	КР		ИК	КР		ИК	КР
φ _{ОН28}	-	3136	432	155	3109	431	136	3679	68	188	3682	59	184
φ _{ОН29}	3636	3696	72	132	3693	96	198	3695	72	126	3698	90	189
φ _{ОН30}		3690	100	255	3690	106	256	3692	91	237	3691	95	242
χ _{ОН28}	871	859	99	0.6	867	102	0.8	414	103	3.0	392	69	3.0
χ _{ОН29}	-	355	98	2.7	380	113	3.2	358	130	3.9	362	123	3.4
χ _{ОН30}	310	370	116	3.7	371	102	3.8	355	72	2.6	342	109	3.5

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР в Å⁴/а.е.м.

Таблица 3 Интерпретация колебательного спектра конформеров апигенина (группа 1)

Форма колебаний	V _{эксп} [2,7]	v _{анг}	ИКс	КР	0;180;0		0;180;180		0;0;0		0;0;180	
					ИКс	КР	ИКс	КР	ИКс	КР	ИКс	КР
Q,β,γ,Q _{C=O}	1654	1658	551	393	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9
Q',β',γ',Q _{C=O}	1617	1617	205	81	0.2	0.9	0.1	1.0	1.0	0.0	0.7	0.1
Q',β',γ',Q _{C=O}	1607	1606	764	1204	1.0	0.9	0.9	0.6	0.9	1.0	1.0	0.8
Q,β,γ	1599	1597	282	679	0.1	0.3	1.0	1.0	0.0	0.1	0.2	0.6
Q,β,γ,Q _{C=O}	1581	1586	94	318	1.0	0.2	0.1	1.0	0.5	0.1	0.6	0.6
Q,β,γ,Q _{C=O}	-	1573	136	890	0.7	0.9	0.2	0.5	1.0	1.0	0.5	0.7
Q',β'	1511	1506	103	145	1.0	0.5	0.6	0.7	0.6	0.9	0.3	1.0
β,β _{ОН}	1487	1494	402	130	0.7	1.0	0.7	1.0	1.0	0.4	0.9	0.6
β,β _{ОН}	-	1456	171	49	0.7	0.2	0.7	0.2	1.0	1.0	1.0	0.9
Q',β'	1437	1436	176	82	0.3	1.0	1.0	0.9	0.3	1.0	0.9	0.9
β _{ОН} ,Q,γ	-	1425	117	14	1.0	0.8	1.0	0.7	0.2	1.0	0.3	1.0
β,β _{ОН}	1384	1383	118	164	0.4	0.9	0.3	1.0	1.0	0.7	1.0	0.8
Q'	-	1348	380	134	0.3	0.3	1.0	0.8	0.4	0.5	0.9	1.0
β'	1310	1336	297	120	1.0	1.0	0.1	0.3	0.7	0.8	0.0	0.1
β	-	1311	37	28	1.0	0.6	0.6	0.9	0.7	0.7	0.4	1.0
β'	1285	1290	215	75	1.0	1.0	0.7	0.4	0.8	0.8	0.6	0.4
β'	1245	1277	133	30	0.9	0.8	0.6	0.4	1.0	1.0	0.7	0.5
β	1238	1254	84	32	0.7	0.3	1.0	0.4	0.8	1.0	1.0	0.9
Q _{C-C} ,β	1235	1242	118	475	0.3	0.8	0.2	0.8	0.5	1.0	1.0	1.0
β _{ОН}	-	1229	227	268	0.7	0.7	1.0	1.0	0.6	0.5	0.6	0.7
β',β _{ОН} ***	1196	1169	432	189	0.9	1.0	1.0	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9
β,β _{ОН}	1170	1146	284	11	0.8	0.3	0.8	0.2	1.0	1.0	1.0	0.9
β'	1142	1111	19	2.3	0.4	0.2	0.6	0.3	0.2	0.1	1.0	1.0
β	-	1100	56	32	0.9	1.0	0.5	0.9	1.0	0.9	0.5	0.8
Q,γ _{СС}	-	1091	77	4.8	0.4	0.9	0.2	1.0	1.0	0.7	0.7	0.7
β	983	1019	39	5.6	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	0.9	1.0
γ'	837	821	12	45	0.8	1.0	0.8	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0
γ _{СС}	643	630	22	24	0.5	0.9	0.4	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0

										Продолжение таблицы 3			
γ'	588	571	37	22	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	
$\beta_{C=O}$	534	557	21	2.1	1.0	0.6	0.8	0.5	0.7	1.0	0.5	0.8	
γ	-	488	21	1.7	0.7	0.8	1.0	0.5	0.2	1.0	0.4	0.7	
γ'	427	434	25	3.1	0.0	0.7	0.8	1.0	0.0	0.6	1.0	0.9	
γ_{CC}	-	341	26	1.2	0.8	0.9	0.2	0.3	1.0	1.0	0.3	0.4	
ρ	831	831	21	3.1	1.0	0.9	0.3	0.4	1.0	1.0	0.4	0.3	
ρ', χ'	800	826	63	2.2	0.6	0.1	1.0	0.7	0.6	0.1	0.8	1.0	
ρ	-	816	28	1.6	1.0	0.8	0.7	1.0	0.5	0.6	0.2	0.8	
ρ	-	750	67	0.4	0.7	1.0	0.7	1.0	1.0	0.2	1.0	0.2	

Примечание. Частоты колебаний в $см^{-1}$, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$ Штрихом помечены координаты бензольного фрагмента.

Таблица 4 Интерпретация колебательного спектра конформеров апигенина (группа 2)

Форма колебан	$\nu_{\text{эксп}} [2,7]$	$\nu_{\text{анг}}$	ИКс	КР	180;180;180		180;180;0		180;0;0		180; 0;180	
					ИКс	КР	ИКс	КР	ИКс	КР	ИКс	КР
$Q_{C=O}$	1654	1679	493	297	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Q, γ	1617	1631	295	626	0.8	0.7	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.7
Q', β'	1607	1616	164	381	0.9	0.9	0.8	1.0	1.0	0.0	0.9	0.3
Q, β	-	1605	457	1164	1.0	0.9	0.8	0.6	0.7	0.9	0.9	1.0
Q, β	1599	1587	115	188	0.6	1.0	1.0	0.5	0.5	0.1	0.1	1.0
Q', β'	1581	1580	71	457	0.1	0.1	1.0	0.6	1.0	1.0	0.5	0.4
β'	1511	1509	141	73	0.7	1.0	1.0	0.6	0.9	0.6	0.6	1.0
Q, β, β_{OH}	1496	1488	53	32	0.2	0.9	0.2	1.0	1.0	0.5	0.8	0.5
Q, β, β_{OH}	-	1453	167	34	0.7	0.3	0.7	0.4	1.0	1.0	1.0	0.8
β'	1452	1431	139	45	0.8	0.7	0.1	1.0	0.2	0.8	1.0	0.6
Q, γ	1384	1370	74	78	0.7	1.0	0.8	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0
Q_{C-C}, β_{OH}	-	1354	107	77	0.0	1.0	0.0	0.8	0.9	0.7	1.0	1.0
β_{OH}, β'	1310	1340	132	15	1.0	0.7	0.1	1.0	0.0	1.0	1.0	0.8
β', β	-	1330	452	117	0.7	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	0.4	0.8
Q', β'	-	1289	267	71	0.8	0.5	1.0	1.0	0.6	0.7	0.4	0.2
q_{CO}, β'	1285	1275	118	26	0.4	0.4	0.7	0.8	1.0	1.0	0.7	0.6
Q, β, β_{OH}	-	1261	131	43	1.0	0.8	0.9	0.8	0.7	1.0	0.8	0.9
β	-	1240	102	438	0.8	0.8	0.3	0.7	0.4	0.9	1.0	1.0
Q_{C-C}	-	1223	108	153	0.1	1.0	0.0	0.8	1.0	0.3	1.0	0.4
β_{OH}	-	1197	162	23	1.0	0.3	0.9	0.2	0.4	0.7	0.2	1.0
β_{OH}, β^{***}	1156	1168	543	152	1.0	0.9	1.0	1.0	0.6	1.0	0.7	0.9
β_{OH}, β	-	1157	270	5.6	0.2	1.0	0.1	0.9	1.0	0.8	1.0	0.7
γ, β, Q^{**}	-	1085	192	38	0.7	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0
β, γ_{CC}	-	1024	43	6.1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	0.8	1.0
Q, γ	-	967	34	11	0.8	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9
γ'	820	820	13	42	0.8	1.0	0.8	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0
γ_{CC}	-	624	11	25	0.1	0.9	0.2	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0
γ'	580	569	18	16	0.6	1.0	0.6	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
$\beta_{C=O}$	-	510	22	6.5	0.8	0.9	1.0	1.0	0.4	1.0	0.3	1.0
γ	-	481	26	1.2	1.0	0.4	0.7	0.6	0.3	1.0	0.5	0.6
β_{CO}	-	338	22	0.9	0.5	0.2	0.9	0.1	1.0	1.0	0.4	1.0
ρ		849	31	2.9	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.6	0.9
ρ'	854	829	57	0.3	1.0	0.7	0.8	1.0	0.8	1.0	1.0	0.8
ρ'	800	792	22	1.4	0.4	1.0	0.6	0.8	0.4	0.7	1.0	0.4
ρ	-	785	28	1.3	0.7	0.6	0.8	0.6	1.0	0.5	0.4	1.0
ρ, χ	-	765	26	1.0	1.0	0.7	0.9	0.7	0.0	0.9	0.0	1.0
χ	-	759	52	1.0	0.6	0.6	0.6	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГАЛОИДОЦИТОЗИНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

М.Д. Элькин, Н.А. Равчеева, В.Ф. Пулин, О.А. Алыкова*

*Саратовский государственный университет, Астраханский государственный университет

Показано, что методы функционала плотности позволяют получать достоверные оценки параметров адиабатического потенциала производных цитозина и строить на их основе структурно-динамические модели исследуемого класса соединений.

Введение

Галоидозамещенные цитозина известные биомолекулы, входящие в состав нуклеотидов ДНК и РНК. Исследование их биологической активности на молекулярном уровне связано с анализом адиабатических потенциалов соединений, определяющих их основные физико-химические свойства. Численные характеристики адиабатического потенциала – гармонические и ангармонические силовые постоянные проявляются в оптических спектрах молекул и, в первую очередь, в колебательных спектрах молекулярных объектов. Для 5-фторо, 5-хлоро и 5-бромо цитозинов (Рис.1) экспериментальные исследования колебательных спектров и их теоретическая интерпретация в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний представлены, к примеру, в публикациях [1-3].

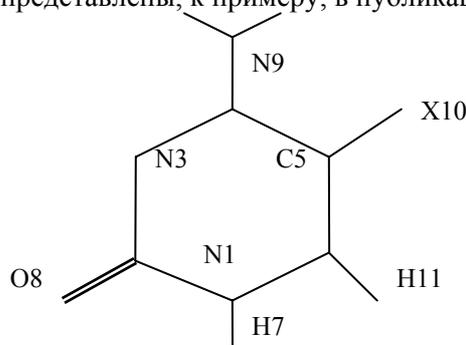


Рис.1. Молекулярная диаграмма галоидоцитозина (X= F,Cl, Br)

Цель сообщения – построение структурно-динамических моделей мономеров и димеров галоидоцитозина цитозина с учетом ангармонизма колебаний в рамках метода DFT/b3LYP [4].

Результаты модельных расчетов структуры и спектра

Оптимизация исходной геометрии для плоской и пирамидальной структуры аминогруппы (NH₂) приводит к значениям длин валентных связей и валентных углов, представленных в таблице 1. По этим данным соединения имеют плоскую структуру, влиянием атома – галоида на геометрию шестичленного остова можно пренебречь. Для длин связей CX (X= F,Cl, Br) получены следующие значения 1.36, 1.76, 1.91 Å соответственно.

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения осуществлялась с помощью известного соотношения [5]

$$E_v = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для ангармонических констант χ_{sr} использованы выражения из публикации [6]

Весь набор фундаментальных колебаний галоидоцитозинов можно разделить на три группы (таблицы 2-5). К первой группе (таблица 2) отнесены колебания фрагментов, участвующих в образовании водородной связи в димерах (N₁H₇ и C₂O₈). Колебания являются характеристическими по частоте ($\Delta\nu < 20$ см⁻¹) форме колебаний и интенсивности. Ко второй группе (таблица 3) отнесены колебания, для которых имеет место существенное смещение положения полос при образовании димеров соединения. В третью группу (таблица 4) входят колебания, смещением полос которых при димеризации можно пренебречь. Здесь разброс частот того же порядка, как и смещение при смене базиса расчета.

Отметим две особенности колебательного спектра исследуемых соединений. Полосы отделены друг от друга энергетическими щелями втрое большими, чем пороговое значение по умолчанию в технологии «Gaussian» [4], что является дополнительным аргументом достоверности рассчитанных значений

интенсивности полос. Приведенные результаты модельных расчетов 5-хлор и 5-бром замещенных цитозина, касающиеся положения и интенсивности полос шестичленного фрагмента близки. Следовательно, подобный результат следует ожидать и для 5-йод цитозина.

Заключение

Представленные результаты моделирования параметров адиабатического потенциала 5-галоидозамещенных цитозина дают основание утверждать следующее. Методы функционала плотности позволяют получать достоверные оценки параметров адиабатического потенциала производны цитозина и строить на их основе структурно-динамические модели исследуемого класса соединений.

Таблица 1 Оптимизированные значения геометрических параметров 5-галоидоцитозинов

R _(1,2)	1,43	R _(3,4)	1,31	A _(2,1,6)	124	A _(3,4,5)	122	A _(1,6,5)	119
R _(1,6)	1,36	R _(4,5)	1,44	A _(2,1,7)	115	A _(5,4,9)	119	A _(1,6,11)	118
R _(2,3)	1,37	R _(4,9)	1,35	A _(1,2,3)	116	A _(4,5,6)	118	A _(4,9,12)	122
R _(2,8)	1,22	R _(5,6)	1,35	A _(1,2,8)	119	A _(4,5,10)	121	A _(4,9,13)	118

Примечание. Длины связей (R_(ij)) в Å, углы (A_(i,j,k)) в °

Таблица 2 Интерпретация колебаний галоидоцитозинов (группа 1)

Форма	v _{эксп}	Мономеры				Димеры						
		v _{анг}	ИК		КР		v _{анг}	ИК		КР		
q _{NH}		3445	60		149		2960	4629		2894		
Q _{C=O}	1679	1737	643		18		1682	1569		1672		
ρ _{NH7}	634	599	75		0.5		949	73		911		
q _{NH}	3445	3439	60	67	170	168	2946	5292	5486	2881	1220	1350
Q _{C=O}	1740	1741	753	789	22	22	1681	2121	2285	1675	58	68
ρ _{NH}	655	617	75	76	0.7	0.7	964	57	56	935	0.7	0.9

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности ИКС км/Моль, СКР – Å³/аем

Таблица 3 Интерпретация колебаний галоидоцитозинов (группа 2)

Форма	v _{эксп}	v _{анг}	ИК		КР		v _{анг}	ИК		КР	
Q,β _{NH}	1342	1395					1462				
γ,Q	1212	1162	52		7.0		1198	246		132	
β _{NH} ,β	1123	1142	78		8.7		1169	87		16	
γ,Q		1044	21		3.2		1073	127		6.1	
γ,Q		887	59		2.8		908	52		2.9	
γ,Q			887		9.1			37		15	
Q,β _{NH}	1545	1502	151	149	19	18	1540	59	53	87	94
β _{NH}	1350	1391	66	69	6.2	6.2	1443	223	240	118	120
Q,γ	1240	1222	30	30	11	9.5	1257	32	36	17	16
Q,β _{NH} ,β	1160	1163	59	57	3.1	3.5	1223	93	90	9.6	9.3

Таблица 4 Интерпретация колебаний в мономере и димере 5-фторцитозина (группа 3)

Форма колеб	v _{эксп} [1,2]	6-311G**			6-311+G**			Димер (6-311G**)			
		v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	v _{анг}	КР
q _{NH2}	3575	3559	68	57	3553	76	47	3560	134	3560	132
q _{NH2}	3421	3434	123	117	3430	127	132	3435	219	3436	378
Q,β	1671	1665	194	15	1657	202	17	1658	604	1658	17
β _{HNH}	1565	1580	320	7.6	1578	323	9.1	1581	941	1586	3.7
Q,β _{NH}	1508	1524	136	22	1518	142	26	1547	129	1540	43
Q,Q _{CN}	1472	1468	238	1.8	1464	330	1.5	1470	916	1477	11
β	1284	1292	53	10	1291	58	11	1317	122	1314	43
q _{CF} ,γ,Q	1238	1242	50	7.9	1237	46	11	1254	24	1253	18
γ		760	35	0.3	743	29	0.1	784	140	776	13
Q,γ	717	729	23	19	728	29	20	742	123	746	50
β _{C=O} ,β _{CF}	609	590	1.0	7.1	589	1.3	6.6	604	3.0	601	28
γ	487	526	0.4	3.0	527	0.4	4.3	546	25	540	14
γ	461	473	0.8	4.9	472	0.9	5.4	495	52	477	7.2
β _{C=O} ,β _{CF}		377	6.7	0.5	373	10	0.6	398	42	389	0.8
β _{CF}		284	6.2	0.9	282	6.6	0.8	282	12	283	2.0

Продолжение таблицы 4

ρ	874	16	2.3	880	16	1.1	887	84	870	6.7
$\rho_{C=O}, \chi$	769	8.2	7.3	768	7.9	8.7	765	42	765	0.3
$\rho_{CN}, \rho_{CF}, \chi$	725	1.4	0.9	708	1.8	0.2	720	10	720	1.9
χ	204	40	0.1	203	73	0.1	214	48	223	0.2

Таблица 5 Интерпретация колебаний в мономерах и димерах 5С1- и 5Вг- цитозина (группа 3)

Форма колебан	$\nu_{\text{экс}}$ [2,3]	Мономер			Димер			
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	$\nu_{\text{анг}}$	КР
5-хлорцитозин								
ν_{NH_2}	3490	3555	66	42	3555	93	3555	72
ν_{NH_2}	3400	3431	119	95	3432	199	3432	331
$\nu_{\text{C}\beta}, \nu_{\text{CNH}}$	1650	1633	402	9.6	1629	1116	1627	19
ν_{HNH}	1600	1578	152	7.4	1583	627	1579	1.0
$\nu_{\text{CN}}, \nu_{\text{Q}}, \nu_{\beta}$	1400	1447	128	3.5	1455	654	1450	4.9
ν_{β}	1280	1284	3.8	6.8	1294	13	1292	45
ν_{CNH}	1010	1059	26	2.2	1079	28	1077	5.2
$\nu_{\text{CCl}}, \nu_{\gamma}$	955	1024	74	3.6	1042	75	1039	9.3
$\nu_{\text{Q}}, \nu_{\gamma}$	930	887	8.4	1.5	917	50	910	11
ν_{γ}	800	750	2.6	20	770	18	769	39
ν_{γ}	630	639	27	2.7	657	225	649	10
$\nu_{\text{C=O}}, \nu_{\gamma}$	-	570	6.0	8.2	586	14	583	37
$\nu_{\gamma}, \nu_{\text{CN}}$	-	526	1.5	2.9	548	57	538	16
$\nu_{\gamma}, \nu_{\text{CN}}$	430	401	1.7	6.6	418	5.4	409	11
ν_{γ}	-	345	2.9	3.1	354	15	352	7.5
ν_{CCl}	235	236	4.5	1.1	241	17	239	2.7
ρ	905	899	6.5	0.9	904	79	878	3.3
ρ_{CO}, χ	750	762	40	0.5	768	52	768	0.4
$\rho_{\text{CN}}, \rho_{\text{CCl}}, \chi$	-	727	2.0	0.3	721	16	721	0.5
χ	400	390	10	1.3	423	47	419	1.3
χ	200	203	74	0.2	221	87	212	0.3
5-,бромцитозина								
ν_{NH_2}	3575	3551	69	38	3551	134	3551	90
ν_{NH_2}	3421	3429	105	104	3429	184	3429	332
$\nu_{\text{Q}}, \nu_{\gamma}$	1650	1626	449	6.6	1620	1251	1623	15
ν_{CNH}	1600	1575	117	7.5	1577	532	1581	0.7
ν_{CNH}	1400	1441	106	4.5	1445	569	1449	6.2
$\nu_{\beta}, \nu_{\text{Q}}$	1280	1284	2.6	7.3	1290	7.0	1289	47
ν_{CNH}	1010	1054	31	2.3	1077	31	1079	5.1
$\nu_{\text{Br}}, \nu_{\gamma}$	955	1005	56	5.0	1019	473	1016	10
ν_{NH}	930	887	7.7	1.6	910	49	918	10
$\nu_{\text{Q}}, \nu_{\gamma}$	800	748	5.0	20	769	9.6	768	43
$\nu_{\gamma}, \nu_{\text{C=O}}$	630	614	18	1.8	635	199	625	4.4
$\nu_{\text{C=O}}, \nu_{\gamma}$	-	562	9.2	7.7	579	18	575	37
ν_{γ}	-	525	2.4	3.9	545	78	535	20
ν_{CN}	400	378	3.4	1.9	402	50	389	3.9
$\nu_{\text{Br}}, \nu_{\gamma}$	235	274	0.6	7.5	277	3.6	282	16
ν_{CBr}	-	194	4.2	0.8	205	22	201	1.7
ρ	905	901	6.1	1.1	904	81	879	3.8
$\chi, \rho_{\text{C=O}}$	750	762	37	0.4	767	45	767	0.3
ρ_{NH}, χ	-	721	2.3	0.3	716	16	717	0.5
χ	-	201	60	0.2	213	111	221	0.4
χ	-	158	141	1.0	170	291	170	2.4

Литература

1. S. Gunasekaran, S. Seshadri, S. Muthu // Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2006, Vol.44, p.581-586.
2. V.F. Rastogi, M.A. Palefox, K. Lang et al. // Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2006, Vol. 44, p.653-660.
3. V. Krishnakumar, V. Balachandran // Spectrochim. Acta, 2005, Vol. 61A, № 5, p.1001-1006.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian.Inc., Pittsburgh PA, 2003.
5. A.R. Hoy, I.M. Mills, G.Strey // J. Mol. Phys., 1972, Vol. 21, N 6, p. 1265-1290
6. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков //Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, вып.1, с.20-25.

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИГИДРОКСИФЛАВОНОВ

М.А. Эрман, Е.И. Кондратенко, О.Н. Гречухина, Е.А. Джалмухамбетова
Астраханский государственный университет

Результаты проведенных модельных расчетов структуры и колебательных спектров дигидроксифлавонов, их сопоставление с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными для гидроксибензолов и флавона дают основание использовать метод функционала плотности DFT/b3LYP в предсказательных расчетах структуры и спектра флавоноидов.

Введение

В данном сообщении речь пойдет о закономерностях в поведении ряда полос в колебательных спектрах таутомеров и конформеров дигидроксифлавонов, полученные замещением двух атомов водорода на гидроксильные группы в бензольном фрагменте соединения (Рис.1).

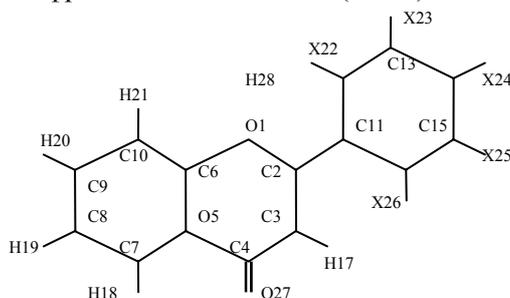


Рис. 1 Молекулярная диаграмма

Модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP/6-311G** [1], ангармоническое смещение полос учитывалось с помощью процедуры масштабирования с параметрами из публикации [2].

Несмотря на повышенный интерес к флавоноидам, экспериментальные данные по колебательным спектрам соединений весьма ограничены. Для гидроксифлавонов такая информация представлена, к примеру, в публикациях [3-5].

Модельные расчеты мономера и димеров флавона, представленные в работе [6], позволили автором сделать вывод, что весь набор фундаментальных колебаний соединения можно условно разделить на две части. Первая часть – это колебания бензольного фрагмента, вторая относится к колебаниям сопряженных циклов. Имеющее смешивание форм колебаний, вызывающее затруднение при интерпретации полос касается диапазона $1550-1100\text{ см}^{-1}$. В указанный диапазон попадают деформационные колебания связей СН обоих фрагментов и деформационные колебания гидроксильных фрагментов гидроксифлавонов. Спектральная идентификация конформеров конкретного таутомера исследуемого класса соединений затруднена ввиду малого значения энергетических щелей между соседними спектральными полосами.

Использование полос в диапазоне ниже 1100 см^{-1} затруднено по причине их низкой интенсивности. Их рассмотрение требует отдельных публикаций.

Остановимся на теоретической интерпретации валентных и неплоских деформационных колебаний гидроксильных групп, а также колебаний циклических фрагментов в диапазоне $1700-1550\text{ см}^{-1}$. Достоверность проведенных модельных расчетов можно обосновать сравнением полученных данных с результатами, представленными в публикациях [7-10] по колебательным состояниям гидроксизамещенных бензола, и монографии [11] по интерпретации колебаний тризамещенных бензола.

