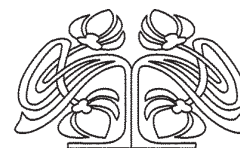




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2017 Том 17
ISSN 1814-733X
ISSN 1817-3020
Издается с 2001 года

Серия Физика, выпуск 1

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918 и «Ученых записок СГУ» 1923–1962

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Теоретическая и математическая физика

Цой В. И. AD НОС квантование электромагнитных импульсов
в среде с дисперсией

5

Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В.
ИК спектры трифенилфосфита и их интерпретация
на основе молекулярного моделирования

11

**Тен Г. Н., Глухова О. Е., Слепченков М. М.,
Щербакова Н. Е., Баранов В. И.**
Моделирование колебательных спектров L-триптофана
в конденсированных состояниях

20

Физика конденсированного состояния вещества

Хлопов Б. В., Чучева Г. В., Митягина А. Б.
Фазовые изменения мультиферроидных магнитных материалов,
применяемых в системах внешней памяти

33

Твердотельная электроника, микро- и наноэлектроника

Давидович М. В., Глухова О. Е., Слепченков М. М.
Терагерцевый транзистор на основе графена

44

Из истории физики

Первушин В. Н. Д. И. Блохинцев о духовных основах
научного творчества

55

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук

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.
Зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-56150 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания в объединенном каталоге «Пресса России» 36015, раздел 30 «Научно-технические издания. Известия РАН. Известия вузов». Журнал выходит 4 раза в год

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Редактор
Бучко Ирина Юрьевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Юдина Инна Геннадиевна

Адрес учредителя, издателя и редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89
E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 20.02.2017.
Формат 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 7.44 (8.0).
Тираж 500 экз. Заказ 21-Т.

Отпечатано в типографии
Саратовского университета.
Адрес типографии:
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2017



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует на русском и английском языках научные статьи по физике, содержащие новые результаты исследований, статьи учебно-методического характера, содержащие инновационную компоненту, статьи по методологии разделов физической науки, статьи, отражающие хронику научных мероприятий и важных событий в жизни физического сообщества. Материалы, ранее опубликованные или представленные для публикации в другие журналы, к рассмотрению не принимаются.

Рекомендуемый объем статьи – до 16 страниц текста, 5 рисунков и 4 таблицы, объемом краткого сообщения – до 6 страниц текста, 2 рисунка и 2 таблицы. Таблицы не должны превышать 20% общего объема статьи.

На русском языке статья содержит: УДК, заглавие, инициалы и фамилии авторов, название их места работы, электронный адрес автора, с которым ведётся переписка, аннотацию (около 12 строк), ключевые слова (не более 15), текст благодарности и ссылки на гранты, список литературы.

На английском языке необходимо продублировать: заглавие, инициалы и фамилии авторов, аннотацию, ключевые слова.

Редакция рекомендует авторам структурировать текст, используя подзаголовки. Текст должен быть набран и напечатан через 1,5 интервала на бумаге формата А4 с полями 2,5 см, шрифт Times New Roman, размер шрифта основного текста – 14, второстепенного (аннотация, ключевые слова, сноски, таблицы, подписи к рисункам, приложения, список литературы, примечания) – 12; все страницы рукописи, таблицы, рисунки, следует пронумеровать. Иллюстрации и таблицы представляются дополнительно отдельным файлом. Рисунки должны быть в формате TIFF, JPG, CDR, BMP с разрешением не меньше 300 dpi, в черно-белом виде. Нумерация источников в списке литературы должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте, ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Для публикации статьи необходимо представить в редакцию:

– подписанный авторами текст статьи, включая резюме и ключевые слова, таблицы, рисунки и подписи к ним (2 экз.);

– сведения об авторах на русском и английском языках: фамилия, имя, отчество, место работы, должность, ученые степень и звание, служебные адреса и телефоны, адреса электронной почты, указать автора, ответственного за переписку с редакцией (1 экз.);

– файлы всех вышеперечисленных материалов в форме документа Microsoft Word doc или Word docx;

– направление от организации (1 экз.).

