

1 АПР 2008

Сар. изд.
246

ISSN 1814-733X

ISSN 1817-3020

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия



2007

Том 7

Серия Физика

Выпуск 2

191526

Сар. 439.
276

1 АПР 2008



САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Серия Физика, выпуск 2

Научный журнал
2007 Том 7

Издается с 2001 года

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1901–1918 и «Ученых записок СГУ» 1923–1962

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Физика

Бурова Т.Г., Тен Г.Н.

Исследование оснований нуклеиновых кислот методами спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния

3

Конюхов А.И., Соловьев А.С., Мельников Л.А., Акишин С.А.

Усиление направляемых мод в микроструктурных оптических волокнах

30

Бабков Л.М., Баран Я., Давыдова Н.А., Успенский К.Е.

Исследование влияния водородной связи на структуру и колебательные спектры дифенилметанолов

36

Бабков Л.М., Безродная Т.В., Пучковская Г.А., Успенский К.Е., Шимановская В.В.

Водородная связь и структура, приповерхностных слоев в двухкомпонентных гетеросистемах на основе наночастиц диоксида титана

44

Лавкин А.Г., Прозоркевич А.В., Смолянский С.А., Филатов А.В.

Исследование изотропизации партоновой плазмы при столкновениях тяжелых ионов

50

Карцев В.Н., Овчинников С.В., Овчинникова И.А., Цымбалов Г.М.

Феноменологическая теория движения ионов жидкой среды в электромагнитном поле

56

Джалмухамбетова Е.А., Лежень Л.Е., Элькин Л.М.

Анализ колебательных состояний дибензогетероциклов

64

Элькин Л.М., Гордеев И.И., Костерина Э.К.

Колебательные спектры конформеров бензофенона

67



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

Коссович Леонид Юрьевич

Заместитель главного редактора

Усанов Дмитрий Александрович

Ответственный секретарь

Клоков Василий Тихонович

Члены редакционной коллегии

Аврус Анатолий Ильич

Белов Владимир Николаевич

Бучко Ирина Юрьевна

Вениг Сергей Борисович

Дыльнов Геннадий Васильевич

Захаров Андрей Михайлович

Зимняков Дмитрий Александрович

Кабанин Вячеслав Кузьмич

Комкова Галина Николаевна

Лебедева Ирина Владимировна

Левин Юрий Иванович

Мирзаханов Велихан Салманханович

Монахов Сергей Юрьевич

Первушов Евгений Михайлович

Прозоров Валерий Владимирович

Прохоров Дмитрий Валентинович

Смирнов Анатолий Константинович

Сперанский Дмитрий Васильевич

Федотова Ольга Васильевна

Худяков Глеб Иванович

Чумаченко Алексей Николаевич

Шляхтин Геннадий Викторович

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ

Главный редактор

Бабков Лев Михайлович

Заместитель главного редактора

Тучин Валерий Викторович

Ответственный секретарь

Сказкина Дарья Александровна

Члены редакционной коллегии

Анищенко Вадим Семенович

Вадивасова Татьяна Евгеньевна

Глухова Ольга Евгеньевна

Давидович Михаил Владимирович

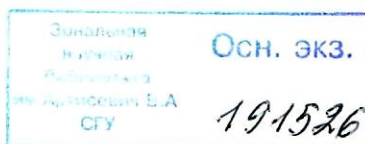
Мельников Леонид Аркадьевич

Скрипаль Александр Владимирович

Шараевский Юрий Павлович

Зарегистрировано

в Министерстве Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации СМИ ПИ
№ 77-7185 от 30 января 2001 года





ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

Журнал принимает к публикации общетеоретические, методические, дискуссионные, критические статьи, результаты исследований по всем научным направлениям.

К статье прилагаются сопроводительное письмо, внешняя рецензия и сведения об авторах: фамилии, имена и отчества (полностью), рабочий адрес, телефоны, e-mail.

1. Рукописи объемом не более 1 печ. листа, не более 8 рисунков принимаются в редакцию в бумажном и электронном вариантах в 1 экз.:

а) *бумажный вариант* должен быть напечатан через один интервал шрифтом 14 пунктов. Рисунки выполняются на отдельных листах. Под рисунком указывается его номер, а внизу страницы – Ф.И.О. автора и название статьи. Подписные подписи печатаются на отдельном листе и должны быть самодостаточными.

б) *электронный вариант* в формате Word представляется на дискете 3.5 или пересылается по электронной почте. Рисунки представляются в виде отдельных файлов в формате PCX, TIFF или GIF.

2. Требования к оформлению текста.

Последовательность предоставления материала: индекс УДК; название статьи; инициалы и фамилии авторов, аннотация (на русском и английском языках); текст статьи; библиографический список; таблицы; рисунки; подписи к рисункам.

В библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.

Ведущий редактор

Бучко Ирина Юрьевна

Технический редактор

Агальцова Людмила Владимировна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Верстка

Щербатова Ирина Викторовна

Корректор

Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Издательство Саратовского университета

Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

E-mail: izdat@sgu.ru

Подписано в печать 17.12.07.

Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 8,37(9). Уч.-изд. л. 8,7.

Тираж 500 экз. Заказ 162.

Отпечатано в типографии

Издательства Саратовского университета

CONTENTS

Scientific Part

Physics

Burova T.G., Ten G.N.

Study of Nucleic Acid Bases by Methods of Resonance Raman Spectroscopy 3

Konyukhov A.I., Soloviev A.S., Melnikov L.A., Akishin S.A.

Bound Modes Gain in Microstructured Optical Fibers 30

Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E.

Investigation of the Influence of the Hydrogen Bonding on the Structure and Vibrational Spectra of Biphenylmethanols 36

Babkov L.M., Bezrodna T.V., Puchkovska G.A., Uspenskiy K.E., Shimanovska V.V.

The H-Bond and Near Surface Layer Structure in Bicomponent Heterosystems on the Basis of Titanium Dioxide Nano Particles 44

Lavkin A.G., Prozorkevich A.V., Smolyansky S.A., Filatov A.V.

Investigation of the Parton Plasma Isotropization at the Heavy Ion Collisions 50

Kartsev V.N., Ovchinnikov S.V., Ovchinnikova I.A., Tsymbalov G.M.

Phenomenological Theory of Ion Movement in Electromagnetic Field 56

Jalmukhambetova E.A., Lejen L.E., El'kin L.M.

Analysis of Vibration States of Heterocycles 64

El'kin P.M., Gordeev I.I., Kosterina E.K.

Vibrational Spectra of Benzophenone Conformers 67



ФИЗИКА

УДК 535.375

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Т.Г. Бурова, Г.Н. Тен*

Саратовский государственный университет,
кафедра физики и методики информационных технологий
* кафедра прикладной оптики и спектроскопии
E-mail: burova2004@inbox.ru

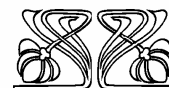
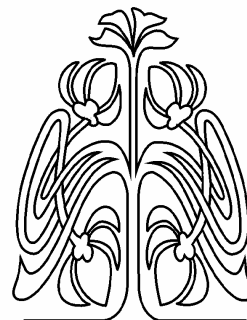
Изложены элементы теории и квантово-механического метода расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР сложных молекул и обсуждены результаты их применения для описания спектров резонансного комбинационного рассеяния молекул аденина, пурина, гуанина, урацила, тимина и цитозина.

Study of Nucleic Acid Bases by Methods of Resonance Raman Spectroscopy

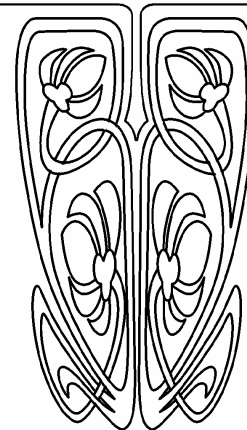
T.G. Burova, G.N. Ten

The main aspects of theory and quantum-mechanical method of calculation of the intensity distribution in resonance Raman spectra of polyatomic molecules are presented. The results obtained by this method for resonance Raman spectra of adenine, purene, guanine, uracil, thymine and cytosine are discussed.

Важным источником информации о строении молекул и различных аспектах взаимодействия света с веществом являются спектры резонансного комбинационного рассеяния (РКР). Развитие современной лазерной техники способствовало расширению возможностей экспериментальных исследований спектров РКР сложных молекул в различных фазовых состояниях, что, в свою очередь, повлекло за собой дальнейшее развитие теории и методов расчета спектров РКР. Интерес к спектрам резонансного характера объясняется тем, что такие спектры чрезвычайно чувствительны к значению частоты возбуждающего излучения и к величине «расстройки» частот возбуждающего излучения и 0-0-перехода. Это позволяет по положению спектральной полосы делать выводы об электронной структуре молекулы, причем зачастую подобную информацию несет сам факт наличия или отсутствия спектра при заданной частоте возбуждающего излучения. Значения энергий электронных состояний, свойства возбужденных электронных состояний, особенности электронно-колебательного взаимодействия и другие характеристики находят отражение в спектрах РКР, что делает целесообразным их использование для изучения структуры многоатомных молекул, таутомерного состава, конформационных свойств. В данном обзоре изложены элементы теории и квантово-механического метода расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР сложных молекул и обсуждены результаты их применения для



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





описания спектров резонансного комбинационного рассеяния молекул аденина, пурина, гуанина, урацила, тимина и цитозина.

1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ И МЕТОД РАСЧЁТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР

Современное спектральное исследование, имеющее своей целью получение информации о свойствах многоатомной молекулы, включает в себя теоретическую интерпретацию спектра и полный расчет спектрального распределения интенсивности. Именно такой расчет позволяет установить связь между предполагаемой моделью изучаемой молекулы и ее спектром. Для описания распределения интенсивностей в спектрах РКР сложных молекул используем метод прямого квантово-механического расчета спектров на основе адиабатической модели в приближении Герцберга–Теллера [1–2], позволяющий объяснить или предсказать основные закономерности распределения интенсивности в названных спектрах и обосновать проявление в них линий, соответствующих возбуждению колебаний различных типов. Основная идея метода состоит в едином подходе к описанию спектров РКР и электронно-колебательных спектров поглощения. Как известно [3], интенсивности линий спектров РКР пропорциональны сумме квадратов компонент тензора рассеяния, определяемых фор-

мулой Крамерса–Гайзенберга [4–5]. В случае резонансного комбинационного рассеяния достаточно ограничиться одним слагаемым этой формулы, содержащим в знаменателе разность частот 0-0-перехода и возбуждающего излучения. Интенсивность линии в спектре РКР при этом будет зависеть от матричных элементов дипольных моментов переходов между колебательными подуровнями различных электронных состояний. В работе [1] было предложено распространить на описание спектров РКР методику расчета матричных элементов переходного дипольного момента в приближении Герцберга–Теллера, обычно используемую для расчетов распределения интенсивностей в электронно-колебательных спектрах поглощения. Таким образом, создается возможность описания спектров РКР и электронно-колебательных спектров поглощения с единых позиций на основе одного набора параметров, что отвечает сходной физической природе спектров. Использование представления переходного дипольного момента в приближении Герцберга–Теллера означает, что применительно к стоксовой линии РКР, соответствующей возбуждению колебательного уровня с набором квантовых чисел ν с нулевого колебательного уровня основного электронного состояния, компоненты тензора рассеяния можно представить в виде

$$R_{\sigma\rho} = \frac{1}{h} \sum_e \left\{ \langle g | p_\sigma | e \rangle \langle e | p_\rho | g \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} + \right. \\ + \langle g | p_\sigma | e \rangle \sum_{m \neq e} \frac{\langle m | p_\sigma | g \rangle}{E_e - E_m} \sum_\lambda \langle e | A_\lambda | m \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | Q_\lambda | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} + \\ + \langle e | p_\rho | g \rangle \sum_{n \neq e} \frac{\langle n | p_\sigma | g \rangle}{E_e - E_n} \sum_\lambda \langle e | A_\lambda | n \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | Q_\lambda | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} + \\ \left. + \sum_{m, n \neq e} \frac{\langle g | p_\sigma | m \rangle \langle n | p_\rho | g \rangle}{(E_e - E_m)(E_e - E_n)} \sum_{\lambda, \lambda'} \langle e | A_\lambda | m \rangle \langle n | A_{\lambda'} | e \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | Q_\lambda | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | Q_{\lambda'} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} \right\}, \quad (1)$$



где $\langle e |$ и E_e – волновая функция и энергия e -го электронного состояния соответственно, ν и $\nu^{(e)}$ – колебательные квантовые числа в основном и возбужденном электронных состояниях, $\Delta\nu$ – разность частоты 0-0-перехода в «резонансное» электронное состояние и частоты возбуждающего излучения, p_s – компонента дипольного момента, $\omega_k^{(e)}$ – частота колебания номера k в e -м электронном состоянии, $\langle e | A_k | m \rangle$ – матричный элемент оператора электронно-колебательного взаимодействия, рассчитываемый согласно [6–7], Q_k – нормальная координата номера k .

Первый член в выражении (1) представляет собой значение компоненты тензора рассеяния в кондоновском приближении, а остальные являются поправками за счет эффекта Герцберга–Теллера. Отметим, что в выражении (1) для краткости опущены слабые, связанные с электронно-колебательным смешиванием основного и возбужденных электронных состояний (ВЭС). Влияние эффекта Герцберга–Теллера на распределение интенсивностей в спектрах РКР, как следует из опыта расчетов, достаточно велико. В случае несимметричных молекул учет этого эффекта позволяет существенно скорректировать значения относительных интенсивностей линий по сравнению с результатами расчета в приближении Франка–Кондона и приблизить их к экспериментальным данным.

Важным вопросом, возникающим при описании спектров РКР, является вопрос о методе расчета сумм по колебательным квантовым числам возбужденных электронных состояний (матричных элементов функции Грина многомерного осциллятора), входящих в выражение (1). В работах [8–9] были получены замкнутые выражения для матричных элементов функции Грина с помощью методов производящей функции и функции Грина. Полученные этими методами выражения не противоречат друг другу, отличаются лишь формой представления результата и в предельном случае одномерной задачи совпадают с ранее полученными в пренебрежении эффектом Душинского [10].

Предложенный в [8–9] метод расчета матричных элементов функции Грина мно-

гомерного осциллятора с учетом эффекта Душинского и частотного эффекта исключает прямое суммирование по колебательным квантовым числам возбужденных электронных состояний и позволяет получить удобные для алгоритмизации соотношения, представляющие названные матричные элементы как функции частот колебаний и параметров преобразования Душинского.

Другим важным вопросом, возникающим при непосредственном использовании выражения (1) для анализа распределения интенсивности в спектрах РКР, является учет вклада в тензор рассеяния близлежащих электронных состояний (суммирование по e в выражении (1)). На основании опыта подобных расчетов (см. [1–2], [11–13]) можно сделать вывод, что при резонансе частоты возбуждающего излучения с частотой разрешенного по симметрии перехода влияние соседних к «резонансному» электронных состояний, электродипольный переход в которые также разрешен, весьма существенно, особенно при анализе спектров РКР низкосимметричных молекул или высокосимметричных молекул с близко расположенными уровнями энергии. Необходимо отметить, однако, что влияние того или иного ВЭС на характер распределения интенсивности в спектре РКР определяется не только его близостью к «резонансному» состоянию, но и такими факторами, как характер электронно-колебательного взаимодействия и значение силы осциллятора соответствующего перехода. Учет вклада различных электронных состояний в величину компонент тензора рассеяния, в свою очередь, предполагает знание геометрических параметров молекулы и результатов решения прямой колебательной задачи, а также данных электронной структуры. Для получения этих характеристик допустимо использование как традиционных методов и известных программных комплексов [9, 14], так и новых полуэмпирических и квантово-механических методов.

В последующих разделах изложенный метод расчета интенсивностей линий спектров РКР многоатомных молекул был применен к анализу спектров простейших оснований нуклеиновых кислот.



2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР МОЛЕКУЛ АДЕНИНА, ПУРИНА И ГУАНИНА

2.1. Спектры РКР аденина

Спектральные исследования молекул ДНК и РНК связаны с изучением входящих в них пуриновых и пиримидиновых оснований, что объясняет устойчивый интерес к спектральным исследованиям молекул аденина, пурина и гуанина. Молекула аденина стала первой из ряда названных молекул, к расчету спектров РКР которой был применен квантово-механический метод [13].

Несмотря на постоянный интерес к спектрам аденина, до недавнего времени сохранялась неоднозначность в интерпретации колебательного и электронно-колебательного спектров поглощения, а теоретического анализа спектров РКР, подкрепленного расчетом распределения интенсивностей в спектре и объяснением соответствующих закономерностей, проведено не было. Решение ряда вопросов, связанных с интерпретацией колебательного спектра поглощения аденина, изложено в работе [15] после проведения расчета нормальных колебаний аденина и его дейтерозамещенных в основном электронном состоянии. В работе [16] выполнен расчет колебательной структуры спектров поглощения первых двух π - π^* -переходов молекулы аденина как в приближении Франка-Кондона, так и в приближении Герцберга-Теллера. Подробно изучено изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении, рассчитаны силы осцилляторов переходов и коэффициенты электронно-колебательного взаимодействия, проанализированы результаты расчетов электронной структуры молекулы аденина различными вариантами метода CNDO/S. В результате удалось объяснить ряд особенностей электронно-колебательного спектра поглощения аденина и устранить противоречия, ранее обсуждавшиеся в литературе. Что же касается спектров резонансного комбинационного рассеяния молекулы аденина, то единичные попытки его теоретического описания [17–18] нельзя считать удовлетворительными из-за серьезных расхождений с многочисленными экспериментальными данными [17–24]. Причину такого несоответствия

теоретических оценок и результатов эксперимента авторы [18] видят в использованных при проведении расчета приближениях, в частности в пренебрежении вибранным взаимодействием. Такая ситуация делает актуальным проведение прямого квантово-механического расчета распределения интенсивности в спектре РКР аденина.

Для теоретического анализа спектров РКР аденина используем изложенный выше метод прямого расчета на основе адиабатической модели в приближении Герцберга-Теллера.

При описании спектров РКР молекул, обладающих симметрией, эффект Герцберга-Теллера может приводить к появлению запрещенных линий подобно тому, как это происходит в электронных спектрах поглощения и люминесценции, а в случае резонанса частоты возбуждающего излучения с частотой запрещенного по симметрии перехода – определять возникновение спектра. При анализе спектров РКР молекул, не обладающих симметрией, замечания о важности электронно-колебательного взаимодействия для объяснения наличия тех или иных линий из соображений симметрии теряют актуальность, однако и в этом случае электронно-колебательное взаимодействие может быть достаточно сильным и его необходимо учитывать при расчетах распределения интенсивности. Подобная ситуация имеет место при анализе спектров РКР аденина (группа симметрии C_s). Вывод о существенном электронно-колебательном взаимодействии сделан в [16] при анализе распределения интенсивности в электронно-колебательном спектре поглощения аденина (рассматривались I и II π - π^* -переходы).

Для решения вопроса об учете вклада соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний в значения компонент тензора рассеяния рассмотрим особенности электронной структуры аденина. В молекуле аденина имеются три возбужденных электронных состояния в области 200–300 нм, которые соответствуют полосам поглощения при 270, 260 и 210 нм (π - π^* -переходы). В указанной области имеется также два n - π^* -перехода, однако соответст-



вующие им силы осцилляторов на три порядка меньше, чем силы осцилляторов для π - π^* -переходов. Кроме того, положение первого π - π^* -перехода (вблизи 305 нм) очень чувствительно к тому, какая таутомерная форма рассматривается, и для таутомерной формы N_9H , преобладающей в аденине в газовой фазе, такой переход предшествует первому π - π^* -переходу. Такое расположение

Учитывая особенности электронной структуры аденина, в частности, близость энергий ВЭС, при расчетах спектров РКР, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 260 и 210 нм, учитывалось различное число соседних к «резонансному» электронных состояний. В случае резонанса со II ВЭС расчеты относительных интенсивностей проводились с учетом вклада в тензор рассеяния как только «резонансного» состояния, так и отдельно I и III ВЭС и всех названных ВЭС

одновременно. Расчет, проведенный с учетом вклада лишь «резонансного» электронного состояния, позволил в целом удовлетворительно описать распределение интенсивности в спектре, однако, интенсивность высокочастотных колебаний получилась несколько заниженной. Учет вклада I ВЭС не внес существенной корректировки в вид спектра, а учет III ВЭС заметно улучшил

уровня наряду с малой интенсивностью переходов позволяет не учитывать соответствующие состояния при расчетах спектров РКР аденина. Для краткости будем в дальнейшем обозначать возбужденные состояния, соответствующие полосам поглощения при 270 нм, 260 и 210 нм (π - π^* -переходы), I, II и III ВЭС.

соответствие результатов расчета экспериментальным данным. Для учета вклада III ВЭС было необходимо провести расчет частот колебаний в этом состоянии, изменений длин связей и параметров Душинского. При этом использовались корреляции между длинами, силовыми постоянными и порядками связей [25], а значения частот колебаний в III ВЭС получены решением прямой задачи с помощью комплекса программ [14]. Геометрические параметры молекулы заметно изменяются при переходе в ВЭС, причем если во II ВЭС наиболее сильное изменение было характерно для связей C_4C_5 , C_5C_6 и C_2N_3 , то в III ВЭС наиболее сильно изменяются длины связей N_7C_8 , N_1C_6 , C_5C_6 . Значения относительных интенсивностей линий отражены в табл. 1, 2, частоты колебаний в III ВЭС включены в табл. 2.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР аденина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 260 нм

Номер колебания	Частота ν , см^{-1}	Относительная интенсивность		
		расчет 1	расчет 2	эксперимент [19]
1	1675	0.05	0.07	0.10
2	1612	0.09	0.13	0.17
3	1597	0.15	0.21	0.23
4	1510	0.11	0.17	0.23
5	1482	0.24	0.36	0.42
6	1462	0.06	0.12	0.23
7	1418	0.05	0.08	0.11
8	1370	0.09	0.13	0.19
9	1331	1.00	1.00	1.00
10	1307	0.17	0.21	0.34
11	1248	0.07	0.10	0.15
12	1235	0.09	0.10	0.10
13	1164	0.05	0.07	0.09
14	1126	0.05	0.05	0.05



15	1023	0.06	0.05	0.09
----	------	------	------	------

Окончание табл. 1

Номер колебания	Частота ν , см^{-1}	Относительная интенсивность		
		расчет 1	расчет 2	эксперимент [19]
16	940	0.03	0.05	0.06
17	898	0	0	0
18	722	0.09	0.10	0.10
19	620	0.06	0.07	0.09
20	558	0	0	0
21	535	0.05	0.06	0.09
22	330	0	0	0

Примечание. Расчет 1 – без учета соседних электронных состояний; расчет 2 – с учетом соседних электронных состояний.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР аденина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 210 нм

Номер колебания	Частота основного состояния, см^{-1}	Частота III ВЭС, см^{-1}	Относительная интенсивность			
			расчет	эксперимент [19]	эксперимент [22]	эксперимент [23]
1	1675	1676	0.09	0.16	0.08	0
2	1612	1575	0.10	0	0.07	0
3	1597	1548	1.00	1.00	1.00	1.00
4	1510	1478	0.08	0.10	0.12	0
5	1482	1462	0.17	0.16	0.23	0.20
6	1462	1426	0.08	0	0	0
7	1418	1418	0.15	0.23	0.23	0.30
8	1370	1357	0.16	0.24	0.40	0.50
9	1331	1282	0.46	0.37	0.60	0.80
10	1307	1325	0.27	0.53	0	0
11	1248	1238	0.11	0.12	0.25	0
12	1235	1198	0.12	0.20	0.22	0
13	1164	1156	0.07	0.07	0.12	0
14	1126	1083	0	0	0.05	0
15	1023	986	0.06	0.13	0.11	0
16	940	935	0.05	0.06	0.09	0
17	898	860	0.03	0.04	0.15	0
18	722	687	0.13	0.30	0.41	0
19	620	607	0.03	0	0.05	0
20	558	545	0.05	0	0.09	0
21	535	512	0.05	0	0.07	0
22	330	325	0	0	0	0

Как отмечалось выше, влияние того или иного ВЭС на характер распределения интенсивности в спектре РКР определяется не только его близостью к «резонансному» состоянию, но и такими факторами, как характер электронно-колебательного взаимодействия и значение силы осциллятора соответ-

ствующего перехода. В рассматриваемом случае III ВЭС хотя и удалено по энергии от «резонансного» примерно на 1.2 эВ, что намного больше, чем удаление I ВЭС, но соответствующая III переходу сила осциллятора значительно превосходит таковую для I ВЭС [16]. Одновременным влиянием этих факто-



ров вместе с достаточно сильным электронно-колебательным взаимодействием и объясняется столь заметный вклад III ВЭС в величину элементов тензора рассеяния и изменение распределения интенсивности в спектре за счет учета его вклада.

Сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что и в случае резонанса с III ВЭС вклад именно этого состояния в тензор рассеяния будет определяющим. Проведенные расчеты подтвердили, что учет вклада соседних ВЭС не меняет характера распределения интенсивности, а лишь корректирует значения относительных интенсивностей линий спектра.

Результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектров РКР аденина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 260 и 210 нм, приведены в табл. 1, 2. Среди линий, соответствующих возбуждению одноквантовых колебаний, в табл. 1, 2 приведены 22 из 27 линий, соответствующих плоским колебаниям, частоты которых лежат в области $300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Подобное ограничение использовалось и в работе [16] при исследовании электронно-колебательных спектров поглощения и связано как с меньшей надежностью описания колебаний типа СН и NH, так и с тем, что экспериментальные данные по спектрам РКР охватывают в лучшем случае указанную область, а в большинстве – лишь интервал $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$.

Рассчитаны также относительные интенсивности линий, соответствующих возбуждению низкочастотных составных колебаний и обертонов, однако их значения составляют менее 0.05 и в таблицы не включены.

Наибольшую интенсивность в названных спектрах РКР имеют линии с частотами 1331 , 1482 и 1597 см^{-1} , соответствующие возбуждению колебаний ν_9 , ν_5 , ν_3 соответственно, причем в случае резонанса со II ВЭС максимальной является интенсивность линии 1331 см^{-1} , а при резонансе с III ВЭС интенсивность линии 1597 см^{-1} . Такое перераспределение интенсивности можно объяснить тем, что изменение длины связи C_4C_5 , сопоставляемое с колебанием ν_3 , в III ВЭС на порядок больше, чем изменение длины связи C_6N_{10} , сопоставляемое с колебанием ν_9 ; однако во II ВЭС эти изменения сопоставимы

(одного порядка). Поскольку при рассмотрении резонанса с III ВЭС именно вклад этого состояния является наибольшим, интенсивность данного колебания выходит на первый план. При резонансе со II ВЭС влияние третьего электронного состояния не перекрывает вклада «резонансного» состояния. Это приводит к тому, что интенсивность линии ν_9 значительно больше интенсивности линии ν_3 . Хочется отметить, однако, что подобное соответствие изменения длины связи и интенсивности линии спектра РКР не всегда является однозначным, особенно при сложном характере взаимодействий в молекуле, что отмечалось и в случае аденина.

Матрица форм колебаний молекулы аденина содержит множество близких по значению элементов, в результате чего в интенсивность большинства линий вносят почти одинаковый вклад сразу несколько колебаний. Это приводит к тому, что линии, соответствующие возбуждению колебаний, с каждым из которых связывается изменение длины связи одного порядка, могут существенно отличаться по интенсивности, причем линия, соответствующая колебанию, связанному с большим изменением длины связи, не обязательно имеет большую интенсивность. Подобная картина наблюдается как в спектрах РКР, так и в электронно-колебательных спектрах поглощения аденина. Таким образом, сопоставление изменения длины связи и интенсивности соответствующей линии спектра следует считать оправданным лишь при существенных различиях изменений длин связей (на порядок) и при одновременном учете вклада в интенсивность линии РКР других возбужденных электронных состояний.

Сравним результаты проведенных расчетов с данными экспериментальных исследований (рис.1). Спектр РКР, возбуждаемый лазерным излучением с длиной волны около 266 нм и соответствующий резонансу со вторым возбужденным состоянием, наиболее полно описан в работах [17, 19–24]. В [17] получен спектр РКР аденозин-5-монофосфор исследовалась область $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. В качестве наиболее интенсивных отмечены линии 1331 , 1482 и 1597 см^{-1} , соответствующие

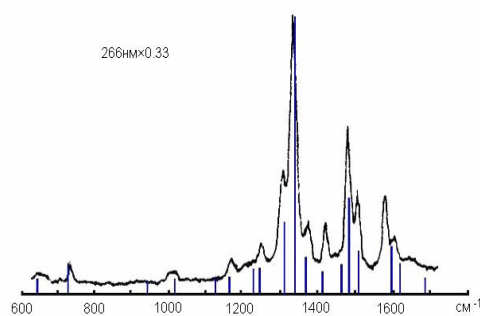


Рис. 1. Рассчитанный и экспериментальный [19] спектры РКР аденина, возбуждаемые лазерным излучением с длиной волны 266 нм

возбуждению колебаний ν_9 , ν_5 и ν_3 аденинового ядра. Спектры АМР в водном растворе исследовались также в [22–23], причем в качестве наиболее интенсивных отмечены линии, соответствующие возбуждению тех же колебаний. Отношение интенсивностей согласно [17] и [23] можно приближенно оценить как 10:5:3, чуть выше оценена интенсивность линии ν_5 в работе [22]. Спектр аденозин-3-фосфорной кислоты (АТР) в водном растворе при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм исследован в [21]. Хотя общая картина распределения интенсивности в спектре соответствует рассмотренной в названных выше работах, в [21] отмечается заметное увеличение интенсивности линии, соответствующей колебанию ν_5 . В [20] приведен спектр аденина в водном растворе при $\lambda_{\text{возб}} = 257$ см⁻¹, однако колебательная структура спектра подробно не рассмотрена; общий же характер распределения интенсивности соответствует отмеченному в других работах, а отношение интенсивности линий, соответствующих возбуждению колебаний ν_9 , ν_5 , ν_3 , совпадает с данными, приведенными в [22], и близко к данным, приведенным в [17, 23]. В [24] получены спектры 9-этиладенина и 2,3,5-0-ацетиладенозина в водном растворе, а также в метаноле, 1,4-диоксане, хлороформе. При сохранении общего характера распределения интенсивности следует отметить существенное различие интенсивности линии, соответствующей возбуждению колебания ν_5 . Для водных растворов 9-этиладенина и 2,3,5-0-ацетиладенозина интенсивность линии, соответствующей возбуждению колебания ν_5 , от-

личается почти в 2 раза, что можно объяснить заметным влиянием окружения на адениновое ядро. Наиболее полно колебательная структура спектра представлена в работе [19], где рассматривался спектр РКР аденозина в водном растворе при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм. Результаты этой работы не противоречат ранее упомянутым исследованиям по характеру и основным закономерностям распределения интенсивности в спектре и охватывают более широкую частотную область (300–1700 см⁻¹), чем в работах [17, 20–24]. Поэтому именно данные, приведенные в [19], использованы для сравнения с результатами проведенного расчета спектра РКР аденина (резонанс со II ВЭС).

Спектр РКР, возбуждаемый лазерным излучением с длиной волны около 210 нм, исследовался в [19, 22–23]. В [19] и [23] получены спектры РКР АМР в водном растворе, причем в [19] использовалось излучение с $\lambda_{\text{возб}} = 218$ нм и исследовалась область 300–1700 см⁻¹, а в [23] – излучение с $\lambda_{\text{возб}} = 209$ нм и область 1300–1700 см⁻¹. В [22] получен спектр РКР аденозина в водном растворе при $\lambda_{\text{возб}} = 213$ нм для области 700–1700 см⁻¹. Во всех работах в качестве наиболее интенсивной отмечена линия, соответствующая возбуждению колебания ν_3 (1597 см⁻¹). Следующими по интенсивности идут три линии в области 1300–1370 см⁻¹. Среди них присутствует и соответствующая колебанию ν_9 , однако лишь в работе [19] ее интенсивность оценена как наибольшая в указанной группе. Далее по мере убывания интенсивности, согласно [19, 22], следует линия, проявляющаяся на частоте 722 см⁻¹, которую можно уверенно отнести к колебанию ν_{18} , и линия, соответствующая возбуждению колебания ν_5 . Поскольку экспериментальные оценки интенсивностей не являются однозначными, в табл.2 приведены данные всех упомянутых работ вместе с результатами расчета. Соответствие полученных значений экспериментальным можно считать удовлетворительным. Отметим, что экспериментальные данные относятся к замещенным аденина и родственным соединениям, которые исследовались в различных растворах с использованием возбуждающего излу-



чения разных длин волн, что, наряду с более тонкими особенностями постановки экспериментов, делает различия экспериментальных данных, приводимых в [19–24], вполне объяснимыми.

2.2. Спектры РКР пурина

При квантово-механическом анализе спектров РКР пурина интерес представляет не только объяснение основных закономерностей распределения интенсивностей в спектрах, но и получение выводов о предпочтительном таутомерном составе вещества в определенных условиях. Для решения этой задачи применительно к молекуле пурина, одному из простейших оснований нуклеиновых кислот, метод расчета [1] применялся для анализа распределения интенсивностей в спектрах РКР пурина- N_7 и пурина- N_9 , возбуждаемых лазерным излучением с длиной волны 257 нм. На основе сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по спектру РКР водного раствора пурина возникла принципиальная возможность решить вопрос о том, какая таутомерная форма (или обе формы) пурина присутствуют в полярных растворах.

Результаты расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР пурина- N_7 и пурина- N_9 приведены в табл.3 вместе с данными экспериментальных исследований [26] для водного раствора пурина. Следует отметить, что интерпретация некоторых линий спектра в нашем расчете отличается от таковой в [26]. В первую очередь это касается линии с частотой 1604 см^{-1} в спектре пурина- N_7 (1610 см^{-1} в спектре пурина- N_9 ; 1597 см^{-1} в [26]). В [26] эта линия интерпретирована как соответствующая возбуждению одного кванта колебания ν_6 , между тем наши расчеты показывают, что на частоте около 1600 см^{-1} проявляется именно обертоном $2\nu_{20}$. Подтверждением могут служить данные по сдвигам нормальных координат в первом возбужденном электронном состоянии, свидетельствующие о том, что для колебания ν_6 значение сдвига мало. И предварительная оценка значения интенсивности в приближении Франка–Кондона явно показывает, что интенсивность линии ν_6 не может быть столь высока.

Для колебания же ν_{20} , наоборот, значение сдвига велико, следовательно, интенсивности самой линии ν_{20} и обертона $2\nu_{20}$ могут быть значительными. Отметим, что упомянутые значения сдвигов нормальных координат использовались ранее при расчете распределения интенсивности в электронно-колебательном спектре поглощения. При этом результаты расчетов удовлетворительно согласовывались с данными экспериментальных исследований, что подтверждает надежность данных значений сдвигов нормальных координат.

Обратимся к спектру РКР пурина- N_7 . Можно отметить, что линии спектра в области частот ниже 1100 см^{-1} и выше 1400 см^{-1} удовлетворительно воспроизведены настоящим расчетом. Однако ряд линий в области $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ отражен не вполне адекватно. Одной из причин может являться то, что экспериментальные данные приведены для водного раствора пурина, в котором может присутствовать таутомерная форма пурина- N_9 , а не таутомерная форма пурина- N_7 , или оба таутомера одновременно. В настоящее время вопрос о проявлении различных таутомеров пурина в полярных и неполярных растворах и поликристаллическом состоянии остается открытым. Высказываемые в литературе предположения, подробно обсужденные выше, носят зачастую противоречивый характер. Поэтому в данной работе наряду с расчетом спектра РКР пурина- N_7 были проведены расчет спектра пурина- N_9 и сравнение результатов обоих расчетов с экспериментальными данными. Полученные значения относительных интенсивностей линий в спектре РКР пурина- N_9 вместе с данными экспериментальных исследований [26] приведены в табл.3. В области частот $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ при этом все спектральные линии воспроизведены проведенным расчетом удовлетворительно, вполне удовлетворительным можно считать и воспроизведение спектра в целом. Однако и в этом случае можно отметить несколько линий, интенсивность которых не соответствует экспериментальным оценкам.



Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР таутомеров пурина, возбуждаемых лазерным излучением с длиной волны 257 нм

Интерпретация	ν , см^{-1} (относительная интенсивность, расчет)		ν , см^{-1} (относительная интенсивность, эксперимент [26])
	Пурин- N_7	Пурин- N_9	
$2\nu_{20}$	1604 (0.43)	1610 (0.65)	1597 (0.50)
$\nu_{20} + \nu_{21}$	—	1467 (0.29)	1470 (0.4)
ν_7	—	1500 (0.10)	—
$\nu_{19} + \nu_{22}$	—	1457 (0.30)	—
ν_8	1445 (0.19)	1414 (0.17)	—
ν_9	1401 (0.29)	—	1408 (0.4)
ν_{10}	—	1355 (0.15)	—
$\nu_{20} + \nu_{22}$	—	1358 (0.20)	—
ν_{11}	—	1339 (0.34)	1301 (0.4)
ν_{12}	1273 (0.10)	1262 (0.24)	1236 (0.5)
ν_{14}	1150 (0.14)	1138 (0.19)	—
ν_{15}	—	1104 (0.41)	1109 (0.4)
ν_{16}	1076 (0.39)	1088 (0.43)	—
ν_{17}	1047 (0.47)	—	—
ν_{18}	957 (0.25)	961 (0.19)	943 (0.1)
ν_{19}	909 (0.31)	904 (0.47)	—
ν_{20}	802 (1.00)	805 (1.00)	798 (1.0)
ν_{21}	662 (0.04)	662 (0.22)	658 (0.1)
ν_{22}	564 (0.05)	553 (0.25)	578 (0.1)

К таким линиям можно отнести линию, соответствующую возбуждению колебания ν_{19} (904 см^{-1}), рассчитанное значение относительной интенсивности которой явно завышено по сравнению с экспериментальными данными, а также линию ν_9 (1407 см^{-1}), рассчитанное значение относительной интенсивности которой для пурина- N_9 равна нулю, в то время как экспериментально ее интенсивность оценена как 0.4. Интересно, что для пурина- N_7 относительная интенсивность этой линии согласно расчету составляет 0.29. Таким образом, рассчитанные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР каждой таутомерной формы пурина имеют отдельные расхождения с результатами эксперимента.

Предположим теперь, что в водном растворе пурина присутствуют обе таутомерные формы одновременно. Нетрудно видеть, что именно в этом случае удастся достичь наилучшего соответствия результатов расчета с

экспериментальными данными, теоретически обосновать и интерпретировать все наблюдаемые линии спектра. Отметим, что авторами [26] было высказано предположение о равновероятном содержании обеих таутомерных форм пурина в его полярных растворах и о преобладании таутомерной формы пурина- N_7 в поликристалле. Такой же вывод был сделан на основе результатов расчетов ИК-спектров. Таким образом, результаты проведенного расчета могут рассматриваться как одно из возможных обоснований присутствия двух таутомерных форм пурина в полярных растворах.

2.3. Спектры РКР гуанина

Изучение спектров РКР молекул ряда аденина (аденин, пурин и гуанин) завершим расчетом распределения интенсивностей в спектрах РКР гуанина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм, являющимся резонансным с



первыми четырьмя π - π^* -переходами. Энергии первых пяти длинноволновых переходов составляют 4.4 эВ (282 нм), 4.9 эВ (253 нм), 5.4 эВ (231 нм), 6.2 эВ (201 нм) и 6.6 эВ (187 нм) [27]. Приведенные данные показывают, что возбужденные электронные состояния отстоят друг от друга менее чем на 1 эВ, следовательно, вклад в тензор рассеяния соседних к «резонансному» электронных состояний ожидается весьма существенным, ведь разность энергий возбуждающего излучения и 0-0-перехода согласно формуле Крамерса–Гейзенберга является одним из главных факторов, определяющих вклад ВЭС в величину компонент тензора рассеяния. Рассчитанные по методу [7] матричные элементы оператора электронно-колебательного взаимодействия имеют одинаковый порядок величины для всех упомянутых электронных состояний. Что же касается сил осцилляторов, то для всех переходов, кроме третьего, они имеют один порядок величины, причем для первого, второго и четвертого ВЭС их значения различаются лишь вторым знаком после запятой, а для третьего ВЭС сила осциллятора на порядок меньше остальных.

Учитывая сказанное выше, определим целесообразность учета вклада различных ВЭС в величину компонент тензора рассеяния. В случае возбуждения спектра РКР гуанина излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм энергия возбуждающего излучения оказывается в энергетическом промежутке между первым и вторым ВЭС. Это означает, что вклад второго ВЭС в значения компонент тензора рассеяния ожидается сопоставимым с вкладом «резонансного» электронного состояния, а вклады третьего–пятого ВЭС будут носить лишь корректирующий характер. Похожая ситуация имеет место при анализе спектра, возбуждаемого $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм, когда энергия возбуждающего излучения попадает в интервал между вторым и третьим ВЭС. В этом случае вклад третьего ВЭС может оказаться значительным, несмотря на малую величину силы осциллятора из-за близости энергии возбуждающего излучения энергии 0-0-перехода, во всяком случае изначально отбрасывать вклад третьего ВЭС в величину компонент тензора рассеяния нецелесообразно.

Важную роль соседних к «резонансному» ВЭС следует ожидать и при анализе спектра РКР, возбуждаемого излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 218$ нм. Наименьшее влияние соседних ВЭС на распределение интенсивности ожидается в случае резонанса с четвертым ВЭС ($\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм), так как в этом случае разность частот возбуждающего излучения и 0-0-перехода минимальна, а сила осциллятора максимальна. Для проверки правильности приведенных оценок расчеты относительных интенсивностей линий в спектрах РКР гуанина были проведены с учетом различного числа ВЭС в различных приближениях вибронной теории. Для сравнения были проведены расчеты в приближении Франка–Кондона, в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада только «резонансного» электронного состояния и в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» электронных состояний. Необходимые данные о колебательных характеристиках молекулы были получены в валентно-оптическом приближении с помощью комплекса программ [14] и подробно обсуждены в [28]. Результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектра для резонанса с первым ВЭС приведены в табл. 4 вместе с данными экспериментальных исследований (линии пренебрежимо малой интенсивности в таблицу не включались).

Наиболее полные результаты экспериментальных исследований спектров РКР гуанина содержатся в работах [29, 22]. В [29] исследованы спектры РКР водного раствора дeoксигуанин-5-монофосфата (dGMP), возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм для области колебаний 600–1700 см^{-1} . В [22] получены спектры РКР водных растворов 9-этилгуанина и гуанозина при возбуждении излучением с длинами волн 266 и 218 нм для той же области частот. Результаты работ [29] и [22] не противоречат друг другу; для сравнения с результатами расчетов были выбраны данные [29], так как они позволяют описать все четыре спектра, для которых проводился расчет.



Таблица 4

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР гуанина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 266 нм

Частота, см^{-1}	Относительная интенсивность			
	расчет 1	расчет 2	расчет 3	эксперимент [29]
1709, ν_1	0.19	0.11	0.10	0.1
1688, ν_2	0	0.05	0.08	
1632, ν_3	0.20	0.19	0.16	0.2
1576, ν_4	0.11	0.18	0.27	0.5
1541, ν_5	0	0.05	0.07	0.1
1484, ν_6	1.00	1.00	1.00	1.0
1438, ν_8	0.08	0.07	0.04	0.1
1359, ν_{10}	0.38	0.32	0.29	0.3
1354, $2\nu_{20}$	0.81	0.45	0.12	–
1270, ν_{11}	0.22	0.19	0.13	0.1
1219, ν_{12}	0.04	0.05	0.06	0.1
1172, ν_{13}	0.03	0.05	0.06	0.1
1097, ν_{15}	0.05	0.06	0.07	0.1
1052, ν_{16}	0.08	0.07	0.06	0.1
820, ν_{18}	0.28	0.21	0.12	0.1
677, ν_{20}	1.0	0.71	0.32	0.1

Примечание. Расчет 1 – в кондоновском приближении с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» ВЭС.

Полученные данные свидетельствуют о том, что эффект Герцберга–Теллера оказывает заметное влияние на распределение интенсивности в спектре и пренебрежение этим эффектом в случае такой молекулы, как гуанин, ведет к искажению картины распределения интенсивности в спектре. Не менее важным оказывается и роль соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний, пренебрежение вкладом которых также не позволяет удовлетворительно описать спектр. Таким образом, при анализе спектров РКР гуанина, как и в случае других молекул ряда аденина, необходимо использовать приближение Герцберга–Теллера с учетом вклада различных ВЭС.

В табл.5 приведены результаты расчетов спектров РКР для резонанса со вторым – четвертым ВЭС вместе с экспериментальными данными [29] для водного раствора dGMP. Отметим также, что при расчетах рассматри-

валась кетонная форма гуанин-9Н, как наиболее близкая к структуре dGMP, что, конечно, не исключает некоторых различий частот и интенсивностей гуанина и dGMP, имеющих место в данной работе. Вопросы таутомеризма применительно к молекуле гуанина рассматривались в [30–32], причем таутомер 9Н признан наиболее стабильным и предпочтительным при описании спектров поглощения. В работах [33–34] приводятся экспериментальные данные по спектру РКР водного раствора гуанозина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 257 нм, что может рассматриваться как резонанс со вторым ВЭС. Результаты расчета относительных интенсивностей линий этого спектра с учетом эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних ВЭС отражены на рис.2 вместе с данными эксперимента. Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных показывает их удовлетворительное качествен-



Таблица 5

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР гуанина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 240, 218 и 200 нм

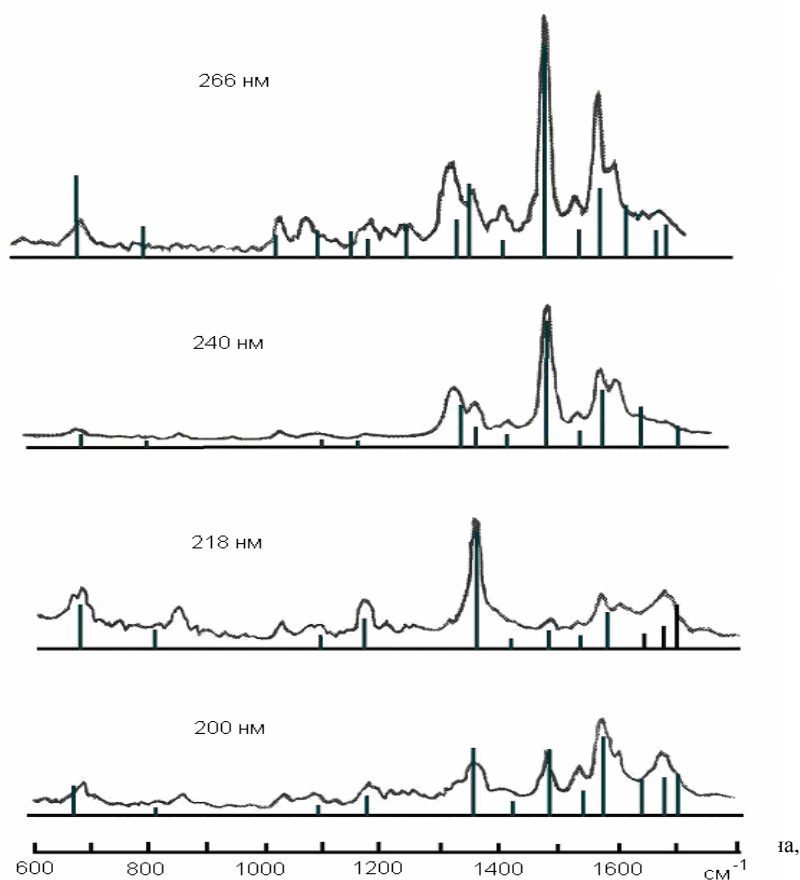
Частота, см^{-1}	Относительная интенсивность					
	$\lambda_{\text{возб}} = 240 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$	
	расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]
1709, ν_1	0.1	0	0.27	0.4	0.38	0.7
1688, ν_2	0	–	0.12	–	0.25	–
1632, ν_3	0.24	0.4	0.07	0	0.29	0.5
1576, ν_4	0.35	0.5	0.25	0.3	1.0	1.0
1541, ν_5	0.08	0	0.02	0	0.21	0.3
1484, ν_6	1.0	1.0	0.07	0.1	0.54	0.7
1438, ν_8	0.05	0	0.03	0	0.09	0.1
1374, ν_9	0.12	0.2	0	0	0	0
1359, ν_{10}	0.26	0.3	1.0	1.0	0.62	0.7
1172, ν_{13}	0.02	0	0.21	0.3	0.15	0.2
1097, ν_{15}	0.04	0	0.08	0.1	0.07	0.1
820, ν_{18}	0.02	0	0.11	0.2	0.06	0.1
677, ν_{20}	0.10	0.1	0.34	0.3	0.29	0.3

ное соответствие, что свидетельствует как о достоверности метода расчета, так и косвенно подтверждает предположение о предпочтительности тауомера гуанин-9Н при описании спектров РКР.

Проведем сравнительный анализ распределения интенсивностей в изученных спектрах. В спектре РКР, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 266 нм, наиболее интенсивной является линия с частотой 1484 см^{-1} . Второй по интенсивности является линия с частотой 1576 см^{-1} , а в области 1000–1400 см^{-1} находится ряд линий средней интенсивности. Подобная закономерность в распределении интенсивности отмечена и в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 240 \text{ нм}$. В случае возбуждения лазерным излучением с длиной волны 218 нм среди в целом достаточно слабого спектра выделяется линия 1359 см^{-1} , имевшая в первых двух спектрах среднюю интенсивность. В спектре РКР, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 200 нм, имеется несколько линий средней интенсивности, самой сильной из которых является линия с частотой 1576 см^{-1} . Таким образом, сравнивая распределение

интенсивности в спектрах при $\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$, следует отметить перераспределение интенсивности между полосами колебаний с частотами 1359, 1484 и 1576 см^{-1} . При переходе от спектра с $\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$ к спектру с $\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$ вновь отмечается перераспределение интенсивности, приводящее к восстановлению линии с частотой 1576 см^{-1} как интенсивной.

Заметим, что сам факт перераспределения интенсивности между полосами колебательной структуры характерен также и для спектров РКР двух других молекул рассматриваемого ряда – аденина и пурина. Характер такого перераспределения, однако, в значительной степени индивидуален для каждой из рассматриваемых молекул. При переходе к спектрам с большими длинами волн возбуждающего излучения у молекул аденина, пурина и гуанина появляются новые интенсивные линии в различных областях спектра. Таким образом, общим в спектрах РКР молекул ряда аденина следует считать сам факт перераспределения интенсивностей линий между полосами колебательной структуры, но не характер такого перераспределения.



Видимо, это связано с тем, что молекулы ряда аденина имеют достаточно сложную структуру, включающую пиримидиновый и имидазольный циклы, и такие особенности строения, как наличие или отсутствие группы СО и аминогрупп, начинает заметно сказываться на виде спектра.

3. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР УРАЦИЛА, ТИМИНА И ЦИТОЗИНА

3.1. Спектры РКР урацила

Исследование спектров РКР простейших оснований нуклеиновых кислот проведено также применительно к циклическим молекулам, содержащим азот и кислород – урацилу, тимину и цитозину. Обратимся к анализу спектров РКР урацила. Как показали проведенные расчеты электронной структуры, в молекуле урацила в области 150–300 нм отмечено пять возбужденных электронных состояний, которые соответствуют полосам по-

глощения при 258, 230, 203 нм, 181 и 167 нм (π - π^* -переходы) и два n - π^* -перехода [35]. Силы осцилляторов пяти первых π - π^* -переходов имеют один порядок величины, а удаленность каждого следующего ВЭС от предыдущего не превышает 1 эВ. Это делает необходимым учет соседних электронных состояний при расчете относительных интенсивностей линий в спектрах РКР урацила, если речь идет о резонансе с одним из пяти названных ВЭС. Силы осцилляторов, соответствующие двум n - π^* -переходам, на два порядка меньше, чем силы осцилляторов для π - π^* -переходов, что позволяет не учитывать соответствующие состояния при расчетах спектров РКР.

Осуществление изложенной в п.1 схемы расчета распределения интенсивности в спектре РКР предполагает знание геометрических параметров молекулы и результатов решения прямой колебательной задачи в основном и возбужденных электронных состояниях, а также данных электронной струк-



туры. Все названные данные были получены в [36] и обсуждены выше.

Нами был проведен расчет четырех спектров РКР урацила, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн, близкими к длинам волн первых четырех π - π^* -переходов. Результаты расчетов, проведенных в приближении Франка–Кондона, существенно отличаются от таковых в приближении Герцберга–Теллера, а учет соседних электронных состояний в приближении Герцберга–Теллера еще больше меняет картину распределения интенсивности. В табл.6 при-

ведены результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектра РКР ($\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$), полученных в приближениях Франка–Кондона и Герцберга–Теллера с учетом только «резонансного» электронного состояния, а также в приближении Герцберга–Теллера с учетом двух соседних к «резонансному» ВЭС. Для сравнения приведены данные экспериментальных исследований.

Таблица 6

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР урацила, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 266 нм (резонанс с I ВЭС)

Частота, см^{-1}	Отнесение	Относительная интенсивность				
		расчет			эксперимент	
		1	2	3	[42]	[29]
2847	$\nu_7 + \nu_{12}$	1.8	1.1	0.9	—	—
2715	$\nu_7 + \nu_{14}$	2.3	1.5	0.8	—	—
2472	$2\nu_{12}$	2.6	3.0	3.1	—	—
2403	$\nu_7 + \nu_{17}$	1.1	0.7	0.7	—	—
2340	$\nu_{12} + \nu_{14}$	2.8	2.6	1.9	—	—
2208	$2\nu_{14}$	4.7	3.1	1.5	—	—
2190	$\nu_7 + \nu_{18}$	2.7	1.8	0.9	—	—
2028	$\nu_{12} + \nu_{17}$	1.9	1.8	1.8	—	—
1896	$\nu_{14} + \nu_{17}$	2.8	2.0	1.5	—	—
1815	$\nu_{12} + \nu_{18}$	4.6	3.7	2.3	—	—
1683	$\nu_{14} + \nu_{18}$	7.0	6.5	3.5	6	4
1648	ν_6	2.0	1.7	1.8	—	—
1611	ν_7	5.1	4.3	2	3	3
1584	$2\nu_{17}$	1.2	0.7	0.7	—	—
1462	ν_9	1.7	1.6	1.7	—	1
1398	ν_{11}	2.1	2.4	2.5	3	3
1371	$\nu_{18} + \nu_{17}$	2.9	2.7	1.6	—	—
1236	ν_{12}	7.3	10.0	10.0	10	10
1158	$2\nu_{18}$	3.6	2.5	1.9	—	—
1104	ν_{14}	9.4	7.8	3.1	—	—
988	ν_{16}	1.1	1.0	1.0	—	1
792	ν_{17}	4.8	3.9	3.7	3	—
579	ν_{18}	10.0	6.9	3.1	—	3

Примечание. Расчет 1 – в кондоновском приближении с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» ВЭС.



Экспериментальные исследования спектров РКР урацила и его замещенных наиболее полно представлены в работах [29, 37–43]. В [29] исследовались спектры РКР водного раствора деоксиуридин-5' монофосфата (ДУМФ), возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм. Такие длины волн возбуждающего излучения близки к резонансным с длинами волн первых четырех π - π^* -переходов в молекуле урацила. В случае резонанса с нижним возбужденным электронным состоянием наиболее интенсивной является линия спектра с частотой 1230 см^{-1} , что соответствует возбуждению одного кванта колебания ν_{12} урацила. Отметим, что в упомянутых работах исследуются спектры урацила и различных его замещенных, поэтому значения частот колебаний, приводимые в работах [29, 37–43], могут несколько отличаться. Далее по мере убывания интенсивности следует группа линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (колебания ν_5, ν_6, ν_7) и линии с частотами 783 см^{-1} (ν_{17}), 1394 см^{-1} (ν_{11}) и 1476 см^{-1} (ν_9). При резонансе со вторым ВЭС самой интенсивной остается линия с частотой 1230 см^{-1} , однако при сохранении общего характера распределения интенсивности в спектре отмечается увеличение интенсивности линии с частотой 783 см^{-1} по сравнению с интенсивностью линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Существенно меняется характер распределения интенсивности при переходе к спектрам, возбуждаемым излучением с длинами волн 218 нм и 200 нм. В обоих случаях (резонанс с третьим и четвертым ВЭС) наиболее интенсивной становится линия с частотой 1476 см^{-1} , а линия с частотой 1230 см^{-1} имеет практически нулевую интенсивность. Колебания в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и 783 см^{-1} по-прежнему проявляются в спектре, но с меньшей интенсивностью. Относительная интенсивность линии с частотой 1394 см^{-1} остается практически одинаковой во всех четырех спектрах.

В работах [37–43] рассмотрены спектры РКР, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн, близкими к резонансной для первого π - π^* -перехода урацила и его замещенных. В [37] получен спектр РКР 1-метилурацила ($\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$), распределение интенсивности в котором полностью соответ-

ствует приведенному в [29]. В [38] исследованы спектры РКР при замещении одного или двух атомов кислорода молекулы урацила атомами серы; показано, что такое замещение существенно влияет на вид спектра. В [24] изучены спектры РКР 1-циклогексилурацила в различных растворах (H_2O , метанол, 1,4-диоксан, хлороформ) при $\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$. Распределение интенсивности заметно различается при использовании различных растворов, причем изменения касаются, главным образом, интенсивностей линий с частотами $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. При использовании метанола интенсивность этих линий становится равной интенсивности линии с частотой 1236 см^{-1} . Для водного раствора сохраняются закономерности, отмеченные в предыдущих работах. В [39] исследован спектр урацила и его O^{18} замещенных в водном растворе ($\lambda_{\text{возб}} = 257\text{ нм}$). Наиболее интенсивной линией в спектре урацила является линия с частотой 1236 см^{-1} ; группа линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, и линии с частотами 783 см^{-1} и 1394 см^{-1} проявляются с интенсивностью, примерно в 2 раза меньше максимальной. Влияние замещения проявляется в уменьшении интенсивности линии с частотой 1394 см^{-1} и увеличении интенсивности линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$.

В работе [40] получены спектры урацила и 1,3-дидейтероурацила в водном растворе ($\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$). Проведен также *ab initio* расчет геометрических параметров молекулы и частот колебаний в основном и первом возбужденном электронном состоянии и расчет распределения интенсивности в спектрах РКР урацила и дидейтероурацила. Рассчитанные значения интенсивностей линий в спектре урацила заметно отличаются от экспериментальных значений. Так, наиболее интенсивными линиями в спектре согласно расчету являются линии в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, несколько меньшую интенсивность имеют линии 1398 см^{-1} и 1236 см^{-1} , еще меньше интенсивности линий в области ниже 1000 см^{-1} . Согласно же эксперименту максимальную интенсивность имеет линия с частотой 1236 см^{-1} , а распределение интенсивности в целом соответствует оценкам [39] для урацила.

В [41] результаты расчетов методом молекулярных орбиталей сравниваются с дан-



ными экспериментальными исследованиями [42–43]. Расхождения касаются линий максимальной интенсивности: согласно [42–43] таковыми должны быть линии с частотами 1231 и 1680 см^{-1} , расчет же показывает, что интенсивность линии 1231 см^{-1} в 5 раз меньше интенсивности линии с частотой 1680 см^{-1} , что противоречит всем упоминавшимся экспериментальным оценкам. Подобные расхождения объясняются авторами как погрешностями проведения расчетов, в частности, отсутствием учета вклада соседнего электронного состояния, так и погрешностями измерений интенсивностей.

Таким образом, спектр РКР урацила, возбуждаемый лазерным излучением с длиной волны, соответствующей резонансу с первым возбужденным электронным состоянием, исследован в работах [39–40, 42], результаты которых не противоречат друг другу. В хорошем согласии с данными названных работ находится и спектр РКР ДУМФ, приведенный в [29]. Поскольку для резонанса со вторым–четвертым ВЭС экспериментальные спектры РКР содержатся только в [29] для ДУМФ, то хорошее согласие результатов этой работы с данными по РКР урацила при резонансе с нижним ВЭС позволяет использовать результаты [29] для сравнения с рассчитанными значениями интенсивностей линий спектров РКР урацила при резонансе с высоковозбужденными электронными состояниями.

В табл.6 для сравнения с результатами расчета спектра РКР при $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм использованы данные [29] и [42], на рис.3 – согласующиеся с ними результаты работ [39–40]; значения частот колебаний урацила соответствуют [36].

В табл. 6–8 включены только линии, относительные интенсивности которых составляют не менее 10% максимальной. Приведенные данные свидетельствуют о том, что расчет в приближении Франка–Кондона не позволяет качественно воспроизвести картину распределения интенсивности в спектре. Учет эффекта Герцберга–Теллера при рассмотрении только «резонансного» электрон-

266 nm

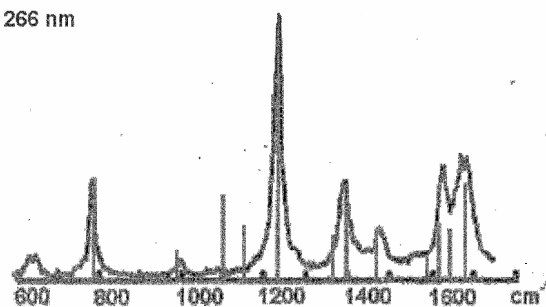
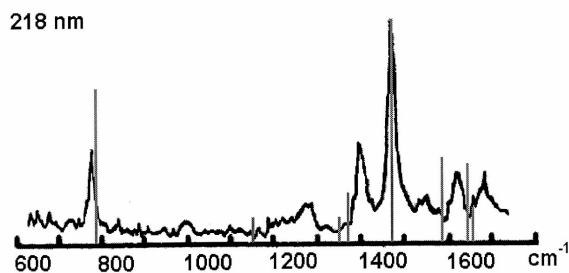


Рис.3. Рассчитанный и экспериментальный [39–40] спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 266$ нм

ного состояния позволяет скорректировать относительные интенсивности состояния позволяет скорректировать относительные интенсивности линий и приблизить их значения к экспериментальным, однако говорить хотя бы о качественном соответствии результатов расчета с данными экспериментальных исследований можно лишь при одновременном учете эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних к «резонансному» электронных состояний в величину компонент тензора рассеяния. Необходимость учета двух названных факторов отмечалась и при анализе спектров РКР другого простейшего основания нуклеиновых кислот – молекулы аденина.

Анализ спектров РКР урацила, возбуждаемых излучением с длинами волн, близкими к длинам волн переходов в другие возбужденные электронные состояния, также свидетельствует о существенной роли соседних ВЭС и эффекта Герцберга–Теллера в объяснении основных закономерностей распределения интенсивности в спектре. В таблицах для этих спектров приведены только результаты расчетов в приближении Герцберга–Теллера с учетом соседних ВЭС. В случае возбуждения спектра РКР излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм (резонанс со вторым π - π^* -переходом) распределение интенсивности мало отличается от такового для резонанса с первым π - π^* -переходом [29]. Поэтому в табл. 7 и на рис.4 использованы экспериментальные данные [29], [42] и для резонанса со вторым ВЭС.

В табл.8 приведены результаты расчетов относительных интенсивностей линий в спектрах РКР урацила при резонансе с третьим и четвертым π - π^* -переходами. Из сравнения

Рис.4. Рассчитанный и экспериментальный спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 240$ нм

рассчитанных и экспериментальных значений относительных интенсивностей линий следует, что проведенный квантово-механический расчет позволяет качественно воспроизвести распределение интенсивности в спектре. Для двух упомянутых состояний, однако, интенсивности линий ν_{17} , $2\nu_{17}$, $\nu_8+\nu_{17}$ получаются завышенными. Это можно объяснить погрешностью расчета сдвига нормальных координат при электронном возбуждении для высоковозбужденных электронных состояний, информация о структуре и свойствах которых недостаточна. Тем не ме-

нее в целом в двух названных спектрах качественная картина распределения интенсивности воспроизведена проведенным расчетом (рис. 5, 6).

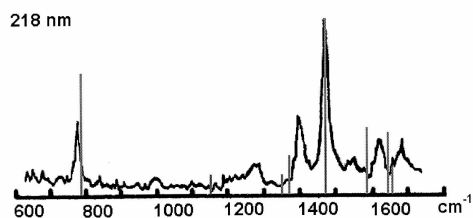
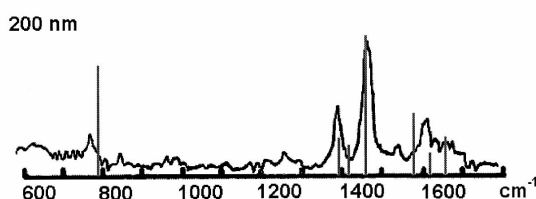
Рис.5. Рассчитанный и экспериментальный спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 218$ нмРис.6. Рассчитанный и экспериментальный спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 200$ нм

Таблица 7

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР урацила, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 240 нм (резонанс с II ВЭС)

Частота, см^{-1}	Отнесение	Относительная интенсивность		
		расчет	эксперимент	
			[42]	[29]
2898	$\nu_5+\nu_{12}$	4.7	—	—
2879	$\nu_5+\nu_{13}$	1.0	—	—
2743	$\nu_8+\nu_{12}$	1.6	—	—
2472	$2\nu_{12}$	8.4	—	—
2454	$\nu_5+\nu_{17}$	2.0	—	—
2453	$\nu_{12}+\nu_{13}$	1.8	—	—
2241	$\nu_5+\nu_{18}$	1.4	—	—
2028	$\nu_{12}+\nu_{17}$	3.4	—	—
1815	$\nu_{12}+\nu_{18}$	3.0	—	—
1662	ν_5	5.4	6	4
1582	$2\nu_{17}$	3.9	3	3
1507	ν_8	2.0	—	—
1371	$\nu_{17}+\nu_{18}$	1.4	3	3
1236	ν_{12}	10.0	10	10
1217	ν_{13}	1.9	—	—
1158	$2\nu_{18}$	1.3	—	—
792	ν_{17}	4.7	3	—
579	ν_{18}	4.1	—	3
558	ν_{19}	1.1	—	—



Таблица 8

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР урацила, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 218 нм и 200 нм (резонанс с III и IV ВЭС)

Резонанс с III ВЭС				Резонанс с IV ВЭС			
Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность		Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность	
		расчет	эксперимент [29]			расчет	эксперимент [29]
2440	$\nu_6 + \nu_{17}$	1.7	—	3014	$2\nu_8$	6.8	—
2299	$\nu_8 + \nu_{17}$	5.3	—	2929	$\nu_8 + \nu_{10}$	1.3	—
2086	$\nu_8 + \nu_{18}$	2.4	—	2905	$\nu_8 + \nu_{11}$	1.7	—
2065	$\nu_8 + \nu_{19}$	1.5	—	2454	$\nu_5 + \nu_{17}$	1.1	—
1662	ν_5	1.4	2	2299	$\nu_8 + \nu_{17}$	5.1	—
1648	ν_6	3.4	2	2214	$\nu_{10} + \nu_{17}$	1.1	—
1584	$2\nu_{17}$	3.7	—	2190	$\nu_{11} + \nu_{17}$	1.6	—
1507	ν_8	10.0	10	1662	ν_5	2.6	2
1371	$\nu_{17} + \nu_{18}$	2.1	3	1611	ν_7	1.4	—
1350	$\nu_{17} + \nu_{19}$	1.0	—	1584	$2\nu_{17}$	4.3	—
1158	$2\nu_{18}$	1.0	—	1507	ν_8	10.0	10
792	ν_{17}	6.9	4	1422	ν_{10}	2.0	—
579	ν_{18}	3.1	—	1398	ν_{11}	2.5	3
558	ν_{19}	2.4	—	792	ν_{17}	7.8	4

Важной особенностью двух названных спектров, как отмечалось выше при обзоре экспериментальных работ, является уменьшение интенсивности линии 1236 см⁻¹ почти до нуля и резкое увеличение интенсивности линии 1476 см⁻¹ [29]. В спектре «чистого» урацила этой линии ДУМФ соответствует линия 1507 см⁻¹ (ν_8). Эта особенность нашла отражение в проведенном расчете. Перераспределение интенсивности между полосами колебаний ν_{12} и ν_8 при переходе от спектров РКР, соответствующих резонансу с первыми двумя ВЭС, к спектрам РКР, соответствующим резонансу с третьим и четвертым возбужденными электронными состояниями, объясняется сложным характером взаимодействий в молекуле урацила и заметными изменениями геометрических параметров молекулы при электронном возбуждении [36]. Далее по мере убывания интенсивности в обоих спектрах следуют линии 1394 см⁻¹ (1398 см⁻¹ в спектре урацила) и линии в области 1600–1700 см⁻¹, что соответствует экспериментальным данным. Поскольку распределение интенсивности в спектрах при резонансе с третьим и четвертым ВЭС очень

схожи [29], а численные экспериментальные оценки интенсивности имеются только для резонанса с третьим ВЭС [29], последние использованы в табл.8 для сравнения с результатами расчета интенсивности в обоих спектрах.

3.2. Спектры РКР тимина

Рассмотрим спектры РКР тимина, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн, близкими к длинам волн первых четырех π - π^* -переходов. Результаты расчетов, проведенных в приближении Франка–Кондона, как и в случае других биомолекул, существенно отличаются от таковых в приближении Герцберга–Теллера, а учет соседних электронных состояний в приближении Герцберга–Теллера еще больше меняет картину распределения интенсивности. В табл.9 приведены результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектра РКР ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм), полученных в приближениях Франка–Кондона и Герцберга–Теллера с учетом только «резонансного» электронного состояния, а также в приближении Герцберга–Теллера с учетом двух соседних к «резо-



Таблица 9

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР тимина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 266 и 240 нм

Частота, см^{-1}	Отнесение	Относительная интенсивность						
		$\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$					$\lambda_{\text{возб}} = 240 \text{ нм}$	
		расчет			эксперимент		расчет	эксперимент
		1	2	3	[29]	[24]	3	[29]
1698	ν_7	0.27	0.32	0.34	0.8	0.6	0.91	1.0
1636	ν_8	0.18	0.31	0.41	–	0.8	0.47	–
1483	ν_{10}	0.10	0.11	0.10	0.1	–	0.43	0.6
1417	$\nu_{21}+\nu_{22}$	0.27	0.23 0.75	0.22	0.2	0.5	0.35	0.3
1392	ν_{13}	0.23	0.75	1.00	1.0	1.0	1.00	1.0
1329	ν_{14}	0.10	0.10	0.10	–	0.2	0	–
1246	$2\nu_{22}$	0.70	0.46	0.37	0.6	0.6	0.41	0.6
1194	ν_{17}	0.22	0.23	0.24	0.4	0.3	0.27	0.3
1040	ν_{18}	0.04	0.07	0.10	0.1	0.1	0	–
984	ν_{19}	0.16	0.16	0.17	–	0.2	0.16	–
794	ν_{21}	0.36	0.35	0.34	0.3	–	0.68	0.6
623	ν_{22}	1.0	0.85	0.69	–	–	0.51	–

Примечание. Расчет 1 – в кондоновском приближении с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» ВЭС.

нансному» ВЭС. Для сравнения приведены данные экспериментальных исследований [29, 24]. В [29] исследовались спектры РКР водного раствора деокситимин-5'-монофосфата, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм. В случае резонанса с нижним из рассматриваемых ВЭС наиболее интенсивной является линия спектра с частотой 1392 см^{-1} , что соответствует возбуждению одного кванта колебания ν_{13} тимина. Следующей по мере убывания интенсивности является полоса в области $1630\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$, затем линии с частотами 1246 см^{-1} и 1194 см^{-1} . В работе [24] исследованы спектры РКР различных растворов 1-метилтимина, возбуждаемые лазерным излучением с длиной волны 266 нм. В спектре водного раствора наиболее интенсивной является линия с частотой 1392 см^{-1} , затем следуют полоса $1630\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$ и линии с частотами 1246 см^{-1} , 1194 см^{-1} и 1483 см^{-1} . Таким образом, основное отличие спектров, исследованных в [29] и [24], состоит в нали-

чии в [24] линии средней интенсивности с частотой 1483 см^{-1} , которую можно интерпретировать как соответствующую возбуждению колебания ν_{10} . Спектр РКР 1-метилтимина в метаноле практически не отличается по характеру распределения интенсивности от спектра водного раствора. В [24] также приведены спектры РКР 1-метилтимина в 1,4-диоксане и хлороформе. Эти спектры схожи между собой и отличаются от рассмотренных ранее тем, что вместо полосы в области $1630\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$ имеются две четкие линии. Данные [24] по спектру РКР 1-метилтимина в хлороформе использованы в табл.10. Отметим, что в упомянутых работах исследуются спектры различных замещенных тимина, поэтому значения частот колебаний, приводимые в работах [24], [29], могут несколько отличаться как между собой, так и от соответствующих значений для молекулы тимина, полученных в [44] и приводимых в табл. 9.