Анализ результатов модельных расчетов

Оптимизация геометрии соединений осуществлена как для исходной плоской конфигурации плоской конфигурации молекул (симметрия C_s), так и для конфигурации симметрии C_1 . Во втором случае

удалось воспроизвести частоту крутильного колебания фрагментов относительно связи С-С. Нарушение некопланарности бензольного и сопряженных фрагментов можно оценить по значению двугранного угла D(1,2,11,12). Оно изменяется в пределах -27 -46° для таутомеров, гидроксильные группы которых расположены в положениях X22 и X26. В положении X22 может иметь место внутримолекулярное взаимодействие между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода в соседнем шестичленном цикле. Для соответствующих конформеров указанных таутомеров длина водородной связи оценивается величиной ~ 1.8 Å. Смещение полосы валентного колебания связи OH в длинноволновый диапазон может составлять величину ~ 100 см⁻¹. Для частоты крутильного колебания связи OH такое смещение в коротковолновый диапазон может достигать величины ~ 250 см⁻¹.

Для таутомеров, содержащих гидроксильную группу в положении X26 (H29), конформеры которых определяются двугранными углами D(0;180) и D(180;180) возможна лишь неплоская конфигурация, при которой оптимизированное расстояние R(17,29) становится равным 2.1 Å.

Для спектральной идентификации таутомеров и конформеров можно привлекать данные по положению и интенсивности полос, представленных в таблицах 1, 2.

Таблица 1 Интерпретация колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах ДГФ (группа 1)

Форма колеб	0;0			0;180			180;180		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
2',3'-дигидроксифлавоны									
$\nu_{\text{ОН}29}$	3641	76	49	3698	78	190	3717	108	181
$\nu_{\text{ОН}28}$	3598	414	156	3612	369	146	3621	149	88
$\chi_{\text{ОН}28}$	501	16	0.6	535	74	1.3	480	52	1.7
$\chi_{\text{ОН}}$	429	83	2.6	338	49	3.4	177	139	8.7
3',4'-дигидроксифлавоны									
$\nu_{\text{ОН}28}$	3711	71	95	3696	44	120	3659	120	98
$\nu_{\text{ОН}29}$	3648	153	199	3694	120	252	3709	128	262
$\chi_{\text{ОН}28}$	212	123	4.3	312	69	2.3	414	65	1.3
$\chi_{\text{ОН}29}$	458	50	3.1	360	106	2.7	251	133	1.4
4',5'-дигидроксифлавоны									
$\nu_{\text{ОН}28}$	3709	125	248	3697	53	114	3712	76	103
$\nu_{\text{ОН}29}$	3659	124	97	3693	113	251	3647	158	205
$\chi_{\text{ОН}29}$	415	56	0,7	366	103	2.2	453	55	2.9
$\chi_{\text{ОН}28}$	250	140	2,0	320	73	2.1	217	141	1.9
5',6'-дигидроксифлавоны									
$\nu_{\text{ОН}28}$	3718	111	182	3698	79	186	3648	83	55
$\nu_{\text{ОН}29}$	3632	161	95	3630	127	106	3631	146	123
$\chi_{\text{ОН}29}$	465	69	1.7	458	47	2.1	381	128	5.9
$\chi_{\text{ОН}28}$	187	142	6.8	313	71	2.9	447	47	2.2

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в ИКС и СКР км/моль и Å⁴/а.е.м

Наиболее сильные по интенсивности полосы, расположенные в диапазоне 1700-1550 см⁻¹, интерпретированы как валентное колебание связи C=O и колебания шестичленных циклов обоих фрагментов (Таблица 3). Для последних энергетическая щель между соседними полосами, согласно модельным расчетам, не превышает величины ~30 см⁻¹. Использовать приведенные в таблице 3 данные для спектральной идентификации исследуемой группы дигидроксифлавонов затруднительно.

Характер в поведении положения и интенсивности полос, интерпретированных как деформационные колебания гидроксильных фрагментов ($\beta_{\text{ОН}}$) определяется взаимным расположением указанных фрагментов относительно друг друга в бензольном фрагменте. Ввиду отсутствия экспериментальных данных по большинству таутомеров, можно воспользоваться закономерностями в поведении частот фундаментальных колебаний тризамещенных бензола, представленными в монографии [1]. Этот вопрос планируется осветить в последующих публикациях по данной тематике. Отметим лишь, что полученные результаты хорошо согласуются с модельными расчетами колебательных состояний гидроксизамещенных бензола [1].

В диапазоне ниже 900 см⁻¹ проявляются деформационные колебания валентных углов шестичленных циклов, деформационные колебания связей СО гидроксильных фрагментов и связи C=O. Зачастую, выделить доминирующую форму колебания затруднительно, что характерно для низкочастотного диапазона в циклических соединениях [7-10].

Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов структуры и колебательных спектров дигидроксифлавонов, их сопоставление с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными для гидроксibenзолов и флавона дают основание использовать метод функционала плотности DFT/b3LYP в предсказательных расчетах структуры и спектра флавоноидов.

Таблица 2 Интерпретация колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах ДГФ (группа 2)

Форма колеб	0;0			0;180			180;180			180;18		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР									
2',4'-дигидроксифлаво												
$\rho_{\text{OH}29}$	3691	102	260	3696	105	259	3694	105	233	3693	102	249
$\rho_{\text{OH}28}$	3596	374	170	3603	377	167	3684	64	121	3687	50	106
$\chi_{\text{OH}28}$	552	82	0,8	546	70	0,9	393	128	2,4	369	31	1,6
$\chi_{\text{OH}29}$	382	104	3,6	364	108	3,4	362	68	3,9	352	160	4,6
2',5'-дигидроксифлаво												
$\rho_{\text{OH}29}$	3707	79	192	3700	51	98	3698	48	105	3704	80	184
$\rho_{\text{OH}28}$	3623	338	178	3624	311	179	3689	72	137	3690	60	140
$\chi_{\text{OH}28}$	510	93	0,7	515	88	0,9	334	92	2,0	329	91	2,2
$\chi_{\text{OH}29}$	257	109	4,0	289	103	2,6	292	97	2,8	267	104	3,9
2',6'-дигидроксифлаво												
$\rho_{\text{OH}29}$	3581	480	127	3648	282	152	3698	72	119	3684	61	120
$\rho_{\text{OH}28}$	3693	77	140	3632	73	70	3613	155	112	3694	77	138
$\chi_{\text{OH}28}$	555	82	0,7	467	129	1,6	322	71	3,1	392	78	2,5
$\chi_{\text{OH}29}$	368	81	2,5	385	6,4	3,2	475	66	0,9	362	68	2,7
3',5'-дигидроксифлаво												
$\rho_{\text{OH}28}$	3698	50	96	3699	45	100	3696	70	183	3701	131	271
$\rho_{\text{OH}29}$	3697	85	162	3696	67	80	3695	65	81	3700	15	66
$\chi_{\text{OH}28}$	351	182	2,1	348	42	3,9	350	211	2,6	316	90	3,3
$\chi_{\text{OH}29}$	333	34	4,1	339	164	1,2	338	3,3	3,9	307	118	3,9
3',6'-дигидроксифлаво												
$\rho_{\text{OH}28}$	3701	34	117	3700	51	94	3703	74	181	3705	75	188
$\rho_{\text{OH}29}$	3697	96	133	3638	102	110	3637	114	112	3698	74	150
$\chi_{\text{OH}29}$	302	148	1,6	440	39	1,8	439	27	1,5	298	121	2,6
$\chi_{\text{OH}28}$	295	58	3,2	305	91	2,2	288	107	3,4	277	86	3,3
4',6'-дигидроксифлаво												
$\rho_{\text{OH}28}$	3693	100	232	3695	97	228	3691	97	241	3695	136	279
$\rho_{\text{OH}29}$	3692	79	131	3624	130	116	3619	131	118	3694	30	102
χ_{OH}	376	173	1,8	481	43	1,7	483	52	1,7	355	11	1,2
χ_{OH}	362	25	4,0	362	109	3,4	377	95	3,5	342	171	4,5

Таблица 3 Оценочные значения интенсивностей фундаментальных колебаний циклических фрагментов конформеров дигидроксифлавона (ДГФ-Б) в диапазоне 1700-1550 cm^{-1}

Форма колеб	$\nu_{\text{анг}}$	0;0		0;180		180;180		$\nu_{\text{анг}}$	0;0		0;180		180;180	
		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
3',6'-дигидроксифлаво (1,2,4)														
$Q_{\text{C=O}}$	1678	438	269	423	208	417	196	1681	442	258	442	266	451	246
$Q_{\text{б,бб}}$	1626	0,1	479	10	351	11	326	1635	2,5	105	11	67	23	51
Q	1611	84	61	92	58	84	86	1616	103	323	106	302	80	163
Q	1601	16	30	30	9,7	40	93	1594	43	156	28	170	8,7	32
$Q_{\text{б,бб}}$	1586	118	622	84	334	66	189	1607	113	524	114	529	57	909
Q	1565	88	504	116	312	111	313	1569	95	443	120	509	88	452
2',4'-дигидроксифлаво (1,2,4)														
4',6'-дигидроксифлаво (1,2,4)														
$Q_{\text{C=O}}$	1673	397	251	400	250	433	234	1676	406	252	383	205	385	205
$Q_{\text{б}}$	1625	311	229	261	226	213	265	1622	320	645	423	592	480	627

Продолжение таблицы 3

Q	1611	128	333	112	305	81	153	1611	81	242	76	89	87	95	
Qb	1595	269	615	226	535	245	872	1582	201	398	124	84	52	60	
Q	1580	84	127	161	97	67	58	1600	10	156	25	163	77	187	
β	1561	229	704	224	708	74	567	1563	117	675	136	452	385	205	
3',4'-дигидроксифлавон (1,2,4)								4',5'-дигидроксифлавон (1,2,4)							
Q _{C=O}	1675	456	323	460	324	450	301	1675	452	293	452	312	447	312	
Qb, β b	1618	36	19	13	9.9	17	101	1617	13	234	65	406	1.4	41	
Q	1611	78	959	79	471	75	886	1611	119	906	96	741	139	709	
Q	1604	45	171	159	1186	79	331	1604	108	436	80	135	180	950	
Qb, β b	1591	176	574	65	82	107	303	1592	27	92	57	526	2.0	82	
Q	1567	77	602	70	510	57	450	1567	39	355	41	441	43	466	
2',3'-дигидроксифлавон (1,2,3)								5',6'-дигидроксифлавон (1,2,3)							
Q _{C=O}	1677	449	253	450	251	454	227	1679	435	242	415	183	413	187	
Qb, β b	1619	16	47	7.3	131	10	350	1618	26	592	68	459	80	566	
Q, β	1611	84	494	91	298	75	121	1611	74	211	62	51	41	380	
Q, β	1603	111	572	110	510	38	599	1600	81	268	92	152	65	34	
Qb, β b	1585	31	6.5	33	1.4	32	13	1585	14	145	14	15	26	162	
Q, β	1564	101	380	135	466	126	436	1564	55	385	57	189	64	207	
2',6'-дигидроксифлавон (1,2,3)								3',5'-дигидроксифлавон (1,3,5)							
Q _{C=O}	1681	399	213	375	175	397	131	1677	440	274	440	280	441	281	
Qb, β b	1623	119	207	253	319	238	379	1620	98	23	0.6	750	53	238	
Q, β , γ CC	1612	94	182	100	111	96	27	1612	48	789	89	151	170	125	
Q, β	1601	176	427	126	230	43	46	1605	97	390	214	10	15	972	
Qb, β b	1584	101	7.8	113	4.1	87	49	1594	195	56	128	363	181	17	
Q, β	1567	166	587	74	208	24	92	1568	56	253	39	266	47	266	

Литература

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian Inc, Pittsburg PA, 2003.
2. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков //Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
3. T. Teslova, C. Corredor, R. Livingston et al. // J.Raman Spectroscopy, 2007, Vol.38, p.802-818.
4. A. Vavra, R. Linder, K. Kleinermans // Chem. Phys. Letters, 2008, Vol.463, p.349-352.
5. Y. Erdogdu, O. Unsalan, M.T. Gulluoglu //Turk J. Phys., 2009, Vol. 33, p. 249-259.
6. М.Д. Элькин, И.Т. Шигаутдинова, В.В. Смирнов и др. // Естественные науки, 2012, №37(3), с.161-164
7. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина и др. //Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2 (14), с.56-61
8. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, А.Р. Гайсина //Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2 (14), с.61-67.
9. М.Д. Элькин, А.О. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. //Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2(14), с.55-61.
10. М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2(14), с.61-67.
11. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДОФИМИНА И АДРЕНАЛИНА

*О.М. Алыкова, А.Р. Гайсина, О.В. Пулин, М.Д. Элькин**

Астраханский государственный университет, *Саратовский государственный технический университет

Проведенные модельные расчеты колебательных состояний ряда 1,2,4 замещенных бензола, в частности дофимина и адреналина дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP можно использовать для построения структурно-динамических моделей сложных молекулярных соединений данного типа.

Введение

Интерес к изучению структуры и спектра молекул дофимина и адреналина (Рис.1) понятен. Сошлемся, к примеру, на работы [1-3], где рассмотрен лишь один (А) из возможных конформеров

соединений. В работе [1] такая интерпретация для высокочастотного диапазона расходится с данными из монографии [4]. В работе [2] использовался классический подход для оценки параметров гармонического силового поля, недостатки которого хорошо известны [4]. В публикации [3] авторы ограничились исследованием диапазона 570-1880 см⁻¹. Модельные расчеты спектров ограничиваются гармоническим приближением теории молекулярных колебаний. Для учета ангармонического смещения полос использована процедура масштабирования [5].

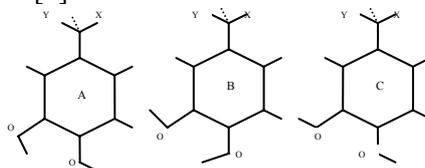


Рис.1 Молекулярная диаграмма

Структурно дофимин и адреналин относятся к 1,2,4- замещенным бензола (C₆H₃XYZ). Согласно монографии [6], набор фундаментальных колебаний тризамещенных бензола можно разделить на группы: колебания, характеристичные по частоте, форме и интенсивности, характеристические по частоте и форме, характеристические по форме. Предложенная в работе [6] теоретическая интерпретация спектра фундаментальных колебаний хорошо согласуются с экспериментальным отнесением спектра фундаментальных колебаний 1,2,4- замещенным бензола (X=F, CH₃), предложенным в статье [7]. Это дает основание предположить, что предложенная в публикациях [6,7] интерпретация спектра остова 1,2,4-замещенных бензола будет иметь место и для молекул дофимина (X,Y=OH, Z=CH₂-NH₂) и адреналина (X,Y=OH, Z=CHОН-NHCH₃). В данной публикации на основании модельных квантовых расчетов предложены структурно-динамические модели возможных конформеров дофимина и адреналина. Все расчеты осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [8] с использованием базисов 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G**.

Результаты модельных расчетов

Оценка положения полос осуществлялась с помощью соотношения [9]

$$E_v = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для ангармонических констант χ_{sr} использовались выражения из публикации [10]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}) \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2/(\Omega(s;r;0) + \Omega(s;-r;0))/2 \quad (3)$$

В формулах (1)-(3) $P_\alpha = L(a;sr)Q^s P_r$; $L(a;sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний (в см⁻¹); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s – набор квантовых чисел колебательного состояния. Тестирование возможностей метода DFT/b3LYP в предсказательных расчетах геометрической и электронной структуры 1,2,4- тризамещенных бензола использовались соответствующие дифтор- и дигидрокси- толуола. Такой подход использован в публикациях [11-13] при построении структурно-динамических моделей ряда тризамещенных бензола. Отметим, что согласно квантовым расчетам, геометрическая структура углеродного кольца бензола при замещении не претерпевает существенного изменения. Длин валентных связей различаются на величину $\sim 0.008 \text{ \AA}$, значения валентных углов $\sim 1.6^\circ$. Результаты модельных расчетов колебательных состояний бензольного остова возможных конформеров указанных тестовых соединений полностью согласуются с экспериментальным отнесением частот фундаментальных колебаний, предложенным в публикациях [2,6,7]. В А, В, С конформерах 1,2-дигидро-4-метил бензола представляет интерес положение полос, интерпретированных как валентные (ν_{OH}) и неплоские деформационные (χ_{OH}) колебания гидроксильных фрагментов. Это, соответственно, дублеты ~ 3710 и 3650 см^{-1} в высокочастотном диапазоне колебательного спектра для конформеров А и В. Для третьего конформера полосы неразличимы ($\sim 3700 \text{ см}^{-1}$). Отметим, что в работах [1,2] значение частоты, интерпретированной как валентное колебание связей ОН (ν_{OH}) смещено в длинноволновую область колебательного спектра на величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с приведенными выше данными и предлагаемым отнесением для указанного колебания из работы [14]. Это связано с тем, что эксперимент, представленный в работах [1,2], соответствует конденсированному состоянию дофимина и адреналина. Положение полос, интерпретированных как крутильные колебания χ_{OH} , характеризуется следующими дублетами: 410 и 210 см⁻¹, 420 и 170 см⁻¹, 360 и 310 см⁻¹. Согласно модельным расчетам, полосы являются наиболее интенсивными в низкочастотном диапазоне колебательного спектра. Подчеркнем факт характеристичности колебаний бензольного остова по частоте, а при отсутствии

смешивания по форме колебаний с деформационными колебаниями гидроксильных фрагментов, и по интенсивности для данного типа тризамещенных бензола. Результаты проведенного тестирования подтверждают сделанное выше предположение относительно характеристичности частот фундаментальных колебаний бензольного остова 1,2,4- тризамещенных бензола. Изменение значений интенсивностей полос связано как с различными электронными свойствами заместителей, так и смешиванием форм нормальных колебаний, интерпретированных как деформационные колебания связей СН (Н=Н, F, O). Последний факт особенно проявляется в 1,2-дигидро-4-метил бензоле в диапазоне 1550-1100 см⁻¹. Интерпретация колебательного спектра дофимина представлена в таблице 1.

Таблица 1 Интерпретация фундаментальных колебаний дофимина

Форма колебан.	ν _{эксп} []	ν _r	Модель А			Модель В			Модель С		
			ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР
Плоские колебания 1,2,4 тризамещенного бензольного фрагмента (тип симметрии А')											
Q,γ,β	1621	1663	1621	9.6	37	1622	20	8.7	1618	4.1	32
Q,γ,β	1596	1645	1605	178	6.1	1601	39	8.5	1601	35	12
β,Q	1522	1559	1521	146	2.0	1511	188	1.1	1526	138	1.5
β _{ОН} ,β	1382	1404	1376	38	6.7	1369	6.2	3.7	1364	14	5.1
β _{ОН} ,β	1326	1354	1319	13	1.0	1321	140	1.9	1324	7.6	1.2
Q _{СС} ,β	1277	1314	1279	114	13	1281	126	13	1286	104	11
Q _{СО} ,Q	1234	1292	1259	132	1.1	1256	48	0.6	1266	30	2.6
Q _{СО} ,β _{ОН}	-	1284	1247	73	3.7	1255	59	0.3	1257	36	5.3
β _{ОН} ,β	1188	1214	1193	54	8.3	1188	31	5.3	1174	309	1.0
β _{ОН} ,β	1176	1185	1149	75	3.4	1153	102	4.1	1169	67	3.2
β,Q	1144	1166	1135	7.2	2.4	1135	7.2	2.6	1144	5.2	3.4
γ,β _{ОН}	1099	1128	1103	107	1.0	1101	92	4.3	1100	82	1.3
γ	922	958	931	2.7	5.8	937	13	5.0	939	12	4.7
γ	771	794	779	39	18	775	48	18	774	22	18
γ	728	758	741	5.8	8.4	741	10	7.3	742	7.2	8.7
β _{СО} ,γ	571	588	579	19	2.8	578	9.3	5.4	567	10	3.3
β _{СС} ,β _{СС}	445	467	456	3.4	1.0	456	5.7	0.9	460	4.2	1.5
β _{СС} ,β _{СС}	340	337	330	9.5	0.3	330	1.0	0.3	330	0.6	0.6
β _{СО} ,γ	312	316	310	3.2	3.6	309	6.3	3.3	310	16	2.2
β _{СО} ,γ	285	297	291	2.2	4.9	292	3.7	4.3	290	1.8	6.1
Неплоские колебания 1,2,4 тризамещенного бензольного фрагмента (тип симмет. А')											
ρ	932	936	914	1,6	0,2	890	3.5	0.1	887	1.0	0.1
ρ	854	849	818	29	0.6	851	11	0.7	820	24	0.8
ρ	804	807	806	13	0.7	780	29	0.4	783	22	0.7
χ,ρСО	688	706	690	0.1	0.1	689	0.2	0.1	691	0.2	0.1
ρ _{СС} ,χ	603	600	584	9.9	0.3	588	4.4	0.1	588	7.6	0.2
χ,χ _{ОН}	434	456	445	2.9	0.9	448	11	1.3	446	1.6	0.2
ρ _{СО} ,χ	330	343	350	7.7	2.2	352	4.3	2.5	306	6.7	4.8
χ	237	223	220	2.5	1.2	224	19	0.3	213	4.9	1.4
χ	152	157	155	4.7	1.0	156	0.1	0.5	152	0.1	0.5
Колебания фрагмента CH ₂ -CH ₂ NH ₂											
φ _{ОН}	3615	3844	3712	69	103	3714	79	125	3698	42	152
φ _{ОН}	-	3803	3658	101	77	3654	102	78	3696	72	75
φ _{NH}	3427	3553	3432	0.1	60	3431	0.1	61	3431	0.1	60
φ _{NH}	3360	3478	3361	1.1	110	3360	1.0	111	3360	1.1	110
γ _{HNH}	1623	1666	1622	27	5.2	1624	5.0	24	1622	24	5.6
α _{CNH}	1430	1388	1364	10	6.2	1349	8.0	11	1350	52	16
Q _{CN}	1059	1092	1067	8.2	6.6	1067	3.7	5.4	1066	3.9	6.0
Q _{С-С}	1040	1049	1025	34	1.8	1024	74	2.4	1025	44	2.3
β _{CNH}	780	861	840	223	3.8	844	198	3.1	843	217	3.3
χ _{ОН}	-	-	415	70	1.2	424	66	1.0	362	63	2.4
χ _{ОН}	303	-	199	141	3.0	190	131	4.3	311	137	0.1
χ _{CN}	-	293	287	41	1.9	287	42	1.9	287	49	1.8

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, Интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР Å⁴/аем.

Таблица 2 Интерпретация фундаментальных колебаний адреналина

Форма колебан	Модель А			Модель В			Модель С		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Q, γ , β	1616	16	80	1619	4.4	68	1615	11	62
Q, γ , β	1604	29	7.7	1602	43	7.4	1601	32	29
β	1517	118	9.2	1506	160	3.0	1520	118	6.4
Q, β , β_{OH}	1439	98	3.7	1454	11	15.0	1436	8.7	5.5
β , β_{OH}	1373	28	16	1372	15	8.5	1364	20	27
Q, β	1279	210	21	1286	59	19	1287	142	19
Q, β	1274	23	1.7	1273	132	6.9	1280	3.9	2.5
Q _{CO} , γ , β	1252	84	4.2	1253	39	5.5	1261	30	6.1
β , β_{OH}	1188	77	21	1183	31	3.6	1173	278	2.5
β_{OH}	1146	59	12	1147	100	8.5	1156	57	3.3
β , β_{OH}	1139	42	4.9	1139	26	8.2	1148	4.9	11
γ	1092	53	2.6	1090	65	10	1089	44	5.4
γ	933	23	7.5	938	34	5.8	940	27	6.3
ρ	824	32	7.1	853	6.1	7.7	822	22	4.6
ρ	816	0.3	1.1	790	29	5.0	793	18	3.9
γ	785	11	11	782	7.1	3.6	784	14	5.4
γ	771	40	18	773	42	23	769	20	23
χ , ρ_{CO}	621	9.6	3.1	627	6.1	3.2	627	9.3	3.2
γ , β_{CO}	617	8.7	1.3	616	25	1.5	616	15	1.5
γ	582	13	3.9	581	7.0	6.8	575	8.0	4.4
ρ_{CO} , β_{OH} , χ	456	4.5	0.4	456	0.1	0.3	457	6.6	0.1
ρ_{CO} , β_{OH}	441	17	1.0	441	5.8	0.9	444	4.7	0.7
χ	390	5.8	1.4	390	1.7	1.4	352	101	5.8
β_{CO} , β_{OH}	309	14	1.2	308	43	1.1	310	23	1.7
β_{CO}	295	19	1.4	296	11	1.3	307	35	3.1
χ	246	0.7	2.6	247	9.2	1.6	279	12	0.4
β_{CC} , β_{OH}	201	24	1.1	199	33	1.6	201	0.7	0.8
χ	170	6.7	1.3	171	7.5	1.1	167	0.3	0.7
Колебания фрагмента СНОН-СН ₂ ННСН ₃									
ρ_{OH}	3714	69	97	3715	86	131	3698	30	173
ρ_{OH}	3690	25	89	3691	25	89	3697	90	56
ρ_{OH}	3658	105	78	3655	105	77	3690	25	88
ρ_{NH}	3408	3.7	71	3407	3.4	72	3408	3.6	71
α_{HNC} , α_{HCH}	1488	25	10	1488	26	10	1488	24	10
Q _{CN} , β_{NCH}	1158	28	1.4	1159	10	2.0	1163	80	10
Q _{NC}	1107	23	7.6	1107	39	8.5	1107	32	7.9
β_{CNH}	740	128	2.7	742	133	2.7	741	131	2.8
Q _{CO}	1037	69	3.2	1035	38	4.1	1037	62	3.3
α_{OCC}	519	15	1.6	518	13	1.5	517	13	1.6
χ_{OH}	419	72	1.3	418	65	0.9	393	20	1.5
χ_{OH}	352	107	6.6	350	89	6.1	325	138	1.4
χ_{OH}	205	110	1.5	207	101	2.2	242	5.8	2.2

В модельных расчетах предполагалась, что молекула принадлежит группе симметрии Cs (плоскость углеродного кольца есть плоскость симметрии молекулы). Крутильные колебания воспроизвелись для случая, когда фрагменты СН₂С и СН₂НН₂ заместителя находятся в трансположении относительно друг друга. Для спектральной идентификации конформеров можно использовать интенсивность ИК полос в диапазоне 1200-1400 см⁻¹ и полосы, интерпретированные как деформационные неплоские колебания связей ОН (χ_{OH}). Отметим, что использование базиса 6-311G+** [7] приводит к смещению расчетных значений колебаний ($\Delta \sim 50$ см⁻¹). Однако существенная интенсивность указанных полос в ИК спектре в диапазоне ниже 400 см⁻¹ не создает трудностей в интерпретации низкочастотного диапазона. Выявленная закономерность в расположении поло бензольного фрагмента 1,2,4-тризамещенных бензола позволяет

интерпретировать фундаментальные колебания фрагмента $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$. Их хорошее согласие с экспериментальными данными по характеристическим частотам колебаний для нормальных парафинов и метиламина [5] подтверждает правомочность используемой в монографии [5] схему переноса системы гармонических силовых постоянных из родственных молекулярных фрагментов для решения обратных задач в рамках классической теории молекулярных колебаний. Предложенная в таблице 2 интерпретация спектра фундаментальных колебаний адреналина подтверждает сделанные выше выводы относительно спектральной идентификации дофимина. Действительно, весь набор фундаментальных колебаний соединения можно разделить на две группы. Первая связана с колебаниями бензольного остова $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$. Понижение симметрии адреналина до группы C_1 не сказывается на положении полос и качественной оценки их интенсивностей. Вторая группа частот интерпретирована как колебания фрагмента $\text{CNOH-CH}_2\text{NHCH}_3$. Замена атома водорода на метильную группу в фрагменте NH_2 приводит к тем же закономерностям в поведении частот колебаний, что и при переходе от метиламина к диметиламину [5]. Полосы, интерпретированные как валентное (ν_{OH}) и неплоское деформационное колебания связи OH (χ_{OH}) фрагмента $\text{CNOH-CH}_2\text{NHCH}_3$ трудно использовать для спектральной идентификации конформеров соединения.