Почтовый адрес редакции: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, физический факультет, журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика», главному редактору.

Электронный адрес: fizika.sgu@bk.ru

Сайт журнала: fizika.sgu.ru

CONTENTS

Scientific Part

Theoretical and Mathematical Physics

Tsoy V. I. AD HOC Quantization of the Electromagnetic Momentum for a Dispersive Medium 5

Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V. IR Spectra of Triphenyl Phosphite and Their Interpretation by Molecular Modeling 11

Ten G. N., Glukhova O. E., Slepchenkov M. M., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Modeling of Vibrational Spectra of L-tryptophan in Condensed States 20

Physics of Condensed Matter

Hlopov B. V., Chucheva G. V., Mityagina A. B. Phase Changes of Multiferroic Magnetic Materials, Used in External Memory Systems 33

Solid State Electronics, Micro and Nanoelectronics

Davidovich M. V., Glukhova O. E., Slepchenkov M. M. The Graphene Based Terahertz Transistor 44

From the History of Physics

Pervushin V. N. D. I. Blokhintsev about the Spiritual Foundations of Scientific Creativity 55



**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛОВ
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ»**

Главный редактор

Чумаченко Алексей Николаевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Коронковский Алексей Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Халова Виктория Анатольевна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционного совета:

Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)

Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)

Данилов Виктор Николаевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ивченков Сергей Григорьевич, доктор соц. наук, профессор (Саратов, Россия)

Коссович Леонид Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Устьянцев Владимир Борисович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шамионов Раиль Мунирович, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)

**EDITORIAL COUNCIL OF THE JOURNALS
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES»**

Editor-in-Chief – Chumachenko A. N. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Koronovskii A. A. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Khalova V. A. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Council:

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

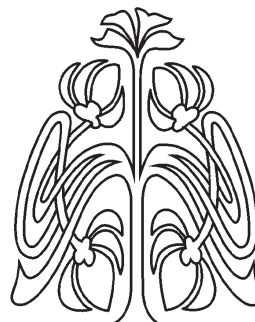
Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

Usanov D. A. (Saratov, Russia)

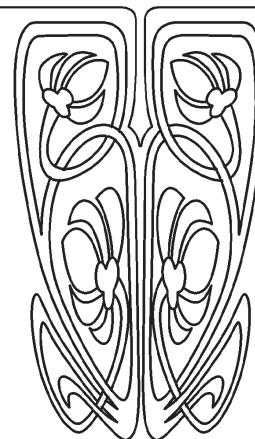
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННЫЙ
СОВЕТ**





**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: ФИЗИКА»**

Главный редактор

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместители главного редактора

Анищенко Вадим Семенович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Тучин Валерий Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Скрипаль Анатолий Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Аникин Валерий Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Бабков Лев Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Вадивасова Татьяна Евгеньевна, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Вениг Сергей Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Виницкий Сергей Ильич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Дубна, Россия)

Горохов Александр Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Самара, Россия)

Грибов Лев Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)

Давидович Михаил Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Кудряшов Валерий Павлович, доктор техн. наук (Саратов, Россия)

Кузнецов Сергей Петрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Лёвин Юрий Иванович, кандидат физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Мельников Леонид Аркадьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Нефёдов Игорь Сергеевич, доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник университета Аалто (Хельсинки, Финляндия)

Никитов Сергей Аполлонович, доктор физ.-мат. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)

Резчиков Александр Фёдорович, доктор техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Саратов, Россия)

Скрипаль Александр Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Сухоруков Глеб Борисович, профессор Университета Королевы Марии (Лондон, Великобритания)

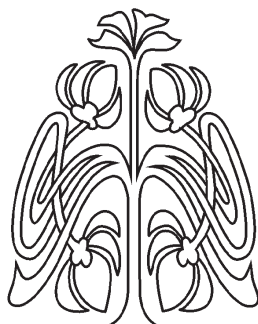
Трубецков Дмитрий Иванович, доктор физ.-мат. наук, профессор, чл.-корр. РАН (Саратов, Россия)