Таблица 10

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР тимина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 218 и 200 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность			
		$\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$	
		расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]
1636	ν_8	0.37	0.4	0.35	0.4
1530	ν_9	0.17	0.3	0	—
1483	ν_{10}	1.0	1.0	1.0	1.0
1517	$\nu_{21} + \nu_{22}$	0.10	0.1	0	—
1392	ν_{13}	0.08	0.1	0	—
1246	$2\nu_{22}$	0.18	0.3	0	—
1194	ν_{17}	0.08	0.1	0	—
1040	ν_{18}	0	—	0.15	0.2
794	ν_{21}	0.21	0.2	0.11	—
623	ν_{22}	0.41	—	0.23	—

Спектры РКР, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 240, 218 и 200 нм, исследованы только в работе [29]. Распределение интенсивности в спектре РКР тимина, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 240 нм, приводится в табл.9 вместе со спектром для $\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$ и в целом мало отличается от последнего. Согласно [29] наибольшую интенсивность в этом спектре имеют линии с частотами 1392 и 1636 см⁻¹. Спектры РКР, возбуждаемые излучением с длинами волн 218 нм и 200 нм, характеризуются существенным перераспределением интенсивности по сравнению с двумя ранее рассмотренными спектрами (266 нм и 240 нм). Теперь самой интенсивной становится линия с частотой 1483 см⁻¹, имевшая в случае резонанса с нижними ВЭС слабую или среднюю интенсивность. Линия с частотой 1392 см⁻¹, отмеченная как наиболее интенсивная в спектрах с длинами волн возбуждающего излучения, равными 266 нм и 240 нм, практически отсутствует при резонансе с высоко-возбужденными состояниями, а линия с частотой 1636 см⁻¹ продолжает оставаться второй по мере убывания интенсивности. Остальные линии, отмеченные в спектрах, возбуждаемых излучением с длинами волн 218 и 200 нм, имеют слабую интенсивность. Результаты расчетов относительных интенсивностей линий в приближении Герцберга–Теллера с учетом соседних ВЭС в названных

спектрах РКР тимина отражены в табл.10 вместе с данными экспериментальных исследований [29]. В табл.9–10 включены только линии, относительные интенсивности которых составляют не менее 10% максимальной. Из сравнения рассчитанных и экспериментальных значений относительных интенсивностей линий следует, что проведенный квантово-механический расчет позволяет качественно воспроизвести распределение интенсивностей в спектрах, обосновать наличие всех наблюдаемых линий и провести интерпретацию спектров (рис.7).

Сравним характер распределения интенсивностей в спектрах РКР молекул тимина и урацила. Общей чертой в спектрах РКР тимина и урацила, как отмечалось выше, является перераспределение интенсивности между полосами двух колебаний при переходе от спектров РКР, соответствующих резонансу с первыми двумя π - π^* -переходами, к спектрам РКР, соответствующими резонансу с третьим и четвертым π - π^* -переходами. Эта особенность, нашедшая отражение в проведенных расчетах, объясняется сложным характером взаимодействий в молекулах урацила и тимина и заметными изменениями геометрических параметров молекул при электронном возбуждении. Сходный характер таких изменений в молекулах тимина

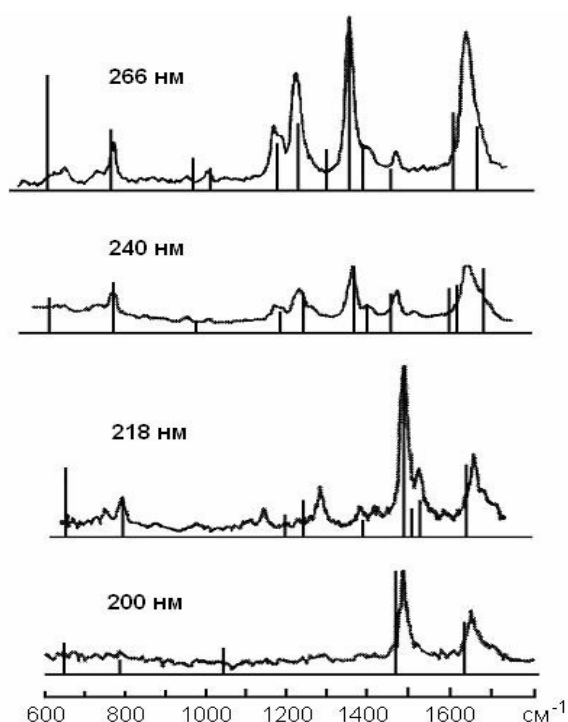


Рис.7. Рассчитанные и экспериментальные спектры РКР тимина

и урацила вполне закономерен, так как обе молекулы имеют циклическую структуру и различаются лишь наличием метильной группы в молекуле тимина и отсутствием таковой в урациле. Существенные изменения геометрических параметров молекул при электронном возбуждении связаны в первую очередь с изменением структуры кольца, которое является общим элементом в двух рассматриваемых молекулах, поэтому и изменения распределения интенсивностей в спектрах оказываются похожими. Присутствие метильной группы в молекуле тимина, хотя и сказывается на положении линий спектра и значениях их интенсивностей, но столь ярких изменений в картину распределения интенсивности не вносит.

3.3. Спектры РКР цитозина

Рассмотрим спектры РКР цитозина, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм. В случае молекул урацила и тимина возбуждающее излучение названных длин волн является резонансным с первыми четырьмя π - π^* -переходами. Для молекулы цитозина наблюдается

несколько иная картина. Как проведенные нами расчеты электронной структуры методом CNDO/S, так и данные работ [45, 27] свидетельствуют о том, что для цитозина возбуждающее излучение с длиной волны 240 нм, строго говоря, не является резонансным. Величина «расстройки» между частотой 0-0-перехода и частотой возбуждающего излучения лишь по порядку величины сопоставима с колебательной частотой, значительно превосходя ее численно. Это обстоятельство не позволяет рассматривать спектр, полученный с $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм, как резонансный и описывать его с помощью метода, приведенного в работах [1–2]. Подтверждением может служить и сам вид спектра (см. [29]): спектр является малоструктурным и слабым по сравнению со спектрами, возбуждаемыми излучением других длин волн. Резонансным с первым π - π^* -переходом является возбуждающее излучение с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм, со вторым переходом – с $\lambda_{\text{возб}} = 218$ нм, а спектр с $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм соответствует резонансу с третьим π - π^* -переходом. Для названных трех спектров и был проведен расчет распределения интенсивностей по методу [1–2]. Колебательные характеристики молекулы были получены в валентно-оптическом приближении с помощью комплекса программ [14] и подробно обсуждены в [28]. При описании спектров РКР учитывался вклад в тензор рассеяния соседних к «резонансному» электронных состояний, что является чрезвычайно важным для спектров сложных молекул. Влияние того или иного возбужденного электронного состояния на распределение интенсивности в спектре РКР определяется не только близостью этого ВЭС к «резонансному» состоянию, но и такими факторами, как соответствующая сила осциллятора и параметры электронно-колебательного взаимодействия. В случае молекулы цитозина наибольшая сила осциллятора связана с третьим ВЭС (резонанс с $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм); для первого, второго и четвертого ВЭС силы осцилляторов в 6–8 раз меньше, а для пятого ВЭС сила осциллятора меньше почти на два порядка. Значения матричных элементов операторов электронно-колебательного взаимодействия, рассчитанные по методу [7],



имеют один порядок величины во всех рассматриваемых ВЭС. Это означает, что при проведении расчета спектров РКР цитозина необходимо учитывать вклад в тензор рассеяния первых четырех ВЭС, а вкладом пятого и более высоких ВЭС можно пренебречь. При этом для спектров, возбуждаемых излучением с длинами волн 266 и 218 нм, что соответствует резонансу с двумя нижними ВЭС соответственно, вклад соседних (особенно – третьего) ВЭС в величину компонент тензора рассеяния оказывается больше, чем для спектра РКР, возбуждаемого излучением с длиной волны 200 нм.

Результаты проведенных расчетов отражены в табл.11–12. Для спектра РКР, возбуждаемого излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм в табл.11 приведены данные, полученные в различных приближениях: 1) в приближении Франка–Кондона, 2) в приближении Герцберга–Теллера и 3) с одновременным учетом эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних к «резонансному» электронных состояний. Как свидетельствуют полученные данные, учет двух последних факторов позволяет существенно изменить характер распределения интенсивности, приблизив его к наблюдаемому, в то время как расчет в при-

Таблица 11

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий в спектре РКР цитозина, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 266 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность			
		расчет			эксперимент [29]
		1	2	3	
2083	$\nu_8+\nu_{14}$	0.19	0.37	0.47	–
1887	$\nu_8+\nu_{15}$	0.27	0.40	0.44	–
1681	ν_1	0.62	0.63	0.64	0.7(0.6)
1582	$2\nu_{14}$	0.43	0.35	0.24	0.1(0.2)
1548	ν_4	0.30	0.47	0.63	1.0(0.5)
1465	ν_6	0.07	0.10	0.19	0.3
1386	$\nu_{14}+\nu_{15}$	0.30	0.28	0.19	0.1
1351	$\nu_{14}+\nu_{16}$	0.15	0.18	0.26	0.3(0.2)
1351	ν_7	0.19	0.19	0.23	–
1292	ν_8	1.0	1.0	1.0	1.0
1225	ν_9	0.38	0.44	0.60	1.0(0.7)
1180	$2\nu_{15}$	0.30	0.28	0.20	0(0.2)
1155	$\nu_{15}+\nu_{16}$	0.27	0.23	0.14	–
1120	$2\nu_{16}$	0.15	0.14	0.10	–
1104	ν_{10}	0.8	0.59	0.29	–
1036	ν_{11}	0.42	0.40	0.30	0(0.3)
998	ν_{12}	0.35	0.35	0.34	0.3
948	ν_{13}	0.15	0.15	0.12	–
791	ν_{14}	0.76	0.75	0.73	0.7(0.5)
595	ν_{15}	1.0	0.88	0.51	0.3
560	ν_{16}	0.65	0.49	0.29	–

Примечание. Расчет 1 – в приближении Франка–Кондона, расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера, расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вкладов соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний.



Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий в спектрах РКР цитозина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 218 и 200 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность			
		$\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$	
		расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]
2083	$\nu_8 + \nu_{14}$	0.10	–	0.60	–
1887	$\nu_8 + \nu_{15}$	0	–	0.23	–
1681	ν_1	0.15	0.39	0.56	0.69
1582	$2\nu_{14}$	0.15	0.2	0.50	0.63
1548	ν_4	1.0	1.0	0.39	0.55
1465	ν_6	–	–	0.22	0.25
1386	$\nu_{14} + \nu_{15}$	0.11	–	0.22	0.30
1351	$\nu_{14} + \nu_{16}$	0.12	0.11	0.10	–
1351	ν_7	0.09	–	0.17	–
1292	ν_8	0.28	0.28	1.0	1.0
1225	ν_9	0.14	0.10	–	–
1180	$2\nu_{15}$	–	–	0.08	–
1120	$2\nu_{16}$	0.04	0.10	–	–
1104	ν_{10}	0.14	–	0.11	0.20
1036	ν_{11}	0.07	–	0.05	–
998	ν_{12}	0.12	–	0.09	–
791	ν_{14}	0.42	0.2	0.72	0.56
595	ν_{15}	0.15	–	0.28	–
560	ν_{16}	0.17	–	0.20	–
384	ν_{18}	0.10	–	–	–

ближении Франка–Кондона представляется явно недостаточным. Экспериментальные данные [29] приведены для водного раствора деоксицитодин-5-монофосфата и в скобках – для D₂O раствора. В табл.12 приводятся данные расчета с учетом эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний и экспериментальные данные для водного раствора деоксицитодин-5-монофосфата. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными свидетельствует об их удовлетворительном соответствии и о качественном воспроизведении спектра проведенным расчетом. Заметим при этом, что расчет производился для молекулы цитозина, а имеющиеся экспериментальные данные относятся к деоксицитодин-5-монофосфату, поэтому есть некоторые различия как в значениях частот, приводимых в нашей работе и

в [29], так и в значениях относительных интенсивностей линий. В связи с этим проведение сопоставления рассчитанных частот колебаний цитозина в основном электронном состоянии, экспериментальных данных [46] и частот колебаний деоксицитодин-5-монофосфата, соответствующих колебаниям цитозина, проявляющимся в спектрах РКР с наибольшей интенсивностью [29]. Соответствие рассчитанных значений частот экспериментальным данным является удовлетворительным (рис.8).

Приведенная интерпретация колебаний не противоречит большинству известных исследований [47–49]. Неоднозначна лишь интерпретация колебания с частотой 1292 см⁻¹, относительно которого в работе [49] указывается, что данная линия не относится к соб-

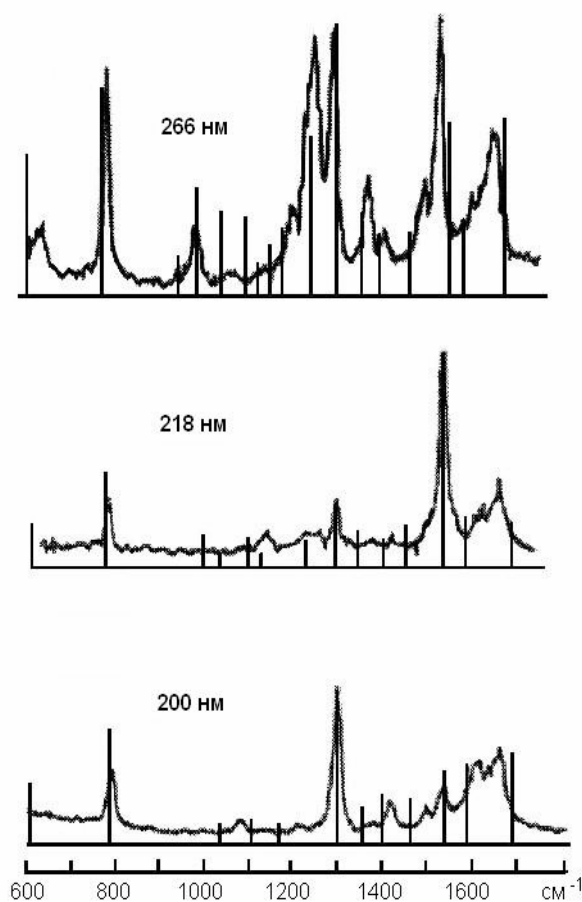


Рис.8. Рассчитанные и экспериментальные спектры РКР цитозина

ственным колебаниям цитозина. Такое утверждение представляется ошибочным, так как именно в молекуле цитозина имеется колебание с частотой 1292 см^{-1} (β_{CCH} , β_{CNH}) [46], и значение соответствующего элемента вектора сдвига нормальных координат при электронном возбуждении (для первого ВЭС – 0.528 Å) является одним из наибольших в молекуле. Это свидетельствует о том, что линия спектра, соответствующая возбуждению данного колебания, не может отсутствовать или проявляться с пренебрежимо малой интенсивностью. Даже если в силу особенностей электронно-колебательного взаимодействия и влияния соседних к «резонансному» возбужденным электронным состояниям интенсивность этой линии окажется невысокой, само ее наличие в спектре не вызывает сомнений.

Сравнивая характер распределения интенсивностей в спектрах, возбуждаемых излучением различных длин волн, можно отметить, что при переходе к спектрам, «резонансным» с высоковозбужденными электронными состояниями, характер распределения интенсивности в них существенно меняется. Интенсивность линии с частотой 1292 см^{-1} , например, меняется так: максимальная интенсивность в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$, слабая – в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 218\text{ нм}$ и вновь максимальная интенсивность – в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 200\text{ нм}$. Значительно меняется и интенсивность линии с частотой 1548 см^{-1} (от максимальной в первых двух спектрах до слабой при резонансе с третьим ВЭС). Обе полосы относятся к фундаментальным колебаниям молекулы цитозина.

Обращаясь к анализу распределения интенсивностей в спектрах РКР молекул урацила и тимина, также относящихся к основаниям нуклеиновых кислот циклической структуры с содержанием азота и кислорода, заметим, что подобное перераспределение интенсивностей между полосами колебаний при переходе от спектров РКР, соответствующих резонансу с нижними ВЭС, к спектрам РКР, соответствующим резонансу с высоковозбужденными электронными состояниями, является важной особенностью спектров. Таким образом, у всех молекул рассматриваемого ряда (урацил, тимин и цитозин) отмечается перераспределение интенсивностей между полосами колебательной структуры при переходе к спектрам, резонансным с высоковозбужденными электронными состояниями. Наличие такой общей закономерности вполне объяснимо, так как молекулы имеют сходную циклическую структуру; отличия состоят лишь в наличии метильной группы в тимине и аминогруппы в цитозине, в то время как в урациле таковые отсутствуют. Поскольку наиболее существенные изменения геометрических параметров молекул при электронном возбуждении связаны в первую очередь с изменением структуры кольца, являющегося общим элементом в рассматриваемых молекулах, то и изменения распределения интенсивностей в спектрах оказываются схожими.



Выводы

Характерной чертой распределения интенсивностей в спектрах РКР аденина, пурина и гуанина является перераспределение интенсивности между полосами колебательной структуры при уменьшении длины волны возбуждающего излучения, т.е. при резонансах с переходами в высоковозбужденные электронные состояния в спектрах РКР этих молекул появляются новые интенсивные линии в различных частотных диапазонах. Общим, однако, является сам факт перераспределения интенсивностей между полосами колебательной структуры, но не его характер, в значительной степени индивидуальный для каждой из молекул. В этом состоит отличие распределения интенсивностей в спектрах РКР молекул ряда аденина (аденин, пурин, гуанин) и ряда урацила (урацил, тимин, цитозин). В спектрах последних при длинах волн возбуждающего излучения 266 и 240 нм отмечается схожая структура для всех молекул ряда, но при переходе к резонансу с третьим и четвертым ВЭС четко видно перераспределение интенсивности между двумя полосами колебательной структуры. Другими словами, спектры, возбуждаемые излучением с длинами волн 218 и 200 нм, отличаясь от таковых для излучения с длинами волн 266 и 240 нм, схожи между собой. Отмеченные особенности связаны со сложным характером взаимодействий в молекулах аденина, пурина и гуанина, обладающих более сложной структурой, включающей пиримидиновый и имидазольный циклы.

Библиографический список

1. Приютов М.В., Бурова Т.Г. Эффект Герцберга–Теллера и распределение интенсивности в спектрах РКР многоатомных молекул // *Опт. и спектр.* 1988. Т.64, вып.1. С.182–185.
2. Бурова Т.Г. Влияние эффекта Герцберга–Теллера на распределение интенсивности в спектрах РКР и двухфотонного поглощения многоатомных молекул // *Хим. физика.* 1994. Т.13, №3. С.29–35.
3. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория. М., 1968. Ч.1.
4. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., 1964.
5. Суцинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., 1969.
6. Ковнер М.А., Приютов М.В. Явный учет электронно-колебательного взаимодействия при расчете интенсивностей полос колебательной структуры спектров поглощения бензола и замещенных бензола // *Докл. АН СССР.* 1972. Т.204, №3. С.397–402.
7. Баранов В.И., Грибов Л.А. Расчеты электронно-колебательных спектров многоатомных молекул в франк-кондоновском и герцберг-теллеровском приближениях // *Опт. и спектр.* 1979. Т.47, вып.1. С.91–99.
8. Бурова Т.Г., Приютов М.В. Расчет матричных элементов функции Грина многомерного осциллятора с учетом эффекта Душинского // *Журн. прикл. спектр.* 1991. Т.54, №5. С.91.
9. Бурова Т.Г., Гурьев К.И. Применение метода функции Грина при описании распределения интенсивности в спектрах РКР многоатомных молекул // *Спектроскопия и физика молекул.* Саратов, 1996. С.6–8.
10. Преэм Р.А. О вычислении сумм в теории комбинационного рассеяния в приближении гармонического осциллятора // *Тр. ИФА АН ЭССР.* 1964. №25. С.47–61.
11. Бурова Т.Г. Эффект Герцберга–Теллера и распределение интенсивности в спектрах поглощения и РКР многоатомных молекул // *Журн. структур. химии.* 1995. Т.36, №3–4. С.304–309.
12. Бурова Т.Г. Расчет интенсивности в спектрах РКР и ДФП многоатомных молекул // *Журн. структур. химии.* 1997. Т.38, №2. С.248–255.
13. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Березин В.И. Квантовомеханический расчет спектров резонансного комбинационного рассеяния аденина // *Опт. и спектр.* 1999. Т.86, №3. С.397–402.
14. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1981.
15. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И., Баранов В.И. Расчет нормальных колебаний аденина и его замещенных // *Журн. структур. химии.* 1997. Т.38, №2. С.324–333.
16. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И., Баранов В.И. Расчет электронно-колебательных спектров молекулы аденина // *Журн. структур. химии.* 1997. Т.38, №2. С.333–344.
17. Blazej D., Peticolas W.L. Ultraviolet resonance Raman spectroscopy of nucleic acid components // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1977. V.74, №7. P.2639–2643.
18. Majoube M., Millie Ph., Lagant P., Vergoten G. Resonance Raman enhancement for adenine and guanine residues // *J. Raman Spectr.* 1994. V.25. P.821–836.
19. Toyama A., Hanada N., Abe Y., Takeuchi H., Harada I. Assignment of adenine ring in-plane vibrations in adenosine on the bases of ^{15}N and ^{13}C isotopic frequency and UV resonance Raman enhancement // *J. Raman Spectr.* 1994. V.25. P.623–630.
20. Dhaouadi Z., Ghomi M., Austin J., Girling R., Hester R., Mojzes P., Chinsky L., Turpin P., Coulombeau C., Jobic H., Tomkinson J. Vibration motions of bases of nucleic acids as revealed by neutron inelastic scattering and resonance Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1993. V.97, №5. P.1074–1084.



21. Lee S., Chang H. Missing mode effect in resonance Raman excitation profile // *J. Chem. Phys.* 1994. V.100, №6. P.4056–4066.
22. Nishimura Y., Tsuboi M., Kubasek W., Bajdor K., Petcolas W. Ultraviolet resonance Raman bands of guanosine and adenosine residues useful for the determination of nucleic acid conformation // *J. Raman Spectr.* 1987. V.18. P.221–227.
23. Kubasek W., Hudson B., Petcolas W. Ultraviolet resonance Raman excitation profiles of nucleic acid bases with excitation from 200 to 300 nm // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1985. V.82. P.2369–2374.
24. Toyama A., Takeuchi H., Harada I. Ultraviolet resonance Raman spectra of adenine, uracil and thymine derivatives in several solvents // *J. Mol. Struct.* 1991. V.242. P.87–98.
25. Попов Е.М., Коган Г.А. Учет корреляции между длинами, силовыми постоянными и порядками связей // *Успехи химии.* 1968. №37. С.256–295.
26. Majoube M., Millie Ph., Chinsky L., Turpin P., Vergoten G. Resonance Raman spectra of purene // *J. Mol. Struct.* 1995. V.335. P.147–158.
27. Lipinsky J. Properties of 2',3'-dideoxy-2'3'-dehydrothymine 5'triphosphate in terminating DNA synthesis // *Spectrochim. Acta.* 1989. V.45A, №5. P.557–559.
28. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Кучерова В.В. Теоретическое исследование электронно-колебательных спектров парадигалоидбензолов // *Моделирование процессов в радиофизических и оптических устройствах.* Саратов, 2003. С.5–7.
29. Fodor S., Rava R., Hays T., Spiro T. Ultraviolet resonance Raman spectroscopy of the nucleotides with 266-, 240-, 218- and 200 nm pulsed laser excitation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V.107. P.1520–1529.
30. Nir E., Jansen Ch., Kleinermanns K., Vries M. Guanine tautomerism revealed by UV-UV and IR-UV hole burning spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2001. V.115, №10. P.4604–4611.
31. Mennucci B., Toniolo A., Tomasi J. Theoretical study of guanine from gas phase to aqueous solution // *J. Phys. Chem.* 2001. V.105A. P.7126–7134.
32. Tian S., Xu K. A density functional approach of prototropic tautomerism of guanine // *Chem. Phys.* 2001. V.264. P.187–196.
33. Toyama A., Fujimoto N., Hanada N., Ono J., Yoshimitsu E., Vatsubuchi A., Takeuchi H. Assignments and hydrogen bond sensitivities of UV resonance Raman bands of the C8-deuterated guanine ring // *J. Raman Spectr.* 2002. V.33. P.699–708.
34. Toyama A., Hanada N., Ono J., Yoshimitsu E., Takeuchi H. // *J. Raman Spectr.* 1999. V.30. P.623–630.
35. Chin S., Scott I., Szczepaniak K., Person W. Matrix isolation studies of nucleic acid constituents // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V.106, №12. P.3415–3422.
36. Тен Г.Н., Бурова Т.Г. Анализ нормальных колебаний пурина // *Актуальные вопросы научных исследований.* Вып.3, ч.2. Теоретическая и прикладная спектроскопия. Саратов, 1998. С.5–11.
37. Rush III, Petcolas W. Ab initio calculations of resonance Raman spectra of uracil, 1-methyluracil and 5-methyl-uracil // *J. Phys. Chem.* 1995. V.99, №40. P.14647–14658.
38. Ghomi M., Letellier R., Taillander E., Chinsky L., Laigle A., Turpin P. Interpretation of the vibrational modes of uracil and its ¹⁸O-substituted and thio derivatives studied by resonance Raman spectroscopy // *J. Raman Spectr.* 1986. V.17. P.249–255.
39. Chinsky L., Hubert-Habart M., Laigle A., Turpin P. Carbonyl stretching vibrations of uracil studied by ¹⁸O isotopic substitutions with UV resonance Raman spectroscopy // *J. Raman Spectr.* 1983. V.14. P.322–325.
40. Petcolas W., Rush III. Ab initio calculations of the ultraviolet resonance Raman spectra of uracil // *J. Comp. Chem.* 1995. V.16. P.1261–1270.
41. Petcolas W., Strommen D., Lakshminarayanan V. The use of resonant Raman intensities in refining molecular force fields for Wilson G-F calculations and obtaining excited state molecular geometry // *J. Chem. Phys.* 1980. V.73. P.4185–4191.
42. Petcolas W., Blazej D. Estimation of the distortion of the geometry of nucleic acid bases in the excited electronic state from the ultraviolet resonance Raman intensity of certain normal modes // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V.63. P.604–610.
43. Tsuboi M., Takahashi S., Harada I. Physico-Chemical Properties of Nucleic Acids. N.Y., 1973. P.91–145.
44. Тен Г.Н., Бурова Т.Г. Анализ плоских колебаний тимина // *Проблемы оптической физики,* Саратов, 2002. С.94–96.
45. Clark L.B., Tinoco I. Correlations in the ultraviolet spectra of the purene and pyrimidine bases // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V.87. P.11–20.
46. Susi H., Ard J.S. Vibrational spectra of nucleic acid constituents. Planar vibrations of uracil // *Spectrochim. Acta.* 1971. 27A. P.1549–1562.
47. Podolyan Y., Rubin Y., Leszczynski J. An ab initio Post-Hartree-Fock comparative study of 5-azacytosine and cytosine // *J. Phys. Chem.* 2000A. V.104. P.9964–9970.
48. Shukla M., Mishra P. A gas phase ab initio excited state geometry optimization study of thymine, cytosine and uracil // *Chem. Phys.* 1999. V.240. P.319–329.
49. Spiro T., Wiley E. Biological application of Raman Spectroscopy // *Resonance Raman Spectr.* N.Y., 1987. V.2. P.149–159.

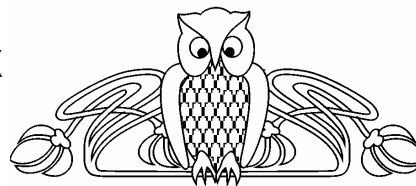


УДК: 621.373.826

УСИЛЕНИЕ НАПРАВЛЯЕМЫХ МОД В МИКРОСТРУКТУРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ

А.И. Конюхов, А. С. Соловьев, Л.А. Мельников, С.А. Акишин

Саратовский государственный университет,
кафедра лазерной и компьютерной физики
E-mail: kai@optics.sgu.ru



В рамках модели, использующей комплексный показатель преломления, исследовано усиление в микроструктурных оптических волокнах. Рассмотрено влияние усиления на моды высших порядков. Показано, что путем изменения радиуса активной сердцевинки волокна можно достичь оптимальных условий для возбуждения основной моды в многомодовых волокнах. Особое размещение активных элементов в поперечном сечении волокна позволяет выборочно возбуждать моды высших порядков.

Bound Modes Gain in Microstructured Optical Fibers

A.I. Konyukhov, A.S. Soloviev, L.A. Melnikov, S.A. Akishin

Using of the model with a complex refraction index, amplification in microstructured optical fibers is investigated. The effect of the gain on the properties of high-order modes is considered. It is shown, that the variation of the radius of active core of the fiber allows to optimize the excitation of fundamental mode in few-mode fibers. Special arrangement of active elements in cross-section section of the fiber allows to excite high-order mode selectively.

ВВЕДЕНИЕ

Обладающие специфическими свойствами микроструктурные волокна (МВ) в последнее время являются объектом интенсивного научного изучения. Условия распространения электромагнитной волны по сердцевине микроструктурного оптического волокна принципиально отличаются от условий, создающихся в обычном волокне. Изменяя геометрию сердцевинки и оболочки МВ можно влиять на дисперсионные свойства мод волокна и их локализацию [1, 2]. Эти особенности могут быть использованы, например, в частотных преобразователях, где сильная локализация необходима для появления нелинейности. Для подавления нелинейного искажения формы при усилении мощных пучков, наоборот, желательно снижение локализации светового пучка [3]. МВ с аномальной дисперсией, которая необходима для существования солитонов, используются при создании волоконных лазеров. В одном оптическом элементе с использованием фотонно-кристаллического волокна возможно

совмещение свойств усиления волны и компенсации дисперсии. Исследование процесса распространения лазерного пучка в фотонно-кристаллическом волокне с сердцевинкой из иттербия и аномальной дисперсией представлено в работе [4]. Неодимовые МВ с компенсацией дисперсии на волне 1060 нм использовались в лазере с пассивной синхронизацией мод [5]. Генерация фемтосекундных импульсов в неодимовом МВ продемонстрирована в [6]. Недавно в работе [7] была показана возможность генерации суперконтинуума в активном МВ. Использование активного МВ позволяет увеличить мощность суперконтинуума и добиться равномерного распределения интенсивности в диапазоне 500–900 нм.

В видимом диапазоне длин волн аномальная дисперсия может быть реализована в МВ с большими воздушными отверстиями. МВ такого типа обычно являются многомодовыми. Анализ усиления мод позволяет оптимизировать активное МВ для генерации основной моды даже для многомодовых волокон. Свойства основной моды фотонно-кристаллического волокна с комплексным показателем преломления его сердцевинки исследованы в [8]. Показано, что коэффициент усиления (коэффициент потерь) определяется эффективным показателем преломления моды, а также перекрытием поперечного распределения моды и зоны усиления.

Основной целью статьи является изучение влияния расположения и размеров воздушных отверстий и активной сердцевинки на усиление как основной, так и высших мод. За счет подбора конфигурации активного микроструктурного волокна возможна реализация условий, при которых усиление для выбранной моды будет максимально отличаться от коэффициентов усиления других мод.



1. МОДЕЛЬ

Будем использовать комплексное представление магнитного поля в МВ, определив его поперечные составляющие как $\mathbf{H}_\perp = (H_x, H_y)$. Поперечные компоненты магнитного поля (H_x, H_y) удовлетворяют уравнениям, полученным из уравнений Максвелла:

$$\Delta H_x + k^2 n^2(x, y) H_x + \frac{\partial \ln(n^2)}{\partial y} \left(\frac{\partial H_x}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial x} \right) = 0, \quad (1)$$

$$\Delta H_y + k^2 n^2(x, y) H_y + \frac{\partial \ln(n^2)}{\partial x} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) = 0,$$

где k – волновое число в вакууме, $n(x, y)$ – поперечное распределение показателя преломления. Для мод оптического волокна выполняется условие [9]:

$$\mathbf{H}_\perp(x, y, z) = \mathbf{h}_\perp(x, y) \exp(i\beta z), \quad (2)$$

где β – постоянная распространения соответствующей моды $\mathbf{h}_\perp = (h_x, h_y)$. Подставляя (2) в векторное волновое уравнение (1), получим:

$$\mathbf{M} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \end{pmatrix} = \beta^2 \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где \mathbf{M} – матричный оператор размером 2×2 , определяемый системой (1).

Для исследования свойств мод активного волокна будем рассматривать комплексный показатель преломления в уравнении (1) $n = n_{Si} - in_i$. Действительная часть показателя преломления соответствует показателю преломления плавленого кварца [10]. Знак мнимой части показателя преломления стекла отвечает за усиление ($\text{Im}(n) < 0$) или потери ($\text{Im}(n) > 0$). Для воздушных отверстий использовался показатель преломления $n = 1$. Постоянная распространения также является комплексной: $\beta = \beta_r + i\beta_i$. Мнимая часть β показывает степень усиления (ослабления) моды при её распространении вдоль оси z . Задача на поиск собственных значений (3) решалась методом плоских волн с использованием периодических граничных условий [10]. В данном методе используется разложение поперечных составляющих магнитного поля (h_x, h_y) в двумерный ряд Фурье. Коэффициент усиления соответствующей моды определяется как $\alpha = 2k \text{Im}(n_{\text{eff}})$, где $n_{\text{eff}} = \beta/k$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

2.1. Однородное распределение усиления

Рассмотрим усиление в микроструктурном оптическом волокне, сделанном целиком из активного стекла. Соответствующая структура представлена на рис. 1, а. Усиление отсутствует только в воздушных отверстиях. Эффективный показатель преломления основной моды показан на рис. 1, а, б. Знак мнимой части показателя преломления стекла не влияет на абсолютную величину вещественной и мнимой частей эффективного показателя преломления. Изменение знака n_i меняет только знак мнимой части постоянной распространения β_i . Таким образом, полученные результаты будут верны как для волокон с усилением ($n_i < 0$), так и для волокон с поглощением ($n_i > 0$). За счет наличия мнимой части показателя преломления стекла величина вещественной части эффективного показателя преломления основной моды ($\text{Re}(n_{\text{eff}})$) изменяется. Однако величина этого изменения (см. рис. 1, б) очень мала ($\sim 10^{-11}$) и практически не оказывает влияния на дисперсию групповой скорости $D = -\lambda c^{-1} \times \times (d^2[\text{Re}(n_{\text{eff}})]/d\lambda^2)$.

Эффективное усиление моды зависит от перекрытия поперечного распределения моды и зоны усиления [10]. При однородном распределении усиления эффективное усиление моды растет с увеличением радиуса моды (рис. 1, в). Эффективный параметр пучка рассчитывался как

$$\eta = \frac{\int |\mathbf{h}_\perp|^2 dx dy}{\int (x^2 + y^2) |\mathbf{h}_\perp|^2 dx dy}. \quad (4)$$

Величина η связана с радиусом моды $w = (2\eta^{-1})^{1/2}$.