Заключение

Проведенные модельные расчеты колебательных состояний ряда 1,2,4 замещенных бензола, в частности дофимина и адреналина дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/b3LYP можно использовать для построения структурно-динамических моделей сложных молекулярных соединений данного типа. При этом весь набор фундаментальных колебаний можно условно разделить на две группы. Первая группа относится к колебаниям бензольного фрагмента $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$. Для сравнимых по массе заместителей ($\text{X}=\text{F}$, CH_3 , OH) колебания можно считать характеристическими по частоте и форме. Вторая группа относится к фундаментальным колебаниям молекулярного фрагмента, полученного заменой атома водорода метильной группы в положении 4 различными молекулярными фрагментами.

Литература

1. S. Park, N. Lee, S. Lee // Bull. Korean chem. Soc., 2000, Vol.21, N 10, p.959-968.
2. S. Gunasekaran, T.R. Kumar, S. Ponnusamy // Indian journal of Pure & applied Physics, 2007, Vol.45, p.881-892.
3. A. Lagutshenkov, J. Langer, G. Berden et al. / Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, Vol.13, p.2815-2823.
4. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: изд-во Саратов.гос.тех.ун-та, 2002, 548с.
5. С.В. Краснощеков, Н.Ф. Степанов // Журн. Физ. Химии, 2007, Т.81, №4, с.680-689.
6. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560с.
7. J.H.S. Green, D.J. Harrison, W. Kynaston // Spectrochim.Acta, 1971, Vol. 27A, N 6, p.807-815.
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian.Inc., Pittsburgh PA, 2003.
9. A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys., 1972, Vol. 21, N 6, p. 1265-1290.
10. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
11. М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2(14), с.61-67.
12. В.Ф. Пулин, П.М. Элькин, М.А. Эрман // Вестник Саратовского гос. тех. ун-та, 2011, №3(57), с.91-95.
13. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, И.И. Гордеев и др. // Естественные науки, 2011, №1(34), с. 193-199.
14. J.C. Evans // Spectrochim. Acta, 1960, Vol. 26A, № 16, p.1913-193.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ КОНФОРМЕРОВ КРЕЗИНА

*Е.А. Джалмухамбетова, Д.М. Нуралиева, И.Т. Шигаутдинова, М.Д. Элькин**

Астраханский государственный университет, *Саратовский государственный университет

Результаты проведенного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала конформеров крезина, сопоставления модельных расчетов колебательных состояний соединения с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам дают основание для использования метода функционала плотности для достоверных оценок параметров адиабатического потенциала флавоноидов и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

Введение

Крезин (Рис.1) входит в состав группы известных соединений – флавоноидов, содержащихся в высших растениях. Интерес к указанной группе соединений проявляют специалисты в области молекулярной биологии, что связано, не в последнюю очередь, с гипотезой об участии флавоноидов в происхождении живой природы.

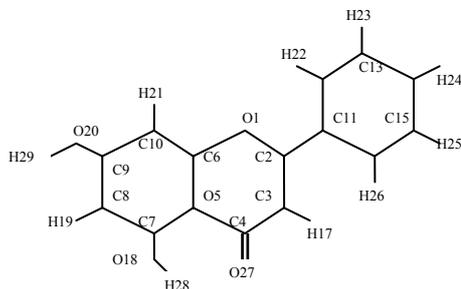


Рис. 1 Молекулярная диаграмма Крезина $C_{15}O_3H_{10}$

Решение подобных задач биологии и медицины на молекулярном уровне требует установления связи между электронным строением исследуемого соединения и его физико-химическими свойствами. Согласно современным воззрениям, все основные физико-химические свойства вещества определяет адиабатический потенциал молекул его составляющих. Моделирование параметров адиабатического потенциала является одной из приоритетных задач нового научного направления в физике молекул – молекулярного моделирования, как составная часть решения фундаментальной научной проблемы – установления связи между оптическими свойствами молекул, их структуры и свойств. Возможность достоверного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала предоставляют современные квантовые методы анализа электронной структуры молекулярных объектов, как неэмпирические, так и гибридные методы квантовой механики молекул, программно реализованные в виде сервисных информационных технологий. К их числу принадлежит и известный программный продукт «Gaussian» [1]. В данном сообщении представлены результаты моделирования геометрической структуры и колебательных состояний мономера молекулы крезина в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [1].

Анализ результатов модельных расчетов

Оптимизация исходной геометрии для четырех возможных конформеров крезина (значения двугранных углов $D(5,7,18,28)$ и $D(8,9,20,29)=0$) соответственно $0;0;180;180$ и $0;180;0;180^\circ$) в предположении плоской структуры соединений была осуществлена в базе 6-311G** []. Данные представлены в таблице 1 для первого конформера. Для остальных изменение касается валентных углов $A(8,9,20)$ и $A(10,9,20)$. Для конформеров с двугранным углом $D(8,9,20,29)=180^\circ$ значения углов меняются местами. Расхождение в значениях остальных валентных углов не превышает величины $\sim 2.5^\circ$. Для циклических валентных углов менее 0.8° . Для первых двух конформеров полученные оценки значений длин межатомного расстояния $R(27,28) \sim 1.7 \text{ \AA}$ свидетельствуют о наличии внутримолекулярного взаимодействия с механизмом водородной связи. Подтверждают наличие такого механизма результаты модельных расчетов частот фундаментальных колебаний гидроксильных фрагментов, представленные в таблице 2. Частота валентного колебания связи ν_{OH} понижается на величину $\sim 550 \text{ см}^{-1}$, частота неплоского (крутильного) колебания этой связи повышается на величину $\sim 500 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение интерпретированных полос характерно при наличии сильной водородной связи и может быть использовано для идентификации конформеров крезина. Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения осуществлялась с помощью известного соотношения [2]

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для ангармонических констант χ_{sr} использованы выражения из публикации [3]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/\nu_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}) \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2/(\Omega(s;r;0) + \Omega(s;-r;0))/2 \quad (3)$$

Оценочные значения ангармонических силовых констант (F_{srt} и F_{srvt}) для связей NH заимствованы из публикаций [5-7]. Представляется естественным предположение, что характер поведения частот фундаментальных колебаний бензольного фрагмента в крезине соответствует таковому в монозамещенных бензола. Представленные в таблице 3 результаты и их сопоставление с экспериментальными данными из монографии [4] тому подтверждение. Однако следует отметить, что для ряда колебаний в диапазоне 1650-

100 см⁻¹ отделить по форме деформационные колебания связей СН и ОН бензольного и сопряженных фрагментов крезина затруднительно. Связано это, по нашему мнению, с малыми значениями энергетических щелей между соседними колебательными состояниями в указанном спектральном диапазоне. Проявляется известный недостаток численных методов линейной алгебры в задачах расчета собственных чисел и собственных векторов матричных уравнений молекулярной динамики для случая псевдовырождения.

Таблица 1 Оптимизированные геометрические параметры крезина

R _(1,2)	1.36	R _(7,18)	1.34	RO--H	1.69	A _(1,6,5)	120.4	A _(11,12,13)	120.6
R _(1,6)	1.37	R _(8,9)	1.40	R _(20,29)	0.96	A _(1,6,10)	116.9	A _(11,12,22)	119.4
R _(2,3)	1.36	R(CH)	1.08	R _(27,28)	1.69	A _(5,7,8)	119.8	A _(12,13,14)	120.3
R _(2,11)	1.48	R(9,10)	1.40	A _(2,1,6)	121.0	A _(5,7,18)	120.4	A _(12,13,23)	119.5
R _(3,4)	1.45	R(9,20)	1.36	A _(1,2,3)	121.4	A _(7,8,9)	119.8	A _(13,14,15)	119.6
R _(3,17)	1.08	R(11,12)	1.40	A _(1,2,11)	112.2	A _(7,8,19)	118.8	A _(13,14,24)	120.3
R _(4,5)	1.45	R(11,16)	1.40	A _(2,3,4)	121.8	A _(8,9,10)	121.8	A _(14,15,16)	120.3
R _(4,27)	1.25	R(12,13)	1.39	A _(2,3,17)	121.1	A _(8,9,20)	121.7	A _(14,15,25)	120.1
R _(5,6)	1.40	R(13,14)	1.39	A _(3,4,5)	115.1	A _(6,10,9)	117.7	A _(11,16,15)	120.6
R _(5,7)	1.42	R(14,15)	1.39	A _(3,4,27)	122.6	A _(6,10,21)	121.5	A _(11,16,26)	120.4
R _(6,10)	1.39	R(15,16)	1.39	A _(4,5,6)	120.3	A _(2,11,12)	120.4	A _(7,18,28)	106.5
R _(7,8)	1.39	R(18,28)	0.99	A _(4,5,7)	121.4	A _(2,11,16)	121.0	A _(9,20,29)	109.4

Примечание. Длины связей R(ij) в Å, значения валентных углов A(i,j,k) в °.

Таблица 2 Интерпретация колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах крезина

Форма колеб	Кон-мер (0;0)			Кон-мер (0;180)			Кон-мер (180;0)			Кон-мер (180;180)		
	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР
q _{ОН29}	3692	100	194	3695	73	132	3696	92	188	3694	71	125
q _{ОН28}	3121	393	155	3147	409	130	3682	59	182	3679	68	186
χ _{ОН28}	865	103	0.7	857	100	0.7	396	72	2.7	418	110	3.1
χ _{ОН29}	369	103	3.4	363	102	2.7	332	112	3.5	362	87	2.8

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР Å³/аеи

Таблица 3. Интерпретация колебаний бензольного фрагмента в конформерах крезина

Форма колеб	ν _{эксп} [1]	ν _{анг}	К1		К2		ν _{анг}	К3		К4	
			ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР
Q,β	1607	1603	27	814	45	822	1603	2.3	582	5.1	624
Q,Q,β	1585	1569	38	318	16	231	1575	12	94	12	46
β	1498	1489	32	16	58	2.6	1490	23	26	13	49
β	1445	1444	69	42	63	44	1444	7.4	35	34	24
β	1315	1327	0.6	18	1.8	18	1325	41	8.6	82	11
Q,β	1280	1290	123	43	155	46	1291	103	23	194	34
β	1180	1184	14	41	12	41	1182	11	30	14	40
β	1156	1158	0.3	9.7	1.1	10	1157	0.3	8.8	3.6	9.1
β	1070	1083	20	1.3	17	2.8	1082	29	11	50	7.8
Q,β	1028	1031	16	30	15	29	1031	24	28	24	27
γ	1000	993	3.1	85	2.9	85	993	1.5	79	1.4	78
γ	740	705	5.0	5.0	2.5	4.5	703	3.6	4.1	3.2	3.8
γ	618	621	0.6	8.2	0.2	8.2	621	0.4	6.8	0.1	6.8
γ	596	609	7.4	29	6.2	30	606	1.9	27	0.5	28
ρ,ρ _{СС}	750	772	35	0.7	21	0.8	773	32	1.0	6.7	1.1
χ,ρ	695	686	32	0.7	33	0.6	687	32	0.5	32	0.5

В таблице 4 на основании квантовых расчетов предложена интерпретация фундаментальных колебаний фрагмента крезина, состоящего из двух сопряженных шестичленных циклов. Отметим, что использование факта смещения полос на величину ~ 20 см⁻¹ в задачах спектральной идентификации конформеров крезина затруднено, также как и различие в интенсивностях полос. Для полос, щель между которыми менее 20 см⁻¹ может иметь место перераспределение интенсивностей при переходе от конформера к конформеру. Причина в численных методах расчета, заложенных в технологию «Gaussian».

Поэтому в таблицах 3 и 4 такие такие полосы помечены как дублеты и триплеты усредненной частоты суммарной интенсивности. Слабые по интенсивности полосы, отделенные щелью размером более 20 см⁻¹ от соседних полос из рассмотрения исключены.

Поскольку имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам крезина весьма ограничены, то представленные данные по интерпретации спектра фундаментальных колебаний соединения надо рассматривать как исследование, носящее предсказательный характер. Поэтому представляет интерес результаты расчета в базисах, учитывающих диффузионные эффекты атомных орбиталей, например базис 6-311+G** [1]. Проведенные модельные расчеты дали следующий результат: имеет место смещение полос, интерпретированных как крутильные колебания (χ_{OH}) гидроксильного фрагмента в длинноволновый диапазон. Для связи *OH*, участвующей во внутримолекулярном взаимодействии (O₁₈H₂₈) указанное смещение оценивается величиной ~ 30 см⁻¹, для связи (O₂₀H₂₉) оно достигает значения ~ 40 см⁻¹. Отметим, что аналогичная зависимость расчетного значения частоты крутильного колебания связи *OH* от базиса имеет место, к примеру, для карбоновых кислот. На интерпретацию колебательного спектра конформеров крезина выбор базиса не влияют. В диапазоне ниже 900 см⁻¹ полосы, отнесенные к крутильным колебаниям связей *OH*, на порядок отличаются по интенсивности от других полос указанного спектрального диапазона.

Таблица 4. Интерпретация колебаний сопряженных циклов в конформерах крезина

Форма колеб	V _{эсп} [8,9]	V _{анг}	K1		K2		Форма колеб	V _{анг}	K3		K4	
			ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
Q _{O-H} ,β,γ	1634	1657	525	359	556	369	Q _{C=O}	1680	485	248	490	258
Q _{O-H} ,β,γ	1611	1618	638	190	528	125	Q,β,γ*	1621	572	751	227	544
Q,β*	1600	1600	28	972	105	1129	Q _b ,β _b	1603	2	583	337	832
Q,γ,β	1582	1576	112	429	99	332	Q,β*	1579	66	218	117	138
β,β _{OH} **	1502	1496	281	124	232	135	β,β _{OH} *	1494	41	45	23	56
β,β,ρ _{CO} *	1451	1450	244	80	192	51	β,β _{OH} *	1443	236	44	156	35
β _{OH}	-	1420	28	20	138	13	-	-	-	-	-	-
Q,β	-	1382	119	95	39	128	Q,β,γ	1369	76	66	57	68
ρ _{CO} ,β	1355	1351	253	82	316	84	Q,β _{OH}	1350	96	50	4.8	56
β	-	1309	24	12	32	10	ρ _{CO} ,β,β _{OH}	1262	83	28	91	26
Q,β	1247-	1259	55	7	33	9.4	β	1239	39	280	7.4	184
Q _{CC} ,β,β _{OH} *	1220	1230	169	513	184	476	β _{OH} ,β*	1210	147	116	3.6	179
β,β _{OH} *	1150	1163	32	16	50	23	β,β _{OH} *	1179	17	50	164	44
β,β _{OH}	-	1143	248	2.6	227	1.0	β	1140	251	2	234	22
Q,β*	-	1098	88	17	43	19	Q,β,γ**	1083	170	22	143	24
Q,β*	1033	1025	41	32	77	30	Q _b ,β,γ*	1027	49	29	56	28
Q,β	981	969	5	11	2.1	12	Q,β	969	31	14	27	15
γ	870	898	11	2	5.0	2.2	β _{CO} ,Q,γ*	709	16	5.6	11	4.9
β _{CO} ,γ _C ,γ _b *	614	625	29	20	13	18	γ _{CC} ,γ _b *	622	17	16	1.5	15
γ,β _{C=O}	-	557	15	2.2	22	1.6	γ	542	16	3.1	16	2.6
γ*	509	501	2.2	7.1	26	7.3	γ,β _{CO}	513	5.6	2.7	19	2.8
		488	8.6	3.6	4.6	1.7	β _{C=O} ,γ	486	4.6	1.7	15	1.5
β _{CO} *	-	355	19	3.4	19	2.0	β _{CO}	350	15	2.5	14	1.1
ρ,χ	-	798	3.4	1.3	29	1.4	ρ,χ	797	21	0.5	23	1.9
ρ,χ,ρ _{CC} *	780	777	102	0.8	86	1.0	-	-	-	-	-	-
χ _b ,ρ _b	-	686	32	0.7	34	0.6	ρ _{CC} ,χ	687	32	0.5	32	0.5
χ,ρ _{CC}	643	654	17	1.9	9.3	1.9	χ,ρ _{CC}	648	17	2.4	11	2.2
ρ _{CO} ,χ	-	626	5.7	0.8	9.5	0.7	χ	620	12	0.4	13	0.4

Примечание. Символами * и ** помечены дублеты полос, щель между которыми не превышает порогового значения ~ 10см⁻¹

Заключение

Результаты проведенного теоретического исследования параметров адиабатического потенциала конформеров крезина, сопоставления модельных расчетов колебательных состояний соединения с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам дают основание для

использования метода функционала плотности для достоверных оценок параметров адиабатического потенциала флавоноидов и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

Литература

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian Inc., Pittsburg PA, 2003.
2. A.R. Hoy, I.M. Mills, G.Strey //J. Mol. Phys., 1972, Vol. 21, N 6, p. 1265-1290.
3. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков //Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
4. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560с.
5. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, А.Р. Гайсина // Естественные науки, 2011, № 1(34),с. 193 – 199.
6. В.Ф. Пулин, П.М. Элькин, М.А. Эрман // Вестник Саратов. гос. тех. ун-та, 2011, № 3 (37), с.91-95.
7. М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова и др. // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2011, №2 (14), с.55-61.
8. C. Corredor, T. Teslova, M.V. Canamares et al // Vibrational spetctroscopy, 2009,Vol. 49, p.190-195.
9. N. Sundaraganesun, G. Mariappan, S. Monoharan // Spectrochim. Acta, 2012, Vol.72A, №2, p.67-76.

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

П.М. Элькин, Г.П. Стефанова, И.А. Крутова, В.И. Коломин*

*Саратовский государственный технический университет, Астраханский государственный университет

Описана методика интерпретация колебательных спектров сложных молекулярных соединений на основании неэмпирических квантовых расчетов их геометрии и параметров адиабатического потенциала, выявление полос для спектральной идентификации базовых молекулярных фрагментов.

Введение

Молекулярное моделирование – новое, динамично развивающееся научное направление в физике молекул. Однако приходится констатировать, что преподавание основ указанного перспективного научного направления слишком робко внедряется в учебный процесс даже ведущих университетов страны, хотя методы молекулярного моделирования уже на протяжении последних двух десятилетий входят в арсенал современных теоретических методов исследования строения вещества.

Одной из причин сложившейся ситуации, на наш взгляд, является отсутствие доступной методики молекулярного моделирования. В данной публикации предлагается возможный подход к ее описанию применительно к колебательной спектроскопии.

Принято считать, что физико-химические свойства молекулярной системы, как квантового объекта, определяет адиабатический потенциал, отражающий строение электронной подсистемы молекулы в рассматриваемом электронном состоянии и проявляющийся в ее оптических спектрах.

При анализе формы адиабатического потенциала исходят из модельного уравнения Шредингера для ансамбля электронов при выбранной конфигурации ядер [1].

$$\begin{aligned} (\hat{H}_e - \varepsilon) \Psi(x, q) &= 0, \\ \hat{H}_e &= \hat{T}_e + U(x, q); \end{aligned} \quad (1)$$

$\hat{T}_e = -\hbar^2/2m_e \Delta_i^2$ – оператор кинетической энергии электронов;

$U(x, q) = -e^2(Z_r/R_{ri} + 1/R_{ij} + Z_r Z_t/R_{rt})$ – потенциальная часть уравнения.

Аналитическое решение для адиабатического потенциала, как скалярной функции ядерных координат, не представляется возможным, поэтому применяемые численные методы связаны с оценкой коэффициентов разложения адиабатического потенциала в ряд по криволинейным ядерным координатам q_a относительно равновесной ядерной конфигурации, соответствующей минимуму адиабатического потенциала. Такие коэффициенты принято называть квадратичными, кубическими и квартичными силовыми постоянными

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n0} + K_{ab} q^a q^b + K_{abc} q^a q^b q^c + K_{abcd} q^a q^b q^c q^d + \dots \quad (2)$$

Современные информационные технологии, используемые в молекулярной динамике, позволяют оценить коэффициенты ряда (2) и перейти к решению модельного квантового уравнения для ядерной подсистемы [2].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial q^a} T^{ab} \frac{\partial}{\partial q^b} + K_{ab} q^a q^b + K_{abc} q^a q^b q^c + K_{abcd} q^a q^b q^c q^d + \dots - E \right) X_n(q) = 0 \quad (3)$$

$T^{ab} = \sum m_N^{-1} B_{N\alpha}^a B_{N\alpha}^b$, матрица кинематических коэффициентов, $B_{N\alpha}^a = \frac{\partial q^a}{\partial x^{N\alpha}}$ – метрика ядерных координат,

$X_{N\alpha}$ – декартовы координаты ($\alpha=x, y, z$) атома N.

К числу таких технологий относится известный программный комплекс “Gaussian” [3], где решение задачи осуществляется в системе нормальных координат, линейно связанных с декартовыми координатами ядер. Такие координаты лишены физического смысла, поэтому для интерпретации колебательного спектра исследуемого соединения и последующего решения фундаментальной задачи «свойства-структура-спектр» необходимо перейти к описанию молекулярной динамики в системе естественных колебательных координат. Таковыми являются изменения длин валентных связей и валентных углов в молекуле, двугранные углы между плоскостями молекулярных фрагментов [4].

Решение уравнения (3) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий ангармонических колебательных состояний

$$E_{g_1, g_2 \dots g_{3N-6}} = \sum_{s=1}^{3N-6} \omega_s (g_s + \frac{1}{2}) + \sum_{i,j=1}^{3N-6} X_{ij} (g_i + \frac{1}{2})(g_j + \frac{1}{2}). \quad (4)$$

где v_i – колебательные квантовые числа, X_{ij} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями кубических и квартичных силовых постоянных, постоянных кинематической ангармоничности резонансных функции [2]

Первое слагаемое в выражении (4) описывает гармонические колебания ядерной подсистемы молекулярного объекта, второе – учитывает ангармонизм.

Изложенную схему к решению квантового уравнения Шредингера для молекулярной системы принято называть адиабатическим приближением в молекулярной динамике. На этом пути появляется реальная возможность оценить равновесную конфигурацию молекулярного соединения, коэффициенты разложения адиабатического потенциала, колебательные состояния ядерной подсистемы, интенсивности квантовых переходов, выяснить механизм межмолекулярного взаимодействия. Другими словами – построить структурно-динамическую модель молекулярного соединения.

Перейдем к задаче программно-алгоритмической поддержки одной из основных задач молекулярного моделирования – теоретической интерпретации эксперимента по колебательным спектрам молекулярных систем и выявления признаков их спектральной идентификации.

Алгоритмы технологии интерпретации колебательных спектров

Весь набор предлагаемых алгоритмов условно можно разделить на три части. Первая часть связана с созданием интерфейса программного приложения и включает обработку выходных данных программного комплекса “Gaussian” под формат входных данных технологии “Vibration-2011” для табличного редактора “Excel”. Создание интерфейса осуществляется в диалоговом режиме.

Вторая, основная часть набора, содержит алгоритмы решения прямой и обратной механической задачи теории молекулярных колебаний, оценки ангармонического сдвига полос. В качестве исходных данных используются геометрические параметры молекулы, полученные из рентгенографического, микроволнового электронографического эксперимента или из результатов оптимизации исходной геометрии с помощью пакета “Gaussian”; декартовы смещения атомов при нормальных колебаниях, как результат моделирования гармонического силового поля исследуемого соединения; топологический массив (Z-матрица), определяющий систему естественных колебательных координат; массив коэффициентов симметрии [4]; массив масштабирующих коэффициентов для гармонического силового поля; массив весовых коэффициентов для отражения надежности предложенного экспериментального отнесения спектра; экспериментальный набор фундаментальных колебаний базового соединения и его изотопозамещенных аналогов.

Алгоритм получения системы гармонических ангармонических силовых постоянных в системе естественных колебательных координат основан на метрических соотношениях, связывающие естественные колебательные координаты с декартовыми смещениями атомов. В его основу положено основное операторное соотношение тензорного анализа, адаптированное к решению задач молекулярного моделирования [2]

$$\hat{T}_{a'b' \dots c'} = B_{a'}^a B_{b'}^b \dots B_{c'}^c \hat{T}_{ab \dots c}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}\hat{T}_a &= \frac{\partial}{\partial q^a}, \quad \hat{T}_{ab} = \frac{\partial \hat{T}_a}{\partial q^b} - \Gamma_{ab}^f \hat{T}_f, \\ \hat{T}_{abc} &= \frac{\partial \hat{T}_{ab}}{\partial q^c} - \Gamma_{ac}^f \hat{T}_{bf} - \Gamma_{bc}^f \hat{T}_{af}\end{aligned}\quad (7)$$

Операторное соотношение (6) позволяет оценить так называемую кинематическую ангармоничность в теории молекулярных колебаний, учитывающую свойство криволинейности естественных колебательных координат, как скалярных величин. Подробно вопрос рассмотрен в монографии [2].

Алгоритм получения метрических соотношений, связывающих естественные колебательные координаты с декартовыми координатами атомов в молекуле, базируется на одном определяющем выражении, представляющем обычное скалярное произведение векторов. Его дифференцирование по декартовым координатам атомов позволяет получить выражения как для так называемых S- векторов Вильсона-Ельяшевича [4] (первые производные или метрику), параметры кинематической ангармоничности [2].

Для координаты типа q – изменение длины связи S_{ij} , образованной атомами с номерами i и j определяющим является следующее выражение для длины рассматриваемой связи через декартовые координаты

$$S_{ij} = \left(\sum_{\alpha} (R^{j\alpha} - R^{i\alpha})^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

Для координаты типа β -изменение угла между двумя единичными векторами e_{ij} и e_{kl} определяющее соотношение имеет вид:

$$\cos \beta = \sum_{\delta} e_{ij}^{\delta} \cdot e_{kl}^{\delta} \quad (9)$$

При рассмотрении типа координат ρ - изменение угла между связью e_{ij} и плоскостью, образованной векторами e_{kl} и e_{rt} , определяющим является выражение

$$\cos \rho = \vec{H} \cdot \vec{e}_{ij}, \quad (10)$$

где H координаты нормального к плоскости вектора

$$H^{\delta} = \cos \beta \cdot \sum e_{\delta\alpha\beta} \cdot e_{kl}^{\alpha} \cdot e_{rt}^{\beta}, \quad (11)$$

где $e_{\delta\alpha\beta}$ - антисимметричный тензор третьего ранга.

Для координаты типа χ , определяемой как изменение угла между плоскостями, заданными двумя тройками атомов (ijk) и (lrt), определяющим является соотношение

$$\cos \chi = \vec{H}(i, j, k) \cdot \vec{H}(l, r, t) \quad (12)$$

Если нормальные векторы плоскостей коллинеарны ($\sin \chi = 0$), то вводится дополнительный вектор

$$\vec{f} = \vec{e}_{jk} \cdot \operatorname{Cosec} \beta - \vec{e}_{jr} \cdot \operatorname{Ctg} \beta \quad (13)$$

Искомая естественная координата представляется суммой

$$\chi = \chi_1 + \chi_2, \quad (14)$$

для которой $\cos \chi_1 = \vec{H}_1 \cdot \vec{f}$, $\cos \chi_2 = \vec{H}_2 \cdot \vec{f}$

Для вычисления параметров кинематической ангармоничности в молекулярной динамике как производных от элементов матрицы кинематических коэффициентов по естественным колебательным координатам $Q = q, \beta, R, \chi$

$$T^{vw} = \sum B_{N\alpha}^v \cdot B_{N\alpha}^w / m_N \quad (15)$$

$$\frac{\partial T^{vw}}{\partial Q^c} = \frac{\partial T^{vw}}{\partial R^{M\gamma}} \cdot \frac{\partial R^{M\gamma}}{\partial Q^c} \quad (16)$$

используется производная от элемента контравариантного тензора по декартовой координате

$$\frac{\partial T^{vw}}{\partial R^{M\gamma}} = \sum (B_{N\alpha M\gamma}^v \cdot B_{N\alpha}^w + B_{N\alpha}^v \cdot B_{N\alpha M\gamma}^w) / m_N, \quad (17)$$

Обратная метрика, связывающая декартовые координаты с естественными координатами имеет вид

$$\frac{\partial R^{M\gamma}}{\partial Q^c} = (B_a^{N\alpha} \cdot B_c^{N\alpha}) \cdot B_{M\gamma}^a / m_M = (\Gamma^{ac})^{-1} \cdot B_{M\gamma}^a / m_M \quad (18)$$

Операторное соотношение (6) позволяет связать силовые константы в декартовых и естественных координатах, что приводит к выражениям:

$$\frac{\partial U}{\partial x^{N\alpha}} = \frac{\partial q^a}{\partial x^{N\alpha}} \cdot \frac{\partial U}{\partial q^a} = B_{N\alpha}^a \frac{\partial U}{\partial q^a} \quad (19)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^{N\alpha} \partial x^{K\beta}} = B_{N\alpha}^a B_{K\beta}^b \frac{\partial^2 U}{\partial q^a \partial q^b} + B_{NaK\beta}^a \cdot \frac{\partial U}{\partial q^a} \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^a \partial q^b} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^{N\alpha} \partial x^{K\beta}} \right)_0 \cdot B_a^{N\alpha} \cdot B_b^{K\beta} \quad (21)$$

$$\frac{\partial^3 U}{\partial x^{N\alpha} \partial x^{K\beta} \partial x^{M\gamma}} = B_{N\alpha}^a B_{K\beta}^b B_{M\gamma}^c * \quad (22)$$

$$\left\{ U_{abc} - \Gamma_{ac}^f U_{bf} - \Gamma_{bc}^f U_{af} - \Gamma_{ab}^f U_{cf} + B_{NaK\beta M\gamma}^a U_a \right\} \quad (23)$$

$$\Gamma_{ab}^f = -B_{NaK\beta}^f \cdot B_a^{N\alpha} \cdot B_b^{K\beta}$$

Матрица S -векторов (метрика, связывающая введенные естественные колебательные координаты с декартовыми координатами атомов) является промежуточным этапом расчетной схемы и позволяет получить метрические соотношения, связывающие естественные колебательные координаты с нормальными координатами. Это шаг к идентификации колебаний, поскольку указанная метрика (матрицы форм нормальных колебаний [4]) определяет долю участия того или иного молекулярного фрагмента в рассматриваемом нормальном колебании.

Аналитическое выражение для элементов матрицы форм следует из ее определения

$$L_s^a = B_{Na}^a B_s^{N\alpha} \quad (24)$$

Суммирование, как это принято в векторной алгебре, осуществляется по повторяющимся индексам в первой части выражений. Первый множитель в выражении (24) есть элементы рассчитываемой матрицы S -векторов, второй – смещения атомов из положения равновесия при нормальных колебаниях, что, как указано выше, является выходными данными программного продукта “Gaussian” и входными данными приложения “Vibration-2011”.

Принято нормировать матрицу форм следующим образом

$$T^{ab} = L_v^a L_v^b; U_{ab} = L_s^a \lambda_s L_s^b \quad (25)$$

Второе соотношение в выражении (25) используется в итерационном алгоритме получения эффективного силового поля для совокупности изотопозамещенных соединений, чаще всего дейторозамещенных [2]. Для этого на каждом шаге итерации для нахождения эффективного силового поля в выражение для элементов матрицы U_{ab} в качестве параметров λ_s используются экспериментальные значения частот колебаний.

Поскольку процесс итерации зависит от выбора исходного приближения в оценки гармонического силового поля, то в расчетной схеме предусмотрен алгоритм сглаживания процесса итерации за счет массива масштабирующих коэффициентов.

Автономными макросами, обеспечивающими сервисные возможности приложения “Vibration-2011” являются макросы оценки ангармонического смещения полос при учете кубических и квартичных параметров адиабатического потенциала в выражении (2) в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка, что позволяет выяснить правомочность используемой схемы теории возмущения и наличие ангармонических резонансов.

Предлагаемый алгоритм использует следующие выражения [6] для ангармонических констант в выражении (4)

$$\chi_{ss} = 1/16 F_{ssss} - 5/48 (F_{sss})^2 / v_s + 1/32 (F_{ssr})^2 (\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr})$$

$$\chi_{sr} = 1/16 F_{ssrr} - 1/8 (F_{ssr})^2 (\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8 (F_{sri})^2 (\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2 / (\Omega(s;r;0) + \Omega(s;-r;0))/2 \quad (26)$$

Ангармоническое смещение фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ii} = 2 \chi_{ii}$ и $X_i = 1/2 \sum \chi_{ir}$. Резонансные знаменатели $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ для

ангармонических постоянных в выражении (26) ограничивают область их применения. Этот вопрос подробно исследован в публикации [6].

Алгоритм анализа ангармонических резонансов Ферми между фундаментальными (ν_i) и обертонами ($\nu_j + \nu_k$) колебательными состояниями базируется на следующем соотношении [7]

$$E = \{(\nu_i + \nu_j + \nu_k) \pm (F_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk}) / 2 + ((\nu_i - \nu_j - \nu_k)^2)^{1/2}\} / 2 \quad (27)$$

Первоначально осуществляется поиск обертоновых состояний, близких к рассматриваемому фундаментальному состоянию в пределах выбранного значения энергетической щели, затем строится матрица энергетического взаимодействия для расчета для каждой пары резонирующих состояний по соотношению (27), затем решается задача на собственные числа сформированной матрицы, определяющих расхождение резонирующих состояний.

При создании программного приложения использован табличный редактор технологии Excel. Выбор продиктован высокими сервисными возможностями данного приложения MSO, простотой языка программирования VBA в создании пользовательских приложений для научных и учебных целей, доступностью самого редактора.

Заключение

Описаны возможности предлагаемой методики одной из основных задач молекулярного моделирования – интерпретация колебательных спектров сложных молекулярных соединений на основании неэмпирических квантовых расчетов их геометрии и параметров адиабатического потенциала, выявление полос для спектральной идентификации базовых молекулярных фрагментов. Работоспособность предлагаемых в методике алгоритмов и достоверность предсказательных расчетов молекулярных параметров продемонстрирована в ряде работ авторов [8-12].

Литература

1. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев Теория строения молекул, Ростов-на-Дону: Феникс, 1997, 560с.
2. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов из-во Саратов. гос. тех. ун-та, 2002, 548с.
3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B Schlegel et al. Revision A.7. Gaussian 03, Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA), 2003.
4. Л.М. Сverdlov, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560 с.
5. П.К. Рашевский Риманова геометрия и тензорный анализ, М.: Наука, 1967, 664с.
6. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
7. Г. Герцберг Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М.: ИЛ, 1949, 647с.
8. П.М. Элькин, М.А. Эрман, О.В. Пулин //Журнал прикладной спектроскопии, 2007, Т. 74, №1, с.21-24
9. П.М. Элькин, Т.А. Шальнова, О.Н. Гречухина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Физика, 2009, Т.9, №1, с.27-33.
10. Е.А. Эрман, П.М. Элькин, О.Н. Гречухина. // Вестник Саратовского гос. техн. ун-та, 2009, №2 (39), Вып. 2, с.108-114.
11. Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2010, №4(12), с.53-58.
12. Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, О.Н. Гречухина и др. //Естественные науки, 2011, №1(34), с. 206-212.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ 2-ТИОУРАЦИЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

*Н.А. Равчеева, А.А. Попов, В.М. Карташов, М.Д. Элькин**

Астраханский государственный университет, Саратовский государственный технический университет

Проведенные модельные расчеты геометрии и колебательных состояний мономера и димеров 6-тиоурацила дают основание полагать, что метод функционала плотности для соединений данного класса обладает предсказательными возможностями при построении структурно-динамических моделей, а получаемые значения молекулярных параметров следует считать достоверными.

Введение

Исследование структуры и спектров тиоурацилов представляет как известный интерес. Достаточно сослаться на публикации [1-4]. В реальных условиях соединения находятся в конденсированном состоянии и относятся к биомолекулам с ярко выраженными антиканцерогенными свойствами. Простейшим из них является 2-тиоурацил (Рис.1).

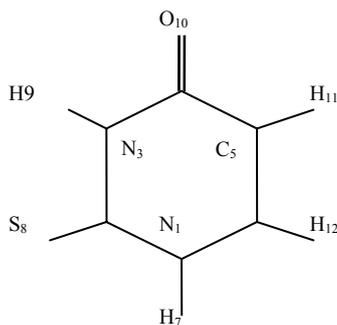


Рис. 1 Молекулярная диаграмма 2-тиоурацила

Интерпретация фундаментальных колебательных состояний 2-тиоурацила осуществлялась неоднократно, однако устоявшееся отнесение отсутствует. Особенно это касается высокочастотного диапазона спектра, куда попадают полосы, интерпретированные как валентные колебания связей *CH* и *NH*. В таблице 1 этот факт ($\nu_{\text{экс}}$) наглядно продемонстрировано. Отметим только, что в работе [1] в качестве теоретической базы исследования привлекался классический подход к описанию молекулярных колебаний. В работе [3] использованы методы квантовой механики молекул.

Таблица 1 Оптимизированные расчетные значения длин валентных связей (в Å) и валентных углов (в °) 2-тиоурацила

R(1,2)	1.38	R(3,9)	1.01	A(2,1,6)	123.8	A(3,4,5)	113.1
R(1,6)	1.37	R(4,5)	1.46	A(2,1,7)	115.4	A(3,4,10)	120.1
R(1,7)	1.01	R(4,10)	1.21	A(1,2,3)	113.3	A(4,5,6)	119.7
R(2,3)	1.37	R(5,6)	1.35	A(1,2,8)	122.4	A(4,5,11)	118.2
R(2,8)	1.67	R(5,11)	1.08	A(2,3,4)	128.2	A(1,6,5)	121.8
R(3,4)	1.42	R(6,12)	1.08	A(2,3,9)	116.3	A(1,6,12)	115.1

В данной работе на основании квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала предложена интерпретация колебательного спектра мономеров и трех димеров 2-тиоурацила.

Математическая модель колебательных состояний молекулярных систем

Для оценки положения полос использовалось известное соотношение теории молекулярных колебаний [5]

$$E^n = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1).$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} взяты из публикации [6]

Оценка геометрии и параметров адиабатического потенциала мономера и димеров 2-тиоурацила осуществлялась с помощью пакета «Gaussian-03» [7] для трех атомных базисов 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G**. Результаты оптимизации геометрии мономера 2-тиоурацила представлены в табл.1. Изначально предполагалась плоская конфигурация молекулы (тип симметрии Cs). Выбор базиса расчета принципиального значения не имеет. Длины связей между атомами кислорода (серы) и атомами водорода мономеров в димерах 2-тиоурацила оцениваются соответственно величинами 2.34, 2.42 и 1.84 Å для димеров симметрии C_{2h} 7-8' 8-7', 8-9' 9-8' и 10-9' 9-10'. Есть основание считать, что механизмом межмолекулярного взаимодействия является водородная связь. Результаты модельных расчетов колебательных спектров мономера 2-тиоурацила представлены в табл.1. Зависимость от выбора базиса расчета ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) имеет место для частоты валентного колебания связи C=O ($\nu_{\text{C=O}}$) и для частот неплоских деформационных колебаний связей NH (ρ_{NH}). На интерпретацию спектра этот факт не влияет, поэтому в табл. 1 для гармонических (ν_r), масштабированных (ν_m) и ангармонических ($\nu_{\text{анг}}$) значений фундаментальных частот колебаний приведены средние оценки.

Выбор базиса не влияет на характер поведения интенсивностей полос в спектрах ИК и КР. Результаты операции масштабирования с параметрами из работы [8] хорошо согласуются с расчетами в ангармоническом приближении. Модельные расчеты ангармонических параметров адиабатического потенциала в мономере дают следующие оценки для кубических и квартичных силовых постоянных связей NH:и CH соответственно: $F_{qqq} \sim 2310$ и 1830 см^{-1} ; $F_{qqqq} \sim 1350$ и 950 см^{-1} . Согласно выражению (1) доминирующий вклад в ангармоническое смещение полос вносят первые два слагаемых, содержащих указанные силовые постоянные. Для валентных колебаний связей NH и CH в мономере 2-тиоурацила

указанные слагаемые приводят к значениям ~ -140 и -95 см^{-1} , что хорошо согласуются с данными, приведенными в табл.2.

Таблица 2 Интерпретация колебательного спектра мономера 2-тиоурацила

Форма колебан	$\nu_{\text{экс}}$		ν_{r}	$\nu_{\text{м}}$	$\nu_{\text{анг}}$	6-311G*		6-311G**		6-311+G**	
	[1]	[3]				ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Плоские колебания типа симметрии A'											
ρ_{NH}	3200	3457	3631	3505	3466	74	71	89	71	91	73
ρ_{NH}	3136	3415	3595	3472	3416	53	44	63	44	64	44
ρ	3083	3086	3244	3138	3116	0.4	131	1.5	131	2.1	128
ρ	3057	2928	3206	3102	3068	6.1	105	4.0	108	3.2	106
$Q_{\text{C=O}}$	1683	1738	1790	1743	1755	576	43	568	43	680	67
Q, γ, β	1630	1634	1669	1626	1634	55	53	63	55	62	66
Q, β_{NH}	1567	1534	1574	1534	1526	654	3.8	678	3.4	687	8.3
$Q, \beta, \beta_{\text{NH}}$	1450	1430	1456	1419	1416	238	8.3	31	7.9	27	11
Q, β	1420	1376	1401	1366	1364	35	2.4	74	6.2	8.4	13
β_{NH}, β	1396	1363	1396	1362	1358	65	8.1	15	4.8	83	1.3
β	1216	1223	1233	1203	1203	6.2	17	5.2	18	6.5	23
Q, β	1177	1191	1205	1176	1172	297	6.7	263	6.6	271	5.9
Q_{CS}, Q, γ	1157	1160	1158	1130	1126	109	8.3	121	7.9	125	13
Q, β	1075	1060	1080	1055	1056	9.2	4.2	8.3	4.4	7.1	2.8
Q, γ	1004	986	1003	980	982	10	2.3	11	2.3	12	2.9
Q, γ	-	907	907	886	886	6.1	0.2	5.8	0.2	6.2	0.2
γ	714	710	718	703	707	4.6	19	4.6	19	3.8	23
γ	526	530	538	526	530	8.7	4.7	8.7	4.7	8.9	5.3
β_{CO}	454	488	497	486	493	12	0.7	11	0.7	11	0.9
γ	-	454	451	442	446	14	12	14	12	14	13
β_{CS}	285	274	271	266	270	7.9	5.5	7.8	5.5	8.2	5.0
Неплоские колебания типа симметрии A''											
ρ	963	-	971	949	952	0.1	2.7	0.1	2.6	0.2	2.6
$\rho, \chi, \rho_{\text{CO}}$	-	806	819	801	813	89	0.4	75	0.5	65	0.7
ρ_{NH}	739	727	744	728	732	23	1.9	14	1.5	1.9	0.1
$\rho_{\text{NH}}, \chi, \rho_{\text{CO}}$	-	694	710	695	695	70	1.0	75	1.2	88	0.7
$\rho_{\text{NH}}, \rho_{\text{CS}}, \chi$	-	643	640	626	639	24	5.0	18	5.4	6.3	2.3
ρ_{NH7}	586	604	612	599	601	33	3.4	33	3.1	28	0.6
χ	413	393	400	392	398	16	1.7	15	1.7	15	1.2

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в км/моль , в спектрах КР $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

Интерпретация колебательных спектров симметричных димеров 2-тиоурацила представлена в табл.3. Как и в случае мономера соединения, выбор базиса расчета принципиального значения не имеет, хотя различие в значениях частот валентных колебаний связей NH может достигать величины $\sim 60 \text{ см}^{-1}$. Правило отбора для интенсивностей полос носит альтернативный характер. Межмолекулярное взаимодействие приводит к расщеплению полос ($\Delta\nu \sim 20-35 \text{ см}^{-1}$), интерпретированных как валентные (ρ_{NH}) и деформационные (ρ_{NH}) колебания связей NH, участвующих в образовании водородной связи. При этом значение частоты валентного колебания указанной связи NH уменьшается на величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с мономером соединения, а частота неплоского деформационного колебания этой связи увеличивается на величину $\sim 200 \text{ см}^{-1}$. Полосы, интерпретированные как плоские деформационные колебания связей NH (β_{NH}) смещаются в длинноволновый диапазон на величину не более 30 см^{-1} . Однако интенсивность этих полос может служить признаком спектральной идентификации димеров 2-тиоурацила. Смещениями полос в диапазоне ниже 1250 см^{-1} интерпретированными как колебания молекулярных фрагментов, удаленных от водородных связей можно пренебречь. Для спектральной идентификации димеров 2-тиоурацила в указанном диапазоне можно использовать интенсивности полос, интерпретированных как колебания валентных связей (Q) и валентных углов (γ) шестичленного цикла (диапазон $850-1000 \text{ см}^{-1}$). Проведенные модельные расчеты позволяют объяснить расхождение в интерпретации частот валентных колебаний связей NH и CH, предложенных в работах [1] и [3] (см. табл.2). Спектр в работе [1] соответствует конденсированному состоянию 2-тиоурацила.

Заключение

Проведенные модельные расчеты геометрии и колебательных состояний мономера и димеров 6-тиоурацила дают основание полагать, что метод функционала плотности для соединений данного класса обладает предсказательными возможностями при построении структурно-динамических моделей, а получаемые значения молекулярных параметров следует считать достоверными.

Таблица 3. Интерпретация колебательного спектра димеров 2-тиоурацила

Форма колебан	7-8' 8-7'			8-9' 9-8'			10-9' 9-10'		
	ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР
Плоские колебания типа симметрии A_g и B_u									
ν_{NH}	3464	118	122	3501	178	165	3509	155	179
ν_{NH}	3172	2872	1707	3210	1747	1126	3222	1899	589
$\nu_{C=O}$	1744	1398	119	1746	927	83	1715	1760	132
Q,γ,β	1633	92	120	1629	107	105	1627	72	88
β_{NH}	1557	970	37	1535	948	17	1561	1179	35
β_{NH}	1424	54	29	1444	249	20	1452	154	63
β,β_{NH}	1404	335	14	1388	117	8.0	1394	19	12
β,β_{NH}	1377	18	31	1371	46	14	1363	115	27
β	1216	337	64	1200	56	31	1217	165	49
Q,β	1183	437	54	1188	612	21	1194	420	5.3
Q_{CS},Q,γ	1130	98	2.3	1125	100	14	1144	268	21
Q,β	1054	26	4.8	1053	13	8.5	1065	14	7.2
Q,γ	988	6.8	19	984	37	7.7	980	73	15
Q,γ	881	14	3.0	885	18	1.7	910	7.5	0.8
γ	704	20	32	701	7.8	53	714	16	52
γ	529	48	23	527	17	7.4	531	88	6.3
β_{CO}	488	19	2.0	494	41	0.8	497	27	1.4
γ	440	51	19	439	45	18	447	18	23
β_{CS}	267	30	10	270	34	9.1	280	39	9.2
Неплоские колебания типа симметрии A_u и B_g									
ρ_{NH},ρ,ρ_{CO}	818	2.8	6.8	800	51	0.3	796	72	1.8
ρ_{NH7}	808	248	28	608	113	1.8	637	90	6.6
ρ_{CO},ρ,ρ_{NH}	728	38	2.6	718	17	2.3	719	27	0.9
ρ_{NH9}	681	41	1.0	851	151	14	932	185	0.2
χ,ρ_{CS}	631	14	8.0	632	35	8.3	619	63	7.2
χ	401	17	2.8	397	19	6.1	399	25	4.4

Литература

1. R.A. Yadav, P.N.S. Yadav, J.S. Yadav. //Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 1988, Vol. 100, № 1, p.67-78.
2. M.A. Palafox, V.K. Rastorgi, R.P. Tanvar et al. //Spectrochim. Acta, 2003, Vol.53A, №11, p.2473-2481.
3. V. Baron, G. Fecta, A. Grandi et al. //Chemical physics letters, 2004, Vol. 388, p.279-283.
4. L. Grosmaiere, J.L. Debarce. //J. Mol. Struct., 2012, Vol.1011, №3, p.42-48.
5. A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey. //J. Mol. Phys., 1972, Vol.21, N 6, p.1265-1290.
6. Элькин М.Д., Бабков Л.М. // Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
7. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
8. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина. //Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2008, Т8., Вып.2, с.24-30.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРА ФЕНОТИАЗИНА

П.М. Элькин, Е.Ю. Степанович, В.Ф. Пулин, О.Н. Гречухина*

*Саратовский государственный технический университет, Астраханский государственный университет

Сопоставление результатов модельных расчетов структуры и колебательных состояний фенотиазина с имеющимися экспериментальными данными и теоретической интерпретацией колебательных спектров родственных по электронной структуре полициклических молекул дает основание утверждать, что методы функционала плотности

позволяют осуществлять построение достоверных предсказательных структурно-динамических моделей исследуемого класса соединений и их замещенных аналогов.