Усиление основной моды несколько больше усиления плоской волны, распространяющейся в стекле с комплексным коэффициентом преломления $n = n_{Si}(\lambda) + i10^{-4}$ (см. рис. 1, б). Этот факт можно объяснить с точки зрения лучевой теории [11]. Оптическая длина пути для основной моды больше, чем длина пути плоской волны, распространяющейся вдоль оси z . Оптический путь в волокне без усиления со ступенчатым изменением коэффициента преломления равен

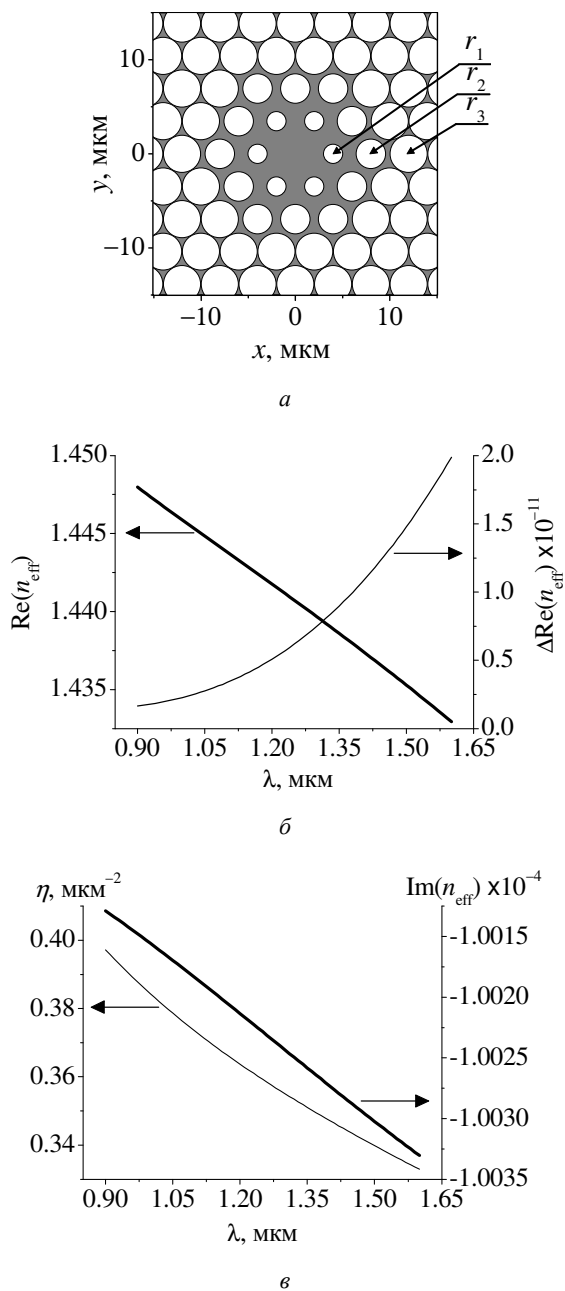


Рис.1. Поперечное сечение микроструктурного волокна (а). Серый цвет соответствует плавленому кварцу с коэффициентом преломления $n = n_{\text{Si}}(\lambda) - i \cdot 10^{-4}$. Площади внутри окружностей соответствуют воздушным отверстиям. Радиусы отверстий: $r_1 = 1$ мкм, $r_2 = 1.5$ мкм, $r_3 = 1.9$ мкм. Расстояние между центрами отверстий (период) $\Lambda = 4$ мкм. Эффективный показатель преломления основной моды (б). $\text{Re}(n_{\text{eff}})$ – вещественная часть эффективного показателя преломления (жирная линия) и $\Delta \text{Re}(n_{\text{eff}}) = \text{Re}(n_{\text{eff}}) - n_{\text{eff}}^0$ (тонкая линия) – разница между вещественной частью эффективного показателя преломления основной моды усиливающего волокна ($n = n_{\text{Si}}(\lambda) - i \cdot 10^{-4}$) и эффективным показателем преломления основной моды n_{eff}^0 МВ без усиления ($n = n_{\text{Si}}(\lambda)$). Спектральные зависимости параметра пучка η (см. формулу) (тонкая линия) и мнимой части эффективного показателя преломления (жирная линия) (в)

$(\cos\theta)^{-1} z = (k n_{\text{Si}} \beta^{-1}) z = (n_{\text{Si}} n_{\text{eff}}^{-1}) z$, где θ – угол, дополнительный к углу отражения [11]. В усиливающем волокне мнимая часть оптического пути луча равна $n_i (n_{\text{Si}} n_{\text{eff}}^{-1}) z$. Для $\lambda = 1.06$ мкм ($n_{\text{Si}} n_{\text{eff}}^{-1} = 1.0035$), что соответствует $\text{Im}(n_{\text{eff}}) = n_i (n_{\text{Si}} n_{\text{eff}}^{-1}) = 1.0035 \times 10^{-4}$. Этот результат согласуется с расчетами $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ при помощи уравнений (1) (см. рис. 1, в).

2.2. Микроструктурное волокно с активной сердцевинной

На практике в основном используются волокна с одной или несколькими активными сердцевинами. Структура МВ с центральной активной сердцевинной показана на рис. 2, а. Для такой структуры изменение вещественной части эффективного показателя преломления основной моды (рис. 2, б) на три порядка больше по сравнению с аналогичным изменением, рассчитанным для волокна с однородным распределением усиления (рис. 1, б). Из-за небольшой площади усиливающей зоны мнимая часть эффективного показателя преломления уменьшается до величины в два раза меньше, чем $n_i = 10^{-4}$ (рис. 2, в). То есть коэффициент усиления в таком волокне приблизительно в два раза меньше, чем коэффициент усиления плоской волны, распространяющейся в активном стекле.

Для волокон, допированных неодимом, рабочая длина волны $\lambda = 1.06$ мкм. На этой длине волны рассматриваемое волокно является многомодовым. На рис. 3 показаны поперечное распределение интенсивности для пяти первых мод. Максимальным усилением обладает основная мода (рис. 4, а). Основная мода дважды вырождена – одному распределению интенсивности соответствуют два ортогональных состояния поляризации. Поэтому коэффициенты усиления двух основных мод (порядковые номера 1 и 2, рис. 7, а) практически равны. Среди мод высших порядков максимальное усиление имеют моды с порядковым номером с третьего по шестой (рис. 4, а). Локальные неоднородности и изгибы волокна могут стать причиной появления мод высших порядков. Наличие усиления приведет к росту их интенсивностей. В лазерах для генерации излучения необходимо обеспечить превышение усиления над потерями. На плоских зеркалах потери не зависят от поперечного распределения интенсивности.

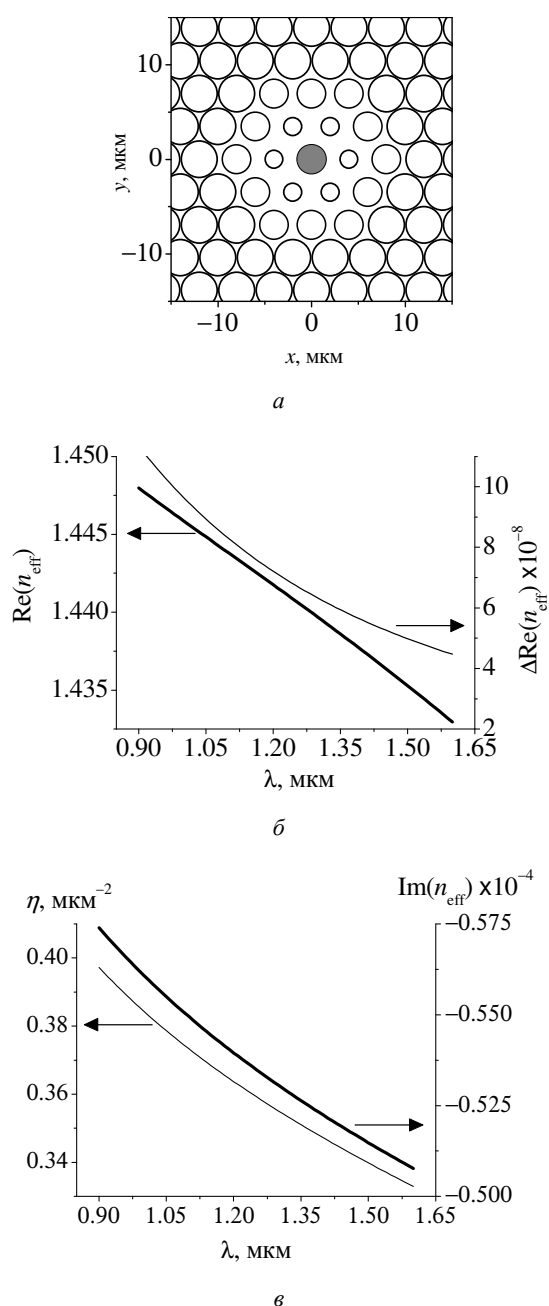


Рис.2. Микроструктурное волокно с активной сердцевинной. Остальные обозначения см. на рис.1

Если для высших мод в микроструктурном волоконном лазере потери будут больше, чем усиление, то возможна лишь генерация основной моды. Оптимальные условия для подавления мод высших порядков достигаются в том случае, если разница между усилением основной моды и усилением мод высших порядков достаточно велика. При большом радиусе усиливающей области (см. рис. 4, а, $R_g = 2.9 \text{ мкм}$) мнимые части эффективных показателей преломления как для основной моды, так и для первых четырех мод высших порядков практически одинаковы. Максимальная разница в усилении основной моды и мод высших порядков достигается при $R_g = 1.5 \text{ мкм}$ (см. рис. 4, б). Дальнейшее уменьшение радиуса активной зоны приводит к снижению усиления для всех мод (см. рис. 4, а) и уменьшению разницы между усилением основной моды и модами высших порядков (см. рис. 4, б).

При увеличении радиуса воздушных отверстий в волокне ноль дисперсии групповой скорости сдвигается в видимый диапазон. Для волокна со структурой, показанной на рис. 5, а, ноль дисперсии групповой скорости достигается на длине волны $\lambda_{\text{ЗД}} = 0.98 \text{ мкм}$ (рис. 5, б). В таком волокне возможно формирование солитонов при $\lambda > \lambda_{\text{ЗД}}$. Для волоконных лазеров, работающих на длине волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$, становится возможным использование солитонного эффекта для достижения импульсной генерации без дополнительных элементов для компенсации дисперсии.

Увеличение диаметра воздушных отверстий приводит к усилению локализации как основной моды, так и высших мод. Как результат для $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ рассматриваемое волокно (рис. 5, а) является многомодовым. Поперечное распределение z -компоненты вектора Пойнтинга для мод высших порядков

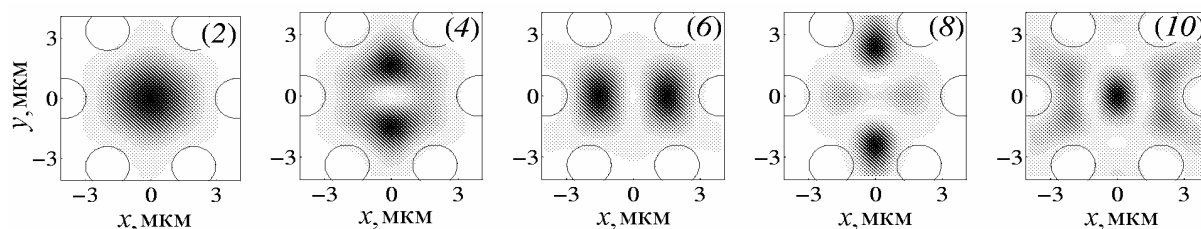
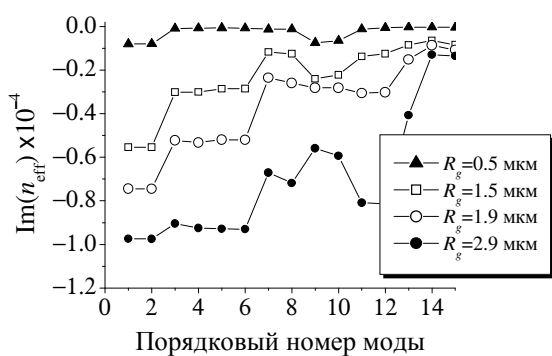
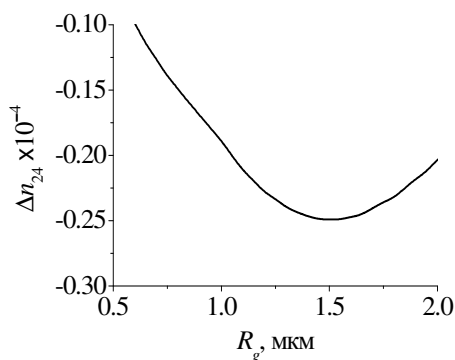


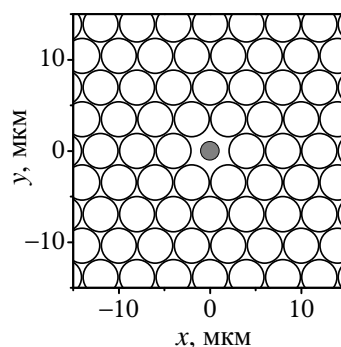
Рис.3. Поперечное распределение z -компоненты вектора Пойнтинга для мод МВ, показанного на рис. 2, а. Черный цвет соответствует максимуму. Окружностями обозначены воздушные отверстия. Длина волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$. В скобках указан порядковый номер моды



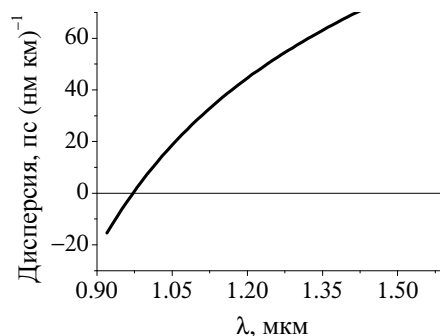
а



б



а



б

Рис.4. Усиление первых 14 собственных мод микроструктурного волокна (см. рис. 2, а): а – мнимая часть эффективного показателя преломления основной моды (порядковый номер: 1, 2) и мод высших порядков (номера мод: 3–14) при различных значениях радиуса R_g активной сердцевин; б – зависимость разницы $\Delta n_{24} = \text{Im}(n_{\text{eff}2}) - \text{Im}(n_{\text{eff}4})$ от радиуса активной сердцевин R_g , где $\text{Im}(n_{\text{eff}2})$ и $\text{Im}(n_{\text{eff}4})$ – мнимые части эффективных показателей преломления 2-й и 4-й моды соответственно. Длина волны $\lambda = 1.06$ мкм

Рис.5. Структура волокна с большими воздушными включениями (а). Серый цвет соответствует плавленому кварцу с комплексным показателем преломления $n = n_{\text{Si}}(\lambda) - i \cdot 10^{-4}$, площадь между окружностями соответствует плавленому кварцу с вещественным показателем преломления $n = n_{\text{Si}}(\lambda)$. Радиусы воздушных отверстий такие же, как на рис. 2, а. Дисперсия групповой скорости (б)

показано на рис. 6. Из-за сильной локализации поля усиление основной моды достигает уровня усиления активного стекла ($n_i = -10^{-4}$) при достаточно малом радиусе активной зо-

ны $R_g = 1.9$ мкм (рис. 7, а). При радиусе активной зоны $R_g = 0.5$ мкм волокно с большим радиусом воздушных отверстий имеет более высокий коэффициент усиления основной мо-

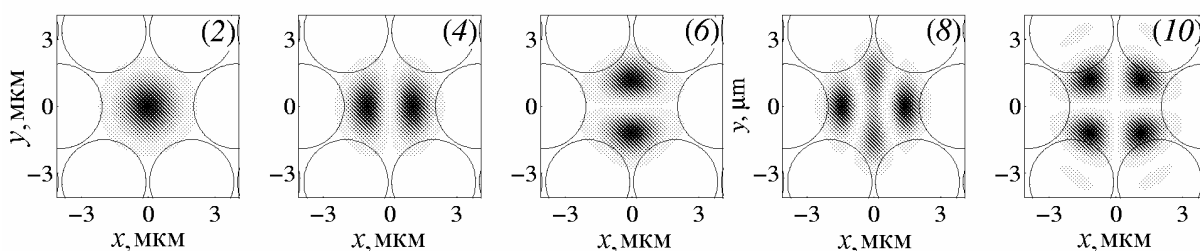
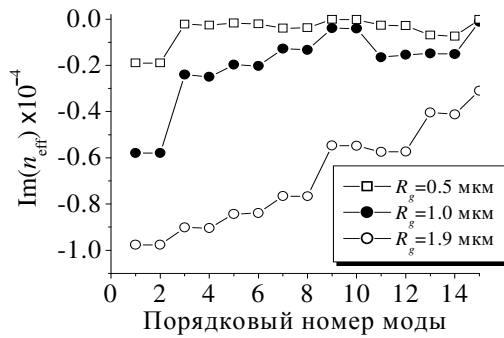
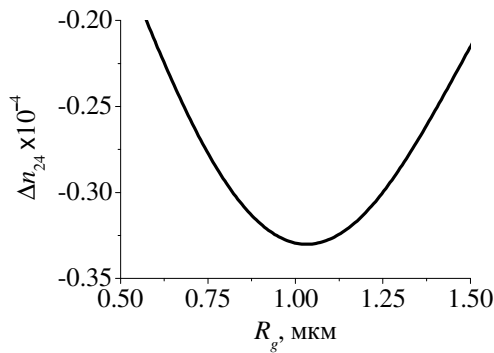


Рис.6. Поперечное распределение z -компоненты вектора Пойнтинга для мод МВ, показанного на рис. 5, а. Черный цвет соответствует максимуму. Окружностями обозначены воздушные отверстия. Рисунок пронумерованы порядковыми номерами (2)–(10) соответствующих мод (см. рис. 4, а). Длина волны $\lambda = 1.06$ мкм



а



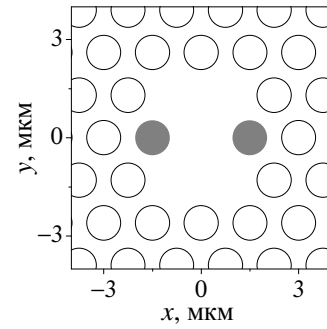
б

Рис.7. Усиление в МВ с большим диаметром воздушных отверстий: а – мнимая часть эффективного показателя преломления основной моды (порядковый номер: 1, 2) и мод высших порядков (номера мод: 3–14) микроструктурного волокна (см. рис. 5, а) при различных значениях радиуса R_g активной сердцевин; б – зависимость разницы $\Delta n_{24} = \text{Im}(n_{\text{eff}})_2 - \text{Im}(n_{\text{eff}})_4$ от радиуса активной сердцевин R_g , где $\text{Im}(n_{\text{eff}})_2$ и $\text{Im}(n_{\text{eff}})_4$ – мнимые части эффективных показателей преломления 2-й и 4-й моды соответственно. Длина волны $\lambda = 1.06$ мкм

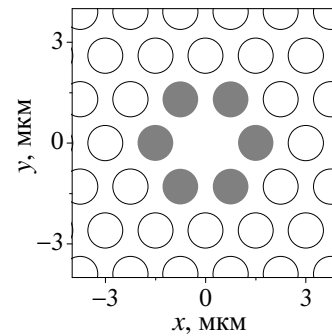
ды (см. рис. 4, а, рис. 7, а). Максимальная разность между коэффициентом основной моды и коэффициентом усиления мод высших порядков достигается при $R_g = 1.02$ мкм (рис. 7, б). Этот режим соответствует оптимальным условиям для подавления мод высших порядков за счет соответствующего уровня потерь.

3. ВЫБОРОЧНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОД ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ

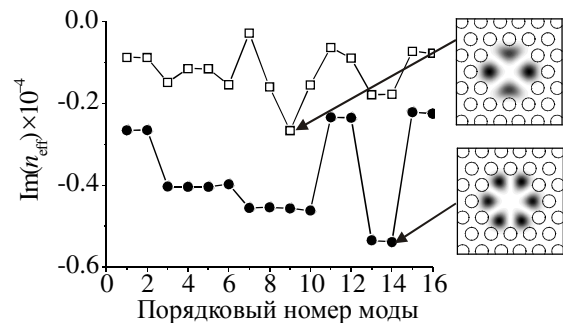
В волокне со ступенчатым изменением показателя преломления усиление моды зависит от перекрытия её поля и активной области в поперечном сечении волокна [11]. Этот факт может быть использован для селективного возбуждения мод высших порядков. Рассмотрим структуру, показанную на рис. 8, а, б. Основная мода в таком волокне



а



б



в

Рис.8. Усиление в МВ с двумя (а) и с шестью активными сердцевинами (б). Серый цвет соответствует активной зоне с комплексным показателем преломления $n = n_{Si}(\lambda) - i \cdot 10^{-4}$, область между окружностями – плавный кварц с вещественным показателем преломления $n = n_{Si}(\lambda)$. Окружности схематически показывают воздушные отверстия. Радиус воздушных отверстий равен 0.5 мкм, радиус активных сердцевин – 0.5 мкм. Расстояние между центрами соседних отверстий (период) – 1.5 мкм. Мнимая часть эффективного показателя преломления для первых 16 собственных мод МВ (в). Кривые, отмеченные черными кругами и пустыми квадратами, рассчитаны для структур показанных на рис. 8, а и рис. 8, б соответственно. Вставки демонстрируют поперечное распределение z -компоненты вектора Пойнтинга для мод с максимальным усилением. Длина волны $\lambda = 1.06$ мкм



имеет небольшое усиление по сравнению с усилением мод высших порядков (рис. 8, в). Мода под номером 9 имеет максимальное усиление в волокне с двумя активными сердцевинами (см. рис. 8, в, пустые квадраты). Мода с номером 14 имеет максимальное усиление в волокне с шестью активными сердцевинами (см. рис. 8, в, круги черного цвета). В микроструктурных волокнах динамика мод лазера будет определяться потерями и усилением лазера. При определенном соотношении между усилением и потерями можно добиться возбуждения только одной моды с максимальным значением мнимой части эффективного показателя $\text{Im}(n_{\text{eff}})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования усиления в микроструктурных волокнах использовалось приближение комплексного показателя преломления. В таком приближении коэффициент усиления моды пропорционален мнимой части эффективного показателя преломления соответствующей моды. Показано, что в лазерах на основе микроструктурного волокна могут существовать оптимальные условия для генерации основной моды. Изменяя расположение активных областей в поперечном сечении волокна, можно выборочно влиять на усиление мод высших порядков.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта U.S. Civilian Research and Development Found-

ation for the Independent States of the Former Soviet Union REC-006 и РФФИ (грант № 06-02-17343-а).

Библиографический список

1. Knight J.C., Arriaga J., Birks T.A., Ortigosa-Blanch A., Wadsworth W.J., Russell P.St.J. Anomalous Dispersion in Photonic Crystal Fiber // IEEE Photon. Technol. Lett. 12, 807-809 (2000).
2. Fedotov A.B., Zheltikov A.M., Alfimov M.V., Ivanov A.A., Syrchin M.S., Tarasevitch A.P., Linde D. von der // Laser Physics. 2001. V.11. P.1058-1068.
3. Limpert J., Liem A., Reich M., Schreiber T., Nolte S., Zellmer H., Tünnermann A. Low-nonlinearity single-transverse-mode ytterbium-doped photonic crystal fiber amplifier // Opt. Express. 2004. V.12. P.1313-1319.
4. Wadsworth W.J., Knight J.C., Reeves W.H., Russell P.St.J. Yb³⁺-doped photonic crystal fibre laser // Electron. Lett. 2000. V.36. P.1452-1453.
5. Moenster M., Glas P., Steinmeyer G., Iliev R. Mode-locked Nd-doped microstructure fiber laser // Opt. Express. 2004. V.12. P.4523-4527.
6. Moenster M., Glas P., Steinmeyer G. Femtosecond Neodymium-doped microstructure fiber laser // Opt. Express. 2004. V.13. P.8671-8677.
7. Roy A., Leproux P., Roy P., Auguste J.-L., Couderc V. Supercontinuum generation in a nonlinear Yb-doped, double-clad, microstructured fiber // J. Opt. Soc. Amer. 2007. B24. P.788-791.
8. Guobin R., Zhi W. Full-vectorial analysis of complex refractive-index photonic crystal fibers // Opt. Express. 2004. V.12(6). P.1126-1135.
9. Адамс М. Введение в теорию оптических волноводов. М.: Мир, 1984.
10. Broeng D., Mogilevstev S., Barkou E., Bjarklev A. Photonic Crystal Fibers: A New Class of Optical Waveguides // Opt. Fiber Technology. 1999. V.5. P.305-330.
11. Снайдер А., Лав Дж. Теория оптических волноводов. М.: Радио и связь, 1987. С.656.

УДК 539.196,3

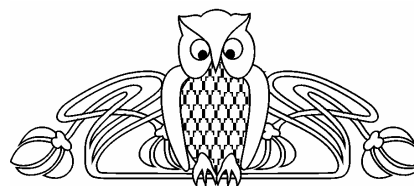
INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE HYDROGEN BONDING ON THE STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF BIPHENYLMETHANOLS

L.M. Babkov, J. Baran*, N.A. Davydova**, K.E. Uspenskiy

Saratov State University
E-mail: babkov@sgu.ru

* Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Wroclaw
E-mail: baran@int.pan.wroc.pl

** Institute of Physics, NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: davydova@iop.kiev.ua



Using density functional method (B3LYP/6-31G*), the structures of the biphenylmethanols, their h-bond complexes and methanol h-bond complexes, energies, dipole moments, polarizabilities, frequencies of normal vibrations (in harmonic approximation) and their intensities in vibrational spectra were simulated. The effect of methanol group location in the molecules of 2-, 3- and 4-biphenylmethanols and the influence of the hydrogen bonding on their geometry and vibrational spectra of the molecular systems due to H-bonding have been studied on the basis of molecular modeling.



Исследование влияния водородной связи на структуру и колебательные спектры бифенилметанолов

Л.М. Бабков, Я. Баран, Н.А. Давыдова, К.Е. Успенский

С использованием метода теории функционала плотности (B3LYP/6-31G*) были рассчитаны структуры молекул метанола, бифенилметанолов и их H-комплексов, энергии, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении, их интенсивности в колебательных спектрах. На основе молекулярного моделирования изучено влияние положения группы метанола в молекулах 2-, 3- и 4-бифенилметанола, а также влияние водородной связи на их геометрические параметры и колебательные спектры.

1. INTRODUCTION

Recently, 2-biphenylmethanol (hereafter 2BPM) has been the object of our detailed investigations [1–6]. We have studied the IR transmittance spectra of crystalline, glassy, and supercooled liquid phases of 2BPM and their temperature dependencies [1–3]. Also, the crystal structure of the stable (triclinic) [4] and metastable (monoclinic) [6] modifications of 2BPM have been studied by X-ray crystallography at room temperature. It has been shown that the monoclinic structure with four molecules per unit cell can be described as hydrogen-bonded chains of molecules, while triclinic structure can be described as cyclic tetramers of hydrogen-bonded molecules.

In the work [1] the room-temperature Raman and IR spectra of 2BPM have been measured and the calculations of the frequencies of normal vibration and their intensities in the IR spectrum of the free 2BPM molecule by means of the method of fragments [7] realized in the complex of programs 'LEV-100', have been carried out. Also the interpretation of the vibrational spectra of the crystalline 2BPM was given, the conclusion about the formation of the H-bonds was made, and the most probable model of a molecular conformer at room temperature was proposed. In the next paper [4], the 6-31 + G(d) basis set at the B3LYP level of the density functional theory [8] has been applied to the calculation of the structures and the vibrational spectra of the free molecules of 2BPM, biphenyl, methanol, and cyclic tetramer of hydrogen-bonded methanol molecules. These results were improved in [5], where hydrogen-bonded complex: tetramer of 2BPM molecules was optimized and the vibrational spectrum of tetramer

of hydrogen-bonded 2BPM molecules was calculated. On the basis of the analysis of the experimental and computer simulation results, an interpretation of the room-temperature vibrational spectra of the triclinic modification of 2BPM and the role of the H-bond in the structure formation were given.

In the present paper the further two biphenylmethanols: 3-biphenylmethanol and 4-biphenylmethanol (hereafter 3BPM and 4BPM), which differ by the location of the methanol group (CH_2OH) within the molecule, the IR spectra of which were reported in the set of data on vibrational spectra of the organic compounds [9], have called our attention. Our interest to biphenylmethanols has been stimulated by the fact, that the existence of the isomers provides a unique opportunity to study the influence of the substitution in the 2, 3 and 4 positions of the methanol group in molecules on the vibrational spectra.

It is the main goal of the present investigation to study the effect of methanol group location in isomers of biphenylmethanols on their vibrational spectra and to reveal the role of the H-bond on the structure formation and on the vibrational spectra on the basis of molecular modeling and experimental IR spectra [6, 9].

The molecular modeling of the investigated compounds was performed using density functional theory (B3LYP/6-31G(d)) basis set with the GAUSSIAN'03 software for Windows [8]. Earlier this method was used in [4, 5]. In the course of calculations, the energy minimization and geometry optimization were performed followed by the calculation of the electro optical and mechanical parameters, and the vibrational spectra of the free molecules of 2-, 3- and 4-BPM. Also, this procedure was performed for the H-complex (cyclic tetramers and fragments of the H-bonded chains of biphenylmethanols) calculation. Further we have optimized the geometry and performed the modeling of the vibrational spectra of the methanol molecules and their H-complexes. The discrepancy between calculated and experimental frequencies of the vibrational spectra does not exceed 4%. To remove of this discrepancy we used the frequency scaling procedure [10].



2. RESULTS AND DISCUSSION

In Fig.1 experimental room-temperature IR spectra of the stable and metastable modifications of 2BPM obtained in our earlier publication [6] are compared with experimental IR spectra of 2-, 3- and 4-BPM reported in Ref. [9] (curves 1', 1'' and 1a, 1b, 1c, correspondingly). It should be noted that to our knowledge, no information about the structures of biphenylmethanols studied in [9] is available in the literature. The existence of strong absorption bands in the region $3450\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ with anomalously large width suggests the presence of the H-bonds in these crystals. These wide bands are usually related to the OH stretching vibrations. The comparison of the OH bands observed in the spectra of 2-, 3- and 4-BPM reported in [9] (Fig. 1, curves 1a, 1b and 1c) with the OH band observed in the spectrum of monoclinic modification of 2BPM (Fig.1, curve 1'') shows their similarity. On the other hand, there is a fairly large difference between the frequency of the OH stretching band observed in the spectrum of monoclinic modification (curve 1'') and triclinic

modification (curve 1'). The curve 1' is red-shifted on 60 cm^{-1} as compared to the curve 1''. The similarity of the IR spectra of the compounds investigated in [9] with that of the monoclinic modification of 2BPM [6] allowed us to conclude, that the cores of the H-complexes in these compounds are similar and close to the monoclinic structure. This suggestion was of fundamental importance for modeling of the 2-, 3- and 4BPM compounds.

According to our previous results [4, 5] the free molecule of 2BPM can be realized in two conformers **A** and **B**, which are differed by the angles between planes of the phenyl rings and by the orientation angles of the methanol group with respect to the nearest phenyl ring. There is a difference in the orientation angles of the O–H bond relative to the CH_2 in the methanol group. They are equal to 5.2° for conformer **A** and 77.9° for conformer **B**. On the basis of the modeling it has been found that the free molecules of 3BPM and 4BPM can be realized only in one conformer. The calculated values of the O–H bond length in the 3BPM and 4BPM molecules

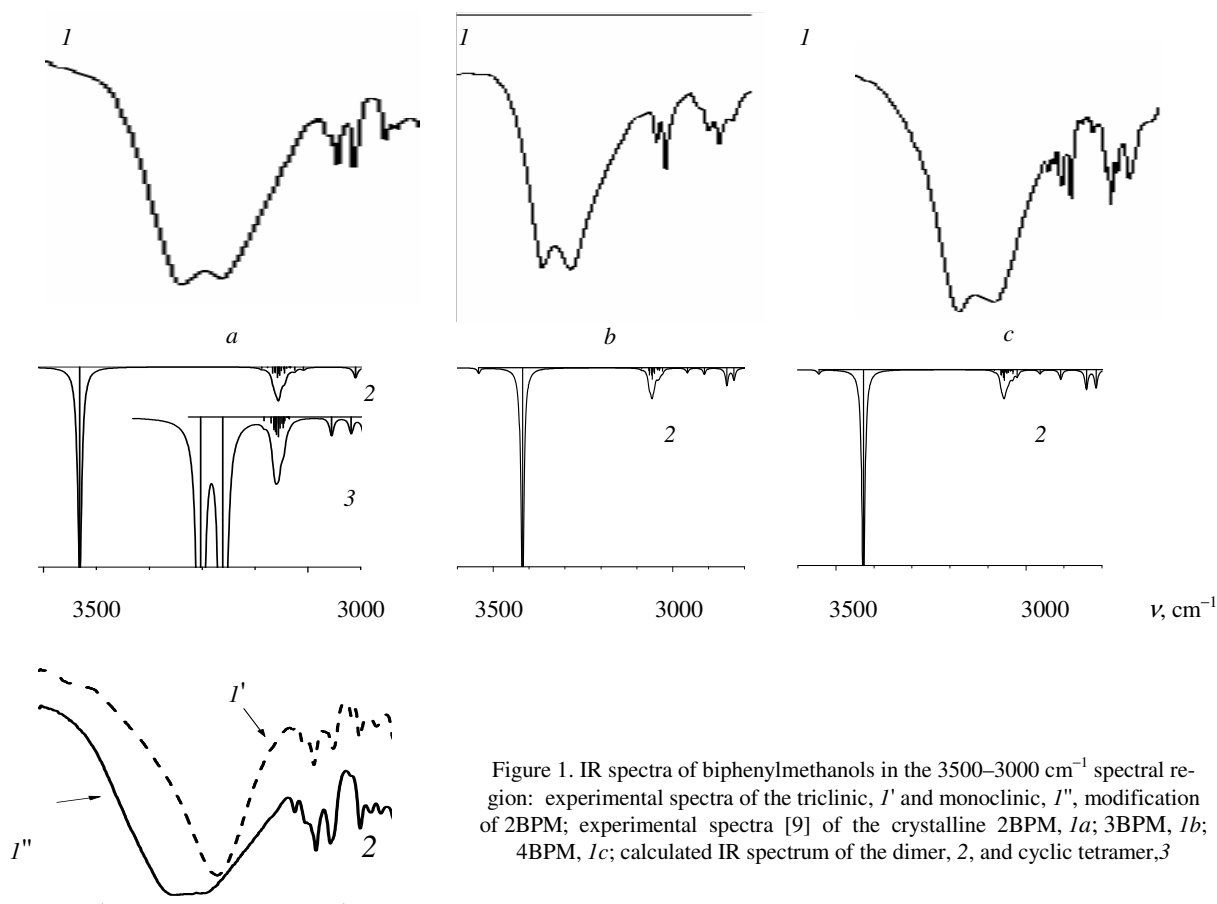


Figure 1. IR spectra of biphenylmethanols in the $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ spectral region: experimental spectra of the triclinic, 1' and monoclinic, 1'', modification of 2BPM; experimental spectra [9] of the crystalline 2BPM, 1a; 3BPM, 1b; 4BPM, 1c; calculated IR spectrum of the dimer, 2, and cyclic tetramer, 3



are equal to 0.969 Å; the values of the angles between phenyl rings are: 38.3° for 3BPM and 40.9° for 4BPM; the values of the orientation angles of methanol group relative to the plane of the nearest phenyl ring (CCCO) are: 27.2° for 3BPM and 27.9° for 4BPM; dihedral angles between the planes CCO and COH (CCOH) of the methanol group are: 10.0° for 3BPM and 10.5° for 4BPM.

The comparison of the calculated IR spectra of 2-, 3- and 4BPM molecules (Fig.2, Table 1) allowed us to estimate the influence of the position of the methanol group in the molecule on the vibrational spectra. The fragments of the IR spectra are shown in Fig.2, and the assignments of their normal vibrations are given in Table 1. In the spectral region 1500–1400 cm^{-1} there is a sequence of vibrations, which are related to the deformational vibrations of the phenyl rings in biphenyl.

The absorption band of moderate intensity centered at 1479 cm^{-1} in the spectrum of 2BPM is by 6 cm^{-1} and by 12 cm^{-1} red shifted as compared to its position in the spectra of 3BPM (1485 cm^{-1}) and 4BPM (1491 cm^{-1}), correspondingly. At the same time, the intensity of the band centered at 1479 cm^{-1} slightly increases.

The low-frequency band in the spectrum of 2BPM is by 20 cm^{-1} blue shifted as compared to its position in the spectrum of 3BPM, while moving from 3BPM to 4BPM the position of this band does not change. At the same time, the intensity of this band slightly decreases.