Фенотиазин (дибензотиазин, парадибензотиазин, тиодифениламин,) известный в фармакологии танквеллизатор. Общепринятая молекулярная диаграмма соединения представлена на Рис.1.

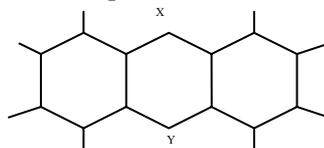


Рис. 1 Молекулярные диаграммы

В отличие от известных полициклических молекул, имеющих сходные молекулярные диаграммы (антрацен, дибензо-*n*-диоксин, акридин, акридон, фенизин), представленных в периодической литературе данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям структуры и колебательных спектров соединения недостаточно для построения структурно-динамической модели соединения. Возможный выход из положения – использование предсказательных возможностей неэмпирических квантовых методов молекулярного моделирования. Достоверность получаемых данных по геометрической структуре и параметрам адиабатического потенциала (силового поля молекулы) может быть обоснована тем, что подобных расчетах для перечисленных выше родственных по электронной структуре соединений имело место хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам. Для примера сошлемся на публикации [1-4]. Для оценки колебательных состояний использована известная математическая модель учета ангармонизма колебаний [5]

$$\Delta v^n = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для расчета ангармонических констант (χ_{sr}) взяты выражения из работы [6]

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)) (1-\delta_{sr}) \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2/(\Omega(s;r;0) + \Omega(s;-r;0))/2 \quad (3)$$

Значения кубических (F_{qqq}) и квартичных (F_{qqqq}) силовых постоянных связей *CH* и *NH* заимствованы из публикаций [7]. Отметим, что полученная оценка ангармонического смещения полос хорошо согласуется с результатами процедуры масштабирования частот фундаментальных колебаний [8]. Данные по модельным расчетам спектра фундаментальных колебательных состояний фенотиазина представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1. Интерпретация неплоских колебаний фенотиазина

Форма колеб	V _{эксп} [9]	V _{эксп} [10]	V _{эксп} [4]	V _{эксп} [11]	V _{анг}		6-311G*		6-311G**		6-311+G**	
					A2	B1	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
ρ	979	943	973	930	939	939	0.1	0.3	0.1	0.3	0	0.5
ρ	904	898	948	-	901	900	4.5	0.3	4.0	0.1	4.0	0.8
ρ	848	-	804	815	825	823	3.3	2.7	1.9	2.3	2.3	0.6
ρ,χ	727	725	754	-	734	729	145	0.2	139	0.1	150	5.2
χ	-	-	677	680	686	692	14	1.1	8.1	1.2	9.9	0.3
χ	577	533	575	-	527	523	2.1	0.6	2.0	0.6	2.6	0.2
χ	-	430	403	-	425	430	10	0.3	11	0.3	9.7	0.2
ρ _{NH}	-	-	-	-	-	373	74	0.8	63	0.9	60	0.8
χ	217	242	287	-	242	239	2.0	6.9	1.8	6.6	1.2	6.1
χ	126	-	139	-	-	150	1.3	1.5	1.1	1.5	1.4	1.2
χ	108	-	108	-	107	-	0	0.1	0	0.1	0	0.1

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР в Å⁴/а.е.м.

Для сравнения там же приведена интерпретации экспериментальных данных по колебательным спектрам антрацена, дибензо-*n*-диоксина, акридона, акридина и фенизина. Сопоставление результатов позволяет сделать вывод, что значения силовых констант сопряженных шестичленных циклов в различных соединениях близки. Этот факт можно использовать в качестве нулевого приближения для решения прямых и обратных задач колебательной спектроскопии, контроля за достоверности результатов в модельных оценках параметров адиабатического потенциала родственных полициклических молекулах. Характерной особенностью колебательного спектра фенотиазина (молекула принадлежит группе симметрии C_{2v}) следует считать низкую интенсивность значительной части полос в ИК спектре соединения. Особенно это касается симметричных колебаний (тип симметрии A1). Исключение составляют полосы ~

1470, 1300, 1030 cm^{-1} (тип симметрии B2) и 730 cm^{-1} (тип симметрии B1). Те же закономерности в поведении интенсивностей полос наблюдаются и в антраcene, дибензо-п-диоксине, феназине. Указанные соединения принадлежат группе симметрии D_{2h} , для которой имеет место правило альтернативного запрета для интенсивностей полос в ИК и КР спектрах молекул.

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}} [9]$	$\nu_{\text{экс}} [10]$	$\nu_{\text{экс}} [4]$	$\nu_{\text{экс}} [11]$	ν_{r}	$\nu_{\text{анг}}$	6-311G*		6-311G**		6-311+G**	
							ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Тип симметрии A1												
φ_{NH}	-	-	-	-	3635	3510	17	107	25	114	27	126
β, Q, γ	1634	1602	1635	1605	1646	1604	17	137	18	139	23	173
β, Q, γ	1596	1586	1598	1590	1628	1586	0.0	6.4	0.1	5.8	0.3	10
β, Q	1480	1470	1490	1475	1531	1492	0.6	14	0.6	15	0.9	12
β	1447	1452	1457	1445	1478	1440	19	3.5	19	3.3	18	4.4
Q, β	1304	1310	1344	1290	1337	1304	6.8	87	6.7	84	5.8	93
β, γ	1261	1254	1286	1260	1314	1282	7.8	1.4	7.2	0.8	6.8	1.5
Q_{CN}, β	1181	1208	1264	1220	1265	1235	3.2	165	3.0	170	3.7	203
β	1165	1192	1182	1160	1186	1158	2.6	13	2.5	13	2.4	12
Q, β	1130	1152	1158	1140	1156	1129	5.2	18	5.3	19	6.4	21
Q_{S}, β	1107	1094	1108	1060	1094	1068	6.7	25	6.9	27	6.9	30
Q, β	1007	1023	1032	980	1061	1036	2.0	154	1.9	153	1.6	192
$\gamma_{\text{N}}, \gamma$	848	827	858	815	850	831	1.5	4.6	1.6	4.6	1.6	4.2
γ	-	726	707	680	690	676	4.3	6.4	4.3	6.3	3.9	7.3
$\gamma_{\text{N}}, \gamma$	-	-	653	620	664	650	1.6	7.8	1.6	8.0	1.4	9.1
γ_{S}	-	450	-	-	467	457	0.0	3.1	0.0	3.1	0.0	3.9
β_{CCC}	-	-	383	-	347	340	0.0	27	0.0	27	0.0	28
β_{CCC}	234	245	234	-	224	219	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.7
Тип симметрии B2												
β, Q, γ	-	1622	1614	1570	1632	1589	8.8	6.5	4.4	5.8	3.3	9.4
β, Q, γ	1561	1584	1570	1525	1614	1572	41	105	43	108	46	128
β, Q	1536	1466	1530	1500	1550	1511	49	0.1	63	0.3	65	0.1
β, Q	1462	1457	1472	1460	1513	1475	570	2.6	564	2.4	566	2.2
β, β_{NH}	1414	-	1433	1380	1444	1408	11	1.4	14	1.7	15	1.3
$Q_{\text{CN}}, \beta_{\text{NH}}$	1316	1305	1320	1310	1342	1309	181	0.2	169	0.3	179	0.2
Q, β	1269	1293	-	1245	1289	1258	9.4	4.3	10	4.5	14	4.6
β_{NH}	-	1196	1205	1185	1257	1227	1.3	0.5	1.2	0.3	2.1	0.7
β	1165	1151	1163	1160	1184	1155	0.3	2.9	0.3	2.9	0.5	2.9
Q, β	1126	1120	1102	-	1143	1116	25	2.7	26	2.9	28	2.3
Q, β	-	1094	1020	-	1080	1055	1.5	1.2	1.9	1.3	1.8	2.3
Q_{CS}, γ	999	1023	937	-	1058	1034	40	0.7	39	0.7	44	1.2
γ	906	854	885	-	901	880	4.6	10	4.4	11	3.9	12
γ	650	676	626	680	691	676	6.2	7.5	6.1	7.6	6.2	8.7
$\gamma, \beta_{\text{CCC}}$	601	598	587	615	615	602	3.0	0.9	3.0	0.9	2.8	1.1
γ	-	-	437	-	441	432	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0	4.0
β_{CCC}	396	-	333	-	382	374	1.8	1.3	1.8	1.3	1.9	1.3

Этот факт можно считать дополнительным аргументом достоверности представленных результатов модельных расчетов спектров фенотиазина. Другой особенностью, подтверждающей достоверность квантовых оценок параметров адиабатического потенциала является наличие дублетов полос ($\Delta\nu \sim 10 \text{ cm}^{-1}$), интерпретированных как неплоские (тип симметрии A2 и B1) деформационные колебания циклических фрагментов (ρ, χ). Колебания типа симметрии A2 неактивны в ИК спектре, интенсивность в КР спектре низкая. Колебания типа симметрии B1 активны в обоих спектрах, однако интенсивность КР полос также низка. Эти закономерности характерны и для остальных упомянутых выше соединений. Подчеркнем и тот факт, что учет поляризационных (**) и диффузионных (+) параметров базиса расчета не имеет принципиального значения в задаче интерпретации колебательного спектра фенотиазина. Оптимизация геометрии фенотиазина осуществлялась в предположении плоской структуры соединения. Для длин валентных связей (в Å) получены следующие расчетные значения: $R_{\text{CS}}=1.79$, $R_{\text{CN}}=1.39$, $R_{\text{CC}}=1.39-1.4$; $R_{\text{NH}}=1.01$, $R_{\text{CH}}=1.08-1.09$. Для валентных углов, связанных с атомами азота и серы имеем: $A_{\text{CSC}}=102.6$;

$R_{CNC}=127.7$; $A_{SCC}=117.4$. Отклонения значений остальных валентных углов отличается от 120° на величину, не превышающую 3° . Указанные закономерности в расчетных данных по оптимизации геометрии имеют место и упомянутых в тексте полициклических соединений.

Таблица 2. Интерпретация плоских колебаний фенотиазина

Сопоставление результатов модельных расчетов структуры и колебательных состояний фенотиазина с имеющимися экспериментальными данными и теоретической интерпретацией колебательных спектров родственных по электронной структуре полициклических молекул дает основание утверждать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять построение достоверных предсказательных структурно-динамических моделей исследуемого класса соединений и их замещенных аналогов.

Литература

1. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560с.
2. К.В. Березин, Т.В. Кривожижина, В.В. Нечаев // Оптика и спектр., 2006, Т.100, №1, с.20-27.
3. Л.М. Элькин, А.Б. Осин, Е.А. Джалмухамбетова. Колебательные спектры и фото-физические свойства полихлорированных дибензоциклов (добензо-п-диоксина, антрацена, акридона, антахинона. Проблемы оптической физики. Саратов. 2007. С. 214-220
4. П.М. Элькин, М.А. Эрман, В.Ф. Пулин // Журнал приклад. спектр., 2007, Т.74, №1, с.21-24.
5. A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey. // J. Mol. Phys., 1972, Vol. 21, N 6, p. 1265-1290
6. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
7. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, О.Н. Гречухина // Известия Саратов. гос. уни-та. Серия Физика, 2008, Т. 8, Вып.2, с.24-30
8. С.В. Краснощеков, Н.Ф. Степанов // Журн. Физ. Химии, 2007, Т.81, №4, с.680-689.
9. J. Rasanen, F. Stenman, A. Penttinen. // Spectrochim. Acta, 1973, Vol.29A, №3, p.595-403.
10. Е.А. Гастилович, В.Г. Клименко, Н.В. Королькова и др. // Успехи химии, 2000, Т. 69, N 11, с.1128-1148.
11. V. Kure, M.D. Morris // Talanta, 1976, Vol.23, p.398-400.
12. I. Bandyopadhyay, J. Monogaran. // J. Mol. Structure, 2000, Vol. 507, p.217-227.
13. A. Fu, D. Du, Z. Zhou // Spectrochim. Acta, 2003, Vol.59, N 2, p.245-253.

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДИМЕРОВ ФЛАВОНА

*Е.А.Эрман**, *В.В. Смирнов*, *А.О.Литинский*, *Е.И.Кондратенко*

*Астраханский государственный университет, Волгоградский государственный технический университет

Проведенные модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний флавоноидов позволяют сделать вывод, что для интерпретации колебательного спектра соединений группы флавоноидов можно использовать метод функционала плотности DFT/b3LYP и те закономерности в характере поведения полос, что имеют место для сопряженных шестичленных циклов и замещенных бензола.

Флавоноид (C₁₅O₂H₁₀) является простейшим представителем группы природных фенольных соединений – флавоноидов, содержащихся в высших растениях. В периодической литературе построению структурно-динамических моделей данного класса сопряженных циклических соединений посвящено значительное количество публикаций. Сошлемся, для примера, лишь на те из них, где предпринята попытка интерпретации колебательных состояний самого флавоноидов [1-3] на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала для мономера соединения в рамках метода функционала плотности [4]. Модельные расчеты ограничены гармоническим приближением теории молекулярных колебаний [5], учет ангармонического смещения полос осуществлялся с помощью линейных схем процедуры масштабирования [6]. Согласно проведенным расчетам, в диапазоне ниже 1700 см⁻¹ присутствует значительное количество полос, энергетическая щель между которыми достигает пороговой для технологии Gaussian» [4] величины ~ 10 см⁻¹. В этом случае результаты модельных расчетов могут зависеть от выбора атомного базиса, что снижает степень достоверности результатов исследования. Подробно этот факт рассмотрен, к примеру, в работе [7]. В данной работе дана теоретическая интерпретация колебательного спектра двух возможных димеров флавоноидов C₁₅O₂H₁₀. Она основана на результатах квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала молекул в рамках метода

DFT/b3LYP и закономерностях в поведении частот фундаментальных колебаний монозамещенных бензола [5] и сопряженных полициклических соединений, отмеченных в статьях [8,9]. Оптимизации геометрических параметров мономера флавона осуществлялась для различных конформационных моделей, отличающихся значением угла ($0 \leq \chi \leq \pi/2$) между плоскостью бензольного фрагмента и плоскостью, в которой лежат сопряженные циклы. При этом частота соответствующего крутильного колебания принимала неотрицательное значение лишь для молекулярной конформации группы симметрии C1 ($D_{(1,2,11,12)} = -20$; $D_{(1,2,11,16)} = 160$). Сравнение рассчитанных значений геометрических параметров, частот фундаментальных колебаний, интегральных интенсивностей полос в спектрах ИК и КР для указанной конформации C1 и плоской конформации типа симметрии Cs дает основание полагать, что в флавоне можно использовать приближение свободного внутреннего вращения [5] для оси C2-C11. Отметим однако, что к результатам оценки частот колебаний в рамках численных методов технологии «Gaussian» в диапазоне ниже 100 см^{-1} (куда и попадают указанные выше крутильные колебания) следует относиться критически [10,11]. Оптимизация геометрии в мономере флавона дает следующие оценки. Длины связей шестичленных циклов попадают в интервалы: $R_{(2,11)}$, $R_{(3,4)}$, $R_{(4,5)} = 1.46-1.48 \text{ \AA}$, $R_{(1,2)}$, $R_{(1,6)}$, $R_{(2,3)} = 1.36-1.37 \text{ \AA}$. Длины остальных связей R_{CC} циклических фрагментов попадают в интервал $1.39-1.40 \text{ \AA}$. $R_{C=O} = 1.22 \text{ \AA}$. За исключением валентных углов $A_{(1,2,11)} = 112.0$, $A_{(3,4,5)} = 113.8$ остальные углы отличаются от канонического значения в 120° на величину порядка $\sim 3^\circ$. Интересным представляется расчетное значение межатомного расстояния $R_{(17,26)}$. В модели симметрии Cs оно принимает значение 2.08 \AA , в модели C1 – 2.19 \AA . Оптимизация геометрии димеров 17-27'_27-17' и 18-27'_27-18' (группа симметрии C_{2h}) приводит, соответственно, к следующим оценкам длин межмолекулярных связей между атомами водорода и кислорода мономеров: 2.31 и 2.34 \AA . Образование димеров сказывается на третьем знаке мантиссы для длин валентных связей мономеров и на втором знаке мантиссы для значений валентных углов. Отметим только, что в димере 17-27'_27-17' между атомом водорода H_{26} бензольного фрагмента одного мономера и атома кислорода O_{27} второго мономера, межатомное расстояние оценивается величиной $\sim 2.33 \text{ \AA}$.

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения осуществлялась с помощью известного соотношения [12]

$$E_v = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

Для ангармонических констант χ_{sr} использовались выражения из публикации [7]

Модельные расчеты колебательных состояний флавона и его димеров осуществленные в базах 6-311G*, 6-311G**, 6-311G**. Выбор атомного базиса не влияет на результаты теоретической интерпретации колебательного спектра соединения. Расхождение в оценке положения полос $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ имеет место лишь для ряда неплоских колебаний соединения и для валентного колебания связи C=O. Однако указанные неплоские колебания имеют низкую интенсивность в ИК и КР спектрах и не представляют интерес для спектральной идентификации. Что касается расчетных значений частот валентных колебаний связей C=O, то они отделены от близких по положению в спектре полос, интерпретированных как колебания связей шестичленных циклических фрагментов щелью $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Такая щель гарантирует достоверность модельных расчетов.

Предлагаемая интерпретация фундаментальных колебаний флавона представлена в таблицах 1-3. Характеристики полос валентных колебаний связей СН (диапазон $3100-3050 \text{ см}^{-1}$) выделены в таблицу 1, где теоретический интерес представляет характер поведения полос, интерпретированных как валентные колебания связей $C_{16}H_{26}$, C_3H_{17} , C_7H_{18} (q26, q17, q18) при переходе от мономера к димеру соединения.

Таблица 1. Интерпретация полос валентных колебаний связей СН в димерах флавона

Форма колебан.	Мономер			Димеры					
				17-27'_27-17'			18-27'_27-18'		
	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР
q17	3124	3.8	96	3073	19	347	3120	5.7	169
q22	3116	4.4	61	3111	10	177	3113	5.7	124
q18,19	3101	13	219	3102	179	815	3105	126	1142
q21,20,18	3096	10	115	3098	26	440	3096	13	217
q26,25	3095	8.6	73	3095	8.9	109	3094	16	247
q24,26	3086	34	205	3085	82	365	3088	46	212
q19,20	3084	18	155	3082	25	343	3085	59	506
q23,25	3074	13	141	3078	120	405	3074	21	310
q20,19	3070	3.8	73	3069	6.3	159	3070	17	190
q23,24,25	3065	0.6	54	3062	0.8	148	3065	1.3	107

Таблица 2. Интерпретация плоских колебаний флавона

Форма колеб	ν _{экс} [3]	ν _{экс} [5]	Мономер			Димеры					
						17-27' 27-17'			18-27' 27-18'		
			ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР	ν _{анг}	ИК	КР
Q _{C=O}	1646	1710	1678	439	211	1640	1421	846	1662	945	1360
Q,β	1634	1624	1614	91	498	1613	246	795	1614	906	293
Q*,β*	1621	1605	1604	58	207	1602	53	780	1603	256	17
Q,β*,β	1606	1592	1603	2.2	482	1601	100	610	1601	2090	84
Q*,β*,β	1570	1597	1577	4.1	8.6	1577	11	16	1577	26	20
Q,β,γ	1569	1586	1566	42	224	1565	151	545	1565	841	75
β*,Q*	1495	1504	1488	16	29	1492	47	28	1490	91	46
β,Q		1460	1464	1.4	14	1465	17	35	1467	68	4.7
β,Q	1466	1438	1457	107	5.3	1458	212	16	1452	49	251
β*	1449	1439	1443	23	22	1444	60	45	1443	73	51
Q*,γ	1376	1387	1352	354	122	1358	609	112	1355	334	663
β*,Q*	1334	1331	1325	4.2	10	1335	0.5	34	1326	8.2	3.6
Q,β	1322	1361	1322	17	21	1328	10	157	1322	64	57
Q*,β*	-	1278	1298	53	0.8	1308	143	56	1299	3.6	108
β,Q	-	1267	1275	5.3	59	1289	9.4	99	1276	126	12
β,Q	1266	1239	1241	19	159	1264	102	642	1244	592	48
Q _{C-C}	1226	1218	1223	3.0	94	1225	5.5	230	1222	338	2.3
β,Q	1195	1210	1207	36	85	1212	68	188	1204	173	68
β*	1191	1181	1180	12	38	1189	16	76	1183	97	36
β*	1162	1156	1158	0.1	8.8	1158	2.6	21	1158	19	0.4
β,Q	1143	1145	1146	0.1	2.6	1146	0.3	7.0	1148	17	15
β,Q	1129	1128	1119	40	6.7	1126	69	18	1121	12	104
β*,Q*	1101	1090	1083	5.2	1.1	1090	0.6	10	1090	9.3	2.1
β	1079	-	1082	4.6	10	1088	12	5.8	1083	8.4	24
Q,β	1044	-	1038	13	20	1042	52	45	1040	47	19
Q*,β	1029	1031	1026	16	0.9	1028	36	6.1	1029	3.1	26
Q,β	1011	1025	1008	8.7	34	1010	29	63	1011	83	11
γ*	1000	1004	991	2.3	74	991	6.7	213	993	213	4.3
γ	904	-	899	18	6.0	900	91	20	901	10	54
γ	838	-	842	11	4.4	845	17	4.1	840	25	44
γ	756	758	738	4.8	7.8	742	14	16	741	32	25
γ*	675	-	672	3.5	11	672	9.0	42	671	42	3.6
γ*	616	623	620	0.2	6.4	620	2.8	18	621	12	0.5
β _{C=O} ,β _C	600	-	600	14	0.9	604	41	2.0	603	4.0	35
γ	577	-	576	0.8	11	578	0.5	24	576	21	0.9
γ	509	512	503	1.7	8.6	507	1.9	34	502	15	7.7
γ	500	506	492	2.7	6.9	496	22	8.6	493	20	5.5
β _{C=O} ,β _C	345	346	339	5.5	1.3	348	13	2.2	346	3.0	21
γ _{CC}	-	-	289	2.9	1.3	292	16	6.8	289	5.8	5.8
β _{C=O} ,β _C	267	-	260	1.4	2.0	267	7.5	4.7	264	4.9	2.3

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР в Å⁴/а.е.м. Символом * помечены отнесение колебаний по форме к бензольному фрагменту.

Согласно данным таблицы 3, имеет место смещение полосы валентного колебания связи C₃N₁₇ в димере 17-27' 27-17' в коротковолновый диапазон на величину ~50 см⁻¹, заметно изменяется интенсивность полосы в ИК спектре. Однако использовать этот факт затруднительно, поскольку энергетическая щель между соседними полосами менее того порогового значения (10 см⁻¹), начиная с которого в технологии «Gaussian» [4], по умолчанию, принято учитывать ангармонические резонансы. В этом случае может иметь место перераспределение интенсивностей резонирующих колебательных состояний. К этому надо учесть сложный экспериментальный контур перекрывающихся полос спектра в диапазоне 3100-350 см⁻¹. Весь набор колебаний, попадающий в интервал ниже 1700 см⁻¹, можно условно разделить на две части. Первая часть относится к бензольному фрагменту, вторая к фрагменту из двух сопряженных шестичленных циклов

типа. В таблицах 2 и 3 колебания бензольного фрагмента помечены звездочкой (столбец формы колебаний). В первом столбце представлены экспериментальные данные из публикации [3], в третьем столбце таблицы приведены данные теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний нафталина и толуола из монографии [5]. Для ряда диапазонов имеет место смешивание форм нормальных колебаний. В первую очередь это относится к плоским колебаниям валентных связей (Q, Q^*) (диапазон $1630-1580 \text{ см}^{-1}$) и неплоским деформационным колебаниям этих связей (χ, χ^*) шестичленных циклов. Отметим низкую интенсивность полос неплоских деформационных колебаний связей СН (ρ, ρ^*) в диапазоне $1000-900 \text{ см}^{-1}$. Этот факт имеет место как в монозамещенных бензола так и в нафталинах. Общая закономерность – слабая интенсивность полос в спектрах ИК в диапазоне ниже 650 см^{-1} , куда попадают деформационные колебания флавона. Для идентификации димеров следует использовать значения интенсивностей полос в диапазоне $1460-900 \text{ см}^{-1}$, учитывая при этом суммарную интенсивность полос, разделенных щелью менее 10 см^{-1} . Как и следовало ожидать, наиболее интенсивной в спектрах ИК и КР является полоса, интерпретированная как валентное колебание связи $C=O$ ($Q_{C=O}$).

Таблица 3. Интерпретация неплоских колебаний флавона

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [3]	$\nu_{\text{эксп}}$ [5]	Мономер			Димеры					
						17-27' _27-17'			18-27' _27-18'		
			$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
ρ	868	876	871	10	2.1	897	41	5.6	870	3.5	2.9
ρ	850	846	857	14	0.8	862	0.2	0.9	849	38	3.9
$\rho, \rho^*, \chi, \chi^*$	769	-	770	58	1.6	773	88	1.0	768	195	0.3
χ	756	-	759	42	0.4	755	97	0.6	756	4.0	0.8
χ^*, ρ^*	702	702	691	33	1.3	691	58	1.6	688	52	1.4
$\chi, \rho_{C=O}$	687	-	671	13	5.2	669	38	2.7	665	30	2.6
χ, χ^*	652	-	650	3.0	3.1	649	4.1	5.9	647	9.7	6.0
χ	529	-	527	5.0	0.4	527	10	0.5	522	9.7	0.7
χ^*, χ	463	463	460	3.4	0.5	461	5.0	0.5	461	5.3	0.5
χ, χ^*	217	217	199	1.4	6.1	194	2.7	10	190	2.1	13

Проведенные модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний флавона позволяют сделать вывод, что для интерпретации колебательного спектра соединений группы флавоноидов можно использовать метод функционала плотности DFT/b3LYP и те закономерности в характере поведения полос, что имеют место для сопряженных шестичленных циклов и замещенных бензола.

Литература

1. T. Teslova, C. Corredor, R. Livingston et al. // J.Raman Spectroscopy, 2007, Vol.38, p.802-818.
2. A. Vavra, R. Linder, K. Kleinermans // Chem. Phys. Letters, 2008, Vol. 463, p.349-352.
3. Y. Erdogdu, O. Unsalan, M.T. Gulluoglu //Turk J. Phys., 2009, Vol.33, p. 249-259.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian.Inc., Pittsburgh PA, 2003.
5. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов Колебательные спектры многоатомных молекул, М.: Наука, 1970, 560с.
6. С.В. Краснощеков, Н.Ф. Степанов // Журн. Физ. Химии, 2007, Т.81, №4, с.680-689.
7. М.Д. Элькин, Л.М. Бабков // Известия Саратов. гос. ун-та. Серия Физика, 2011, Т.11, Вып.1, с.20-25.
8. М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, Т.А. Шальнова //Естественные науки, 2011, №1(34), с.193-199.
9. М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, Э.К. Костерина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии, 2010, №1(9), с.49-54.
10. М.Д. Элькин, Е.А. Эрман, В.Ф. Пулин // Журн. приклад. спектр., 2008, Т.74, №5, с.565-568.
11. М.Д. Элькин, О.В. Колесникова, О.Н. Гречухина // Вестник Саратов. гос. техн. ун-та, 2008, №2(32), с.105-112.
12. A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey. //J. Mol. Phys. 1972, Vol. 21, N 6, p.1265-1290.

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ОПТИКИ И СМЕЖНЫХ ПРЕДМЕТОВ

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОТОКА ЭНЕРГИИ ПРИ ДВУЛУЧЕВОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

В.И.Цой

Саратовский государственный университет

Обсуждаются особенности в описании потока энергии с помощью вектора Пойнтинга для интерферирующих векторных волн в непоглощающей среде. Разделены случаи, в которых можно говорить о линиях потока энергии, и случаи, в которых физический смысл имеет только сглаженный в поперечном сечении вектор Пойнтинга. Показана полная локализация потока энергии для интерферирующих скалярных волн.

Введение

Известно, что волновая утечка энергии из объема описывается потоком вектора Пойнтинга через ограничивающую этот объем замкнутую поверхность и этому вектору придается смысл плотности потока энергии [1]. Такое толкование вызывает представление о том, что электромагнитная энергия распространяется по линиям вектора Пойнтинга так, как при ламинарном течении в гидродинамике, и что потоки энергии через незамкнутые поверхности направлены по этим линиям. Во многих случаях это действительно так. Лучи в геометрической оптике как раз представляют собой линии течения энергии, описываемые вектором Пойнтинга. Но есть много примеров, когда вектору Пойнтинга нельзя придать столь ясного смысла [2]. Одна из трудностей может возникнуть при суперпозиции полей, в каждом из которых линии потока энергии определенно прослеживаются и описываются вектором Пойнтинга, но в суммарном поле такие линии теряют определенность и можно говорить только о средних потоках через конечные поверхности. Сделаем попытку разделить случаи, в которых можно говорить о линиях потока энергии в интерферирующих волнах, и случаи, в которых физический смысл имеет только усредненный по поперечному сечению потока вектор Пойнтинга. В данной работе такие эффекты, как интерференционное туннелирование в поглощающих средах [3] не рассматриваются.

Перенос энергии и локализация вектора Пойнтинга при интерференции электромагнитных волн

Как известно, сохранение энергии электромагнитного поля описывается теоремой Пойнтинга

$$\operatorname{div}\left(\frac{c}{4\pi}[\mathbf{E}\mathbf{H}]\right) = -\frac{1}{4\pi}\left(\mathbf{E}\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}\right) - \mathbf{j}\mathbf{E}, \quad (1)$$

Слагаемое $\mathbf{j}\mathbf{E}$ в правой части последнего равенства представляет собой объемную плотность мощности потерь тока проводимости, а первое слагаемое равно изменению в единицу времени плотности w энергии электрического \mathbf{E}, \mathbf{D} и магнитного \mathbf{H}, \mathbf{B} поля. Пользуясь вектором Пойнтинга $\mathbf{S} = (c/4\pi)[\mathbf{E}\mathbf{H}]$, запишем соотношение (1) в виде

$$\operatorname{div}\mathbf{S} = -\partial w / \partial t - \mathbf{j}\mathbf{E}. \quad (2)$$

Интеграл от плотности мощности (2) по объему произвольной области равен интегралу от вектора \mathbf{S} по ограничивающей эту область поверхности A :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V w dV - \int_V \mathbf{j}\mathbf{E} dV = \int_V \operatorname{div}\mathbf{S} dV = \oint_A \mathbf{S} d\mathbf{A}. \quad (3)$$

Согласно этой интегральной теореме вектору Пойнтинга придается смысл плотности потока энергии через поверхность. Рассмотрим суперпозицию двух полей в вакууме

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2.$$

Вектор Пойнтинга и плотность энергии для суммарного поля можно записать в виде сумм

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [(\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2)(\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2)] = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_{12}, \quad (4a)$$

$$w = \frac{1}{8\pi} \left((\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2)^2 + (\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2)^2 \right) = w_1 + w_2 + w_{12}. \quad (4b)$$

Здесь $\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}t_1$, $\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}t_2$ и w_1, w_2 - векторы Пойнтинга и плотности энергии первого и второго поля, а \mathbf{S}_{12} и w_{12} - взаимный вектор Пойнтинга и взаимная (интерференционная) плотность энергии:

$$\mathbf{S}_{12} = \frac{c}{4\pi} ([\mathbf{E}_1 \mathbf{H}_2] + [\mathbf{E}_2 \mathbf{H}_1]), \quad (5a)$$

$$w_{12} = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \mathbf{H}_1 \mathbf{H}_2). \quad (5b)$$

Согласно теореме Пойнтинга для каждого из складываемых полей и для суммарного поля запишем равенства

$$\operatorname{div} \mathbf{S}_1 = -\partial w_1 / \partial t, \quad \operatorname{div} \mathbf{S}_2 = -\partial w_2 / \partial t, \quad \operatorname{div} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_{12}) = -\partial (w_1 + w_2 + w_{12}) / \partial t.$$

Видно, теорема Пойнтинга для суммарного поля при таком рассмотрении приводит к такой же теореме для взаимных величин:

$$\operatorname{div} \mathbf{S}_{12} = -\partial w_{12} / \partial t. \quad (6)$$

Случай ортогональной линейной поляризации.

Рассмотрим для примера суперпозицию двух плоских волн, распространяющихся под углом друг к другу и ортогонально поляризованных [4], как показано на рисунке 1. Положим, что электрические колебания первой волны и магнитные колебания второй волны направлены по оси y . Тогда векторы Пойнтинга этих волн лежат в плоскости xz . В той же плоскости лежат векторы \mathbf{E}_2 и \mathbf{H}_1 . Пусть векторы Пойнтинга двух волн наклонены под углом θ к оси z , направленной по биссектрисе между ними, частоты волн ω одинаковы, амплитуды равны E^0 и H^0 . В соответствии с формулой (5a) существует отличный от нуля взаимный вектор Пойнтинга \mathbf{S}_{12} , определяемый этими векторами и направленный по линии оси y перпендикулярно направлениям распространения обеих волн.

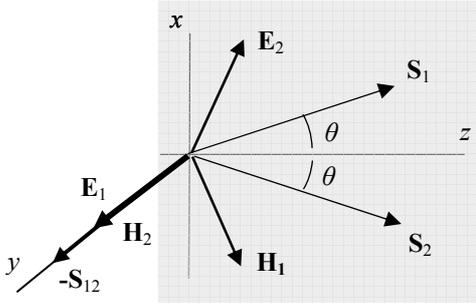


Рис. 1. Суперпозиция наклонных волн с ортогональной поляризацией

Усредненный по времени взаимный вектор Пойнтинга и взаимная плотность энергии определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{12} &= \left\langle \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E}_2 \mathbf{H}_1] \right\rangle = \\ &= -\mathbf{i}_y \sin 2\theta \left\langle \frac{c}{4\pi} E_2^0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}) H_1^0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}) \right\rangle \\ &= -\mathbf{i}_y \frac{c}{8\pi} E^0 H^0 \sin 2\theta \cos(2kx \sin \theta) \end{aligned} \quad (7a)$$

$$w_{12} = \frac{1}{4\pi} \langle (\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \mathbf{H}_1 \mathbf{H}_2) \rangle = 0 \quad (7b)$$

Плотность взаимной энергии (5b) в рассматриваемом случае ортогональных поляризаций равна нулю, поэтому взаимному вектору Пойнтинга не соответствует какая-либо переносимая энергия. Следовательно, и полному вектору $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_{12}$ нельзя приписывать смысла плотности потока энергии через сколь угодно малые поперечные площадки. Тем не менее, усредненный по некоторому участку поверхности вектор Пойнтинга может правильно описывать поток энергии через этот участок. В таком случае можно говорить о возможности локализации вектора Пойнтинга в пределах некоторой площадки. В рассматриваемом примере интеграл от взаимного вектора Пойнтинга по координате x в интервале $\Delta x = \pi / (k \sin \theta) = \lambda / (2 \sin \theta)$ равен нулю, и поток вектора Пойнтинга через площадку со стороной Δx уже допустимо трактовать как поток энергии, переносимой через эту площадку. Размер Δx сравним по

порядку с длиной волны, и на масштабах, больших этого размера, можно говорить о «луче толщиной Δx », в полном согласии с предельным переходом к лучевому распространению.

Случай компланарной поляризации.

Рассмотрим другой пример суперпозиции двух плоских волн, распространяющихся под углом друг к другу, но компланарно поляризованных, как показано на рисунке 2. Положим, что магнитные колебания обеих волн направлены по оси y . Векторы Пойнтинга этих волн остаются такими же, как и в предыдущем случае. Взаимный вектор Пойнтинга и взаимная плотность энергии определяются формулами

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{12} &= \left\langle \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E}_1 \mathbf{H}_2] \right\rangle + \left\langle \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E}_2 \mathbf{H}_1] \right\rangle = \\ &= \mathbf{t}_1 \sin 2\theta \left\langle \frac{c}{4\pi} E_1^0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}) H_2^0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}) \right\rangle + \\ &\quad \mathbf{t}_2 \sin 2\theta \left\langle \frac{c}{4\pi} E_2^0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}) H_1^0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}) \right\rangle \\ &= \left(\frac{\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2}{2} \right) \frac{c}{4\pi} E^0 H^0 \sin 2\theta \cos(2kx \sin \theta) \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} w_{12} &= \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \mathbf{H}_1 \mathbf{H}_2 \rangle = \\ &= \frac{1}{4\pi} (E^0 E^0 + H^0 H^0) (1 + \cos 2\theta) \langle \cos(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}) \cos(\omega t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{8\pi} (E^0 E^0 \cos 2\theta + H^0 H^0) \cos(2kx \sin \theta) \end{aligned} \quad (8b)$$

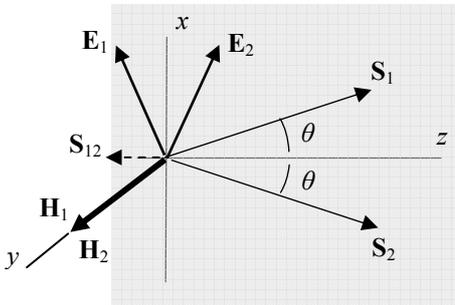


Рис. 2. Суперпозиция наклонных волн с компланарной поляризацией.

Видно, что при компланарной поляризации взаимный вектор Пойнтинга направлен вдоль или против общей линии распространения энергии в волнах по оси z . При этом полный вектор Пойнтинга всегда направлен по положительному направлению оси. Кроме того, взаимная плотность энергии и взаимный вектор Пойнтинга имеют одинаковую зависимость от поперечной координаты x . Это дает возможность считать, что в волнах с компланарной поляризацией энергия распространяется по линиям с плотностью потока, определяемой вектором Пойнтинга с полной локализацией.

Случай волн с полускрещенными электрическим и магнитным полями

Приведем также пример, в котором вектор Пойнтинга двух интерферирующих волн может быть даже противоположным общему направлению потоков энергии этих волн. Такой случай возникает для взаимной ориентации векторов поля, сходной с ориентацией полей в четырех волнах в статье Каценеленбаума [2]. Поляризация волн и направления распространения показаны на рисунке 3. Две волны образованы из двух сонаправленных, но гасящих друг друга плоских линейно поляризованных волн. Одна получена поворотом вектора распространения вокруг магнитного вектора, а другая вокруг электрического вектора на одинаковые углы θ . В результате возникает структура, в которой \mathbf{E}_2 скрещено с \mathbf{H}_1 .

Для взаимного вектора Пойнтинга и взаимной плотности энергии имеем формулы

$$(\mathbf{S}_{12})_z = \left\langle \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E}_1 \mathbf{H}_2]_z \right\rangle + \left\langle \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E}_2 \mathbf{H}_1]_z \right\rangle =$$

$$\begin{aligned}
 &= -\cos\theta \left\langle \frac{c}{4\pi} E_1^0 \cos(\omega t - k\mathbf{t}_1\mathbf{r}) H_2^0 \cos(\omega t - k\mathbf{t}_2\mathbf{r}) \right\rangle - \\
 &-\left\langle \frac{c}{4\pi} E_2^0 \cos(\omega t - k\mathbf{t}_2\mathbf{r}) H_1^0 \cos(\omega t - k\mathbf{t}_1\mathbf{r}) \right\rangle = \frac{c}{4\pi} E^0 H^0 (-\cos\theta - 1) \cos(k(\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2)\mathbf{r}) \quad (9a) \\
 w_{12} &= \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \mathbf{H}_1 \mathbf{H}_2 \rangle = \\
 &= \frac{1}{4\pi} (E^0 E^0 + H^0 H^0) (-\cos\theta) \langle \cos(\omega t - k\mathbf{t}_1\mathbf{r}) \cos(\omega t - k\mathbf{t}_2\mathbf{r}) \rangle = \\
 &= \frac{1}{8\pi} (E^0 E^0 + H^0 H^0) (-\cos\theta) \cos(k(\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2)\mathbf{r}) \quad (9b)
 \end{aligned}$$

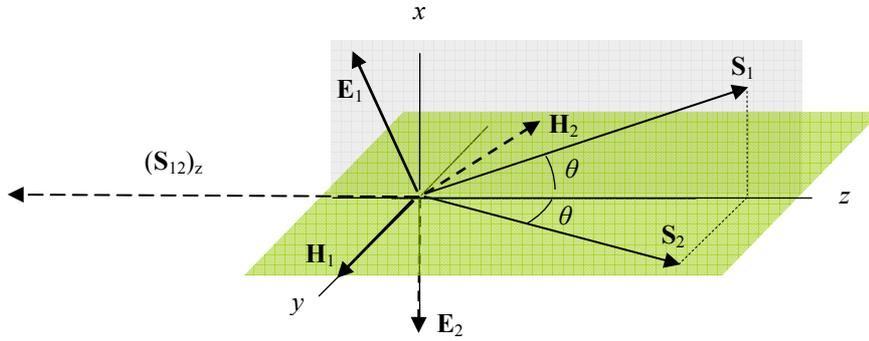


Рис. 3. Суперпозиция волн с V- наклоном и H- наклоном к оси.

Так как проекции на ось z векторов Пойнтинга каждой из интерферирующих волн равны величине

$$S_{1z} = S_{2z} = \frac{c}{8\pi} E^0 H^0 \cos\theta,$$

то на оси координат $\mathbf{r} = x\mathbf{i}_x + 0\mathbf{i}_y + 0\mathbf{i}_z$ при условии

$$(\cos\theta + 1) \cos(2kx \sin\theta) > \cos\theta \quad (10)$$

вектор Пойнтинга будет направлен против проекции общего потока на ось z . Например, при $\theta = \pi/4$ имеем условие $\cos(\sqrt{2}kx) > (1/\sqrt{2}) / (1/\sqrt{2} + 1) = 1/\sqrt{2} + 1$. Получаем $\sqrt{2}kx < \arccos(1/\sqrt{2} + 1) = 0.945$,

то есть $x < \lambda(0.945/2\pi\sqrt{2}) = 0.106\lambda$. Таким образом, на периодически чередующихся интервалах $\Delta x = 0.21\lambda$ на оси x получаем отрицательный поток. Как и в первом примере, интегрирование в пределах площадки с характерным линейным размером Δx сводит средний по этой площадке взаимный вектор Пойнтинга к нулю, и парадокс противоположного потока энергии исчезает.

Случай круговой поляризации.

Рассмотрим также пример волн, распространяющихся под углом друг к другу и поляризованных по кругу (рисунок 4).

Приняв обозначения $\phi_i = \omega(t - \mathbf{t}_i\mathbf{r}/c) + \alpha_i$, запишем формулы для взаимного вектора Пойнтинга и взаимной энергии в виде:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S}_{12} &= \left\langle \frac{c}{4\pi} [(\mathbf{E}'_1 + \mathbf{E}''_1)(\mathbf{H}'_2 + \mathbf{H}''_2)] \right\rangle + \left\langle \frac{c}{4\pi} [(\mathbf{E}'_2 + \mathbf{E}''_2)(\mathbf{H}'_1 + \mathbf{H}''_1)] \right\rangle = \\
 &= \frac{c}{4\pi} \langle [\mathbf{E}'_1 \mathbf{H}'_2] + [\mathbf{E}'_1 \mathbf{H}''_2] + [\mathbf{E}''_1 \mathbf{H}'_2] \rangle + \frac{c}{4\pi} \langle [\mathbf{E}'_2 \mathbf{H}'_1] + \mathbf{E}'_2 \mathbf{H}''_1 + \mathbf{E}''_2 \mathbf{H}'_1 \rangle =
 \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{c}{4\pi} \right) \left\langle \begin{array}{l} \mathbf{t}_1 A_1 A_2 \cos(\phi_1) \cos(\phi_2) + \mathbf{i}_y \sin 2\theta A_1 A_2 \cos(\phi_1) \cos(\phi_2 + \delta_2) + \\ + \mathbf{t}_2 A_1 A_2 \cos(\phi_1 + \delta_1) \cos(\phi_2 + \delta_2) \\ + \mathbf{t}_2 A_2 A_1 \cos(\phi_2) \cos(\phi_1) - \mathbf{i}_y \sin 2\theta A_2 A_1 \cos(\phi_2) \cos(\phi_1 + \delta_1) + \\ + \mathbf{t}_1 A_2 A_1 \cos(\phi_2 + \delta_2) \cos(\phi_1 + \delta_1) \end{array} \right\rangle, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} w_{12} &= \frac{1}{4\pi} \langle (\mathbf{E}'_1 + \mathbf{E}''_1)(\mathbf{E}'_2 + \mathbf{E}''_2) + (\mathbf{H}'_1 + \mathbf{H}''_1)(\mathbf{H}'_2 + \mathbf{H}''_2) \rangle = \\ &= \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{E}'_1 \mathbf{E}'_2 + \mathbf{E}''_1 \mathbf{E}''_2 \rangle + \frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{H}'_1 \mathbf{H}'_2 + \mathbf{H}''_1 \mathbf{H}''_2 \rangle = \\ &= \frac{1}{4\pi} \left\langle \begin{array}{l} A_1 A_2 \cos 2\theta \cos(\phi_1) \cos(\phi_2) + A_1 A_2 \cos(\phi_1 + \delta_1) \cos(\phi_2 + \delta_2) + \\ A_1 A_2 \cos(\phi_1) \cos(\phi_2) + A_1 A_2 \cos 2\theta \cos(\phi_1 + \delta_1) \cos(\phi_2 + \delta_2) \end{array} \right\rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

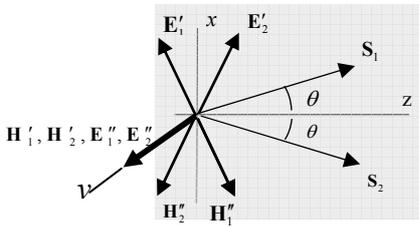


Рис. 4. Суперпозиция наклонных волн с круговой поляризацией

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}'_i + \mathbf{E}''_i, \quad E'_i = A_i \cos(\phi_i(\mathbf{r}, t)), \quad E''_i = A_i \cos(\phi_i(\mathbf{r}, t) + \delta_i), \quad \delta_i = \pm\pi/2$$

После усреднения получим соотношения

$$\mathbf{S}_{12} = \left(\frac{c A_1 A_2}{8\pi} \right) \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{i}_z 2 \cos \theta (\cos[\phi_1 - \phi_2] + \cos[\phi_1 - \phi_2 + \delta_1 - \delta_2]) - \\ - \mathbf{i}_y \sin 2\theta (\cos[\phi_1 - \phi_2 + \delta_1] - \cos[\phi_1 - \phi_2 - \delta_2]) \end{array} \right\}, \quad (13)$$

$$w_{12} = \frac{A_1 A_2}{8\pi} (1 + \cos 2\theta) (\cos[\phi_1 - \phi_2] + \cos[\phi_1 - \phi_2 + \delta_1 - \delta_2]). \quad (14)$$

Нетрудно видеть, что при суперпозиции круговых волн с ортогональной поляризацией ($\delta_1 = -\delta_2 = \pm\pi/2$) взаимный вектор Пойнтинга и взаимная плотность энергии равны нулю. В этом случае интерференция отсутствует, как в случае неполяризованных волн. В суперпозиции круговых волн с одноименной (левой или правой) поляризацией ($\delta_1 = \delta_2 = \pm\pi/2$) конфигурация плотности взаимной энергии совпадает с конфигурацией "продольной" составляющей S_{12z} взаимного вектора Пойнтинга, однако возникает посторонняя "боковая" составляющая S_{12y} , осциллирующая в поперечном x -направлении, как при интерференции волн с линейной ортогональной поляризацией.

Локализация потока энергии при интерференции в скалярном поле

Чтобы рассмотреть поток энергии в скалярной волне $\varphi(x, y, z, t)$, подчиняющейся волновому уравнению

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \nabla^2 \varphi = 0, \quad (11)$$

запишем лагранжиан этого поля

$$L = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 - (\nabla \varphi)^2 \right) \quad (12)$$

и тензор энергии-импульса [5].

$$T_{ik} = \partial_i \varphi \frac{\partial L}{\partial (\partial_k \varphi)} - \delta_{ik} L. \quad (13)$$

Здесь $i = (\alpha = 1, 2, 3), 4$; $x_4 = ct$. Следовательно, плотность энергии равна

$$w = T_{44} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} (\nabla \varphi)^2. \quad (14)$$

Плотность потока определяется элементами $T_{4\alpha}$ и имеет компоненты

$$S_\alpha = c T_{4\alpha} = c \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \partial_\alpha \varphi \right), \quad (15)$$

вектор Умова-Пойнтинга равен

$$\mathbf{S} = c \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \text{grad } \varphi \right). \quad (16)$$

В случае плоской монохроматической волны $\varphi = A \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}) = A \cos \Phi$. Обозначая производную по фазе Φ штрихом, получим выражения для плотности энергии и вектора Пойнтинга плоской волны в виде $w = (\omega/c)^2 \varphi'^2$, $\mathbf{S} = c \varphi'^2 \mathbf{k}t = c w \mathbf{t}$.

Рассмотрим интерференцию двух скалярных волн, распространяющихся, как в предыдущих примерах, под углами θ и $-\theta$ к оси z в плоскости xz по волновым нормальям $\mathbf{t}_1 = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ и $\mathbf{t}_2 = (\sin \theta, 0, -\cos \theta)$:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 = A_1 \cos(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}) + A_2 \cos(\omega t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}). \quad (17)$$

Для взаимной плотности энергии и взаимного вектора Пойнтинга получим выражения

$$w_{12} = \left\langle \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} \right) + (\text{grad } \varphi_1 \text{ grad } \varphi_2) \right\rangle = 2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \langle \varphi'_1 \varphi'_2 \rangle, \quad (18)$$

$$\mathbf{S}_{12} = \left\langle \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \text{grad } \varphi_2 + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} \text{grad } \varphi_1 \right\rangle = c \frac{\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2}{2} 2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \langle \varphi'_1 \varphi'_2 \rangle = c \frac{\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2}{2} w_{12}. \quad (19)$$

Видно, что взаимный вектор Пойнтинга скалярных волн направлен по общей линии распространения энергии, причем имеет такую же зависимость от координат, как и взаимная плотность энергии. В этом случае поток энергии совершается по линиям полностью локализованного вектора Пойнтинга.

Заключение

Выявление потоков полевой энергии является в общем случае нетривиальной задачей. Будучи по существу квадратичными переменными поля, векторы Пойнтинга, трактуемые обычно в оптике как плотности потоков энергии, нельзя складывать по закону суперпозиции. Кроме того, этими векторами определяются также плотности импульса поля \mathbf{S}/c^2 , которые не всегда сопровождаются наблюдаемыми потоками энергии [6-8]. Такая ситуация может возникнуть, например, при интерференции волн с ортогональной поляризацией. Однако то обстоятельство, что на масштабах, превосходящих длину волны, возникает картина переноса энергии поля по лучевым трубкам, дает возможность локализации потоков энергии в пределах сечения трубки с помощью усредненного вектора Пойнтинга. При этом есть случаи, в которых допустимо говорить о сколь угодно тонких трубках, то есть о распространении энергии по линиям вектора Пойнтинга и полной его локализации. Такими случаями служат, например, интерференция скалярных волн или векторных волн с компланарной поляризацией. Конечно, такие линии нельзя выделить инструментально с помощью диафрагмы из-за дифракции. Однако в этих случаях при зондировании поля детектором с размерами, меньшими длины волны, должна вырисовываться картина линий распространения энергии.