Between the low-frequency and high-frequency components of this sequence, a doublet of two weak bands is observed. While moving from 2BPM to 4BPM, the redistribution of intensities of the components of the doublet is observed. The overall intensity of the doublet

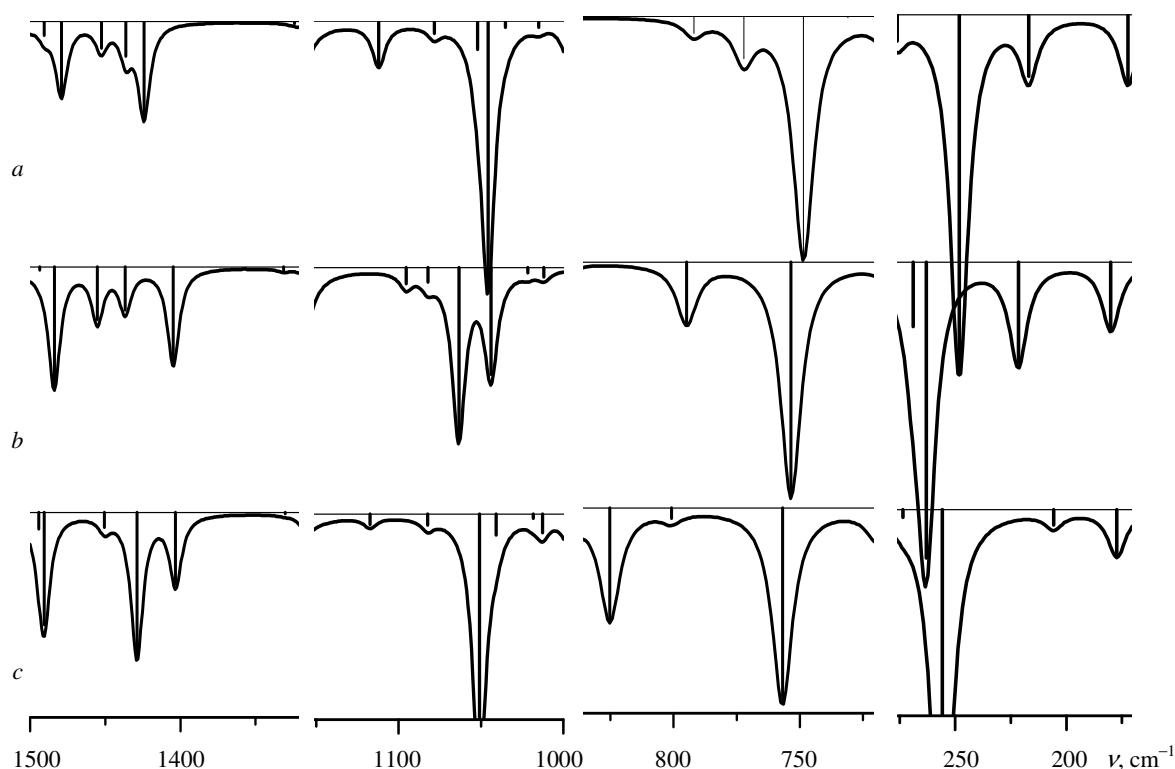


Figure 2. Fragments of the calculated IR spectra of the free molecules: 2BPM (a); 3BPM (b); 4BPM (c)



Table 1
The influence of the substituent location on the IR spectra
of biphenylmethanols

2BPM		3BPM		4BPM		Assignment
ν , cm ⁻¹	I , km/mole	ν , cm ⁻¹	I , km/mole	ν , cm ⁻¹	I , km/mole	
1491	3.4	1494	0.7	1494	4.0	α (H _R C _R H _R), χ (C _A C _A C _R H _R)
1479	17.8	1484	29.3	1491	27.3	β (C _A C _A H _A), α (H _R C _R H _R)
1453	6.5	1455	12.9	1451	3.5	β (C _B C _B H _B), β (C _A C _A H _A)
1436	8.4	1437	10.5	1429	35.2	β (C _B C _B H _B), Q (C _B C _B)
1424	23.0	1405	23.8	1403	17.4	β (C _A C _R H _R), β (C _R O _R H _R)
1112	10.3	1095	3.9	1117	2.5	β (C _A C _A H _A), Q (C _R O _R)
1052	7.0	1064	40.9	1041	5.1	Q (C _A C _A), β (C _A C _A H _A)
1046	63.5	1044	25.9	1051	64.1	Q (C _R O _R), Q (C _B C _B)
1035	1.5	1022	1.3	1018	1.0	Q (C _B C _B), β (C _B C _B H _B)
1015	1.4	1012	2.3	1013	4.5	χ (C _A C _A C _R H _R), χ (H _R C _R O _R H _R)
772	10.3	795	14.6	801	2.5	χ (C _A C _A C _A H _A), χ (H _B C _B C _B C _B)
749	58.8	753	57.2	757	47.6	χ (C _A C _A C _A H _A), χ (H _B C _B C _B C _B)
731	0.3	716	1.9	720	6.3	χ (C _A C _A C _A C _A), χ (C _A C _A C _A H _A)
718	3.5	699	5.4	699	7.8	χ (C _A C _A C _A C _A), χ (C _A C _A C _A H _A)
303	1.9	284	0.7	332	3.1	χ (C _A C _A C _A C _A), χ (C _B C _A C _A C _A)
276	6.4	269	15.6	274	1.9	χ (H _R C _R O _R H _R), χ (C _A C _R O _R H _R)
248	87.3	263	71.7	256	106.7	χ (C _A C _R O _R H _R), χ (H _R C _R O _R H _R)
217	14.9	222	24.4	206	3.7	χ (C _A C _R O _R H _R), χ (H _R C _R O _R H _R)
172	16.6	180	16.3	177	11.1	χ (C _A C _A C _A C _R), χ (H _R C _R O _R H _R)

Abbreviations. Q – stretching vibration of C-C or C-O bonds, χ – out of plane deformational vibrations (torsion, deviation of the C-H out of phenyl ring, deformation of the phenyl ring), β and α – variation of the angle formed by two C-C or C-H bonds. The atoms of the phenyl ring with the substituent are signed with A index, the atoms of the phenyl ring without the substituent are signed with B index, the atoms of the methanol group are signed with R index.

in the spectra of 3BPM is larger as compared to that of 2BPM. In the spectra of 4BPM, the intensity of the high-frequency component of the doublet is close to zero, while its low-frequency component is rather strong. The distance between the components of the doublet increases, too.

According to our computer simulation in the spectral region 1040–1070 cm⁻¹ the vibra-

tions of the C-C bond in the phenyl ring are observed. In the spectra of 2BPM one strong band centered at 1052 cm⁻¹ is observed (Fig. 2a), while in the spectra of 3BPM a clear doublet of two bands centered at 1064 and 1044 cm⁻¹ is seen (Fig. 2b). In the spectra of 4BPM only one intense band centered at 1051 cm⁻¹ is observed (Fig. 2c).

Weak absorption band observed in the spectral region 830–760 cm⁻¹ is assigned to the out-of-plane vibration of the C-H bond of the phenyl ring. The position of this band is blue shifted for 3BPM (794 cm⁻¹) and for 4BPM (825 cm⁻¹) as compared to its position in the spectra of 2BPM (772 cm⁻¹). The intensity of this band is practically the same in the spectra of 2BPM and 3BPM, while it increases in 4BPM spectra.

The O–H vibration band in the low-frequency region is related to O–H banding vibration. This band centered at 248 cm⁻¹ in the spectra of 2BPM is blue shifted on 15 cm⁻¹ and on 8 cm⁻¹ as compared to its position in the spectra of 3BPM (263 cm⁻¹) and 4BPM (256 cm⁻¹), respectively. The intensity of these bands is comparable.

The optimized structures of the fragments of the H-bonded chains of biphenylmethanols are shown in Fig. 3 (5, 6, 7). Fig. 3 also shows the fragments of the H-bonded chains: dimer (1), trimer (2), tetramer (3); and cyclic tetramer (4) of methanol molecules.

The calculated data needed for the analysis of the influence of the H-bonding on the IR spectra are summarized in Table 2. In the triclinic modification cyclic tetramer of 2BPM molecules has a *Ci* symmetry and built up of two pairs of similar molecules [5]. One pair contains the molecules, which structure is close to that calculated for the conformer **A**. The second pair contains the molecules, in which structure is intermediate between the structures of **A** and **B** conformers. The lengths of the O–H bonds in this tetramer are equal to 0.993 and 0.994 Å. The lengths of the H-bonded bridges (O–H... O) are 2.726 and 2.700 Å (Table 2). The number of the normal vibrations in the cyclic tetramer is equal to 306 (in the free molecules of biphenylmethanols this number is equal to 72). They are divided into two blocks according to *Ci* group: 153 a_g + 153 a_u . The vibrations of the a_g type are

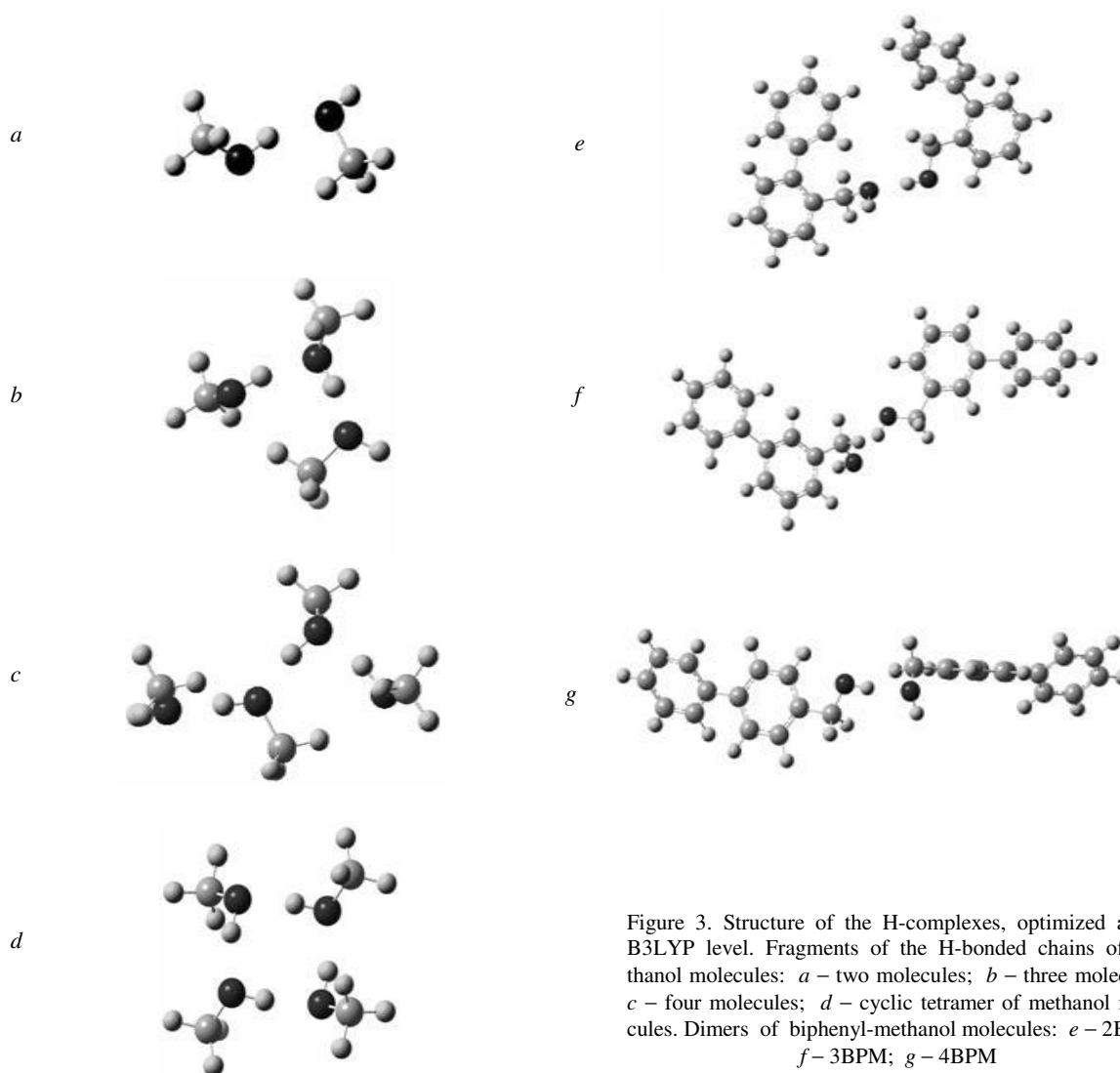


Figure 3. Structure of the H-complexes, optimized at the B3LYP level. Fragments of the H-bonded chains of methanol molecules: *a* – two molecules; *b* – three molecules; *c* – four molecules; *d* – cyclic tetramer of methanol molecules. Dimers of biphenyl-methanol molecules: *e* – 2BPM; *f* – 3BPM; *g* – 4BPM

active in the Raman and a_u are active in IR. Under packing of the molecules into tetramers some normal vibration frequencies of the free molecule are splitting into four components. The largest value of the splitting is 152 cm^{-1} for OH stretching vibration. This value is determined by the difference of the normal vibration frequencies with the symmetry a_g , which are inactive in the IR spectrum. The position of the quartet is substantially red shifted on 380 cm^{-1} . The difference between the frequencies of the two normal vibrations, which are active in the IR spectrum (a_u), is equal to 45 cm^{-1} . These two normal vibrations substantially contributed to the corresponding band in the IR spectrum.

From the analysis of the calculated parameters for the chain fragments (dimers) of 2-, 3-

and 4BPM (Table 2) it follows that the H-bond energy in these cases is smaller than in the case of cyclic tetramers of 2BPM. Moreover, the red shift of the O–H stretching vibration frequency in the case of chain structures is smaller as compared to that of cyclic tetramer of 2BPM (Table 2, Fig. 1, *a*, *b*, *c*, 2, 3). The value of the O–H stretching band splitting caused by formation of the H-bonded chain is comparable with this value in the cyclic tetramer. In the case of H-bonded chain, all vibrations are active, thus the corresponding band is wider as compared to that of cyclic tetramer. This is clearly illustrated by the modeling results of the cyclic tetramer of methanol molecules and the fragments of the chains of methanol molecules: dimer, trimer and tetramer (Table 2, Fig. 4).



Table 2

Calculated parameters of biphenylmethanols, methanol, and their H-bond complexes

Object	$R_{OH}, \text{\AA}$	$R_{OH-O}, \text{\AA}$	ν_{OH}, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$\Delta H, \text{kcal/mole}$	$I_{IR}, \text{km/mole}$	μ, D
2BPM	0.968		3575			18.3	1.707
tetramer	0.993 0.994	2.726 2.700	3085 3161 3203 3226	490 414 372 349	6.36 5.80 5.47 5.27	0.0 3036.3 2709.0 0.0	0.000
dimer	0.977 0.971	2.838	3432 3549	143	3.04	845.7 24.2	4.134
3BPM	0.969	-	3572	-	-	16.3	1.651
dimer	0.978 0.972	2.838	3418 3541	154	3.20	1015.4 20.9	3.710
4BPM	0.969	-	3571	-	-	15.3	1.730
dimer	0.978 0.971	2.848	3427 3544	144	3.06	961.8	4.294
Methanol	0.969	-	3568	-	-	11.2	1.695
chain fragment (2 mol.)	0.976 0.969	2.850	3450 3575	118	2.65	383.0 21.7	2.885
chain fragment (3 mol.)	0.976 0.976 0.976	2.755 2.741	3395 3448 3481	173 120	3.46 2.68	590.0 739.7 27.9	3.152
chain fragment (4 mol.)	0.976 0.976 0.976 0.976	2.740 2.721 2.780	3377 3416 3427 3487	191 152 141	3.69 3.17 3.01	1370.0 42.5 864.8 25.4	8.930
cyclic tetramer	0.993 0.993 0.993 0.993	2.716 2.734 2.716 2.734	3091 3192 3199 3237	477 376 369 331	6.27 5.50 5.44 5.12	0.0 2005.3 1798.7 0.0	0.000

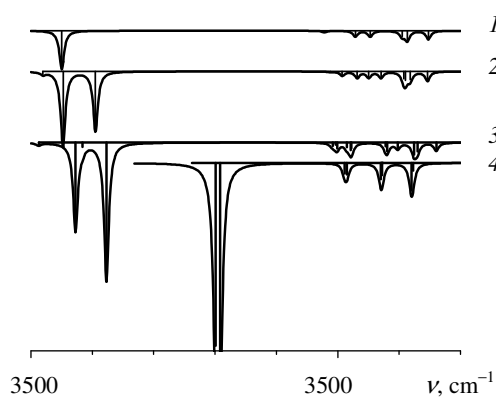


Figure 4. Fragments of the calculated IR spectra of the H-bonded chains of methanol molecules: 1 – two molecules; 2 – three molecules; 3 – four molecules; 4 – cyclic tetramer of methanol molecules

In Ref. [4], the applicability of such modeling was justified for the analysis of the high-frequency region ($3150\text{--}3450 \text{ cm}^{-1}$) of the IR spectrum of 2BPM, because the structure of the cores of the H-complexes formed by 2BPM and methanol molecules are very similar. The results of the modeling of the fragments of the chain of

methanol molecules allowed us to make fairly correct conclusions without the modeling of the huge fragments of the chain of biphenylmethanol molecules. According to the modeling results (Table 2), the length of the free O–H bond in dimers makes up 0.971 \AA for 2BPM and 4BPM, and 0.972 \AA for 3BPM. The length of the O–H bond in the H-bonded bridge is 0.977 \AA for 2BPM, and 0.978 \AA for 3BPM and 4BPM; the length of the H-bonded bridge O–H \cdots O is 2.838 \AA for 2BPM and 3BPM, and 2.848 \AA for 4BPM; the hydrogen atom in 2BPM does not lie on the strait line, which is a prolongation of the O–H bond, but deviates from it by the angle of 3° .

The length of the H-bonded bridge O–H \cdots O in the H-bonded chain involving three and four molecules of methanol is slightly smaller as compared to that of cyclic tetramer of methanol molecules. An increase in the number of the molecules in the chain changes the length of the O–H \cdots O bridge. Namely, for the chain with two molecules this length is equal to 2.809 \AA , while for the chain with three molecules it decreases and becomes equal to 2.605 \AA . In the



case of the chain of four molecules there are three bridges. The lengths of the two bridges are equal to 2.605 Å, while the length of the third bridge is equal to 2.710 Å, due to the formation of the weak bond $O \cdots H-C$.

The frequencies of the OH stretching bands in methanol molecules and in 2-, 3- and 4BPM are similar (Figs. 1, 4; Table 2). The H-bond energy (ΔH) in the cyclic tetramers of biphenylmethanol molecules, which was estimated using the empirical formula obtained by Iogansen [11] are approximately 6 kcal/mol and are similar to the H-bond energy in the cyclic tetramer of methanol molecules [4]. The H-bond energy in the H-complexes formed by 2-, 3- and 4BPM and methanol are also similar and are approximately equal to 3 kcal/mol (Table 2). This means that the investigated biphenylmethanols are the molecular crystals with the H-bond energy of a moderate strength.

3. CONCLUSION

On the basis of the analysis of the experimental IR spectra and the results of computer modeling it was established, that the location of the methanol group in 2, 3 and 4 positions in biphenylmethanol molecule influence on the vibrational spectrum. This influence appears as negligible shifts of some bands related to the vibrations of the phenyl ring and as a essential redistribution of the intensities among these bands.

It was established that the experimental vibrational spectrum of 2BPM, studied in [9], belongs to a monoclinic crystalline modification. This modification consists of H-bonded chains. The similarity of the IR spectra of 2-, 3- and 4BPM in the region 3450–3150 cm^{-1} allowed us to conclude, that the 3BPM and 4BPM, studied in [9], also belong to the monoclinic modification. The results of the modeling are in accordance with the X-ray data for the triclinic and monoclinic modifications of 2BPM [6] and with the experimental IR spectra of 2-, 3- and 4BPM compounds [6, 9].

In the case of tetramer two closely spaced O–H vibration bands, which are related to O–H asymmetric stretching vibrations, which are active in the IR spectrum, determine the shape of the corresponding band in the IR spectrum of the triclinic modification. In the case of the

H-bonded chains all stretching vibrations of the O–H bond are active and form a zone. This zone determines the width of the corresponding band in the IR spectrum of the monoclinic modification, which turns out to be wider relative to that in the IR spectrum of the triclinic modification.

References

1. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Kukielski J.I., Trukhachev S.V. Vibrational spectra and structure model of 2-biphenylmethanol molecule // J. Mol. Struct. 2003. V.661–662. P.41–48.
2. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Trukhachev S.V. The Effect of the hydrogen bonds on the molecule conformation in 2-biphenylmethanol // J. Mol. Struct. 2004. V.700/1–3. P.55–59.
3. Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A. Spectroscopic study of the formation of molecular glasses // J. Mol. Struct. 2005. V.744–747. P.301–305.
4. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A., Uspenskiy K.E. Theoretical and empirical study of 2-biphenylmethanol molecule: the structure and intermolecular interactions // J. Mol. Struct. 2005. V.744–747. P.433–438.
5. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. Modeling of the structure and vibrational spectra of 2-biphenylmethanol using B3LYP method // J. Mol. Struct. 2006. V.792–793. P.68–72.
6. Baran J., Davydova N.A., Drozd M., Pietraszko A. Experimental evidence of formation of a new phase in supercooled liquid 2-biphenylmethanol // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V.18. P.5695–5702.
7. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М., 1989.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
9. SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 29.03.2006).
10. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Опт. и спектроск. 2003. Т.94. С.398–401.
11. Иогансен А.В. ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи // Водородная связь. М., 1981. С.112–155.



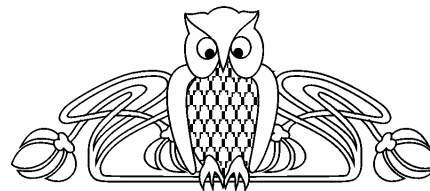
УДК 539.196,3

THE H-BOND AND NEAR SURFACE LAYER STRUCTURE IN BICOMPONENT HETEROSYSTEMS ON THE BASIS OF TITANIUM DIOXIDE NANO PARTICLES

LM. Babkov, T.V. Bezrodna*, G.A. Puchkovska*,
K.E. Uspenskiy, V.V. Shimanovska*

Saratov State University
E-mail: babkov@sgu.ru

* Institute of Physics, NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: puchkov@iop.kiev.ua



Regarding the IR spectra of the solid samples of titanium dioxide-benzophenone and titanium dioxide-4-amyl-4'-cyanobiphenyl heterogenic bicomponent mixtures measured at room temperature the presence of hydrogen bonds in the samples was revealed. The titanium dioxide compound was represented as nano crystalline particles embedded into corresponding sample. Using density functional theory method (B3LYP/6-31+G(d)) the modeling of the structures and vibrational spectra of the bezophenone, 4-amyl-4'-cyanobiphenyl and water free molecules, followed by the modeling of the structures and spectra of the H-bond complexes which are formed in near surface layers of the titanium dioxide nano crystalline particles due to water, which is adsorbed on their surfaces had carried out. On the basis of analysis of the bands spectroscopic parameters (the location, intensity and shape) in IR spectra (measured and simulated) corresponded to hydroxyl, carbonyl and cyano group bonds stretches, the theoretical ground of the titanium dioxide nano crystalline particles near surface layers forming in heterogenic bicomponent systems was given. It is found that the basic role in this mechanism plays the hydrogen bond.

**Водородная связь и структура приповерхностных слоев
в двухкомпонентных гетеросистемах на основе наночастиц
диоксида титана**

Л.М. Бабков, Т.В. Безродная, Г.А. Пучковская,
К.Е. Успенский, В.В. Шимановская

На основе анализа ИК спектров твердых образцов гетерогенных двухкомпонентных смесей бензофенон-диоксид титана и 4-амил-4'-цианобифенил-диоксид титана, измеренных при комнатной температуре было обнаружено наличие в образцах водородных связей. С использованием метода теории функционала плотности (B3LYP/6-31+G(d)) было проведено моделирование структур и колебательных спектров свободных молекул бензофенона, 4-амил-4'-цианобифенила и воды, их Н-комплексов, образующихся в приповерхностных слоях наночастиц диоксида титана при участии воды, адсорбирующей на их поверхностях. На основе анализа спектроскопических параметров полос (положения, интенсивности и формы) в измеренных и рассчитанных ИК спектрах, соответствующих колебаниям связей карбонильной группы, гидроксильной группы и цианогруппы, были даны теоретические выводы о формировании приповерхностных слоев наночастиц диоксида титана в гетерогенных двухкомпонентных системах. Установлено, что основную роль в механизме их образования играет водородная связь.

1. INTRODUCTION

The experimental investigation of the bicomponent heterogenic nano systems on the basis of titanium dioxide (TiO_2) had performed in the works [1–3] using spectroscopic methods. One of the basic results obtained in those investigations is regarded to the structure of the near surface layers of the TiO_2 nano crystalline particles and to the intermolecular interactions inside the layer. On the ground of the analysis of the measured IR spectra [2, 3] the authors making a conclusion that the basic mechanism of intermolecular interactions in these systems is the hydrogen bond. It is forming due to water which is always on the surface of titanium dioxide because of its strong hygroscopic property. The water is changing the structure of the TiO_2 nano crystalline particles surface: it is hydroxylated. As a result, the conditions for the different H-bond complexes formation in near surface layers of TiO_2 nano crystalline particles are created, including H-bond complexes of water with TiO_2 , and water with the adsorbed organic polar molecules, particularly benzophenone (BP) and 4-amyl-4'-cyanobiphenyl (5CB), which are playing role of the probe. Regarding to the changes in their IR spectra in the regions of O-H, C=O and C \equiv N bonds stretches appearance it is possible to make a conclusions about the presence of hydrogen bond and about its influence on the near surface layer structure formation.

The aim of this work is the theoretical proof of the structure forming role of H-bond in near surface layers of TiO_2 nano crystalline particles in BP- TiO_2 and 5CB- TiO_2 bicomponent



mixtures on the basis of molecular modeling using density functional method (B3LYP) [4] realized in Gaussian'03 software (for Windows).

For this purpose the structure dynamical models for water (H_2O), BP and 5CB free molecules were created. Structure dynamical models for the $\text{BP} \cdots \text{H-O-H}$, $\text{5CB} \cdots \text{H-O-H}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$, $\text{BP} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$, and $\text{5CB} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$ H-bond complexes which supposed to be formed in the near surface layer of TiO_2 nano crystalline particles in considered bicomponent heterogenic mixtures were also created. Vibrational spectra from [3] was used. The technology of the samples preparing is given in the same work too.

2. MOLECULAR MODELING

Using density functional method (B3LYP) and 6-31+G(d) basis set the structural dynamical models of the objects mentioned above were created.

The energies of these molecular systems models were minimized and a full optimization of their geometric parameters was performed. Their electro-optical parameters were calculated and IR spectra were computed in harmonic approximation. At the modeling of the $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$, $\text{BP} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$, $\text{5CB} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$ H-bond complexes three remaining free valences of the titanium were filled by hydroxyl groups. The structure dynamical model of the titanium hydroxide $\text{Ti}(\text{OH})_4$ were created as auxiliary model. The calculated frequencies were scaled using method [5].

The hydrogen bond energy were estimated using empiric Iogansen formula $\Delta H = -0.3(\Delta\nu - 40)^{1/2}$ [6], where $\Delta\nu$ is the shift of the stretching vibration O-H when the H-complex formed (ΔH is given in kkal/mol and $\Delta\nu$ is given in cm^{-1}).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Calculated model of the BP free molecule belongs to C_2 point group. It has the view of "right propeller", and this fact is in agreement with the X-ray diffraction analysis data [7]. Full energy of free BP molecule is -576.65 hartrees, the dipole moment is 3.24 D, the C=O bond length is 1.228 Å, the dihedral angle between phenyl rings planes is 64.2° , the frequency of the C=O stretch is 1658 cm^{-1} .

Full energy of the 5CB free molecule is -752.14 hartrees, dipole moment is 6.38 D, $\text{C}\equiv\text{N}$ bond length is 1.164 Å, the dihedral angle between phenyl rings planes is 38.3° , the frequency of $\text{C}\equiv\text{N}$ stretch is 2226 cm^{-1} .

Calculated model of the H_2O free molecule belongs to C_{2v} point group. Full energy of the free water molecule according with the modeling results is -76.42 hartrees, dipole moment is 2.25 D, the lengths of the O-H bonds is 0.969 Å, HOH angle is 105.5° , the frequencies of O-H stretches are 3668 and 3549 cm^{-1} respectively.

The model of free $\text{Ti}(\text{OH})_4$ molecule belongs to C_s point group. Full energy of this molecule is -1152.95 hartrees according with the results of the modeling. Dipole moment is 1.93 D, Ti-O bond lengths are in the range 1.808 – 1.813 Å, O-H bonds lengths are in the range 0.967 – 0.968 Å. The frequency of the Ti-O stretches is 685 cm^{-1} and the frequencies of the valence angles changing vibrations (Ti atom vertex angles) are 738 , 752 and 755 cm^{-1} . The frequencies of O-H stretches are 3625 , 3630 , 3633 and 3651 cm^{-1} .

The structures of the calculated H-bond complexes models with some signed geometric parameters are showed on the Fig.1.

The modeling of the H-bond complexes gave the following results. Full energy of the $\text{BP} \cdots \text{H}_2\text{O}$ H-bond complex is -653.09 hartrees, dipole moment 4.27 D, the C=O bond length is 1.234 Å. The dihedral angle between phenyl rings planes is 57.8° . The length of the O-H bond in hydrogen bridge is 0.978 Å, the length of the H-bond ($\text{O} \cdots \text{H}$) is 1.906 Å the hydrogen bond bridge ($\text{O-H} \cdots \text{O}$) length is 2.884 Å, $\text{O-H} \cdots \text{O}$ angle value is 167.9° . The frequencies of C=O and O-H stretches are 1657 cm^{-1} and 3583 cm^{-1} respectively.

Full energy of $\text{BP} \cdots \text{H-O-Ti}\equiv$ H-bond complex is -1729.62 hartrees, dipole moment 6.21 D, C=O bond length is 1.236 Å. The dihedral angle between phenyl rings planes is 59.2° – its value increased in comparison with the free BP molecule. The length of the O-H bond in hydrogen bond bridge ($\text{O-H} \cdots \text{O}$) is 0.987 , the length of the hydrogen bond ($\text{O} \cdots \text{H}$) is 1.787 Å, hydrogen bond bridge length is 2.774 Å, the

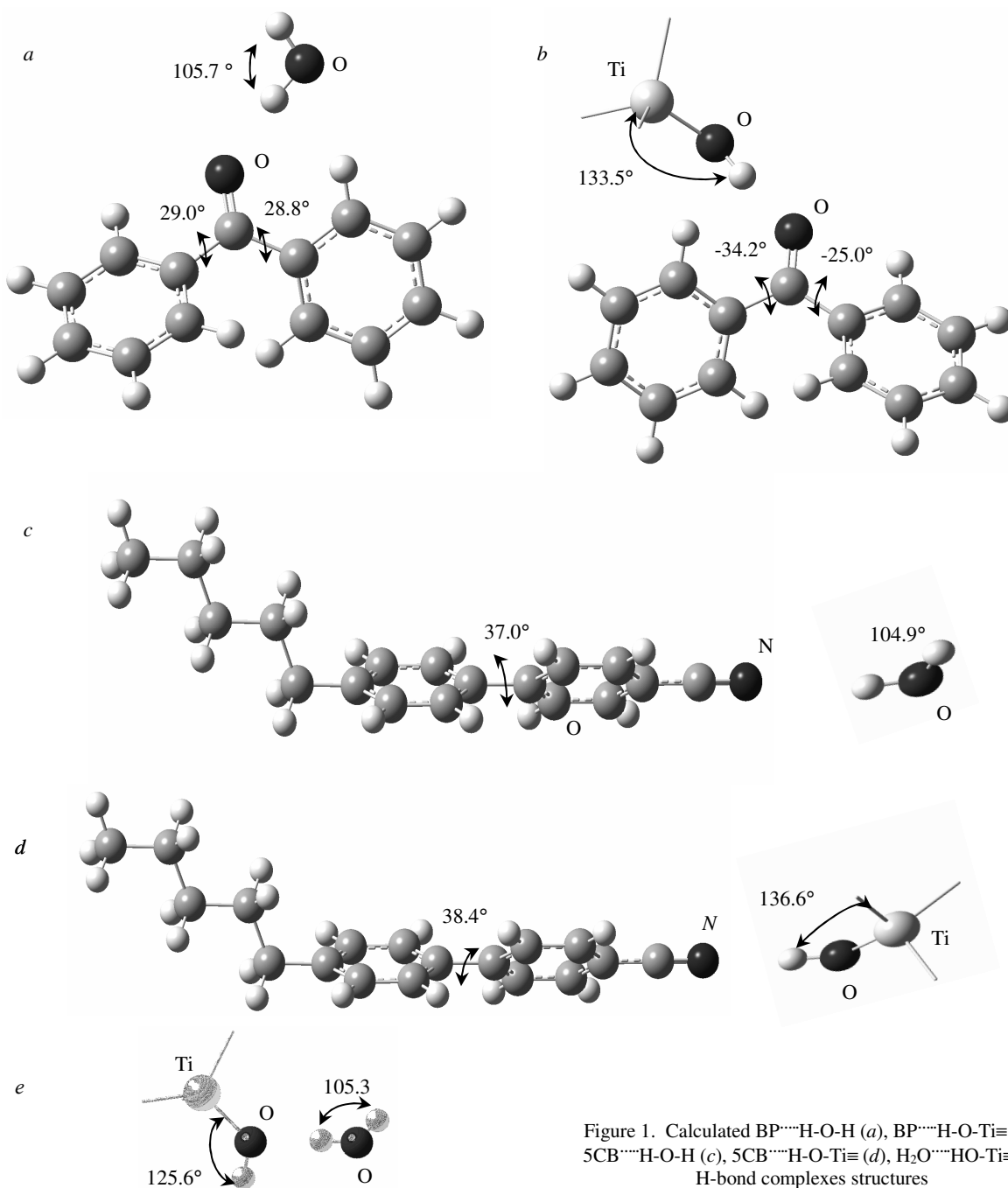


Figure 1. Calculated BP...H-O-H (a), BP...H-O-Ti≡ (b), 5CB...H-O-H (c), 5CB...H-O-Ti≡ (d), H₂O...HO-Ti≡ (e) H-bond complexes structures

O-H...O angle value is 177.5°, the frequencies of the C=O and O-H stretches are 1647 cm⁻¹ and 3385 cm⁻¹ respectively.

Full energy of 5CB...H₂O H-bond complex is -828.57 hartrees, dipole moment is 9.12 D, C≡N bond length is 1.163 Å, the dihedral angle between phenyl rings planes is 38.0°, O-H bond length in hydrogen bridge N...H-O is 0.975 Å, the H-bond (N...H) length is 2.079 Å, the hy-

drogen bond bridge length is 3.054 Å, the N...H-O angle value is 176.0°, the frequency of C≡N stretch is 2233 cm⁻¹.

Full energy of 5CB...H-O-Ti≡ H-bond complex is 1905.11 hartrees. Dipole moment is 10.95 D. C≡N bond length is 1.162 Å, the dihedral angle between phenyl rings planes is 38.4°, O-H bond length in hydrogen bridge N...H-O is 0.981 Å, the H-bond (N...H) length is



1.924 Å, the hydrogen bond bridge length is 2.905 Å, the N....H-O angle value is 178.7°, the frequencies of the C=O and O-H stretches are 2237 cm⁻¹ and 3420 cm⁻¹ respectively.

Full energy of H₂O····H-O- Ti≡ H-bond complex is 1229.39 hartrees. Dipole moment is 4.18 D, O-H bonds lengths in water are 0.978 Å and 0.968 Å. O-H bond length that is closest to the hydrogen bond in H-O- Ti≡ fragment is 0.970 Å. Ti-O bond length is 1.838 Å. The length of the H····O hydrogen bond is 1.904 Å. The length of the hydrogen bond bridge (O-H····O) is 2.874 Å. The O-H····O angle is 174.9°. The frequency of closest to H-bond Ti-O stretch is 670 cm⁻¹, the frequencies of the Ti atom vertex angles vibrations are 734, 756 and 766 cm⁻¹. The frequency of the O-H stretch in the O-H····O H-bond bridge (O-H from water and O from H-O- Ti≡ fragment) is 3548 cm⁻¹.