Литература

1. М.Борн, Э.Вольф, Основы оптики, М: Наука, 1973.
2. Б.З.Каценеленбаум // Радиотехника и электроника, 1997, Т.42, №2, с.133-134.
3. С.А.Афанасьев, Д.И.Семенов // УФН, 2008, Т.178, №4, с.378-383.
4. В.И.Цой, Л.А.Мельников // Физическое образование в вузах, Т. 16, №3, с.70-78, 2010.
5. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц Теория поля, М: Наука, 1988.
6. И.Е.Тамм Основы теории электричества, М: Наука, 1966.
7. Я.И.Френкель Электродинамика, Л-М: ОНТИ, 1934.
8. В.Г.Левич Курс теоретической физики, Т.1, М: Физматгиз, 1962.

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЗАГАДКАХ ИСТОРИИ

В.Д. Генин

Саратовский государственный университет

Интересные и загадочные явления природы всегда вызывали интерес у людей. В прошлые времена люди не знали причин их возникновения и поэтому принимали их за вмешательство бога или иных таинственных сил. В наши дни многие загадки природы получили научное объяснение. В данной работе рассмотрены некоторые физические явления, которые сыграли роль в мировой истории. Примерами подобных явлений являются: солнечные и лунные затмения, различные атмосферные явления (мираж, гало, gloria), электрические явления, (огни Святого Эльма, полярное сияние). На основе литературных источников им даны объяснения.

Введение

В прошлые века среди моряков широкое распространение имела легенда о «Летучем голландце». В основе легенды лежит образ мужественного мореплавателя эпохи великих открытий XV – XVII веков, когда моря и океаны земного шара бороздили парусные суда. За дерзкий вызов ветрам и бурям он был проклят и жестоко наказан: словно морской бродяга обречен вечно носиться по морям и океанам на своем корабле, наполненном мертвецами, нигде не находя пристанища и отдыха.

По распространенным в те времена поверьям, встреча в море с «Летучим голландцем» означала бурю, кораблекрушение и гибель [1].

А был ли на самом деле «Летучий голландец»? Мы не можем точно ответить на этот вопрос, т.к. до наших времен дошла только красивая легенда.

Летописи, старинные книги, в том числе и Библия полны описаний загадочных, мистических, а порой и зловещих явлений природы. Эти необычные явления всегда оказывали большое влияние на людей: часто вызывали страх, панику, а иногда, наоборот, воспринимались как добрые знамения. В древности люди не могли их понять, поэтому объясняли их по-своему, приписывая им божественное происхождение. В данной работе сделана попытка найти некоторые примеры загадочных явлений природы, которые оказали влияние на исторические события и их научные объяснения. Цель работы – показать роль физики в познании мира и понимании законов природы.

Оптические явления

Солнечные и лунные затмения

С древнейших времён солнечные и лунные затмения воспринимались как события негативные. Люди очень боялись затмений, так как они происходят редко и представляют собой непривычные и пугающие явления природы. Во многих культурах затмения считались предвестниками несчастий и катастроф (особенно это касалось лунных затмений, очевидно, из-за красного цвета затенённой Луны, ассоциировавшегося с кровью). В мифологии затмения связывались с борьбой высших сил, одна из которых желает нарушить установившийся порядок в мире («погасить» или «съесть» Солнце, «убить» или «залить кровью» Луну), а другая - сохранить его. Поверья одних народов требовали полной тишины и бездействия во время затмений, других, наоборот, активных колдовских действий для помощи «светлым силам». В какой-то мере такое отношение к затмениям сохранялось вплоть до новых времён, несмотря на то, что механизм затмений был уже давно изучен и общеизвестен [1].

В 590 - 585 годах до н.э. между государствами Малой Азии, Лидией и Мидией, шла длительная и кровопролитная война. Но закончилась она внезапно. 28 мая 585 года до н.э. во время битвы обе стороны в ужасе побросали оружие. Предсказанное греческим философом, астрономом и математиком Фалесом Милетским (625-547 до н.э.) солнечное затмение положило конец 6-летней войне между лидийским царем Алиаттом и мидийским царем Киаксаром за господство в Малой Азии. Противники расценили редкое природное явление как знак богов и заключили мир, установив границу по реке Галис [2].

Еще одно упоминание о солнечном затмении встречается в памятнике старинной русской литературы «Слове о полку Игореве».

«Но, взглянув на солнце в этот день, подивился Игорь на светило: средь бела-дня ночная тень ополченья русские покрыла». «Быть большой беде», - говорили войны. И скоро с Дона-реки и от Южного моря полетели стрелы половецкие. Отступило русское войско, и великий князь Северской Игорь Святославович был взят в плен ханом половецким...», - говорится в летописях. Солнечное затмение было расценено как роковое предзнаменование [3].

В наше время хорошо известно, что солнечное затмение происходит, когда Луна попадает между наблюдателем и Солнцем, и загораживает (затмевает) его. Поскольку Луна светит отражённым светом, и перед затмением обращена к нам неосвещённой стороной, то непосредственно перед затмением всегда

имеет место новолуние, то есть Луна не видна. Создаётся впечатление, что Солнце закрывается чернотой неизвестной природы. Во время солнечного затмения космонавты, находящиеся на орбите могут наблюдать на поверхности Земли тень от Луны. Те, кто на Земле попадают в эту тень - наблюдают солнечное затмение [1].

Лунное же затмение наступает, когда Луна входит в конус тени, отбрасываемой Землёй. Диаметр пятна тени Земли на расстоянии 360 000 км (радиус орбиты Луны) составляет около 2.5 диаметров Луны, поэтому Луна может быть затенена целиком [1].

В настоящее время существуют математические модели, достаточно точно описывающие движение Луны, Земли и планет. Благодаря им с помощью компьютеров расположение любых наблюдаемых объектов на небе может быть вычислено с высокой точностью на тысячи лет в прошлое и в будущее. Но и до появления современных вычислительных средств и математических моделей учёные умели предсказывать солнечные и лунные затмения. По историческим сведениям, ближневосточные и китайские учёные ещё несколько тысяч лет назад делали это. Успешно предсказывали затмения и во времена античности [1].

Гало и gloria

В 1551 году войска испанского короля Карла V окружили железным кольцом Прусскую крепость Магдебург. Осада длилась уже более года. Мориц Саксонский, командующий испанскими войсками, не раз предлагал защитникам крепости прекратить сопротивление и сдаться, обещая сохранить жизнь пленным. Но всякий раз осажденные отвечали отказом, предпочитая умереть в бою или от голода, чем сдаться на милость поработителей. «Бог за нас, - говорили они, - уходите с нашей земли!».

Когда Мориц Саксонский отдал приказ готовиться к решительному штурму Магдебурга, в небе появилось три ярко сиявших солнца, соединенные светлыми полосами. Это было так неожиданно и необычно, что суеверные испанцы не рискнули идти на штурм. Испугался и сам командующий войсками. «Действительно, Бог помогает им», - сказал он и дал приказ снять осаду [4].

Ученые назвали это небесное явление «гало» (*χαλος* – с греческого означает – круг для молоты хлеба). Оно появляется на небе как таинственное видение: в небесной глубине то смутно, то ярко проступают светящиеся круги, дуги, венцы, полосы, столбы, кресты.

Загадочные небесные фигуры всегда привлекали внимание людей, вызывали не только удивление, но и страх. А подчас и неподдельный ужас. Особенно страшными казались светящиеся кресты и столбы. Люди видели в этом недоброе предзнаменование, предвещавшее голод, войны, мор, наводнения. Почти каждый случай появления на небе необычного вида гало историки прошлых веков пытались связать с каким-либо событием того времени [1].

Но гало – не божье знамение. Лучи солнца, проходя сквозь облака, состоящие из мельчайших льдинок, преломляются и отражаются от них, создавая удивительные радужные картины. Часто случается так, что на небе видно не все гало целиком, а лишь какая-нибудь его часть. Светлое пятно над солнцем, которое суеверные люди принимали за корону – это верхняя видимая часть гало-круга, а световые пятна по бокам – вертикальные его отрезки. Столб – это красочная полоса, простирающаяся вертикально вверх и вниз от светила [1]. Подобные картины можно видеть в тумане, глядя вечером на уличные фонари.

Еще одно интересное физическое явление - gloria (от латинского *gloria* — украшение, ореол). Глория — это оптическое явление в облаках. С ним связана легенда о Брокенских призраках.

В центре Германии высится горный массив Гарц. Самая высокая вершина его – гранитная гора Брокен. Древняя легенда говорит, что на горе Брокен зарождаются немые призраки-великаны. Они могут принимать любой облик: человека, собаки, коровы. Великаны легко передвигаются по небу, а спустившись на землю, уходят из этих мест, чтобы бродить по разным странам.

Лишь в конце XVIII века немецкому ученому Хауэ удалось постичь причины возникновения Брокенских призраков. Поднявшись на вершину Брокенской горы, Хауэ с удивлением заметил вдалеке в той стороне неба, где солнце освещало пелену облаков, человеческую фигуру чудовищной величины. Фигура повторяла все его движения. Ученый догадался, что ничего таинственного в этом явлении нет: гигантская воздушная фигура была его собственной тенью, проецировавшейся на облаках, как на огромном экране [4].

Призрак может появиться лишь в том случае, когда человека или какой-нибудь предмет освещают лучи восходящего или заходящего солнца. Глория наблюдается на облаках, расположенных прямо перед наблюдателем или ниже него, в точке, прямо противоположной источнику света. Наблюдатель должен находиться на горе или на самолёте, а источник света (Солнце или Луна) — за его спиной. При этом размеры тени во много раз увеличиваются. Воздушный призрак иногда окружает себя цветными ореолами

и кольцами, что объясняется дифракцией света, ранее уже отражённого в капельках облака так, что он возвращается от облака в том же направлении, по которому падал, то есть к наблюдателю [4].

В Китае глаорию называют «светом Будды» (佛光). Первые письменные свидетельства о наблюдении явления с горы Эмэйшань датируются 63 г. н. э. Цветной ореол, окружающий тень наблюдателя, часто толковался как степень его просветления (приближённости к Будде и другими божествам) [1].

Фата-моргана

В 525 году до н.э. Египет завоевали персы. Персидский царь Камбиз стал думать о дальнейших походах на юг. Его очень привлекал оазис Сива, расположенный в Ливийской пустыне. Камбиз собрал большое войско – 50 тысяч человек и послал его в Сиву. Армия покинула долину Нила и пришла в оазис Харга (это подтверждено археологами). А потом войско бесследно исчезло.

Поисками пропавшего войска занимались многие исследователи. Ведь 50 000 человек – не иголка в стоге сена. И только в 1977 году произошло неожиданное открытие. Недалеко от оазиса Сива у подножия горы Абу-Балясса египетские археологи обнаружили скелеты воинов, тысячи амфор и образцов оружия – все, что осталось от войска Камбиза. Совсем немного не дошли до оазиса воины персидского царя. Что же с ними случилось? Пустыня очень коварна и нередко играет злые шутки с человеком. Возможно, армия сбилась с пути и заблудилась в пустыне, обманутая видением оазиса, к которому они стремились [4].

В конце XVIII века французские войска под командованием Наполеона Бонапарта (будущего императора Франции) также вторглись в Египет. Одна из французских армий в течение долгих дней совершала переход через сыпучие пески пустыни. Уставшие после долгих боевых походов, голодные солдаты еле передвигали ноги. Испытывая адскую жажду в раскаленной пустыне, они иногда оживали и с радостными криками устремлялись к озеру, внезапно появлявшемуся перед их глазами, чтобы напиться и освежить утомленное тело. Но что за наваждение? По мере приближения берег все отступает и отступает, а на его месте люди видят все тот же песок и камни [4].

Эти странные видения – не что иное, как миражи – обычное явление в пустыне. В прошлом миражи вызывали у людей самые различные толкования. Одни считали их проделками злых духов, пытавшихся обманом заполучить себе человеческие души. У других такие видения вызывали восхищение, они думали, что видят рай [4].

Мираж – оптическое явление, и наблюдается оно не только в пустыне. Мираж может до неузнаваемости изменить все вокруг. Мелкая кочка, бугорок, кустик, даже небольшой камень вдруг вырастают до гигантских размеров, превращаются в какой-либо другой предмет или даже живое существо. Мираж позволяет порой видеть предметы – горы, строения, целые города, весьма удаленные от места наблюдения, скрытые за линией горизонта. Очень часто при мираже люди видят перевернутые изображения городов, кораблей, деревьев. А в других случаях мираж сдвигает изображение вправо или влево.

Слово «мираж» производное от французского «mirer» означает – отражать, как в зеркале. Раскаленный зноем песок пустыни приобретает зеркальные свойства оттого, что прилегающий к нему нагретый слой воздуха имеет меньшую плотность, нежели вышележащие слои. Наклонный луч света от весьма далекого предмета, достигнув этого воздушного слоя, искривляет в нем свой путь так, что в дальнейшем следовании он вновь удаляется от земли и попадает в глаз наблюдателя, словно отразившись от зеркала под очень большим углом падения. И наблюдателю кажется, что перед ним расстилается в пустыне водная гладь, отражающая прибрежные предметы. Солнечные лучи, проходя через природное зеркало, порождают чудеса. Но воздух – среда неоднородная. Он состоит из прослоек с различной температурой, а следовательно, и с разной плотностью. Когда лучи света проходят через воздушные слои с разной плотностью, отдаленные предметы кажутся нам приблизившимися, перевернутыми, оторванными от земли [4].

Ученые различают три вида миражей: нижний, верхний и боковой. Нижний мираж обусловлен искривлением световых лучей в слое более теплого воздуха, расположенного внизу, то есть вблизи земной поверхности. Нижний мираж чаще всего наблюдается в пустыне. Верхний мираж наблюдается тогда, когда слой более теплого воздуха расположен сверху, а к поверхности земли прилегает холодный воздух. Чаще всего такие условия имеют место в полярных областях. Боковой мираж встречается в случаях, когда граница между теплым и холодным воздухом вертикальна. Например, такой мираж может наблюдаться у озера с высокими гористыми берегами. Восходящее солнце прогревает один берег озера, в то время как противоположный остается холодным [4, 5, 6].

Если слои воздуха, имеющие разную плотность, постепенно перемешаются по отношению друг к другу и граница между ними нарушается, то возникает наиболее сложный и редкий вид миража – движущийся мираж, или фата-моргана [5].

По легенде коварная фея Моргана встречала караваны на тропах и заманивала путешественников вглубь пустыни. Она показывала утомленным путникам прекрасные дворцы, утопавшие в роскошных тенистых садах, изумительные фонтаны с высоко бьющими в небо жемчужными струями воды, бассейны, наполненные прохладной водой.

Соблазненные красотой и пленительным голосом Морганы, доверчивые вожаки караванов приказывали повернуть верблюдов в сторону, где высились силуэты дворцов и голубели озера. Но вскоре отчаяние овладевало людьми, ибо прекрасные видения как дым таяли в воздухе и бесследно исчезали. Караваны погибали, сбившись с пути [4, 7].

Возможно, что и таинственный корабль-призрак «Летучий голландец», бороздивший моря и океаны в эпоху парусных судов, тоже порождение фата-морганы [7].

Для возникновения фата-морганы необходимо, чтобы зависимость температуры воздуха от высоты была нелинейной. Сначала температура возрастает с высотой, но с некоторого уровня скорость ее роста уменьшается. Подобный температурный профиль, только с более крутым «переломом», ученые называют воздушной линзой. Существование такого эффекта метеорологами обосновано, но утверждать, что именно он является причиной возникновения фата-морганы, рано [7].

Достоверно известно и о миражах-призраках. Вот как описывает этот эффект британский метеоролог Каролина Ботли: «Жарким августовским днем 1962 года я собирала цветы. Внезапно в нескольких метрах от себя я увидела фигуру, она дрожала и покачивалась, была довольно массивной. Я в ужасе уронила букет цветов и лишь тогда заметила, что у призрака тоже был букет цветов и он тоже уронил его. Это было мое собственное отражение. Я так подробно различала все оттенки, детали, цвет тела, как будто видела себя в зеркале». Несмотря на то что мисс Ботли известна всей Америке как эксперт по погоде, можно было бы подумать, что на сей раз речь уж точно идет о галлюцинации. Но в 1965 году американский турист сфотографировал подобный призрак. С тех пор появилось с десяток фотографий миражей-призраков и даже одно любительское видео. Подобные явления обычно возникают утром, в жаркий день, когда от земли еще поднимается пар. Ученые считают, что призраки вызваны не преломлением света, а отражением на редком тумане. Но уверенно говорить о «механизмах», создающих миражи-призраки, ученые пока не могут. Здесь больше догадок, чем обоснованных теорий [7].

Электрические явления

Огни Святого Эльма

В одной из древнейших книг, дошедших до наших дней – Библии – описано много чудес. Многие из них имеют физическую природу. Вот одно из них.

«Моисей пас овец у своего тестя Иофора, Мадиямского священника и однажды он провёл стадо далеко в пустыню и пришёл к горе Хориву. Ему явился ангел в пламени огня из среды тернового куста и Моисей увидел, что терновый куст горит огнём, но куст при этом не сгорает. Моисей решил пойти и посмотреть на это явление Природы, по какой причине куст не сгорает. УНВН увидел, что он идёт смотреть и сказал: Моисей! Моисей! Вот я!» *Ветхий Завет. Исход 3:1-4 (π)* [8].

А вот еще один удивительный случай, произошедший более двух тысяч лет назад. Карфагенские войска во главе с прославленным полководцем Ганнибалом совершали трудный переход через Альпы, чтобы внезапно напасть на римское войско. Вечные снега, ледники, отвесные скалистые стены, глубокие пропасти преграждали путь, изматывали людей. Немало солдат погибло под коварными лавинами и в бездонных ледниковых трещинах. Ганнибал старался воодушевить воинов, вдохнуть в них бодрость и веру в победу. И в этом ему помог совершенно необычный случай.

Однажды во время ночного марша на остриях копий у воинов вдруг ярко засверкали языки пламени. Сначала это были одиночные огоньки, а затем загорелись все копья. Впечатление было такое, словно солдаты несут не оружие, а тысячи ярких факелов. Вокруг стало светло, как днем. Сначала все испугались. Пробовали тушить «огонь» но безуспешно: пламя не угасало. Более всего казалось удивительным, что оно не обжигало, как обыкновенный огонь, а лишь слегка потрескивало.

Ганнибал быстро сообразил, как использовать создавшуюся ситуацию. Он объявил, что это – «великое знамение», которое подают боги, предвещающая близкую победу.

Необычное видение и слова любимого полководца воодушевили карфагенских воинов. В 216 году до н. э. они при Каннах наголову разбили превосходящее их по численности войско римлян, одержав победу, вошедшую в историю как один из блестящих примеров военной стратегии [4, 8].

Странные, голубые языки огня, появляющиеся на предметах и намекающие на что-то сказочное, носят название «огни святого Эльма» или просто «огни Эльма». Откуда такое название?

На просторной площади одного из небольших городков Италии в эпоху средневековья стояла церковь, носящая имя святого Эльма. Храм пользовался большой известностью не только в стране, но и далеко за ее пределами. Как говорили служители культа, церковь святого Эльма была особенно угодна богу, и он часто посылал народу свои знамения.

Время от времени крест на остроконечном шпиле вдруг начинал светиться и пылать голубоватым огнем, словно факел. Иногда загорались огни и на шпилях боковых башен. Явление это впечатляло. И когда оно происходило, то на улицах, примыкающих к храму, собирались толпы верующих и просто любопытных. Затем, как правило, разражалась гроза – и тут видение исчезало [4].

Огни Эльма обычно возникают на высоких остроконечных предметах: шпилях башен и церквей, на громоотводах, корабельных мачтах. По своему виду они напоминают языки пламени, вытягивающиеся вверх до 30-50 сантиметров. Их часто видят моряки. «Звезды как бы нисходят с неба и садятся на мачты кораблей...», - писал на заре нашей эры древнеримский философ Луций Аней Сенека. И в более поздние времена среди мореплавателей было распространено поверье о том, что святой Эльм такими огнями подает плавающим знак своего расположения. Если его огни загораются на мачтах, значит плавание окончится благополучно. Поразительнее всего, пожалуй, то, что огни Эльма могут появляться даже на людях, особенно в горных районах [1, 4, 8].

В горах огни Эльма наблюдаются чаще летом, а над низко расположенными над морем местами – зимой, и главным образом в то время, когда бушуют снежные бури и метели.

Огни святого Эльма, как и молния, - продукт грозовой деятельности. Это тихие разряды электричества, возникающие обычно перед началом или в разгар грозы, когда в том или ином месте атмосфера сильно наэлектризована. Бывает так, что разряды не могут пробить себе путь через слой воздуха. Тогда и происходит своеобразный, так называемый коронный разряд, и не молниеносно, а постепенно. Из различных остроконечных предметов начинают вылетать мельчайшие электрические искорки. Их несчетное количество, и несутся они с большой быстротой, поэтому кажется, что свет их сливается, и мы видим свечение или сияние. Когда же гроза заканчивается, бесследно исчезают и огни Эльма [4].

Подобные «огни» систематически наблюдались в том или ином районе земного шара и получили свое наименование: «огни Уэльса», «огненные духи Марш-Пойнта», «ложные огни Дерхема», «непонятные японские огни» [5].

Полярное сияние

Пятого апреля 1242 года на льду Чудского озера между немецкими рыцарями-крестоносцами и русскими войсками под водительством Александра Невского произошло грандиозное сражение, вошедшее в историю под названием «Ледового побоища».

Перед боем немецкие военачальники построили свои войска в форме «свиньи» - клина; «вбив» его в русскую армию, они тем самым намеревались расчленить ее и уничтожить по частям. Тактика немцев была известна Александру. Он решил применить свой маневр – пропустить «свинью» вглубь армии и затем атаковать врага с флангов.

И вот в самый разгар сражения темный небосвод на севере стал светлеть, а затем вспыхнул мерцающим пламенем. Длинное лезвие «зеленого луча» на мгновение скользнуло по небу. Но едва луч погас, как из-за горизонта появилась разноцветная дуга. Она ширилась и поднималась и вдруг, словно взорвавшись, рассыпала по небосводу снопы розовых, оранжевых, бледно-зеленых лучей. «Чудо! Божье знаменье!» - радостно говорили русские войны, глядя на небо. С удвоенной силой обрушились они на врага, и это решило исход боя. Русские земли на северо-западе были освобождены от иноземцев. Один из летописцев еще в давние времена записал со слов очевидца тех событий, что на помощь Александру Невскому пришло «небесное воинство», «полки божии»; они-де и помогли русским одержать победу в жестоком сражении с вражескими силами [4].

На самом же деле никакого чуда тогда не случилось. Это было очень сильное полярное сияние. Подвижная игра лучей, переливающихся разными красками, была столь необычной, что верующим померещилось «небесное воинство», якобы сходящее на землю [4].

Полярное сияние – одно из самых красивых, грандиозных и величественных явлений природы. Почему же оно происходит?

Еще Михаил Ломоносов высказал правильное предположение, что небесные сполохи в своей основе имеют электрическую природу. Затем было установлено, что сияние происходит при свечении

разреженных газов в верхней части атмосферы, называемой ионосферой. И возникает оно на высоте 80 километров от поверхности земли, а в отдельных случаях удалено от нас на тысячу и более километров.

И еще было замечено, что это явление тесно связано с активной деятельностью солнца. Когда на светиле происходят взрывы, в атмосферу нашей планеты с большой скоростью вторгаются мощные потоки заряженных частиц. Они бомбардируют молекулы разреженных газов, входящих в состав ионосферы, и заставляют их светиться.

Если на светящейся поверхности Солнца – фотосфере появляется особенно много пятен (это происходит периодически, примерно через каждые одиннадцать лет), то полярные сияния возникают чаще и охватывают обширные пространства небесного свода. В это время их иногда наблюдают жители Москвы, Петербурга и даже еще более южных районов – Индии, Египта и других стран [4].

Заключение

Мы рассмотрели всего несколько физических явлений, нашедших свое отражение в исторических документах и преданиях. На самом деле их гораздо больше, и о природе некоторых из них до сих пор мало что известно. Например, мы так и не знаем до конца, что такое шаровая молния, хотя уже сотни лет физики пытаются понять и «приручить» это чудо природы. Что происходит внутри торнадо, и почему, круша все на своем пути, они иногда возвращают предметы, животных и людей в целости и сохранности? Как объяснить существование аномальных мест на Земле, которые испокон веков считаются проклятыми, и где происходят необъяснимые до сих пор явления? Наша планета полна загадок, которые еще предстоит разгадать.

Литература

1. Википедия, свободная энциклопедия <http://ru.wikipedia.org>
2. Хроники катастроф, чудеса света и природы <http://chronos.by.ru>
3. «Воинские повести Древней Руси». Ред. Н.В. Поньрко, Л.: Лениздат, 1985, 495 с.
4. Н.Н. Непомнящий Величайшие тайны мира. Энциклопедический справочник, М.: Вече, 2007, 480 с.
5. Я.И. Перельман Занимательная физика. Книга первая, М., Ленинград: ОГИЗ, 1947, 272 с.
6. В.В. Майер Простые опыты по криволинейному распространению света, М.: Наука, 1984, 128 с.
7. Журнал «Вокруг Света» <http://www.vokrugsveta.ru>
8. Старая Индийская Защита <http://bioserge.narod.ru>

ТРУДНОСТИ СТАРИННОЙ ЗАДАЧИ

И.А. Летюшова

Саратовский государственный университет

Существует старинная задача еще со времен Евклида про мелкий предмет на дне непрозрачного сосуда. Ее используют во многих учебниках и задачниках по физике. В моем докладе эта задача рассмотрена более подробно. Но законы геометрической оптики не позволяют полностью понять ситуацию в задаче, необходимо применить знания физической оптики, и даже физиологической.