In the Table are given the main calculated parameters of the considered molecular systems: the lengths of the O-H, C=O and C≡N bonds, the frequencies of their stretches, intensities in calculated IR spectra, the shifts of the frequencies at the H-bond complex formation and estimated H-bond energies. The analysis of the data from the table 1 and of the modeling results represented in the paper allows making a conclusion about the influence of the H-bond complexes formation on the structures and spectra of BP and 5CB molecules. It also allows answering on the main question about the structure forming role of the H-bond in the forming of the near surface layers of the TiO₂ nano crystalline particles.

In BP-TiO₂ bicomponent mixture in near surface layer are forming the H-bond complexes BP····H-O-H, H₂O····H-O-Ti≡, BP····H-O-Ti≡ and H-bond complexes of the water. According with the modeling results at the BP····H₂O H-bond complex formation the length of C=O bond is increasing by 0.006 Å and the frequency of the C=O stretch is decreasing by 1 cm⁻¹. Intensity of this vibration is increased 1.23 times. The length of O-H bond of water is increasing by 0.009 Å and the frequency of its stretch is decreasing by 85 cm⁻¹ and the IR intensity of this vibration is increased ten times approximately. The energy of H-bond ΔH is 2.01 kcal/moles.

The influence of H-bond on the dynamics of adsorbent and ···H-O-Ti≡ molecular system

Object	ν , cm ⁻¹	I_{IR} , km/mole	Assign- ment	$\Delta\nu^*$, cm ⁻¹	ΔH , kcal/mole
BP	1658	188.9	Q(C=O)	-	-
BP····H ₂ O	1657	231.6	Q(C=O)	1	-
	3583	510.7	Q(O-H)	85	2.01
BP····H-O-Ti≡	1647	314.2	Q(C=O)	11-	-
	3385	2149	Q(O-H)	266	4.51
5CB	2226	90.6	Q(C≡N)	-	-
5CB····H ₂ O	2233	173.7	Q(C≡N)	-	-
	3518	510.7	Q(O-H)	150	3.15
5CB····H-O-Ti≡	2237	225.1	Q(C≡N)	-	-
	3420	2678.7	Q(O-H)	231	4.15
H ₂ O	3668	52.9	Q(O-H)	-	-
Ti-(OH) ₄	3651	148.7	Q(O-H)	-	-
H ₂ O····H-O-Ti≡	3548	442.2	Q(O-H)	119	2.67

*Δν was determined as a difference between of maximal calculated frequency of O-H stretch in the free molecule and frequency of the O-H stretch in corresponding H-bond complex.

At the H₂O····H-O-Ti≡ H-bond complex formation the O-H bond of hydroxyl is increasing slightly (by 0.002 Å) and the O-H bond of water increases by 0.009 Å. The Ti-O bond length is increased by 0.03 Å. The frequencies of the O-H stretches of water in the hydrogen bond bridge O····H-O is decreased by 119 cm⁻¹. The energy of H-bond ΔH is 2.67 kcal/moles.

At the BP····H-O-Ti≡ H-bond complex formation the C=O bond is increasing by 0.008 Å the frequency of its stretch is decreasing by 11 cm⁻¹ and the IR intensity of this stretch is 1.66 times increased. The O-H bond length of the hydroxyl is increased by 0.02 Å, the frequency of its stretch is decreased by 266 cm⁻¹ and the IR intensity of the stretch is approximately ten times increased. The energy of H-bond ΔH is 4.51 kcal/moles. It is computed using the difference between the maximal frequency of the O-H stretches in Ti(OH)₄ free molecule and the frequency of O-H stretch of the hydroxyl in the H-bond bridge (O-H····O) in BP····H-O-Ti≡ H-bond complex.

In the 5CB-TiO₂ bicomponent mixture in near surface layer of the TiO₂ nano crystalline particles the 5CB····H-O-H, H₂O····H-O-Ti, 5CB····H-O-Ti≡ and water H-bond complexes are formed. According to the results of the mod-



eling for the $5CB \cdots H-O-H$ H-bond complex model the following results obtained. The O-H bond length is increased by 0.006 \AA , the frequency of its stretch is decreasing by 150 cm^{-1} . The energy of the H-bond is 3.15 kcal/moles . The $C \equiv N$ bond length is decreased by 0.001 \AA , the frequency of its stretch is increased by 7 cm^{-1} .

A similar situation is taking place at the $5CB \cdots H-O-Ti \equiv$ H-bond complex formation. The $C \equiv N$ bond length is decreasing by 0.002 \AA , O-H bond length is increasing by 0.014 \AA . The frequency of the $C \equiv N$ stretch increases by 11 cm^{-1} , and the frequency of O-H stretch is decreasing by 231 cm^{-1} . The H-bond energy is 4.15 kcal/moles . The peculiarity of the complex formation process in $5CB-TiO_2$ system is the frequency increasing of the $C \equiv N$ stretch and decreasing of the $C \equiv N$ bond length.

Results of the modeling, and calculated IR spectra particularly are in good agreement with the experimental data (Figs. 2, 3). The derivation of the contours of the experimental bands corresponding to the O-H, C=O, and $C \equiv N$ stretches can be easily explained on the basis of the IR spectra calculations. In $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ region of the BP- TiO_2 mixture IR spectra the O-H stretches of the $BP \cdots H-O-H$, $H_2O \cdots H-O-Ti \equiv$, $BP \cdots H-O-Ti \equiv$ H-complexes and water are appeared. In the $1640\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ region a carbonyl group stretches of BP and of its H-bond complexes ($BP \cdots H-O-Ti \equiv$, $BP \cdots H-O-H$, see Fig. 2) are appeared. In the $2215\text{--}2245 \text{ cm}^{-1}$ region of the $5CB-TiO_2$ heterogenic mixture IR spectrum the cyano group valence stretches of the $5CB$ and of its H-bond complexes ($5CB \cdots H-O-H$, $5CB \cdots H-O-Ti \equiv$, see Fig. 3) are appeared.

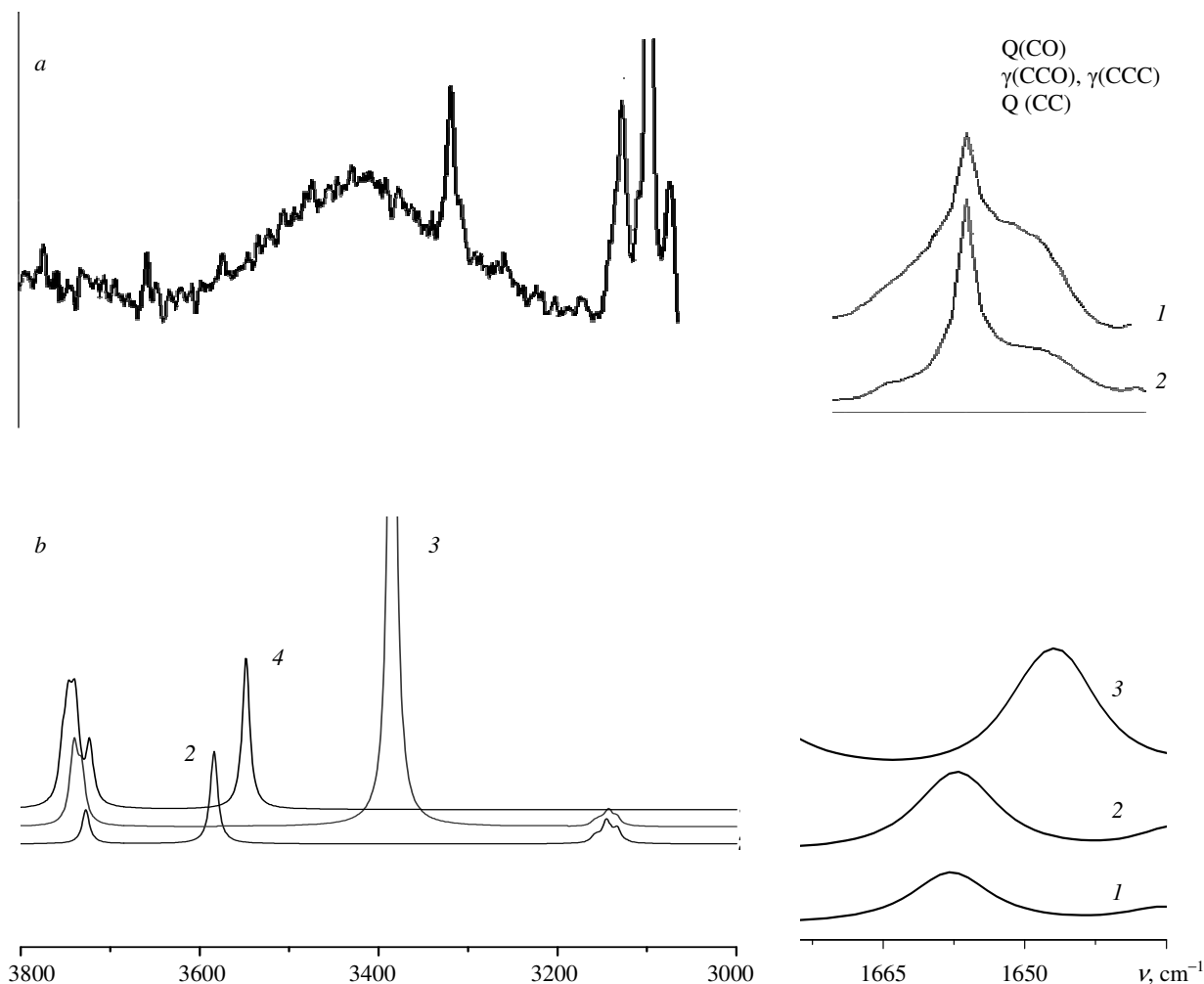


Figure 2. A comparison of the experimental IR spectrum (a) of BP- TiO_2 mixture, BP (2) and calculated (b) IR spectra of BP (1), $BP \cdots H-O-H$ (2) and $BP \cdots H-O-Ti \equiv$ (3) $H_2O \cdots HO-Ti \equiv$ (4)

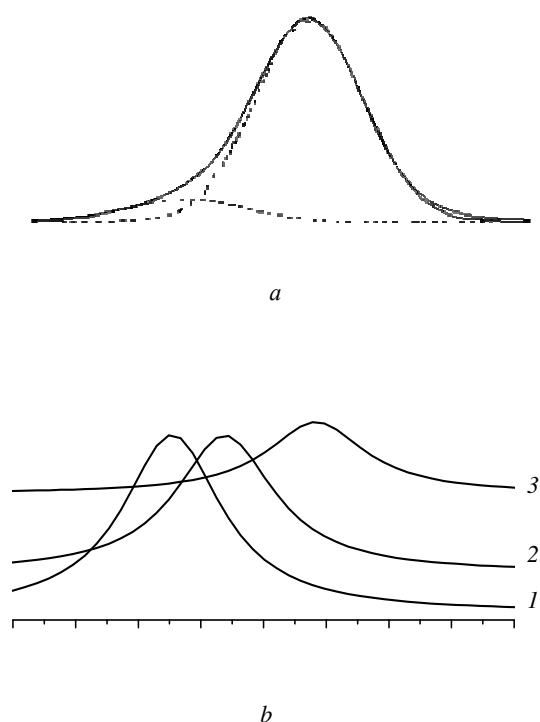


Figure 3. Comparison of the experimental IR spectra of 5CB-TiO₂ mixture (a) with the calculated spectra (b) of 5CB····H-O-Ti≡ (1), 5CB····H-O-H≡ (2) and 5CB (3)

This becomes obvious after the decomposition of the contour of experimental curve into two contours, one of which has small intensity and is blue-shifted. This contour matches to the H-bond complexes vibrations.

4. CONCLUSION

The analysis of the measured IR spectra of the BP-TiO₂ and 5CB-TiO₂ heterogenic nano-systems and of the free water, BP, 5CB, and Ti(OH)₄ molecules together with the analysis of the BP····H-O-H, 5CB····H-O-H, H₂O····HO-Ti≡, BP····H-O-Ti≡, and 5CB····H-O-Ti≡ H-bond complexes modeling results allows to make a conclusion, that the basic mechanism of the intermolecular interactions in the near surface layers of the TiO₂ nano crystalline particles is

the hydrogen bond. It is determining the structure and the composition of the near surface layer. The hydrogen bond is revealed due to the representative wide band in the 3200–3600 cm⁻¹ region. This band corresponds to the hydroxyl groups of H-bond complexes stretches. Hydrogen bond is also transforming the IR spectra of the BP and 5CB probe molecules in the regions of the appearance of the C=O and C≡N bonds stretches. The analysis of the corresponding bands in IR spectra allowed the authors to found the representative peculiarities of the H-bond complexes formation processes in the BP-TiO₂ and 5CB-TiO₂ systems. One of these peculiarities is the effect of the frequency increasing of the C≡N stretch and the decreasing of the C≡N bond length in 5CB-TiO₂ system. The H-bonds in the H-bond complexes had estimated as H-bonds with medium strength with the energies values in range 2.1–4.51 kcal/moles. Measured IR spectra of the BP-TiO₂ and 5CB-TiO₂ mixtures are the superposition of the free BP, 5CB and TiO₂ molecules IR spectra and of the IR spectra of the H-bond complexes forming in near surface layer of the TiO₂ nano crystalline particles.

References

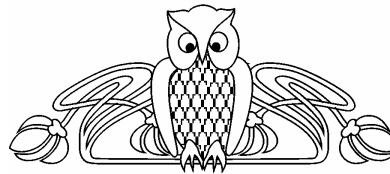
1. Bezrodna T., Mel'nik V., Nelipovich K. Spectroscopic study of heterogeneous nanocomposition systems based on benzophenone // J. Mol. Struct. 2001. V.596. P.55–60.
2. Bezrodna T., Gavrilko T., Puchkovska G., Shimanovska V. Spectroscopic study of TiO₂ (rutile)–benzophenone heterogeneous systems // J. Mol. Struct. 2002. V.1–3. P.315–324.
3. Bezrodna T., Puchkovska G., Shimanovska V. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface // J. Mol. Struct. 2004. V.700. P.175–181.
4. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Pittsburgh PA. Gaussian Inc., 2003. 302 p.
5. Брезин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Опт. и спектроск. 2003. Т.94. С.398–401.
6. Иогансен А.В. ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи // Водородная связь. М., 1981. С.112–155.
7. Вул Е.Б., Лобанова Г.М. Предварительная модель структуры бензофенона // Кристаллография. 1967. Т.12. С.411–415.



ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТРОПИЗАЦИИ ПАРТОННОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

А.Г. Лавкин, А.В. Прозоркевич, С.А. Смолянский, А.В. Филатов

Саратовский государственный университет,
кафедра теоретической и математической физики
E-mail: smol@sgu.ru



Исследуется вакуумное рождение бозонов и фермионов в сильном электрическом поле в присутствии однородной электронной плазмы. В начальном состоянии плазма может быть как равновесной, так и неравновесной с параметрами, характерными для кварк-глюонной плазмы. Показано, что присутствие достаточно плотной плазмы в начальном состоянии оказывает существенное влияние на процесс образования частиц из вакуума. В зависимости от статистики может наблюдаться как усиление, так и ослабление эффекта рождения пар. В целом процесс вакуумного рождения носит необратимый характер: конечное значение энтропии после выключения поля всегда больше ее начального значения, несмотря на то, что кинетическое уравнение обратимо во времени. Полученные результаты могут быть использованы для описания процесса изотропизации кварк-глюонной плазмы при столкновениях релятивистских тяжелых ионов.

Investigation of the Parton Plasma Isotropization at the Heavy Ion Collisions

A.G. Lavkin, A.V. Prozorkevich, S.A. Smolyansky, A.V. Filatov

Vacuum bosons and fermions creation in a strong electric field in the presence of homogeneous neutral plasma is considered. Both initial conditions postulate that the primordial plasma is either in the thermal equilibrium or in the non-equilibrium state, characteristics for the initial state of the quark-gluon plasma are employed. Essential influence of the dense plasma medium on the process of vacuum particle generation is observed. Depending on statistics it can be observed both enhancement, and easing of effect of a pairs creation. As a whole, process of a vacuum creation has irreversible character: final entropy value after switch-off of the field always more than its initial value, in spite of the fact that the kinetic equation is time reversible. The obtained results can be used for the description of the parton plasma isotropization at the relativistic heavy ion collisions.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что проблема начальных значений играет важную роль в рамках динамического подхода к кинетической теории материи (принцип ослабления начальных корреляций [1]). Проблема важна для динамического описания неравновесных квантово-полевых систем [2–4] и особенно для сильно неравновесных систем, например, в присутствии сильных квазиклассических внешних полей, сравнимых с критическими полями. В последнее время наметился значительный прогресс в кинетическом описании таких систем [5–10]. Особенностью развиваемых в этих работах подходов является использо-

вание непертурбативной динамики для квантовых полей и динамических вакуумных состояний при описании квазичастичных возбуждений [11, 12]. Эти подходы применяются для исследования рождения частиц из вакуума и аннигиляционных процессов под действием сильных полей различной природы: в физике столкновений ультрарелятивистских тяжелых ионов [7], физике вакуумных эффектов при фокусировке сверхмощного лазерного излучения, при образовании материи в ранней Вселенной [10, 13]. Кинетика образования частиц при этом рассматривалась с начальными условиями, при которых отсутствуют массивные частицы – начальное состояние является вакуумным. Однако ситуация с наличием определенных начальных распределений частиц и античастиц вполне реальна. Например, образование кварк-глюонной плазмы (КГП) при расширении файерболла происходит из некоторого начального распределения валентных кварков и глюонов [14–16], электрон-позитронной плазмы (ЭПП) в присутствии начальной равновесной плазмы.

В данной работе исследуется влияние начальных распределений частиц и античастиц (при условии электронейтральности системы в целом) на вакуумное рождение пар под действием однородного и зависящего от времени электрического поля с линейной поляризацией. Некоторые результаты, обсуждаемые здесь, были получены ранее. Так, влияние начального чистого квантового состояния из n -частиц и m -античастиц на процесс вакуумного рождения изучалось в работе [13] (см. также [9]). Были предсказаны эффекты, связанные со статистикой частиц, а также возможность преобразования энергии плазмы в энергию внешнего поля. В работе [18] показано, что вакуумное образование частиц нарушает термализованный характер



начального распределения. Некоторые аспекты этой проблемы обсуждались в [19].

Данная работа продолжает исследования, начатые в работах [17, 18]. При этом используется непertурбативный подход [5, 6], который применялся ранее в различных физических задачах с нулевыми начальными условиями. Кинетические уравнения (КУ) для скаляров и спиноров записаны в параграфе 1. В параграфе 2 представлены результаты численного решения этих уравнений для различных вариантов начальных распределений как равновесных, так и неравновесных (начальных распределений валентных кварков и глюонов в момент слияния ультрарелятивистских тяжелых ионов). В данной работе уточнены результаты работ [17, 18] и обсуждается ряд новых эффектов: наличие неподвижной точки при $f_0 = 1/2$ для фермионов и связанной с этим немонотонной деформации начальной функции распределения термализованной плотной плазмы; немонотонное изменение энтропии со временем, несмотря на наличие t-обратимости КУ; эффективная необратимость системы на больших временах после выключения поля.

В работе используется естественная система единиц $\hbar=c=k_B=1$.

1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Рассмотрим проблему кинетического описания вакуумного рождения пар заряженных скалярных и спинорных частиц под действием однородного зависящего от времени электрического поля, направленного вдоль оси x^3 :

$$A^\mu(t) = (0, 0, 0, A^3(t) = A(t)). \quad (1)$$

Предполагается, что электрическое поле включается асимптотически медленно при $t \rightarrow -\infty$, при этом система эволюционирует из определенного начального состояния с заданными распределениями частиц $f_p^0(\mathbf{p})$ и античастиц $f_a^0(\mathbf{p})$. Условие электронейтральности означает, что $f_p^0(\mathbf{p}) = f_a^0(\mathbf{p}) = f^0(\mathbf{p})$, и только такая ситуация рассматривается ниже как наиболее вероятная. В общем случае начальное распределение соответствует квантовому состоянию с матрицей плотности ρ_m .

Основными объектами кинетической теории вакуумного рождения частиц являются функции распределения частиц и античас-

тиц, они представляют собой средние значения операторов чисел частиц и античастиц по матрице плотности ρ_m ,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}, t) &= Sp \rho_{in} a_{\mathbf{p}}^+(t) a_{\mathbf{p}}(t) = \\ &= Sp \rho_{in} b_{-\mathbf{p}}^+(t) b_{-\mathbf{p}}(t), \end{aligned} \quad (2)$$

и вспомогательные корреляторы

$$\begin{aligned} f^+(\mathbf{p}, t) &= Sp \rho_{in} a_{\mathbf{p}}^+(t) b_{-\mathbf{p}}^+(t), \\ f^-(\mathbf{p}, t) &= Sp \rho_{in} b_{-\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}}(t). \end{aligned} \quad (3)$$

Для фермионов спинорные индексы опущены, так как спинорные эффекты не играют заметной роли при выбранной геометрии поля [11, 12]. Если в начальном состоянии частиц нет, то процедура усреднения выполняется по начальному вакуумному состоянию, $\rho_m = |0_{in}\rangle\langle 0_{in}|$.

Замкнутая система КУ получается в два этапа: на первом этапе уравнения движения для функции распределения (2) получаются прямо из динамики [5, 6]:

$$\begin{aligned} \dot{f}(\mathbf{p}, t) &= \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{p}, t) \{f^+(\mathbf{p}, t) + f^-(\mathbf{p}, t)\} = \\ &= \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{p}, t) u(\mathbf{p}, t). \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично получают уравнения движения для корреляторов (3), решения которых можно записать в интегральной форме

$$\begin{aligned} f^\pm(\mathbf{p}, t) &= f_0^\pm(\mathbf{p}) + \frac{1}{2} \int_0^t dt' \Delta(\mathbf{p}, t') \times \\ &\times [1 + (-1)^{(g-1)} 2f(\mathbf{p}, t')] \exp^{\pm i\theta(\mathbf{p}; t, t')}. \end{aligned} \quad (5)$$

В рассматриваемой геометрии амплитуда рождения частиц имеет вид

$$\Delta(\mathbf{p}, t) = \frac{eE(t)P^3}{\omega^2(\mathbf{p}, t)} \left[\frac{\varepsilon_\perp}{P^3} \right]^{(g-1)}, \quad (6)$$

где e – заряд частицы, $E(t) = -\dot{A}(t)$ – напряженность электрического поля, $P^3 = p^3 - eA(t)$, $\varepsilon_\perp = (m^2 + p_\perp^2)^{1/2}$, $\omega(\mathbf{p}, t) = \sqrt{\varepsilon_\perp^2 + (P^3)^2}$ – энергия частицы в поле (1), статистический фактор $g = 1$ для бозонов и $g = 2$ для фермионов. Выражение для динамической фазы $\theta(\mathbf{p}; t, t')$ в уравнении (5) имеет вид

$$\theta(\mathbf{p}; t, t') = 2 \int_{t'}^t d\tau \omega(\mathbf{p}, \tau). \quad (7)$$



Начальные значения $f_0^\pm(\mathbf{p})$ корреляторов (3) строго равны нулю при нулевых начальных условиях. Будем предполагать, что это условие сохраняется для произвольных начальных состояний

$$f_0^\pm(\mathbf{p}) = 0. \quad (8)$$

В этом случае из уравнений (4) и (5) получаются известные кинетические уравнения [5, 6]:

$$\dot{f}(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{p}, t) \int_0^t dt' \Delta(\mathbf{p}, t') \times \\ \times [1 \pm 2f(\mathbf{p}, t')] \cos \theta(\mathbf{p}; t, t'). \quad (9)$$

Соответствующая система обыкновенных дифференциальных уравнений имеет вид

$$\dot{f} = \frac{1}{2} \Delta u, \\ \dot{u} = \Delta [1 + (-1)^{(g-1)} 2f] - 2\omega v, \quad (10) \\ \dot{v} = 2\omega u,$$

где

$$u = f^+ + f^-, \quad v = i(-f^+ + f^-), \quad (11)$$

с начальными условиями

$$f(p) = f_0, \quad u_0(\mathbf{p}) = v_0(\mathbf{p}) = 0. \quad (12)$$

Для системы уравнений (10) известен интеграл движения (плюс – для бозонов, минус – для фермионов)

$$(1 \pm 2f)^2 \mp (u^2 + v^2) = \text{const}, \quad (13)$$

что с учетом начальных условий дает

$$(1 \pm 2f)^2 \mp (u^2 + v^2) = (1 \pm 2f_0^\pm)^2. \quad (14)$$

Как видно из уравнения (14), влияние импульса электрического поля на частицы с целым спином приводит к увеличению их начальной плотности, т.е.

$$f(\mathbf{p}, t) \geq f_0(\mathbf{p}), \quad \forall \mathbf{p} \cup \forall t \quad (\text{бозоны}). \quad (15)$$

Для фермионов ситуация более сложная, здесь конечное значение функции распределения может быть меньше начального и существует неподвижная точка при значении $f_0 = 1/2$:

$$f(\mathbf{p}, t) \geq f_0(\mathbf{p}) \quad \text{при} \quad f_0(\mathbf{p}) \leq 1/2,$$

$$f(\mathbf{p}, t) = f_0(\mathbf{p}) \quad \text{при} \quad f_0(\mathbf{p}) = 1/2 \quad (\text{фермионы}), \quad (16)$$

$$f(\mathbf{p}, t) \leq f_0(\mathbf{p}) \quad \text{при} \quad f_0(\mathbf{p}) \geq 1/2.$$

Основными термодинамическими характеристиками плазмы являются плотности числа частиц, энергии и энтропии:

$$n(t) = 2(2\pi)^{-3} g \int d^3 p f(\mathbf{p}, t), \\ \epsilon(t) = 2(2\pi)^{-3} g \int d^3 p \omega(\mathbf{p}, t) f(\mathbf{p}, t), \\ S(t) = -2(2\pi)^{-3} g \int d^3 p (f(\mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{p}, t) + \\ + (-1)^g (1 + (-1)^{g+1} f(\mathbf{p}, t)) \times \\ \times \ln(1 + (-1)^{g+1} f(\mathbf{p}, t))), \quad (17)$$

которые полностью определяются функцией распределения. Другие характеристики, например, давление и плотность электрического тока, зависят также от вспомогательных корреляторов (см. уравнение (3)), и в данной работе не рассматриваются.

2. ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ НА ДИНАМИКУ ВАКУУМНОГО РОЖДЕНИЯ

В качестве теста используется импульс электрического поля [11]

$$A(t) = -E_0 b \operatorname{th}(t/b), \quad (18)$$

$$E(t) = E_0 \cosh^{-2}(t/b),$$

с амплитудой $E = 2E_{cr}$ и длительностью $b = 3/b$.

Рассмотрим некоторые варианты начальных условий.

1. Вакуумное начальное состояние $f_0 = 0$. На рис.1 демонстрируются функции распределения фермионов и бозонов после действия импульса электрического поля в отсутствие начальной плазмы: распределение бозонов имеет минимум при $P^3 = 0$, тогда как распределение фермионов достигает максимума.

2. Равновесные квантовые распределения для бесструктурных бозонов и фермионов [20] можно записать в виде

$$f_0^\pm(\mathbf{p}) = \{\exp \beta[\omega_0(\mathbf{p}) - \mu] + (-1)^g\}^{-1}, \quad (19)$$

где μ – химический потенциал, $\omega_0(\mathbf{p}) = \sqrt{\epsilon_p \operatorname{er} p^2 + (P^3)^2}$, $\beta = 1/T$, T – температура; предполагается, что газ в целом неподвижен.

На рис. 2, 3 представлены примеры эволюции этих распределений в условиях вакуумного рождения частиц. Для фермионов значения функции распределения, большие, чем $1/2$, должны уменьшаться в процессе неравновесной эволюции, чтобы обеспечить возрастание энтропии.-

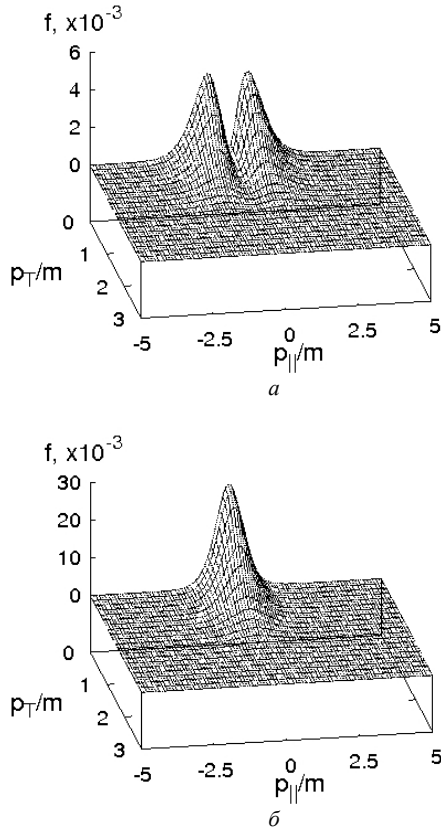


Рис.1. Конечное состояние для бозе (а) и ферми (б) функций распределения по импульсам в результате действия импульса поля на начальное вакуумное состояние

Это означает частичную аннигиляцию [11, 17] начальной плазмы из фермионов и преобразование ее энергии во внешнее поле (в ограниченном участке спектра), что возможно при достаточно высоких концентрациях начальной плазмы. Для бозонной системы такой эффект отсутствует. Как видно из рис. 4, энтропия in (out) - состояния (после действия импульса внешнего поля) возрастает по отношению ее значения в in(out) - состоянии. При этом поведение энтропии немонотонное, несмотря на обратимость кинетического уравнения (9).

Если записать выражение для приращения плотности энтропии $S(\mathbf{p})$ через начальное f_0 и конечное f_t значения функции распределения, то легко видеть, что решениями уравнения $\Delta S(\mathbf{p}) = 0$ являются следующие два соотношения:

$$f_t = f_0, \quad f_t = 1 - f_0. \quad (20)$$

Две линии на плоскости (f_0, f_t) разделяют области положительного и отрицательного приращения энтропии. Оказывается, что эти

же линии являются решениями уравнения (14) при нулевых значениях функций u, v . Это означает, что области допустимых значений f_t совпадают с областями положительного приращения энтропии, что и обеспечивает эффективную необратимость рассматриваемой динамической системы.

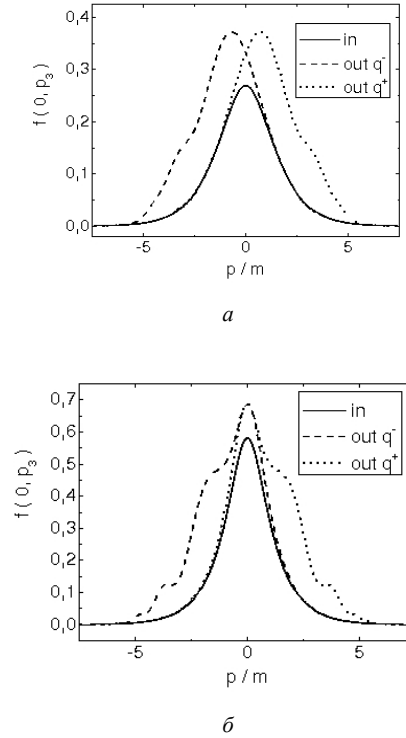
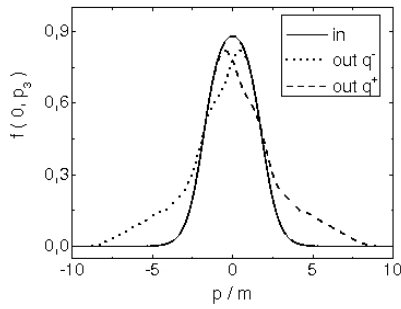


Рис.2. Конечное состояние для для ферми (а) и бозе (б) функций распределения по импульсам в результате действия импульса поля на начальное состояние термализованной плазмы с температурой $T = m$ и химпотенциалом $\mu = 0$

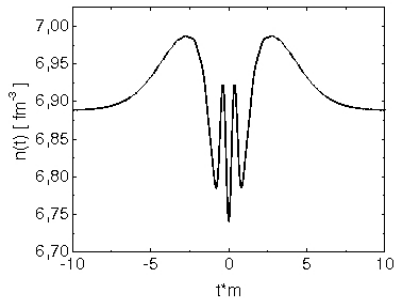
2. В качестве второго примера рассмотрим эволюцию начального распределения сильно неравновесного партонного газа в модели цветковых трубок для столкновения ультрарелятивистских тяжелых ионов.

При этом используются параметры, соответствующие строящемуся ускорителю LHC: $E_0 \approx 10$ ГэВ/фм или $E_0 : 2.64 E_{cr}$ для $q\bar{q}$ плазмы с $m_g = 230$ МэВ. Величина параметра b в уравнении (18) качественно соответствует времени формирования кварк-глюонной плазмы: $\tau_0 = 3$ фм/с. Для глюонов используется начальное условие Мюллера [14–17, 21–30]:

$$f_0^g(\mathbf{p}) = \frac{c}{\alpha_s N_c t_0} \theta(Q_s^2 - p_{tr}^2) \delta(p^3). \quad (21)$$



а



б

Рис.3. Изменение функции распределения фермионов по импульсам (а) и плотности (б) в результате действия импульса поля на начальную плазму высокой плотности при $T = 2m$ и $\mu = 2$

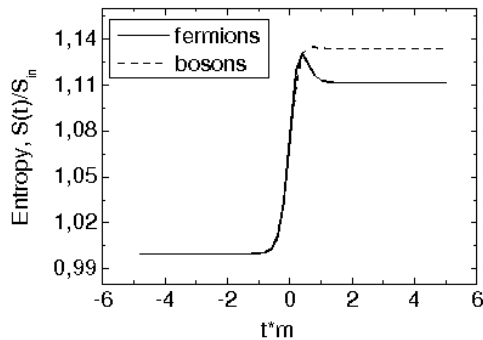
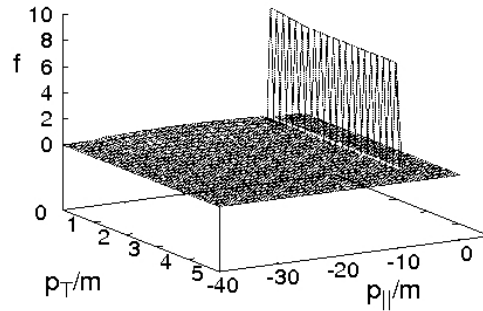


Рис.4. Эволюция энтропии плазмы в результате действия импульса поля на начальное состояние термализованной плазмы

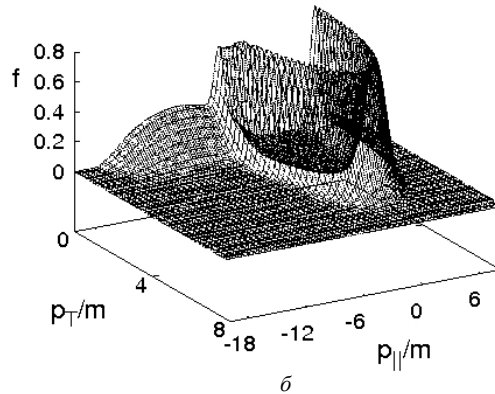
Здесь параметры зависят от энергии, в частности, для LHC $Q_S = 2$ ГэВ, $t_0 = 0.65$ ГэВ⁻¹, другие параметры равны: $\alpha_S = 0.25$, $c = 1.3$, $N_c = 2$.

Рис. 5, а демонстрирует эволюцию начального распределения (21) под действием поля (1). Для кварков были исследованы два типа начальных распределений («quench» и «tsu-

namí»), используемые при рассмотрении динамики столкновений тяжелых ионов [31, 32].



а



б

Рис.5. Эволюция функции распределения глюонов (а) и кварков (б)

Первое из них соответствует равновесному ферми-распределению, а второе распределение (рис. 5, б) имеет вид

$$f_0^q(p) = \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}(|p| - p_{ts})^2\right) \quad (22)$$

с максимумами при $|p| = p_{ts} = 5m$ и шириной, определяемой $\sigma = 0.5m$ [19]. Такое начальное условие ассоциируется со столкновением волновых пакетов с одинаковым импульсом. Аналогичное распределение используется в модели «color glass condensate» [23–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе непертурбативного кинетического подхода исследовано вакуумное рождение частиц в плазме под действием сильных электрического поля. Рассмотрены различные варианты начальных условий, характерные для моделей, описы-



вающих столкновения релятивистских тяжелых ионов. Показано, что присутствие достаточно плотной плазмы в начальном состоянии оказывает существенное влияние на процесс образования частиц из вакуума. В зависимости от статистики может наблюдаться как усиление, так и ослабление эффекта рождения пар. Установлен эффективно необратимый характер эволюции бесстолкновительной плазмы в сильном внешнем поле. Полученные результаты могут быть использованы для описания процесса изотропизации кварк-глюонной плазмы при столкновениях релятивистских тяжелых ионов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Uhlenbeck G.E., Ford G.W. Lectures in Statistical Mechanics // Amer. Math. Soc. Providence, Rhode Island, 1963.
2. Berges J. Controlled Nonperturbative Dynamics of Quantum Fields out of Equilibrium // Nucl. Phys. A. 2002. V.699. P.847–886.
3. Berges J., Borsany S., Serreau J. Thermalization of Fermionic quantum fields // Nucl. Phys. B. 2003. V.660. P.51–80.
4. Smolyansky S.A., Prozorkevich A.V., Maino G., Mashnik S.G. A Covariant Generalization of the Real-Time Green's Functions Method in the Theory of Kinetic Equations // Ann. Phys. 1999. V.277. P.193–218.
5. Schmidt S.M., Blaschke D.B., Röpke G., Smolyansky S.A., Prozorkevich A.V., Toneev V.D. A Quantum Kinetic Equation for Particle Production in the Schwinger Mechanism // Intern. J. Mod. Phys. E. 1998. V.7. P.709–722.
6. Pervushin V.N., Skokov V.V., Reichel A.V., Smolyansky S.A., Prozorkevich A.V. The Kinetic Description of Vacuum Particle Creation in the Oscillator Representation // Intern. J. Mod. Phys. A. 2005. V.20. P.5689–5704.
7. Kluger Y., Mottola E., Eisenberg J.M. Quantum Vlasov Equation and Its Markov Limit // Phys. Rev. D. 1998. V.58. P.125015.
8. Морозов В.Г., Пенке Г., Хелль А. Кинетическая теория квантово-электродинамической плазмы в сильном электромагнитном поле. I. Ковариантный формализм // Теорет. и мат. физика. 2002. Т.131. С.432–455.
9. Морозов В.Г., Пенке Г., Хелль А. Кинетическая теория квантово-электродинамической плазмы в сильном электромагнитном поле. II. Ковариантное приближение среднего поля // Теорет. и мат. физика. 2002. Т.132. P.161–176.
10. Garbrecht B., Prokopec T., Schmidt M.G. Particle Number in Kinetic Theory // Eur. Phys. J. C. 2004. V.38. P.135–143.
11. Grib A.A., Mamaev S.G., Mostepanenko V.M. Vacuum Quantum Effects in Strong External Fields. St.-Peterburg: Friedman Lab. Publ., 1994.
12. Fradkin E.S., Gitman D.M., Schwartsman S.M. Quantum Electrodynamics with Unstable Vacuum. Berlin: Springer Verlag, 1991.
13. Blaschke D.B., Vinitzky S.I., Gusev A.A., Pervushin V.N., Proskurin D.V. Cosmological Production of Vector Bosons and Cosmic Microwave Background Radiation // Phys. Atom. Nucl. 2004. V.67. P.1074–1086.
14. Krasnitz A., Venugopalan R. Initial Energy Density of Gluons Produced in Very-High-Energy Nuclear Collision // Phys. Rev. Lett. 2000. V.84. P.4309;
15. Krasnitz A., Venugopalan R. Initial Gluon Multiplicity in Heavy-Ion Collision // Phys. Rev. Lett. 2001. V.86. P.1717;
16. Bjorker J., Venugopalan R. From a Colored Glass Condensate to the Gluon Plasma: Equilibration in High Energy Heavy Ion Collisions // Phys. Rev. C. 2001. V.63. P.024609.
17. Гриб А.А., Мостепаненко В.М., Фролов В.М. Рождение и рассеяние частиц нестационарным электромагнитным полем в каноническом формализме // Теорет. и мат. физика. 1976. Т.26. С.221–233.
18. Бухбиндер И.Л., Гитман Д.М., Фролов В.М. // Изв. вузов. Физика. 1980. Т.23. С.77.
19. Gavrilov S.P., Gitman D.M., Tomazelli J.L. Density Matrix of a Quantum Field in Particle-Creating Background // ArXiv:hep-th/0612064.
20. De Groot S.R., Leeuwenn V.A. van, Wert Ch.G. van. Relativistic Kinetic Theory, North-Holland Publ. Company, Amsterdam; N.Y.; Oxford, 1980.
21. Mueller A.H. The Boltzmann Equation for Gluons at Early Times after Heavy Ion Collision // Phys. Lett. 2000. V.B475. P.220.
22. Mueller A.H. Toward Equilibration in the Early Stages after a High Energy Heavy Ion Collision // Nucl. Phys. B. 2000. V.572. P.227–240.
23. McLerran L., Venugopalan R. Computing Quark and Gluon Distribution Function for Very Large Nuclei // Phys. Rev. D. 1994. V.49. P.2233.
24. McLerran L., Venugopalan R. Gluon Distribution Functions for Very Large Nuclei at Small Transverse Momentum // Phys. Rev. D. 1994. V.49. P.3352.
25. McLerran L., Venugopalan R. Green's Function in the Color Field of a Large Nucleus // Phys. Rev. D. V.50. P.2225.
26. Mueller A.H. Small-x Behavior and Parton Saturation: A QCD model // Nucl. Phys. B. 1990. V.335. P.115–137.
27. Jalilian-Marian J., Kovner A., McLerran L., Weigert H. Intrinsic Glue at Very Small x // Phys. Rev. D. 1997. V.55. P.5414.
28. Kovchegov Yu.V. Non-Abelian Weizsacker-Williams field and a two dimensional effective color charge density for a very large nucleus // Phys. Rev. D. 1996. V.54. P.5463.
29. Kovchegov Yu.V. Quantum Structure of the Non-Abelian Weizsacker-Williams Field for a Very Large Nucleus // Phys. Rev. D. 1997. V.55. P.5445.
30. Kovchegov Yu.V., Mueller A.H. Gluon Production in Current-Nucleus and Nucleon-Nucleus Collisions in a Quasi-Classical Approximation // Nucl. Phys. B. 1998. V.529. P.451.
31. Pisarski R.D. Nonabelian Debye Screening, Tsunami Waves and Worldline Fermions // ArXiv:hep-ph/9710370.
32. Boyanovsky D., Vega H.J. de, Holman R., Kumar S.P., Pisarski R.D. Nonequilibrium Evolution of a "Tsunami", a High Multiplicity Initial Quantum State: Dynamical Symmetry Breaking // Phys. Rev. D. 1998. V.57. P.3653.



УДК 517.985; 536.2

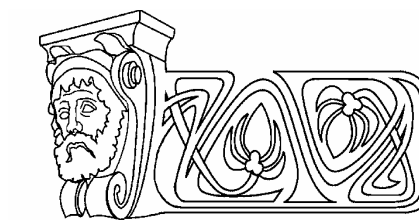
ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ ЖИДКОЙ СРЕДЫ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.Н. Карцев, С.В. Овчинников*, И.А. Овчинникова, Г.М. Цымбалов**

Саратовский государственный университет,
кафедра физики катастроф и ЧС

* кафедра общей физики
E-mail: fiz@sgu.ru

** Саратовский филиал Института радиоэлектроники РАН
E-mail: Info@soire.renet.ru



Построена система уравнений, описывающая движение и распределение ионов жидкости, находящейся в электромагнитном поле. Найдено решение этой системы уравнений для двух частных случаев: для бесконечно протяженного слоя электролита и для конечного объема электролита в скрещенных стационарных полях (эффект Холла в ячейке конечного объема).

Phenomenological Theory of Ion Movement in Electromagnetic Field

V.N. Kartsev, S.V. Ovchinnikov, I.A. Ovchinnikova, G.M. Tsimbalov

An equation system which describes the movement and distribution of ions in a liquid placed in the electromagnetic field has been formulated. The solution of this equation system has been found for two particular cases: for the infinitely spread layer of the electrolyte and for finite electrolyte volume in crossed stationary fields (Hall's effect in a cell of finite volume).

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей движения и распределения ионов в жидких средах под воздействием электрических и магнитных полей имеет большое значение для решения ряда проблем физики растворов и биофизики клетки.

Феноменологическое описание движения ионов в жидкой среде базируется на совместном решении уравнений движения ионов и электродинамики сплошной среды. Уравнение движения описывает неравновесное распределение концентрации ионов в жидкости, возникающее под действием силы Лоренца и их диффузионного движения по закону Фика. Уравнения электродинамики сплошной среды, совместно с граничными условиями, определяют распределение электрического и магнитного полей в жидкой среде, в которой движутся ионы, с учетом величины объемного заряда, создаваемого ими.

В уравнениях электродинамики плотность заряда рассматривается как величина, которая должна или задаваться, или определяться из решения каких-то других уравнений. В рассматриваемой задаче она должна находиться из решения уравнения движения ионов в жидкой среде. По нашему мнению, наиболее плодотворный путь решения этой проблемы заключается в отыскании способа получения из уравнения движения ионов явного уравнения для определения распределения плотности заряда, создаваемого ионами в объеме жидкой среды. Тогда можно построить совместное решение уравнений электродинамики и движения ионов наиболее простым и физически ясным путем.

В настоящей работе анализируются математические и физические аспекты этой проблемы и приводятся конкретные примеры ее решения для бинарного электролита, помещенного в скрещенные электрическое и магнитное поля.

1. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ ДЛЯ ЖИДКОЙ ДИССОЦИИРОВАННОЙ СРЕДЫ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В СОСТОЯНИИ ПОКОЯ

Для покоящейся среды уравнения Максвелла имеют вид

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0; \quad (1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}; \quad \operatorname{div} \vec{D} = \rho,$$

где \vec{D} и \vec{B} – векторы электрического смещения и магнитной индукции, связанные с векторами напряженности электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} полей материальными уравнениями:



$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}; \quad \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad (2)$$

в которых ϵ и μ – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости жидкой среды, ϵ_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные соответственно. Вектор \vec{j} описывает распределение плотности тока в жидкой среде с объемной плотностью заряда ρ .

Вся специфика применения этих уравнений для расчета собственного поля диссоциированной жидкой среды заключается в выражениях, определяющих в ней вектор плотности тока \vec{j} и распределение плотности заряда ρ . Для жидкости с одновалентными ионами эти величины выражаются следующим образом:

$$\rho = e(n_+ - n_-); \quad \vec{j} = e(n_+ \vec{u}_+ - n_- \vec{u}_-), \quad (3)$$

где e – элементарный заряд, n_+ и n_- – объемные концентрации положительных и отрицательных ионов в жидкости, \vec{u}_+ и \vec{u}_- – дрейфовые скорости положительных и отрицательных ионов. При этом предположено, что в отсутствие внешнего поля выполняются условия $n_+ = n_- = \alpha n_0$, $\vec{u}_+ = \vec{u}_- = 0$, где α – коэффициент диссоциации растворенных в жидкости нейтральных молекул, распадающихся в дальнейшем на ионы, n_0 – их первоначальная концентрация. При наличии внешнего поля величины n_+ , n_- , \vec{u}_+ и \vec{u}_- должны рассматриваться как неизвестные функции координат точек объема жидкости и физических параметров ионов. В этом случае систему уравнений электродинамики жидкой среды необходимо дополнить уравнениями движения ионов и законами сохранения их массы.

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

При макроскопическом описании движения ионов в жидкой среде необходимо учитывать три вида сил, определяющих это движение: электромагнитную силу Лоренца, силу сопротивления жидкости дрейфу ионов и силу, пропорциональную градиенту концентрации ионов в жидкости (первый закон Фика). Следовательно, ньютоновские уравнения движения ионов будут иметь вид [1]

$$\begin{aligned} m_+ n_+ \frac{d\vec{u}_+}{dt} &= n_+ e (\vec{E} + [\vec{u}_+ \times \vec{B}]) - \\ &- v_+ n_+ m_+ \vec{u}_+ - v_+ D_+ m_+ \text{grad}(n_+); \\ m_- n_- \frac{d\vec{u}_-}{dt} &= -n_- e (\vec{E} + [\vec{u}_- \times \vec{B}]) - \\ &- v_- n_- m_- \vec{u}_- - v_- D_- m_- \text{grad}(n_-), \end{aligned} \quad (4)$$

где m_+ и m_- – массы положительных и отрицательных ионов; v_+ и v_- – коэффициенты затухания движения ионов в жидкости; $D_+ = v_+ kT$, $D_- = v_- kT$ – коэффициенты диффузии положительных и отрицательных ионов; $\mu_+ = \frac{1}{v_+ m_+}$, $\mu_- = \frac{1}{v_- m_-}$ – их подвижности относительно движущей силы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура электролита.

В этих уравнениях скорости ионов являются функциями как времени, так и координат точки. Поэтому

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{u}_+}{dt} &= \frac{\partial \vec{u}_+}{\partial t} + (\vec{u}_+ \nabla) \vec{u}_+; \\ \frac{d\vec{u}_-}{dt} &= \frac{\partial \vec{u}_-}{\partial t} + (\vec{u}_- \nabla) \vec{u}_-. \end{aligned}$$

Система уравнений (4) должна быть дополнена уравнениями непрерывности потока массы ионов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} &= -\text{div}(n_+ \vec{u}_+); \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= -\text{div}(n_- \vec{u}_-). \end{aligned} \quad (5)$$

В общем случае система уравнений (1)–(5) нелинейная, так как содержит произведения неизвестных функций и их производных: $(\vec{u}_+ \nabla) \vec{u}_+$, $(\vec{u}_- \nabla) \vec{u}_-$, $n_+ \vec{u}_+$ и $n_- \vec{u}_-$. Следовательно, эффекты, ею описываемые, не очевидны. Математическое исследование подобных систем желательно начинать с рассмотрения ситуаций, когда нелинейность уравнений (1)–(5) не проявляется (пример такой ситуации приведен ниже).

3. ТОЧНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ (1)–(5) ДЛЯ БЕСКОНЕЧНО ПРОТЯЖЕННОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА, ПОМЕЩЕННОГО В СТАЦИОНАРНОЕ СКРЕЩЕННОЕ ОДНОРОДНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ

Рассмотрим следующую модель. Пусть слой электролита с толщиной h расположен в плоскости YOZ так, что координата x точек электролита изменяется в пределах



$$-\frac{h}{2} \leq x \leq \frac{h}{2}.$$

Внешнее стационарное электромагнитное поле имеет только две компоненты, отличные от нуля: $E_Y = \text{const}$ и $B_Z = \text{const}$. Эти две компоненты вызывают распределение плотности заряда и тока в электролите, зависящие только от координаты x . При этом вектор плотности тока и векторы скорости дрейфа ионов имеют по одной отличной от нуля компоненте: j_Y , u_{Y+} и u_{Y-} .

Система уравнений (1)–(5) в этом случае имеет следующий вид в покомпонентной записи:

$$H_Y = 0; \quad \frac{dH_Z}{dx} = j_Y; \quad H_X = 0; \quad (6)$$

$$E_Y = \text{const}; \quad E_Z = 0;$$

$$\rho = e(n_+ - n_-); \quad j_Y = e(n_+ u_{Y+} + n_- u_{Y-});$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} (n_+ - n_-); \quad (7)$$

$$eE_Y - v_+ m_+ u_{Y+} = 0; \quad (8)$$

$$e(E_Y + \mu \mu_0 \cdot u_{Y+} \cdot H_Z) - D_+ m_+ v_+ \frac{dn_+}{dx} = 0; \quad (9)$$

$$-eE_Y - v_- m_- u_{Y-} = 0; \quad (10)$$

$$-e(E_Y + \mu \mu_0 \cdot u_{Y-} \cdot H_Z) - D_- m_- v_- \frac{dn_-}{dx} = 0. \quad (11)$$

Здесь φ – скалярный потенциал электрического поля, порождаемый неравномерным распределением ионов по толщине ячейки под действием стационарного внешнего поля. Уравнения непрерывности (5) в рассматриваемом примере выполняются тождественно и поэтому выпадают из алгоритма решения системы (1)–(5).

Система (6) – (11) линейная. Ее общее решение содержит 5 произвольных постоянных, которые определяются из двух граничных условий для поперечного потенциала φ :

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=\pm h/2} = 0, \text{ и трех предельных условий,}$$

выполняемых при $E_Y = 0$:

$$n_+ = \alpha n_0; \quad n_- = \alpha n_0; \quad H_Z = B_Z / (\mu \mu_0).$$

Рассмотрим схему решения системы (6)–(11). В результате преобразований два уравнения (9) и (11) этой системы преобразуются

в замкнутую систему из двух дифференциальных уравнений второго порядка для определения распределения концентраций n_+ и n_- :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 n_+}{dx^2} &= \gamma_1 n_+(x) + \gamma_2 n_-(x); \\ \frac{d^2 n_-}{dx^2} &= \gamma_3 n_+(x) + \gamma_4 n_-(x), \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\gamma_1 = \frac{e^2}{m_+ D_+ v_+} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} - \mu \mu_0 \left(\frac{e E_Y}{v_+ m_+} \right)^2 \right];$$

$$\gamma_2 = -\frac{e^2}{m_+ D_+ v_+} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} + \mu \mu_0 \frac{(e E_Y)^2}{(v_+ m_+)(v_- m_-)} \right];$$

$$\gamma_3 = -\frac{e^2}{m_- D_- v_-} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} + \mu \mu_0 \frac{(e E_Y)^2}{(v_+ m_+)(v_- m_-)} \right];$$

$$\gamma_4 = \frac{e^2}{m_- D_- v_-} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} - \mu \mu_0 \left(\frac{e E_Y}{v_- m_-} \right)^2 \right].$$

Система (12) легко решается, например методом характеристического уравнения. Действительно, так как $\gamma_1 \gamma_4 - \gamma_2 \gamma_3 \neq 0$, то

$$n_+(x) = \sum_{i=1}^4 R_i \exp(s_i x); \quad n_-(x) = \sum_{i=1}^4 Q_i \exp(s_i x),$$

где s_i – корни характеристического уравнения $s^4 + (\gamma_1 + \gamma_4)s^2 + \gamma_1 \gamma_4 - \gamma_2 \gamma_3 = 0$, а постоянные $R_1 \dots R_4$ и $Q_1 \dots Q_4$ определяются из алгебраической системы:

$$\begin{cases} R_i(\gamma_1 - s_i^2) + Q_i \gamma_2 = 0; \\ R_i \gamma_3 + Q_i(\gamma_4 - s_i^2) = 0; \\ i = 1, 2, 3, 4. \end{cases}$$

После вычисления распределений концентраций ионов с помощью (6) и (7) определяются компоненты электромагнитного поля H_Z и E_Y внутри электролита, а также распределения потенциала, плотности заряда и тока.

В рассмотренном выше примере удалось получить точное аналитическое решение системы (1)–(5) по той причине, что уравнения непрерывности (5) в принятой одномерной модели движения ионов в электролите удовлетворяются тождественно.



Рассмотрим далее более сложный пример: теорию эффекта Холла в бинарном электролите с учетом двумерного движения ионов в ограниченном объеме электролита. В этом случае нелинейные уравнения непрерывности (5) не удовлетворяются тождественно, и поэтому можно построить только приближенное аналитическое решение системы (1)–(5).

4. ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В БИНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ КОНЕЧНОГО ОБЪЕМА

Рассмотрим сильно диссоциированный бинарный электролит как сплошную жидкую среду, причем влияние малого количества нейтральных молекул растворённого вещества на движение ионов учитывать не будем.

Количественную теорию эффекта Холла в бинарном электролите будем строить для ячейки в форме параллелепипеда с размерами $a \cdot c \cdot h$ (рис.1). Однородное стационарное магнитное поле с индукцией B_z направлено вдоль положительного направления оси Z . Полный стационарный ток I через образец протекает в положительном направлении оси x . Границы параллелепипеда в сечениях $x = 0$ и $x = a$ находятся под постоянными потенциалами U_1 и U_2 ($U_1 > U_2$). Остальные грани ячейки граничат с непроводящими ток стенками. Ячейка термостатирована.

Необходимо теоретически рассчитать потенциал Холла, определяемый при выбранных системе координат и направлении магнитного поля как величина

$$\Delta V_x = \varphi\left(x, -\frac{h}{2}\right) - \varphi\left(x, \frac{h}{2}\right), \quad (13)$$

где $\varphi(x, y)$ – распределение электрического потенциала в образце.

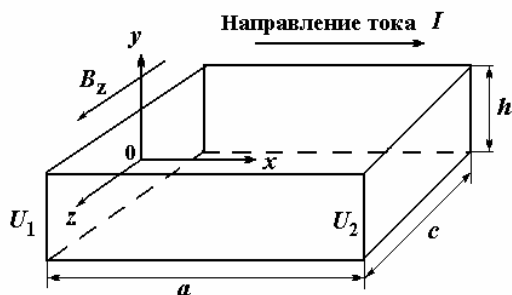


Рис.1. Параметры прямоугольной ячейки и ориентация системы координат, выбранные для описания эффекта Холла

В отсутствие магнитного поля ($B_z = 0$) распределение потенциала в электролите считается линейным:

$$\varphi = \frac{U_2 - U_1}{A} x + U_1, \quad (14)$$

а плотность объёмного заряда равна нулю во всех точках электролита. Это исключает из рассмотрения процессы, которые могут протекать в приэлектродных областях на границах $x = 0$ и $x = a$ и приводить к возникновению потенциального барьера между электродами и объёмом электролита. Другими словами, значения U_1 и U_2 в общем случае должны определяться по формулам

$$\begin{aligned} U_2 &= U_2^{(0)} - \Delta U_2; \\ U_1 &= U_1^{(0)} - \Delta U_1. \end{aligned} \quad (15)$$

где $U_2^{(0)}, U_1^{(0)}$ и $\Delta U_2, \Delta U_1$ – значения потенциалов электродов и скачков потенциала на их границах с электролитом соответственно.

Наблюдаемое на опыте при наличии магнитного поля отклонение потенциала φ от зависимости (14) возникает потому, что магнитное поле порождает в объёме электролита объёмную плотность заряда, меняющую знак в пределах электролита. И хотя в целом электролит остаётся электрически нейтральным, неоднородности в распределении заряда приводят к зависимости φ не только от x , но и от координаты y . Подчеркнем особо, что электрическое поле не делится на внешнее поле и поле Холла. Функция $\varphi(x, y)$ описывает единое электрическое поле, которое образуется как за счет внешних источников, так и из-за неравномерности распределения концентраций катионов и анионов, возникающей под действием магнитного поля.

После определения потенциала $\varphi(x, y)$ можно будет выяснить, насколько формула (13) отличается от известного полуэмпирического соотношения

$$\Delta V_x = R \frac{IB_z}{c}, \quad (16)$$

где R – постоянная Холла.

При строгом расчёте потенциала Холла необходимо учесть, что векторы стационарных скоростей \vec{u}_+ и \vec{u}_- катионов и анионов в скрещенных полях определяются, как это следует из общего уравнения движения ионов (4), в виде



$$\vec{u}_+ = -\frac{D_+}{n_+} \text{grad} n_+ + \mu_+ \vec{F}^+, \quad (17)$$

$$\vec{u}_- = -\frac{D_-}{n_-} \text{grad} n_- + \mu_- \vec{F}^-, \quad (18)$$

где \vec{F}^+ и \vec{F}^- – векторы силы Лоренца, действующей на катионы и анионы:

$$\begin{aligned} \vec{F}^+ &= e\vec{E} + e[\vec{u}_+ \times \vec{B}], \\ \vec{F}^- &= -e\vec{E} - e[\vec{u}_- \times \vec{B}]. \end{aligned} \quad (19)$$

Первые слагаемые в правой части выражений (17), (18) описывают движение катионов и анионов по закону Фика, а вторые – их дрейф за счет действия самосогласованного электрического и магнитного полей.

Учитывая, что в нашем случае

$$B_x = B_y = 0, \quad E_z = 0,$$

получим из уравнений (17) и (18) с учётом уравнения (19) выражения для вычисления координатных компонентов векторов \vec{u}_+ и \vec{u}_- :

$$\begin{aligned} u_{z+} &= u_{z-} = 0; \\ u_{x+} &= \frac{1}{\gamma_+} \left(\mu_+ e E_x - \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial x} + \mu_+^2 e^2 B_z E_y - \right. \\ &\quad \left. - \mu_+ e B_z \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial y} \right); \\ u_{x-} &= -\frac{1}{\gamma_-} \left(\mu_- e E_x + \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial x} - \mu_-^2 e^2 B_z E_y - \right. \\ &\quad \left. - \mu_- e B_z \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial y} \right); \\ u_{y+} &= \frac{1}{\gamma_+} \left(\mu_+ e E_y - \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial y} - \mu_+^2 e^2 B_z E_x + \right. \\ &\quad \left. + \mu_+ e B_z \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial y} \right); \\ u_{y-} &= -\frac{1}{\gamma_-} \left(\mu_- e E_y + \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial y} + \mu_-^2 e^2 B_z E_x + \right. \\ &\quad \left. + \mu_- e B_z \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial y} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\gamma_+ = 1 + (\mu_+ e B_z)^2; \quad \gamma_- = 1 + (\mu_- e B_z)^2;$$

$$E_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x}; \quad E_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y}. \quad (21)$$

Распределения концентраций определяются из решения уравнений непрерывности (5), которые в данном случае записываются в виде

$$\text{div}(n_+ \vec{u}_+) = 0; \quad (22)$$

$$\text{div}(n_- \vec{u}_-) = 0. \quad (23)$$

Систему (20) – (23) следует дополнить уравнением Пуассона для определения электрического потенциала

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\rho(x, y)}{\epsilon \epsilon_0} = 0, \quad (24)$$

где, как и ранее,

$$\rho(x, y) = e(n_+ - n_-). \quad (25)$$

Система (20)–(25) замкнута. Её решение позволяет найти распределение потенциала в электролите и вычислить потенциал Холла по формуле (13).

Систему (20)–(25) необходимо дополнить граничными условиями для функций n_+ , n_- и ϕ :

$$\begin{aligned} \phi(x=0, y) &= U_1; \quad \phi(x=a, y) = U_2; \\ \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= 0; \\ n_+(x=0, y) &= n_+(x=a, y) = \alpha n_0; \\ u_{y+} \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= 0; \\ n_-(x=0, y) &= n_-(x=a, y) = \alpha n_0; \\ u_{y-} \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= 0; \end{aligned} \quad (26)$$

где коэффициент диссоциации α принимает значения, близкие к единице: $0.9 \leq \alpha \leq 1$.

Одна группа условий выражает требование, чтобы нормальная составляющая скорости дрейфа на боковых гранях ячейки-параллелепипеда обращалась в ноль, что влечет за собой обращение в ноль нормальной компоненты электрического поля. Вторая группа условий учитывает ситуацию, согласно которой магнитное поле не может вызвать изменений электрического потенциала и концентрации катионов и анионов на гра-



ницах токовых электродов. При $B_z = 0$ граничные условия (26)–(27) определяют решение системы (20)–(25) в очевидном для однородного электролита виде:

$$\begin{aligned} n_+^{(0)} &= n_-^{(0)} = \alpha n_0; & u_{x+}^{(0)} &= \mu_+ e E_X^{(0)}; \\ u_{x-}^{(0)} &= -\mu_- e E_X^{(0)}; & u_{y+}^{(0)} &= u_{y-}^{(0)} = 0; \\ \rho^{(0)} &= 0; & \Phi^{(0)}(x) &= -E_X^{(0)} x + U_1, \end{aligned} \quad (28)$$

где $E_X^{(0)} = \frac{U_1 - U_2}{A}$.

5. ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НЕПРЕРЫВНОСТИ

Нелинейные уравнения непрерывности (22), (23) после подстановки в них компонентов векторов \vec{u}_+ и \vec{u}_- из уравнения (20) примут довольно сложный вид, не позволяющий найти их аналитическое решение. Но если интересоваться распределением плотности заряда в электролите, а не распределениями концентраций по отдельности, то уравнения (22)–(23) можно упростить таким образом, что из них получается уравнение для определения плотности заряда в электролите, разрешаемое аналитически. Такое аналитическое решение важно для понимания физической сущности явления.

Упрощение основано на том опытном факте, что потенциал Холла в широких пределах зависит от напряженности магнитного поля по линейному закону. Разложим функции n_+ , n_- и Φ , входящие в уравнения (22)–(24), в ряды Тейлора по B_z , ограничившись первой производной по полю:

$$\begin{aligned} n_+ &\cong n_+^{(0)} + \eta_1(x, y) B_z, & \eta_1 &= \left(\frac{\partial n_+}{\partial B_z} \right) \Big|_{B_z=0}; \\ n_- &\cong n_-^{(0)} + \eta_2(x, y) B_z, & \eta_2 &= \left(\frac{\partial n_-}{\partial B_z} \right) \Big|_{B_z=0}; \\ \Phi &\cong \Phi^{(0)} + \eta_3(x, y) B_z, & \eta_3 &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial B_z} \right) \Big|_{B_z=0}. \end{aligned}$$

Подставим данные разложения в уравнения (22) и (23), учитывая, что потенциал Холла ΔV_X по величине много меньше разности потенциалов $U_1 - U_2$. Из этого следует, что значения η_1 , η_2 и η_3 малы. Следовательно,

в уравнениях (22) и (23) при подстановке указанных разложений можно пренебречь всеми слагаемыми, в которых встречаются произведения функций η_1 , η_2 и η_3 или их производных. В итоге получим следующее приближенное уравнение для определения плотности заряда:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} - q_0 E_X^{(0)} \frac{\partial \rho}{\partial x} - k_0^2 \rho = 0, \quad (29)$$

где

$$q_0 = \frac{e}{kT}, \quad k_0^2 = \frac{2 \alpha n_0 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}. \quad (30)$$

Граничные условия для плотности заряда ρ вытекают из соответствующих граничных условий (26), (27) для n_+ и n_- с учетом формул (20) и (25):

$$\begin{aligned} \rho(x=0, y) &= \rho(x=a, y) = 0; \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial y} \right) \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= -p_0 B_z E_X^{(0)}, \end{aligned} \quad (31)$$

где $p_0 = \frac{\alpha n_0 (\mu_+ - \mu_-) e^3}{kT}$.

Таким образом, из нелинейной системы (22)–(23) получено приближенное линейное уравнение (29) для определения объемной плотности заряда в ячейке. Его нетрудно решить аналитически:

$$\rho(x, y) = \exp(-\lambda_0 x) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \operatorname{sh}(b_n y) \sin k_n x, \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{1}{2} \cdot \frac{e E_X^{(0)}}{kT}; \\ a_n &= -\frac{2}{a} \cdot \frac{p_0 B_z E_X^{(0)}}{b_n \operatorname{ch}\left(b_n \frac{h}{2}\right)} \times \\ &\times \frac{k_n [1 - (-1)^n \exp(\lambda_0 a)]}{k_n^2 + \lambda_0^2}; \end{aligned}$$

$$b_n = \sqrt{k_0^2 + \lambda_0^2 + k_n^2}; \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Выражение (32), в свою очередь, тоже можно упростить, если учесть, что при комнатной температуре $k_0^2 \sim 10^{16}$, $\lambda_0 \sim 10^4 \div 10^6$, $k_n^2 \sim 10^2 \div 10^8$ для всех значений индекса сум-



мирования n в диапазоне от 1 до 1000, если размер ячейки $a \geq 0,01$ м. Тогда все значения b_n можно положить равными k_0 , и решение (32) примет очень простой вид:

$$\rho \approx -\frac{p_0 B_z E_x^{(0)}}{k_0 \operatorname{ch}(0,5 \cdot k_0 h)} \operatorname{sh}(k_0 y),$$

$$-\frac{h}{2} \leq y \leq \frac{h}{2}; \quad 0 < x < a. \quad (33)$$

Выражение (33) не применимо только в окрестности граничных сечений $x = 0$ и $x = a$, где плотность заряда должна стремиться к нулю. При этом постоянная k_0 , входящая в уравнение (33) и введенная в уравнение (30), определяет толщину слоя $\Delta h = 1/k_0$ на поверхности электролита, в пределах которого плотность заряда уменьшается в $e = 2.71 \dots$ раз.

Далее, используя уравнение Пуассона (24) и значение ρ из (33), получим:

$$\varphi = \varphi_0(x) + a_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \beta_n x}{\beta_n} \times$$

$$\times \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \sin(p_m y)}{(\beta_n^2 + p_m^2)(k_0^2 + p_m^2)} \right], \quad (34)$$

где $\varphi_0(x) = -E_x^{(0)} x + U_1$, $\beta_n = \frac{(2n-1)\pi}{a}$,

$$p_m = \frac{(2m-1)\pi}{h}, \quad a_0 = \frac{16 p_0 B_z E_z^{(0)}}{\epsilon \epsilon_0 a h},$$

$$E_x^{(0)} = \frac{U_1 - U_2}{a} = \frac{I}{c \cdot h \cdot a n_0 e (\mu_+ + \mu_-)}.$$

Подставляя уравнение (34) в уравнение (13) и учитывая уравнения (30) и (31) для k_0^2 и p_0 , получим для вычисления потенциала Холла выражение

$$\Delta V_X(x) = R_0(x) \frac{I B_z}{c}, \quad (35)$$

в котором

$$R_0(x) = \frac{\mu_+ - \mu_-}{n_0 e a (\mu_+ + \mu_-)} \left[f(x) - \frac{1}{k_0 h} \operatorname{th} \left(k_0 \frac{h}{2} \right) \right], \quad (36)$$

где

$$f(x) = \frac{4}{a h} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{th} \left(\beta_n \frac{H}{2} \right)}{\beta_n^2} \sin \beta_n x. \quad (37)$$

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражение (35) для потенциала Холла, полученное в линейном приближении исходной системы, зависит от пространственной переменной x , что является следствием конечности размера ячейки с электролитом в этом направлении (см. рис. 1). Эта зависимость описывается функцией $f(x)$ (см. уравнение (37)). Вид этой функции для различных отношений h/a размеров ячейки представлен на рис. 2. Если отношение размеров ячейки h/a стремится к нулю (практически $h/a < 0,1$), то $f(x) \rightarrow 1/2$.

Выражение (36) отличается от аналогичного выражения, полученного в работах [2, 3], только тем, что вместо функции $f(x)$ в выражении для $R_0(x)$ в указанных работах стоит число $1/2$. В работе [3] утверждается, что второе слагаемое в квадратных скобках формулы (36) появляется в результате учета двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела двух фаз – электролита и материала стенки ячейки. Приведенный выше вывод формулы (36) убедительно показывает, что для обсуждаемой задачи использование понятия двойного электрического слоя совершенно излишне.

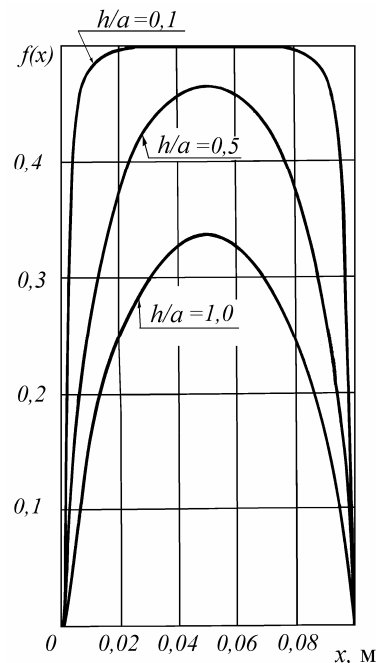


Рис. 2. Вспомогательная функция $f(x)$ для различных отношений h/a размеров ячейки



Сопоставление результатов расчета потенциала Холла по формулам (35)–(37) в сечении $x = a/2$ модельной ячейки с экспериментальными данными представлено на рис. 3. В качестве последних взяты результаты измерений потенциала Холла в водных растворах соляной кислоты разной концент-

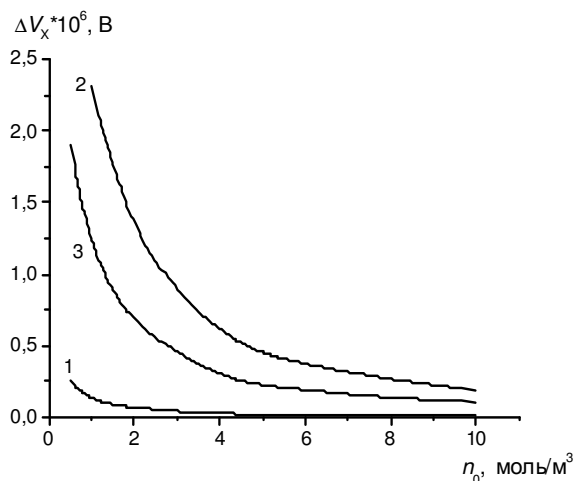


Рис.3. Зависимость потенциала Холла ΔV_x от величины концентрации n_0 соляной кислоты в воде: 1 – экспериментальные данные работы [4]; 2 – экспериментальные данные работы [5]; 3 – рассчитанные значения

рации, полученных группой французских исследователей [4, 5]. Экспериментальная кривая 1 соответствует измерениям потенциала Холла при постоянных значениях тока и магнитного поля [4], кривая 2 – измерениям потенциала Холла при переменных значениях [5]. Теоретические результаты, полученные в настоящей работе, представлены кривой 3. Отметим, что надежных результатов измерения потенциала Холла в электролитах в постоянном магнитном поле мы не

нашли, а результаты работы [4] в дальнейшем не были подтверждены, так как все последующие измерения авторами [4] проводились на переменном токе. Что касается данных, представленных кривой 2, то, как отмечают сами авторы работы [5], они совпали в пределах ошибок измерений с результатами, полученными ими ранее в 1975 г., следовательно, этим результатам можно доверять.