Физика является одной из наиболее древних научных дисциплин. Люди всегда старались изучить окружающий их мир, и объяснить непонятные им явления. При этом выдвигалось множество теорий, многие из которых были опровергнуты, некоторые даже через сотни лет. С каждым годом человечество все больше развивается во всех изучаемых им областях. Но мелкие нюансы, как оно часто бывает, на общем фоне открытий теряются. Некоторые из таких нюансов идут к нам с тех древнейших времен.

Свои оптические исследования Евклид изложил в трактатах «Оптика» и «Катоптрика». Сформулировал закон прямолинейного распространения света и закон отражения. В своих исследованиях он изучал явления связанные с отражением и от плоских и сферических зеркал. Тем не менее, именно в книге «Катоптрика» Евклид описал свой опыт с отражением предмета в воде: «Если какой-либо предмет поместить на дно сосуда и удалить сосуд от глаз настолько, что предмет не будет виден, то он вновь станет виден на этом расстоянии, если сосуд залить водой» (Евклид. Катоптрика.[1])

Как мы видим монету? Ближе к нам или дальше? И почему мы начинаем видеть предмет, если раньше не было видно? И как же получается изображение?

Как раз по этим вопросам позднее и стали составляться задачи [2, 3]. Но неужели за 2000 лет так и не смогли основательно разобрать эту тему? Что более удивительно, до сих пор во многих задачниках и учебниках печатают ошибочный чертеж! Вот один из таких примеров. Дана хорошая фотография, и непонятно сделанный к ней чертеж (рис. 1).

Давайте разберем поподробнее одну эту задачу. Предмет лежит в водоеме на глубине H . Если мы будем смотреть на предмет, стоя на берегу, то на какой глубине мы увидим изображение монеты?

Рассмотрим чертеж, показанный на рис. 2.

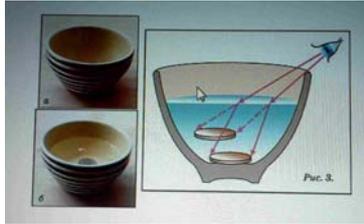


Рис. 1 Стандартный чертеж для объяснения явления

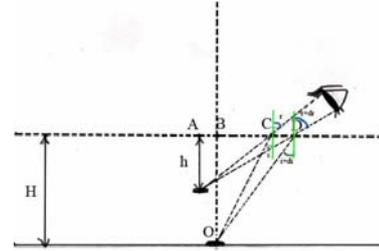


Рис. 2 Подробный чертеж для объяснения явления

Проведя небольшие вычисления, мы придем к нужной нам формуле:

$$h = \frac{H(\cos^3 r)}{n(\cos^3 i)}$$

где h - глубина, на которой мы видим изображение; H -общая глубина воды; n - Коэффициент преломления воды.

Но где именно мы видим «изображение»? Оно приближено к нам или наоборот отдалено? Найдем, на каком расстоянии от нормали мы видим изображение. Для этого построим подробный чертеж (рис. 4).

$$AB = AC - BC = h * \operatorname{tg}(r) - H * \operatorname{tg}(i) = h \frac{\sin(r)}{\cos(r)} - H \frac{\sin(i)}{\cos(i)} = \frac{H}{n} * \frac{\sin(r)}{\cos(r)} * \frac{\cos^3(r)}{\cos^3(i)} - H \frac{\sin(i)}{\cos(i)} =$$

$$= \frac{H}{\cos(i)} \left(\frac{\sin(r) * \cos^2(r)}{n * \cos^2(i)} - \sin(i) \right) = \frac{H}{\cos(i)} \left(\frac{\sin(i) * \cos^2(r)}{\cos^2(i)} - \sin(i) \right) = H * \operatorname{tg}(i) * \left(\frac{\cos^2(r) - \cos^2(i)}{\cos^2(i)} \right)$$

Рассмотрим получившееся выражение. $\operatorname{tg}(i)$ и $(\cos i)^2$ будут положительными, в числителе остается выражение $(\cos r)^2 - (\cos i)^2$. Так как угол r больше угла i , то $\cos(r) < \cos(i)$, следовательно, сам числитель будет отрицательным. Значит, изображение мы видим по другую сторону нормали, то есть оно приближено к нам.

Во многих изданиях именно тут совершают ошибку. На чертежах к задаче «изображение» рисуют слева от нормали, как показано на первом чертеже. В одном из задачников, был напечатан чертеж подобный чертежу (1), через некоторое время книгу переиздали и появился другой чертеж, на котором показывалось, что «изображение» находится приближенном к наблюдателю [2]. Между этими изданиями выпустили еще один учебник, в котором на чертеже показано, что «изображение» расположено на нормали! [4] То есть со временем ошибка все же исправлялась, кто-то же обратил на это внимание! Почему же допускаются ошибки? Неужели только из-за невнимательности? Вспомним определение, из которого мы знаем, что изображение, которое видит глаз, находится на пересечении всех лучей, прошедших оптическую систему. Достроим на нашем чертеже еще один луч (рис. 3).

Мы видим, что третий луч не попадает в точку пересечения двух предыдущих. У нас вышло еще 2 точки пересечения, но в этих точках пересекаются по два луча.

Что же мы видим? И где именно мы это видим? В точке (1), в точке (2), или в точке (3)? То есть, если следовать теории геометрической оптики мы не должны видеть изображение под водой! Но свои ноги в воде мы, же видим! Камень на дне пруда мы же видим! Как же так получается? Ученые говорят, что глаза – это часть мозга, выдвинутая вперед, какая же колоссальная работа совершается за такое короткое время. Это еще раз доказывает, что мозг человека уникальный механизм.

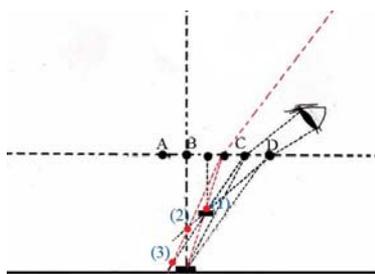


Рис. 3 Подробное построение изображения

Литература

1. Д. Д. Мордухай-Болтовский, И. Н. Веселовский, М. Я. Выгодский Начала Евклида. Пер. и комм. В 3 т. М.: ГТТИ, 1948-50
2. Л.С. Жданов, В.А. Маранджян Кур физики. Часть 2, М.: Высшая школа, 1970.
3. Л.В.Тарасов, А.Н. Тарасова Вопросы и задачи по физике, М.: Высшая школа, 1968, 217с.
4. Л.Б. Милковская Повторим физику, М.: Высшая школа, 1972.

WRITING A COMPOUND SENTENCE

Svetlana V. Eremina
Saratov State University

The aim of the paper is to provide young scientists, who want to write in English correctly, with a short course on one of the most difficult phenomena of English Syntax, which is a compound sentence. The material has been taken from authority literature on English syntax from both British and American editions. The beneficial point of the article is a big number of examples taken from literature of different style: from General English - for explaining the models; from ESP (English for Specific Purposes) - for ready-made examples to be used in writing.

Introduction

Writing a compound sentence is quite a challenge not only for the English language students, but also for a skillful writer. Editors' requirements, namely, specific features of the English language preferable in a certain edition, are to be met while writing, keeping in mind that some sentences written in English may be punctuated in more than one way. Moreover, one has to distinguish between British and American punctuation when writing for publication in either British or American editions taking into account the peculiarities of style of the English language. The aim of the present paper is to provide ESP users with useful reference information on some punctuation topics that are specific for the American style of writing.

The main problems one faces when writing a compound sentence are: how to connect two simple sentences into one compound and how to punctuate it.

Methodology

A compound sentence is a kind of sentence, which contains two or more independent clauses. The independent clauses of a compound sentence must be joined in some way to indicate that the independent clauses form one sentence. The following simplest sentences act as a scheme to illustrate the ways of punctuating a compound sentence.

John joined the Navy. Harry joined the Marines.

John joined the Navy, but Harry joined the Marines.

John joined the Navy; Harry joined the Marines.

All three ways of writing are correct, but using comma before a conjunction is much more frequent than the other two methods. Clauses that are parts of a compound sentence are called coordinate, as they are joined by coordination. Coordinate clauses may be linked in two ways:

a) syndetically, that is by means of a coordinative conjunctions (and, or, else, but), or conjunctive adverbs (otherwise, however, nevertheless, yet, still, therefore, etc.)

The darkness was thinning, but the street was still dimly lighted.

He knew there were excuses for his father, yet he felt sick at heart.

b) asyndetically, that is without a conjunction or conjunctive adverb.

The rain fell softly, the house was quiet.

He uttered no other words of greeting; there was too strong a rush of mutual consciousness.

It may have been conducted like one, but the words eccentric, eclectic, and iconoclastic came to mind; absolute legends of the scattering community attended.

In writing coordinate clauses may be marked off by a comma, a semicolon, a colon or a dash. They may not be separated graphically at all. In speaking they are marked by pauses. Semantically speaking, the compound sentence follows the flow of thought: the idea of the successive clause is related to the previous one. For further discussion it is necessary to introduce a concept of a clause. A clause is a group of words that has a subject and a predicate. There are two kinds of clauses: independent (or main) and dependent (or subordinate). An independent clause does not depend upon anything for its meaning. It expresses a complete thought. When it stands alone, it is a simple sentence. Here is the example of a compound sentence, which contains two independent clauses.

*The officer blew his whistle **and** the car stopped.*

*The fiber can be moved **and** the light source can even be located many kilometers away from the sensor.*

Obviously, both clauses express a complete thought. A subordinate clause is a group of words that has a subject and a predicate but it cannot stand alone. It does not express a complete thought. It depends upon the main clause for its meaning. The connective, or the word that introduces the subordinate clause, plays an important role in making it a dependent clause. The example below shows the case.

*The car stopped **when** the officer blew his whistle.*

*There is not one single moment that stands out, but the challenge that I have been most frequently confronted with is resisting the temptation to explore new areas **when** technological advances lead to unexpected opportunities.*

In the first sentence “*when the officer blew his whistle*” is a subordinate clause. The first clause expresses a complete thought, while the second – does not. Independent clauses of a compound sentence can be joined both coordinately and subordinately. Clauses are joined by means of *coordination*. Linking grammatical elements are used to make them equal in rank.

*The door of Henry’s lunch-room opened **and** two men came in.*

There are clauses joined by means of *subordination*. *I’ve come to you, **because** I know from reading your accounts that you are Mr. Sherlock Holmes’s most intimate acquaintance.*

There are linking grammatical elements to make one of them dependent upon the other. When a coordinate conjunction is used in a compound sentence, it is usually preceded by a comma.

*Arthur washed our new car, **and** Ned polished it.*

*I may consider your plan, **or** you may disregard it.*

*I did not seek the position, **nor** do I want it.*

*Their team was untrained, **while** ours was highly trained. (while=but)*

*Jack went to bed early, **for** he was very tired.*

In modern writing the comma is often omitted before the conjunctions *and* and *or*. But a careful writer usually places a comma before the conjunctions *but* and *for*. If a comma is not placed when used as a coordinate conjunction it could be mistaken for a preposition. Sometimes the ideas combined in a compound sentence are so closely connected, that it is not necessary to use a conjunction. In this case a semicolon is used to separate the two clauses. According to the American syntax the following are two important uses of the semicolon in the compound sentence:

a) semicolon should be used between the independent clauses of a compound sentence when they are not connected by a coordinate conjunction. [1]

The doctor came in late; he did not stop to read the telegram.

The presence of a threshold dose is probably the result of the biology of skin response; SSR stimulates the release of inflammatory mediators by the keratinocytes and the concentration necessary to induce a sufficient vasodilation for observation at 24 hours after exposure requires a non-zero threshold dose of SSR (solar stimulated radiation).

b) semicolon is used when the independent clauses of a compound sentence are very long, or have internal punctuation, a semicolon is generally used before the coordinate conjunction. Internal punctuation means that there are commas within one or both of the independent clauses. [1]

*Shakespeare, a great dramatist, wrote a great many plays; **and** he also wrote a number of sonnets.*

*This article describes how researchers addressed the fabrication challenges of adding green to the semiconductor laser diode rainbow; the implications and applications of that work; **and** the future outlook for the green semiconductor laser diode market.*

A semicolon is used in the sentence even though a coordinate conjunction is used. The British syntax has the similar rules of using a semicolon: it is used

a) instead of the comma to separate two parts of a sentence that already contain commas [2]

She was determined to succeed whatever the cost; she would achieve her aim, whoever might suffer on the way.

Currently, three fundamental approaches are used to detect pathogens: biochemical identification, which is typically used in the food and clinical industries; genetic tools such as polymerase chain reaction and DNA fingerprints, which are also used in food and clinical industries; and lastly, spectral analysis techniques such as mass spectrometry, which has recently become a presence in clinical laboratories.

For example, the author shares one of his successful business plans and provides many examples of the business practices that have a high probability of success; helpfully, he also describes business failures with explanations of why certain companies didn't succeed.

b) in formal writing, to separate two main clauses, especially those not joint by a conjunction [2]

The sun was already low in the sky; it would soon be dark.

Occasionally, surfaces are measured with a slope value of 2.75 or higher; these may be referred to as superpolished surfaces.

Typically, they are fabricated with specific attention to the removal of as much surface damage as possible during the grinding process; this is usually accomplished by hydrofluoric acid etching or the equivalent.

The reward for our discovery came rather quickly; within days we were given carte blanche to explore the red HeNe.

One should be cautious about using a comma between the independent clauses of a compound sentence. The following example illustrates a typical punctuation error called "comma fault".

The author wrote many stories for children, she also wrote a number of historical novels.

In this sentence two independent clauses are erroneously joined only by a comma. This error may be eliminated by punctuating the sentence in the following ways:

a) using a coordinate conjunction after the comma: *The author wrote many stories for children, and she also wrote a number of historical novels.*

b) using a semicolon between the two independent clauses:

The author wrote many stories for children; she also wrote a number of historical novels.

c) punctuating the two independent clauses as two simple sentences: *The author wrote many stories for children. She also wrote a number of historical novels.*

Contrary to this, the following example shows the erroneously used semicolons to join parts of the sentence instead of, probably, commas. Using semicolons here could be considered as grammatically redundant.

He immigrated to America from Hong Kong as a young man; earned a PhD from the California Institute of Technology; and went on to become president and CEO of Newport Corporation and New Focus.

There is a type of connecting words that you may use between the independent clauses of compound sentences. The group of words that play role of coordinate conjunctions, but are not purely ones. They are called transitional words because of their dual character. They have both connective and adverbial force. They belong to the independent clause, which they introduce. In a sentence they are preceded by a semicolon. Words like *moreover, however, therefore*, etc. are usually set off by commas; those like *then, still, yet, so*, etc. are seldom set off by commas.

*I missed the first boat; **however**, I arrived on time.*

*We cannot get materials; **so**, we cannot finish the job.*

*I became tired of doing his work; **moreover**, I had my own work to do.*

*I did not dislike the play; **on the contrary**, I enjoyed it very much.*

*Both of the sentences have one or more commas in the first clause; **that is**, the first clause has internal punctuation.*

*This may indicate the potential for TiVi imaged physiological provocation protocols as potential screening tools for disease; **however**, more comprehensive studies will need to be carried out comparing healthy and diseased patient groups.*

*If the picture is kept below diastolic (< 60 mm Hg), only the return of blood is affected; **as** the applied pressure is increased the resulting pulling of blood in the venules increases and the appearance of the skin becomes dusker leading to a metamerism.*

*In contrast, if you are more of authoritarian, you likely prefer to decide everything yourself; **however**, your group members may resent never being involved.*

*He shows the readers the general strategies and tactics and shares his core values and insights; **ultimately**, **however**, the reader must show his or her own due diligence and perform the hard work that is needed in order to succeed.*

The semicolon is used before such words as for example, *that is, namely* that introduce an example, enumeration, or a list in a sentence. After such words a comma is used. Some grammarians would have advised to use a colon instead of a semicolon in the following sentence:

The second concentrates on fundamental physics and quantum mechanics; F. Wilczek, Y. Aharonov, D. Legget and others demonstrate how mysterious and challenging quantum mechanics remains.

Conclusion

To sum up, the British grammarians distinguish two main cases of using a semicolon: to separate parts of a sentence that already contain commas and to separate two main clauses especially those not joined by a conjunction. Whereas the American grammarians believe that there are five cases of using a semicolon; they include: separating independent coordinate clauses when no coordinate conjunction is used; separating coordinate clauses joined by transitional words or phrases; separating two independent clauses having internal punctuation; introducing a list in the sentence; introducing lists where a comma is insufficient.

In considering how to write a compound sentence and, especially, how to punctuate it the author is actually choosing between a comma, a semicolon, a colon and a point. The article dwells upon one tool of punctuation – a semicolon treated by the British and American grammarians. The authors of the article believe, that numerous examples given above present a complete list of cases of using a semicolon to punctuate a compound sentence. They also hope, that the material will be helpful as a grammar prompt on the problem.

Literature

1. The New Webster's Grammar Guide. АОЗТ «Атос» Санкт-Петербург, 1995.
2. Н. А. Кобрина, Е. А. Корнеева, М. И. Оссовская и др. Грамматика английского языка: Синтаксис, М.: Просвещение, 1986, 160 с.
3. В. Л. Каушанская, Р. Л. Ковнер и др. Грамматика английского языка, Л.: Просвещение, 1973
4. Journal of Biophotonics. 2010, Vol. 3, №. 1-2.
5. Optics and Photonics News September 2011, Vol. 22, № 9,10.

SOME PITFALLS OF PERSON-TO-PERSON COMMUNICATION IN AUDITORY AND LOBBY

Arina O. Shelyugina
Saratov State University

Oral skills – both listening and speaking – are at the very foundation of literacy. In science, English learners use oral language to describe, share or present experimental results, the impact of science on society and the environment, and courses of practical action. English learners must be provided with ample opportunities to talk about science before, during and after doing science. Topic-focused oral communication promotes English learners' understanding of concepts and skills, and enhances their understanding of the connections among science, technology, society and environment.

Introduction

Scientific style of speech is a means of communication in the field of a science and educational and scientific activity. The genre of scientific works is mostly characteristic of the written form of language (scientific articles, monographs or textbooks), but it may also be found in its oral form (in scientific reports, lectures, discussions at conferences, etc.); in the latter case this style has some features of colloquial speech.

The language of science is governed by the aim of the functional style of scientific prose, which is to prove a hypothesis, to create new concepts, to disclose the internal laws of existence, development, relations between different phenomena, etc. The language means used, therefore, tend to be objective, precise, unemotional, and devoid of any individuality; there is a striving for the most generalized form of expression[1].

The general vocabulary employed in scientific style bears its direct referential meaning, that is, words used in scientific language will always tend to be used in their primary logical meaning. Hardly a single word will be found here which is used in more than one meaning. Nor will there be any words with contextual meaning. Even the possibility of ambiguity is avoided.

A second and no less important feature is the use of terms specific to each given branch of science. Due to the rapid dissemination of scientific and technical ideas, particularly in the exact sciences, some scientific and technical terms begin to circulate outside the narrow field they belong to and eventually begin to develop new meanings.

A third characteristic feature of scientific style is special sentence-patterns. They are of three types: postulatory, argumentative and formulative.

Communication is the key to sharing the scientific method with others. As a scientist being able to communicate thoughts and ideas is critical. It is also important to cross-check information. Without communication, there is no way to make sure that your result is reproduced and confirmed by another scientist.

Methodology

Oral skills – both listening and speaking – are at the very foundation of literacy. In science, English learners use oral language to describe, share or present experimental results, the impact of science on society and the environment, and courses of practical action. English learners must be provided with ample opportunities to talk about science before, during and after doing science. Topic-focused oral communication promotes English learners' understanding of concepts and skills, and enhances their understanding of the connections among science, technology, society and environment.

This strategy can be used in many different ways. It can be used as a way for English learners to consolidate their understanding when reading about a topic. It can also be used to review class material and help English learners develop their study skills, and to practice new vocabulary terms for any science unit.

Purpose is:

- Enhance critical thinking skills.
- Make connections between written and oral skills.
- Briefly consolidate or reinforce learning.

English learners will:

- develop a strategy that can be used to learn and review content material in science.
- share ideas.
- develop listening skills.
- share responsibility for reviewing with each other.
- develop note-taking skills.
- “talk” their way into meaning and understanding through verbal rehearsal[2].

Debate is one of the ways English advisors can provide English learners with the opportunity to practice their communication skills. Research suggests that debate encourages different types of responses, helps English learners to develop convincing arguments. This also encourages English learners to back up what they believe and it allows English advisors to get a good idea of what kind of conceptual knowledge English learners have about certain topics. English advisors can also organize mock interviews and group discussion to sharpen the communication skills of the learners.

Developing oral skills Speech & Writing/Printing comparison need to be observed.

- **Speech** : pitch, volume, tone, speed, pauses, body movements, facial expressions
- **Writing/Printing**: punctuation, capitalization, spacing, margins, fonts

One of the fundamental differences between an oral presentation and a written report is that in the presentation the listener by necessity has to follow the order in which the speaker presents his material. The reader of an article can skip parts, go back to the materials section, take a preview at the conclusions when he reads the results, etc. Exactly because of this reason, all scientific reports follow the generally adopted structure of *Abstract – Introduction – Experimental Methods – Results – Discussion – Conclusions – References*. However, this structure is totally UNSUITABLE for an oral presentation. Nevertheless, the majority of contributed talks at a conference adheres to it. Why is this generally accepted structure unsuitable for oral presentation and communication? Because the listener will have to remember details about the experimental methods until the results are presented, and he must recall the various results when the speaker deals with the discussion.

A discussion in science tells a person a bit about some of the things in the experiment such as:

- some problems you had
- how you overcame this problem
- some errors you had
- how you overcame this error

The DISCUSSION is usually the most important section of the report. It should include comments on the results, especially any unexpected results. The results should be compared to the standard value and be explained or justified in light of the original aims.

Certainly, the English advisor must pay learners' attention to some problems connected with oral communication. Firstly, English learners often use long, complicated sentences; abbreviations or difficult words and it makes their speech hard to understand. It is very important to make the speech not so bookish and approach it to everyday life. They should use common words rather than technical terms or acronyms to communicate, use adverbs (e.g. slowly, extremely, loudly, etc.) and adjectives (e.g. cold, small, good, etc.) to help give more meaning and information about what you are talking about.

Then, speaking about grammatical construction English learners use Passive Voice, as it is one of the most well-known features of scientific writing. This is frequently used in scientific language to create an impersonal scientific text. It has become a cliché to say that the passive form is a feature of scientific prose and that is so because of the impersonal nature of scientific writing. The technical writers in order to remain objective and impersonal choose passive form because the important idea is not who did something but what was done. The passive verb will be a better choice to describe experimental procedures. But in oral communication Passive sentences ("*From this figure it was deduced that ...*" or "*It was therefore concluded that ...*") are more difficult to follow than active ones ("*This figure implies that ...*" or "*Therefore, we conclude that ...*").

In time of oral presentation and communication the English learners should watch the language:

- To keep it simple. The aim is to communicate, not to show off the vocabulary.
- To emphasize the key points—and make sure people realize which are the key points. To repeat them using different phrasing.
- To check the pronunciation of difficult, unusual, or foreign words beforehand.[3]
- A well prepared presentation will allow time for questions at the end. And of course the English learner must be ready to discuss the topic of his report and answer questions [3].

The English learners should make the answers as short, to the point, and informative as possible. Most questions will be easy enough to answer in a sentence or two. He should respond enthusiastically to all questions and leave a positive impression by saying some variation of "*Good question! ...*" or "*Exactly, .*" or "*Yes! I did that and ...*"

English advisors and learners must remember about attributes of good oral communication:

- 1. Sounds and sound combinations
- 2. Stress
- 3. Rhythm
- 4. Intonation
- 5. Speed: pausing
- 6. Clarity of articulation
- 7. Voice modulation: volume & pitch variation (avoiding “monotonous speech”)

And certainly it is impossible to forget about politeness in time of communication. The English learners should restate in his own words what the speaker said and ask questions for clarification, e.g. "*Let me be sure I understand correctly. You are saying?*"

Conclusion

Oral presentations and communication play multiple roles in the culture of scientists. First and foremost, they provide a crisp and immediate medium for relaying scientific results without the considerable delay of the scientific publications. Second, oral presentations and communication provide a way for scientists to get to know each other personally, an important social process that fosters productive collaborations. For an English learner who is learning to be a scientist, oral presentation and communication are an essential rite of induction into the scientific community.

Communication skills can be developed by training programmes and lot of practice work. It requires persistent efforts. It is possible by applying various methods discussion in the classes, studying famous speeches, mastering the art of oral presentation and by active participation in presentations, seminars, workshops, conferences, group discussions etc. Following measures may prove to be fruitful in the learning of communication skills at graduate level.

Literature

1. R. Close English We Use for Science. London, Longman, 1965
2. H. P. Jensen // Global Journal of Engineering Education, 2000, Vol. 4, №1, p. 22 - 25.
3. D. Swetnam Writing your dissertation : how to plan, prepare and present your work successfully. Oxford : How to Books, 1997.