Сравнивая теоретический результат, рассчитанный для стационарных полей, с надежными экспериментальными данными для переменных полей, следует обратить внимание на некоторое расхождение между ними. Это можно объяснить тем, что для расчета потенциала Холла в переменных полях некорректно использовать предлагаемую здесь модель с заменой тока и индукции магнитного поля их эффективными значениями.

Работа выполнена при поддержке Агентства по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3028).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фалькенгаген Г. Электролиты. Л., 1935.
2. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Теория эффекта Холла в растворах электролитов. Принципиальная роль степени диссоциации // Электрохимия. 1989. Т.25, вып.1. С.105–110.
3. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Теория эффекта Холла в растворах электролитов. Роль двойных электрических слоев // Электрохимия. 1989. Т.25, вып.2. С.225–231.
4. Gerard P., Longevialle C., Meton M. et al. Mesures d'effet Hall dans des solutions diluees d'acide chlorhydrique // C.R. Acad. Sc. Sec. C. P., 1970. V.270. P.369–372.
5. Gerard P., Gerard R., Meton M. et al. Hall Effect in Aqueous Acid Solutions at Different Concentrations // J. Electrochem. Soc. 1990. V.137, №12. P.3873–3875.



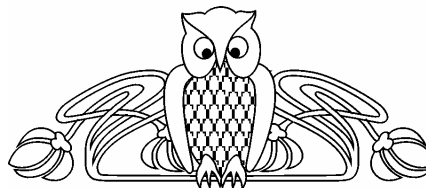
АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИБЕНЗОГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.А. Джалмухамбетова, Л.Е. Лежень*, Л.М. Элькин

Саратовский государственный технический университет,
кафедра технической физики и информационных технологий

* Саратовский государственный университет,
кафедра прикладной оптики и спектроскопии

E-mail: elkinmd@mail.ru



На основании неэмпирических квантовых расчетов адиабатических потенциалов предложены структурно-динамические модели дибензоциклических гетероциклов-флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола.

Analysis of Vibration States of Heterocycles

E.A. Jalmukhambetova, L.E. Lejen, L.M. El'kin

By using nonempirical quantum calculations adiabatic potentials have been suggest structural dynamical models dibenzocyclical heterocycles, fluorene, dibenzofurane, dibenzothiofene, carbozole.

ВВЕДЕНИЕ

Теоретический анализ колебательных спектров дибензоциклических гетероциклов: флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола, входящих в состав «тяжелых» нефтепродуктов, являлся предметом большого числа публикаций. Достаточно сослаться на работы [1–6], в которых предпринята попытка интерпретации колебательных спектров на основе экспериментальных данных для различных агрегатных состояний соединений. Однако до сих пор отнесение ряда полос является спорным.

Действительно, классический подход [7], основанный на решении обратных задач, сталкивается с проблемой выбора исходного силового поля. Два бензольных остова, связанных пятичленным циклом, имеют общую систему валентных π электронов. Поэтому подход [7], основанный на переносе силовых постоянных или коэффициентов влияния из бензола и пятичленных гетероциклов, является весьма грубым приближением, что может привести к неадекватным значениям гармонических силовых постоянных. Естественным представляется подход, основанный на привлечении неэмпирических квантовых методов [8] анализа электронной структуры и колебательных спектров. В этом и состоит цель данной публикации.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ

В качестве неэмпирического квантового метода использовался метод функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G**(**) [8], позволяющий осуществлять анализ адиабатического потенциала в ангармоническом приближении. В этом случае появляется возможность интерпретировать обертоновые состояния.

При проведении численного эксперимента предполагалась плоская структура трех-кольцевого фрагмента симметрии C_{2v} . Результаты оптимизации геометрии приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, существенно различаются длины связей и валентные углы пятичленного фрагмента R(1,2) и A(2,1,8), что определяется свойствами гетероатома (N, O, S, N) этого фрагмента. Разброс в значениях геометрических параметров бензольных фрагментов заметного кинематического влияния не оказывает. Более того, значения валентных связей и углов для этих фрагментов находятся в границах, характерных для различных замещенных бензола [7]. Это касается частот и интенсивностей полос фундаментальных колебаний, интерпретированных нами в табл. 2, как колебания бензольных фрагментов. Колебания, помеченные штрихом в табл. 2, интерпретированы как колебания связывающего бензольные кольца фрагмента. Именно они идентифицируют наличие того или иного гетероатома. Вместе с тем имеет место делокализация формы колебаний, что характерно для циклических и полициклических соединений.

Анализ ангармонических резонансных эффектов (щель $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) показал на наличие 55 резонансов Ферми и 33 резонансов Дарлинг–Деннисона в тиофене, соответственно 63 и 25 в дибензофуране, 76 и 25 в карбазоле, 68 и 21 в флуорене. Однако смещение колебательных состояний, вызванное



Таблица 1

Длины валентных связей R_{ij} (Å) и валентных углов A_{ijk} (°) дибензоциклических гетероциклов

Параметры	Флуорен	Дибензотиофен	Дибензофуран	Карбазол
R(1,2)	1,516	1,768	1,377	1,387
R(2,3)	1,411	1,413	1,408	1,421
R(2,7)	1,390	1,396	1,388	1,397
R(3,4)	1,397	1,403	1,400	1,400
R(4,5)	1,396	1,391	1,394	1,392
R(5,6)	1,399	1,404	1,405	1,406
R(6,7)	1,400	1,393	1,396	1,393
A(2,1,8)	102,78	90,95	105,95	109,69
A(1,2,3)	110,01	112,37	111,66	108,45
A(1,2,7)	129,54	126,03	125,01	129,67
A(2,3,4)	120,40	118,78	119,01	119,19
A(3,4,5)	118,91	119,86	118,63	119,22
A(3,4,17)	120,82	120,00	120,75	120,39
A(4,5,6)	120,65	120,55	121,04	120,72
A(4,5,16)	119,68	119,74	119,62	119,78
A(5,6,7)	120,53	120,68	121,32	121,33
A(5,6,15)	119,74	119,82	119,44	119,47
A(2,7,6)	119,06	118,54	116,68	117,66
A(2,7,14)	120,76	120,80	121,16	121,30

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра дибензоциклических гетероциклов

Тип сим.	Форма колеб.	Флуорен				Дибензотиофен				Дибензофуран				Карбазол			
		ν_{exp}	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_{exp}	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_{exp}	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_{exp}	ν_h	ν_{anh}	ИК
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A1	q'	2902m	3035	2893	16,57	—	—	—	—	—	—	—	—	3027m	3182	3042	3,76
	Q,β	1592mw	1665	1609	0,09	1601	1655	1612	1,16	1634w	1686	1645	0,03	1620ms	1681	1641	3,56
	Q	1575w	1636	1578	1,17	1558	1615	1578	0,22	1599w	1648	1608	0,46	1577w	1631	1593	0,00
	β	1486w	1526	1477	0,01	1480	1521	1486	0,19	1489m	1537	1500	0,28	1509w	1534	1498	0,01
	β	1450s	1495	1448	8,13	1421	1471	1437	25,6	1447s	1489	1453	34,2	1442vs	1494	1458	32,4
	β'	1446s	1481	1411	7,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Q',Q	1340w	1392	1345	0,23	1337	1362	1327	4,16	1350s	1402	1369	3,18	1349sh	1387	1359	9,64
	β,Q	1301	1332	1292	0,09	1320m	1349	1319	0,20	1310m	1346	1315	1,54	1305mw	1349	1316	0,35
	β	1235	1265	1228	3,36	1202m	1261	1237	16,9	1245s	1281	1252	11,7	1286vw	1322	1290	4,73
	β	1185m	1214	1186	2,13	1163w	1195	1177	0,92	1204sh	1228	1204	0,30	1203ms	1241	1210	6,19
	β,Q',Q	1143	1191	1167	0,00	1134s	1158	1144	1,62	1139m	1182	1164	3,35	1136s	1184	1166	6,62
	γ	1089w	1123	1098	1,40	1063sh	1086	1067	8,30	1102s	1130	1110	5,82	1109ms	1136	1117	2,14
	Q,β	1023	1055	1028	0,51	1134s	1057	1038	2,61	1009w	1042	1021	0,23	1010m	1046	1028	0,26
	γ',Q'	851w	854	845	0,11	768ms	782	773	0,59	840s	865	851	7,64	889ms	889	883	0,26
	γ	737	757	746	0,03	711mw	716	706	1,35	738w	761	752	0,01	750sh	759	751	0,01
	γ'	629w	644	638	0,27	494ms	498	494	0,15	659w	672	664	0,76	658m	669	671	0,56
	β',γ	416	420	415	0,34	410	411	408	2,63	422vs	432	427	1,43	432	435	431	1,14
	β'	218mw	217	215	0,18	213m	213	211	0,80	218m	221	218	1,00	220	220	219	0,28
A2	β'	—	1170	1133	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ρ	—	979	978	0,00	970	978	968	0	932m	973	967	0	—	965	959	0
	ρ	—	939	944	0,00	934vw	939	934	0	928	933	932	0	—	925	927	0
	ρ	—	884	868	0,00	859ms	870	858	0	865m	869	861	0	—	863	848	0
	ρ	—	802	786	0,00	772	788	777	0	769vw	776	776	0	—	791	776	0
	ρ,χ	—	746	730	0,00	730	741	732	0	746	757	754	0	—	755	742	0
	ρ,χ	—	577	569	0,00	561w	576	569	0	566	582	576	0	576vw	585	578	0
	ρ,χ	—	443	432	0,00	438	441	434	0	446w	454	447	0	—	455	446	0
	χ	280	280	271	0,00	282w	278	274	0	289w	298	293	0	299	297	292	0
B1	χ	—	139	133	0,00	137vw	137	132	0	150	155	151	0	148	153	149	0
	q'	2927m	3062	2892	13,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ρ	975vw	983	979	1,15	973ms	981	970	0,06	932	974	968	0,05	—	967	960	0,00
	ρ	949s	978	960	2,40	940s	939	932	1,51	928m	934	930	3,03	925s	925	923	1,49
	χ,ρ	904mw	929	918	0,15	866mw	868	853	0,00	865m	868	854	0,84	—	857	843	0,37
	ρ	841w	876	856	0,69	744vs	760	746	100	747vs	767	756	100	751vs	763	752	65,6



Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	ρ	735vs 693mw	760 712	743 703	89,5 1,72	724w —	721 —	715 —	0,49 —	722vs —	735 —	732 —	12,58 —	742vs —	742 353	731 363	41,7 10,9
	χ	471w	483	476	0,93	499m	506	501	1,51	566m	574	567	1,21	570ms	577	568	6,69
	χ	410ms	426	416	3,54	425w	433	424	3,92	420	434	428	3,06	438vs	434	427	71,2
	χ	247vs	245	241	5,33	229w	224	222	0,61	318w	320	315	0,20	—	282	305	25,6
	χ	100w	100	97	0,32	109w	103	100	1,03	119s	110	108	1,34	127s	106	109	4,92
B2	Q, β	1602vw	1666	1609	3,44	1619	1647	1606	4,91	1599s	1655	1616	8,55	1609sh	1667	1616	39,9
	Q,Q', β	1582vw	1641	1584	0,24	1568	1622	1583	1,30	1589s	1638	1597	4,62	1574w	1636	1595	1,89
	β	1477s	1527	1480	7,23	1480	1508	1472	20,2	1471s	1519	1483	36,73	1490s	1545	1505	34,6
	β	1450s	1501	1456	19,8	1433	1491	1460	8,86	1451s	1502	1466	27,28	1452s	1512	1474	32,8
	Q',Q	1311m	1363	1311	10,8	1314s	1362	1327	7,90	1324s	1377	1343	12,21	1418sh	1443	1405	11,4
	β	1295m	1342	1301	0,63	1270ms	1303	1275	0,41	1285s	1317	1292	11,54	1320vs	1371	1337	66,4
	β	1194sh	1233	1189	1,67	1155mw	1197	1176	2,31	1193vs	1234	1202	145,08	1233s	1270	1244	77,1
	Q, β	1147w	1202	1171	3,35	1134s	1163	1142	1,77	1152vw	1190	1170	1,27	—	1247	1220	0,69
		1152w	1187	1158	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	1152w	1192	1173	0,21
	Q',Q	1103	1139	1110	0,20	1074s	1094	1070	10,23	1116m	1143	1123	11,28	1123sh	1150	1130	8,22
	Q, β	1026w	1059	1034	3,91	1028s	1053	1033	15,95	1022s	1049	1030	9,57	1022ms	1051	1033	3,63
	γ	1001m	1025	1008	1,42	100vw	1018	1006	0,62	999s	1023	1011	0,23	995s	1019	1009	4,56
	Q', γ	—	816	803	0,24	704m	712	702	6,64	849s	866	848	21,44	835s	866	849	2,26
	γ	618ms	636	631	7,91	612m	629	622	5,19	616m	629	623	5,84	616mw	632	626	6,09
	γ ,Q	542m	552	546	0,20	499m	506	501	1,16	554s	567	562	3,01	548w	563	558	0,16

Примечание. Частоты колебаний даны в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК – в Км/моль . Курсивом помечено предлагаемое отнесение колебаний. Символами s, m, w, h обозначена качественная оценка интенсивностей полос из эксперимента [1–5] (сильная, средняя, слабая, крыло).

указанными резонансами, к существенному согласию расчетных значений и эксперимента не приводит. Такое согласие возможно при учете ангармонических поправок во втором порядке теории возмущения. Эти данные при-ведены в табл. 2 и позволяют сделать следующие выводы:

1) квантовый метод DFT/B3LYP/6-31G*(**) позволяет осуществить надежную интерпретацию колебательных спектров дибензоциклических гетероциклов (флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола), исследовать влияние ангармонических эффектов, получить данные о гармонических полях исследуемых соединений

2) результаты численного эксперимента, сопоставление спектра фундаментальных колебаний дают основание для пересмотра предлагаемых в работах [1–6] отнесения (в табл.2 это помечено курсивом);

3) использование ангармонического при-ближения при расчете параметров адиабатического потенциала избавляет от обременительной процедуры масштабирования полей и спектра [9], позволяет анализировать обертоновые состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании неэмпирических квантовых расчетов дана интерпретация колебательных спектров флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола в ангармониче-

ском приближении теории молекулярных колебаний. Показано, что влияние гетероатома пятичленного цикла на гармоническое силовое поле носит локальный характер, что позволяет считать достоверным предложенное отнесение фундаментальных колебаний для флуорена и карбозола, в которых соответствующие экспериментальные данные ограничены.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bree A., Zwarich R. The vibrations of dibenzothiophene // Spectrochim. Acta. 1971. V.27A. P.599–620.
2. Bree A., Vilkov V.B. The vibrational spectra of dibenzofuran // J. of Mol. Spectrosc. 1973. V.48. P.124–134.
3. Klotz T.D., Collier W.B. Vibrational spectra, structure, assignment, ideal-gas thermodynamics of three-ring molecule: dibenzofuran // J. Mol. Struct. 1996. V.380. P.1–14.
4. Bree A., Zwarich R. Vibrational assignment of fluorine from the infrared and Raman spectra // J. Chem. Phys. 1969. V.51. P.912–920.
5. Matsunuma S., Kamisuki T., Adachi Y., Maeda S., Hirose C. Resonance CARS spectra and vibrational analysis of fluorine-h10 and fluorine-d10 in T1 state // Spectrochim. Acta. 1988. V.44A, №12. P.1403–1407.
6. Bree A., Zwarich R. Vibrational assignment of carbazole from the infrared and Raman spectra // J. Chem. Phys. 1968. V.49. P.3344–3358.
7. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
9. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. Масштабирующие множители, как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // Журн. физ. химии. 2007. Т.81, № 4. С.680–689.



УДК 539.196.3

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОНФОРМЕРОВ БЕНЗОФЕНОНА

П.М. Элькин, И.И. Гордеев*, Э.К. Костерина**

Саратовский государственный технический университет,
кафедра технической физики и информационных технологий
E-mail: pashaelkin@yandex.ru

* Астраханский государственный университет,
кафедра прикладной математики

** Саратовский государственный аграрный университет,
кафедра физики

В рамках метода DFT B3LYP/6-31G* осуществлен анализ геометрической структуры и колебательных спектров возможных конформеров бензофенона.

Vibrational Spectra of Benzophenone Conformers

P.M. El'kin, I.I. Gordeev, E.K. Kosterina

In limits DFT B3LYP/ 6-31G* method have been analyse of geometrical structure and vibrational spectra of possible conformers of benzophenone.

ВВЕДЕНИЕ

Задача установления связи между электронной структурой и спектрами конформеров бензофенона в различных фазовых состояниях имеет важное практическое значение. Бензофенон (дифенилкетон – два бензольных кольца замещают метильные группы в ацетоне $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$) принадлежит к группе ароматических кетонов и обладает рядом физических свойств, привлекающих для практических целей. В первую очередь, это существенный пьезоэлектрический эффект, способность эффективно передавать энергию возбуждения. Методы оптической физики, в частности колебательной спектроскопии, в решении таких задач становятся доминирующими. Сошлемся на обзор в публикации [1] по расчету пространственной структуры и электронного строения плоского и твист конформеров бензофенона в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний [2]. Для этого был использован наиболее перспективный из многочисленных неэмпирических квантовых методов – DFT B3LYP/ 6-31G*[3].

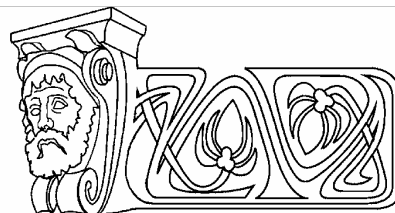
Однако наличие большого числа атомов водорода требует решения задачи анализа колебательных состояний бензофенона в ан-

гармоническом приближении [4]. Не решен вопрос о других пространственных конформациях соединения, о роли процедуры масштабирования как компенсации недостатков метода функционала плотности DFT B3LYP/ 6-31G* при расчете фундаментальных колебательных состояний или способа учета ангармонизма колебаний. Похожая ситуация имеет место в метил- и аминзамещенных бензофенона. К примеру, в публикациях [5,6] согласие расчетных и экспериментальных данных по частотам фундаментальных колебаний в гармоническом приближении достигалось с помощью различных схем процедуры масштабирования [7]. Для этого следует осуществить расчеты адиабатического потенциала исследуемых соединений в ангармоническом приближении.

Ниже приведены результаты расчета адиабатического потенциала и колебательных спектров для четырех моделей конформеров бензофенона. Первые два (симметрия C_{2v}) уже упоминались. Два остальных получены из плоской модели поворотом одного кольца на углы $\pi/2$ (Симметрия C_s) и $\pi/4$ (симметрия C_1) вокруг связи C_1-C_3 (атомы в молекуле пронумерованы следующим образом: кольцо 1 – $C_3C_4C_5C_6C_7C_8$; кольцо 2 – $C_{14}C_{15}C_{16}C_{17}C_{18}C_{19}$; карбонильная группа C_1O_2 ; мостик $C_1C_3-C_1C_{14}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подробные данные по геометрическим параметрам всех рассматриваемых конформеров бензофенона приведены в работе [4]. Следует отметить, что имеет место заметное различие ($\sim 5.8^\circ$) в значениях для валентных углов OCC и ближайших к ним углов в бен-





Интерпретация колебательных спектров конформеров бензофенона

Форма колеб.	$\nu_{\text{эк}}$ [1]	I			II			III				IV			
		ν_h	ν_m	ИК	ν_h	ν_m	ИК	ν_h	ν_{anh}	ν_m	ИК	ν_h	ν_{anh}	Nm	ИК
Q _{co}	1680	1718	1661	104.	1792	1732	168.	1761	1735	1702	170.	1739	1705	1681	150.
Q _β		1658	1604	13.1	1660	1606	0.21	1659	1616	1607	1.32	1658	1613	1604	23.4
Q _β	1590	1657	1603	22.9	1660	1606	0.09	1654	1609	1603	24.3	1657	1615	1603	15.7
Q _β		1636	1583	25.2	1641	1587	2.64	1635	1593	1585	10.9	1636	1591	1583	1.88
Q _β	1560	1632	1580	1.08	1632	1579	0.00	1634	1593	1584	0.88	1635	1590	1582	10.3
Q _β		1542	1494	0.67	1541	1492	0.79	1536	1504	1494	1.10	1540	1501	1492	1.71
Q _β	1490	1534	1486	0.21	1541	1492	0.15	1530	1499	1488	0.29	1537	1497	1488	0.00
Q _β		1491	1445	5.04	1493	1447	11.0	1490	1463	1449	20.6	1493	1462	1446	4.06
Q _β	1430	1488	1441	19.5	1479	1433	0.00	1481	1454	1441	5.38	1492	1457	1446	24.1
Q _β		1377	1336	4.06	1369	1328	0.95	1367	1332	1327	3.47	1368	1328	1327	3.00
Q _β	1330	1362	1321	9.16	1364	1323	0.00	1361	1332	1325	0.20	1367	1327	1325	3.31
Q _β		1358	1317	1.57	1344	1303	0.24	1345	1320	1311	23.4	1350	1320	1310	0.28
Q _β	1290	1335	1295	29.8	1320	1281	0.00	1331	1307	1294	0.21	1350	1319	1309	49.1
Q _β		1270	1233	345.	1288	1250	154.	1297	1270	1260	250.	1299	1274	1260	288.
Q _β	1240	1238	1202	0.05	1218	1183	0.04	1210	1191	1180	0.16	1216	1194	1181	0.02
Q _β		1207	1172	127.	1215	1180	1.18	1205	1190	1175	14.7	1210	1190	1176	33.1
Q _β	1170	1196	1162	0.12	1195	1161	0.03	1189	1174	1160	0.12	1195	1175	1160	0.03
Q _β		1194	1160	0.30	1194	1160	0.00	1189	1177	1160	0.02	1194	1177	1160	0.13
Q _β	1100	1150	1117	8.36	1182	1148	1.38	1171	1147	1139	31.0	1173	1152	1140	5.77
Q _β		1135	1103	3.20	1118	1086	7.44	1108	1077	1081	3.20	1117	1083	1085	5.53
Q _β	1070	1110	1079	4.46	1105	1074	0.00	1107	1084	1079	2.91	1112	1083	1081	3.27
Q _γ		1063	1034	0.00	1061	1032	0.13	1057	1037	1030	1.64	1059	1039	1030	2.10
Q _γ	1040	1057	1028	8.00	1057	1028	0.63	1052	1034	1025	1.22	1056	1036	1027	0.16
Q _γ		1021	993	0.08	1018	990	0.40	1017	1004	991	0.58	1020	1003	992	0.01
ρ	1000	1016	988	0.68	1016	988	0.78	1016	1002	990	1.77	1018	1005	990	2.29
Q _γ		1016	988	4.94	996	969	0.18	1013	997	984	0.08	1006	993	979	0.00
ρ	(997)	1013	985	0.00	995	968	0.13	999	987	969	0.09	1005	993	978	1.87
ρ		984	958	1.35	964	939	0.05	991	980	961	0.31	986	978	959	0.17
Q _γ		980	954	0.00	960	935	0.00	969	964	938	0.00	981	974	954	7.33
ρ		942	917	0.93	955	930	58.66	956	942	50.72	58.6	960	944	935	22.1
Q _γ		939	914	78.4	930	905	2.97	955	942	0.80	2.97	954	937	929	0.26
ρ	(896)	912	888	0.00	905	881	25.67	919	906	29.13	25.6	939	925	914	47.6
ρ		857	835	1.93	859	837	0.15	869	853	0.22	0.15	872	857	850	0.34
ρ	(818)	831	810	6.50	852	830	0.00	859	848	0.01	0.00	868	851	845	4.05
ρ		817	797	0.00	799	778	23.47	818	807	5.43	23.4	831	817	809	4.34
ρ	(754)	756	737	0.00	778	759	0.92	784	773	26.52	0.92	780	768	760	11.4
		724	706	0.01	759	740	15.09	732	724	3.91	15.1	733	724	715	1.92
ρ	(687)	709	691	116	726	708	8.99	725	716	48.18	8.9	719	706	701	98.4
ρ		688	671	3.71	714	697	42.91	713	706	30.66	42.9	713	702	695	6.08
ρ-χ		662	646	0.00	706	689	21.97	702	692	4.53	21.9	696	687	679	0.85
γ		654	638	38.0	646	631	47.81	651	644	41.96	47.8	652	645	637	40.4
γ		637	622	0.10	632	617	0.00	630	624	0.08	0.00	633	626	618	0.05
γ	(613)	631	616	0.01	630	615	0.01	630	624	0.22	0.01	631	624	616	0.27
γ		547	535	0.95	593	579	12.61	584	578	1.84	12.6	573	563	559	0.00
χ		481	470	0.00	483	472	0.02	452	445	0.55	0.02	453	444	442	1.14
γ		444	434	4.63	405	396	0.06	445	440	0.50	0.06	448	439	438	0.96
χ		425	416	0.03	398	389	0.00	417	409	0.05	0.00	426	417	417	0.00
χ	(407)	411	402	0.03	392	383	0.17	402	397	0.03	0.17	415	406	406	0.32
χ		379	370	0.00	332	325	6.20	356	352	7.41	6.20	381	374	373	6.53
β _{cc}		294	288	0.06	256	251	0.04	282	278	0.31	0.04	290	284	284	0.05
β _{cc}	(242)	254	248	4.75	215	211	0.00	215	212	2.64	0.00	238	234	233	3.95
χ		161	158	0.00	156	153	1.56	204	201	1.21	1.56	216	211	212	0.02
γ _{ccc}		156	153	0.84	117	115	1.61	128	127	0.88	1.61	138	134	135	2.13
χ _{co}		132	130	0.63	56	55	0.47	71	61	0.65	0.47	97	88	95	0.46

Примечание. Условные обозначения форм колебаний аналогичны принятым в работе [2]. Во втором столбце в скобках приведены значения соответствующих характеристических колебаний монозамещенных бензола. I – плоская модель, II – твист-конформер, III – модель ($\pi/2$), IV – модель ($\pi/4$). ν_h , ν_m , ν_{anh} обозначают гармонические, масштабированные и ангармонические частоты колебаний. В столбце ИК приведены рассчитанные значения интенсивностей в Км/Моль.



зольных кольцах конформеров. Для соответствующих деформационных колебаний кинематический эффект по порядку величины сравним с ангармоническими поправками. Остальные валентные углы бензольных фрагментов попадают в узкий диапазон 119.6–121.8°. Длины связей ацетонового остова ($\text{CO}=1.22\text{--}1.23\text{ \AA}$, $\text{CC}=1.50\text{--}1.51\text{ \AA}$), бензольных фрагментов ($\text{CC}=1.39\text{--}1.40\text{ \AA}$) практически совпадают с таковыми в ацетоне и бензоле [2]. Влиянием ангармонизма колебаний на геометрические параметры можно пренебречь.

Неэмпирические квантовые расчеты колебательных спектров в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний, выполненные в работе [4], не позволили воспроизвести крутильные колебания бензольных колец относительно связей C_1C_3 и C_1C_{14} для симметричных (C_{2v}) конформеров. Обе частоты отрицательны. Для конформера C_s отрицательна одна частота. В ассиметричном конформере (C_1) крутильные колебания квантовым расчетом воспроизводятся ($\sim 70\text{ см}^{-1}$).

Вопрос о конформационной структуре бензофенона решался путем оптимизации геометрии для трех исходных приближений, соответствующих отклонению от плоской, твист и модели $\pi/2$ на 1°. Все эти исходные приближения привели к тем же результатам, что и несимметричная модель $\pi/4$. При этом двугранные углы между фрагментом $\text{O}_2\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_{14}$ и каждым фенильным кольцом ($\text{D}(2,1,3,4)$, $\text{D}(2,1,14,19)$) лежат в диапазоне $26.07^\circ\text{--}26.13^\circ$, углы ($\text{D}(14,1,3,8)$, $\text{D}(3,1,14,15)$) – в диапазоне $30.08^\circ\text{--}30.21^\circ$. Длины валентных связей и валентных углов самих бензольных фрагментов совпадают с точностью до 2-го знака мантиссы. Минимумы адиабатических потенциалов совпадают с точностью до 4-го знака. Промежуточные значения геометрических параметров и адиабатического потенциала указывают, что потенциальная яма, соответствующая сечению крутильных колебаний, является монотонной. Таким образом, квантовые расчеты указывают на наличие лишь одного конформера для свободной молекулы бензофенона. Такой же результат получен нами и при оптимизации геометрии для 4-метил-, 4-амино- и 4-хлорзамещенных бензофенона. Диапазоны значений указанных выше двугранных углов равны соответ-

ственно $26.55^\circ\text{--}26.67^\circ$, $30.58^\circ\text{--}30.73^\circ$; $29.42^\circ\text{--}29.79^\circ$; $26.37^\circ\text{--}26.62^\circ$ и $30.58^\circ\text{--}30.73^\circ$; $33.69^\circ\text{--}34.14^\circ$; $30.47^\circ\text{--}30.76^\circ$.

Результаты интерпретации фундаментальных колебаний для различных моделей бензофенона представлены в таблице. Имеющиеся дублеты частот определяются наличием двух бензольных фрагментов. Разность частот дублета определяется моделью конформера, но укладывается в границы диапазонов изменения фундаментальных колебаний в монокристаллическом бензоле [2]. Это дает основание считать достоверной интерпретацию колебательного спектра бензофенона в области ниже 900 см^{-1} , предлагаемую в таблице. В основном это касается неплоских (типа ρ и χ) колебаний бензольных фрагментов.

Отметим, что результаты модельных расчетов колебательных спектров для всех конформеров симметрии C_1 приводят к результатам четвертой модели в таблице. Разность фундаментальных частот колебаний не превышает $1,5\text{ см}^{-1}$. Различия в значениях интенсивностей в ИК спектрах не превышают долей процента.

Из таблицы следует, что интенсивность полос в ИК спектрах существенно (особенно в диапазоне ниже 1000 см^{-1}) зависит от типа конформера.

Учет ангармонизма колебаний улучшает согласие экспериментальных и расчетных данных по частотам фундаментальных колебаний. Для валентных колебаний связей CH удается устранить отклонение в частотах ($\sim 150\text{ см}^{-1}$), для деформационных колебаний (типа β) $\sim 50\text{ см}^{-1}$. Наличие большого числа резонансов (>150 резонансов Ферми и >25 резонансов Дарлинг–Деннисона) на смещении колебательных уровней сказывается незначительно. Оно полностью укладывается в границы поправок, полученных адиабатической теорией возмущения второго порядка.

Для первых двух конформеров нам не удалось осуществить расчет параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении [3]. В таблице для них представлены результаты процедуры масштабирования [8] по соотношению: $\nu_m = (a\nu_h + b)\nu_h$ ($a = 8.35 \cdot 10^{-6}$, $b = 0.9813$). Для оставшихся двух конформеров имеется возможность сравнить результаты расчета фундаменталь-



ных колебательных состояний в ангармоническом приближении (v_{anh}) и процедуры масштабирования. Становится понятным использование авторами работ [5, 6] различных масштабирующих соотношений для разных частотных диапазонов как стремление достичь хорошего согласия эксперимента и расчета колебательных состояний в монозамещенных бензофенона. При таком подходе, по нашему мнению, к одному из недостатков процедуры масштабирования (как методу учета влияния ангармоничности колебаний [8]) – невозможности анализировать обертоновые состояния, добавляется еще и произвол в выборе параметров масштабирующего соотношения. В этом плане неэмпирические расчеты колебательных состояний в ангармоническом приближении предпочтительнее.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1) предсказательные возможности метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d) позволяют дать надежную интерпретацию колебательных спектров для исследуемого класса соединений;

2) оценку гармонических параметров адиабатического потенциала – квадратичных силовых постоянных [2] можно получить в рамках указанного квантового метода из расчетов в гармоническом приближении. Процедуру масштабирования здесь следует рассматривать как метод учета ангармонизма колебаний;

3) низкочастотные крутильные колебания фенильных колец воспроизводятся неэмпирическим квантовым расчетом только для асимметричной модели конформера бензофенона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках прямых квантовых DFT методов осуществлен расчет параметров адиабатического потенциала четырех конформеров бензофенона. Согласно квантовым расчетам возможен лишь один конформер (C1 симметрии) свободной молекулы бензофенона, для которого воспроизводятся крутильные колебания бензольных фрагментов и реализуется расчет колебательного спектра в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Безродная Т.В., Мельник В.И., Пучковская Г.А., Савранский Л.И. Колебательные и электронные спектры бензофенона в различных фазовых состояниях: ab initio расчет и эксперимент // Журн. структ. химии. 2006. Т.47, №1. С.192–197.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
4. Элькин П.М., Смирнов А.В., Гордеев И.И. Dft анализ структуры и спектров конформеров бензофенона // Юж.-рос. вестн. геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №5(18). С.124–127.
5. Krishnakumar V., Muthunatesan S., Keresztury G., Sundius T. Scaled quantum chemical calculations and FTIR, FT-Raman spectral analysis of 3,4-diamino benzophenone // Spectrochim. Acta. 2005. V.62A, №4–5. P.1081–1088.
6. Sasiadek W., Kucharska E., Hanuza J., Maczka M., Kaminski A.A., Klapper H. IR and Raman studies, and DFT quantum chemical calculation of vibrational level for α -4-methylbenzophenone // Vibrational Spectroscopy. 2007. V.43, №1. P.165–176.
7. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. Масштабирующие множители, как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // Журн. физ. химии. 2007. Т.81, №4. С.680–689.
8. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 2004. 396 с.

Подписка на I полугодие 2008 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36015,
раздел 11 «Известия высших учебных заведений»,
раздел 39 «Физико-математические науки. Химические науки».
Журнал выходит 2 раза в год.

Подписка оформляется по заявочным письмам
непосредственно в редакции журнала.

Заявки направлять по адресу:

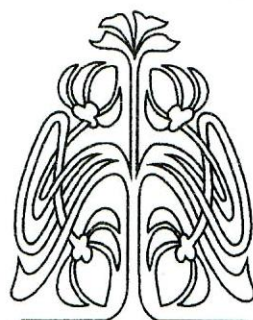
410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

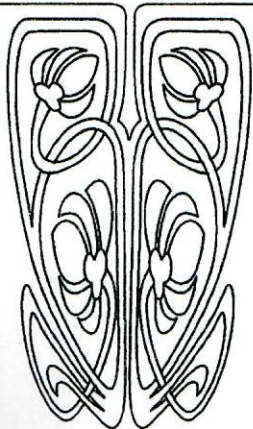
Тел. (845-2) 52-26-85, 52-50-04; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: izdat@sgu.ru

Каталожная цена одного выпуска 250 руб.



ПРИЛОЖЕНИЯ



ISSN 1814-733X. ISSN 1817-3020

Известия Саратовского университета. Новая серия. 2007. Том 7.
Серия Физика. Выпуск 2

100-00



Заведующий кафедрой теоретической и ядерной физики
Александр Самойлович Шектер (07.07.1907–31.05.1988)