Филимонов Юрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

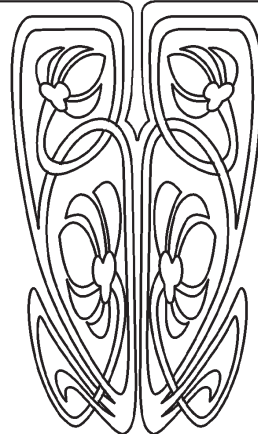
Хлебцов Николай Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шараевский Юрий Павлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шиманский-Гайер Лутц, Ph.D, профессор Гумбольдтского университета (Берлин, Германия)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**



**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: PHYSICS»**

Editor-in-Chief – Usanov D. A. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Anishchenko V. S. (Saratov, Russia)

Tuchin V. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Skripal An. V. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Anikin V. M. (Saratov, Russia)

Babkov L. M. (Saratov, Russia)

Gorokhov A. V. (Samara, Russia)

Gribov L. A. (Moscow, Russia)

Davidovich M. V. (Saratov, Russia)

Filimonov Yu. A. (Saratov, Russia)

Khlebtsov N. G. (Saratov, Russia)

Kudryashov V. P. (Saratov, Russia)

Kuznetsov S. P. (Saratov, Russia)

Levin Yu. I. (Saratov, Russia)

Nefedov I. S. (Helsinki, Finland)

Nikitov S. A. (Moscow, Russia)

Melnikov L. A. (Saratov, Russia)

Rezchikov A. F. ((Saratov, Russia)

Schimanski-Geier L. (Berlin, Germany)

Sharaevsky Yu. P. (Saratov, Russia)

Skripal A. V. (Saratov, Russia)

Sukhorukov G. B. (London, UK)

Trubetskov D. I. ((Saratov, Russia)

Vadivasova T. E. (Saratov, Russia)

Vinitsky S. I. (Dubna, Russia)

Wenig S. B. (Saratov, Russia)



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 535.14; 537.8

АД НОС КВАНТОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ В СРЕДЕ С ДИСПЕРСИЕЙ

В. И. Цой

Цой Валерий Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры компьютерной физики и метаматериалов на базе Саратовского филиала Института радиофизики и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, tsoyvi@info.sgu.ru

Предложен вариант устранения имеющегося несоответствия между экспериментальными импульсами фотона в прозрачной среде с дисперсией и теоретическим импульсом фотона в схеме ад нос квантования. Показано, что при квантовании электромагнитных импульсов в среде с дисперсией рационально исходить из обобщенной формулы для импульса Минковского. Обобщенная формула имеет вид формулы для среды без дисперсии с коэффициентом, учитывающим наличие дисперсии, и соответствует сохраняющейся величине. Этот коэффициент совпадает с коэффициентом, отличающим плотность энергии электромагнитного поля в среде с дисперсией от плотности энергии без дисперсии. Квантование импульса, заданного в такой форме, приводит к теоретическому импульсу фотона в среде, согласующемуся с импульсами, передаваемыми излучающим или поглощающим частицам внутри среды. Рассмотренная схема квантования включает в себя случай, когда среда имеет отрицательные электрическую и магнитную проницаемость (случай левой среды).

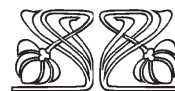
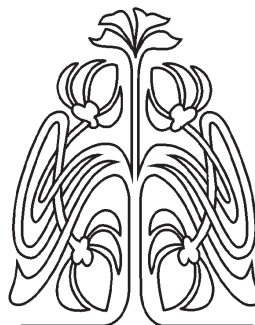
Ключевые слова: импульс Абрагама, импульс Минковского, импульс фотона в среде, фотон в левой среде.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-5-10

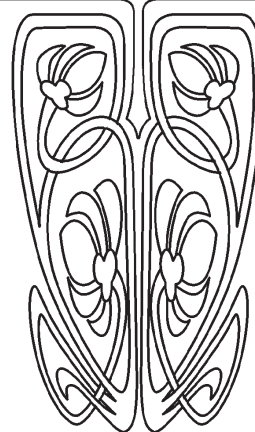
Введение

Проблема описания сил и импульсов в среде с электромагнитным полем является одной из постоянно дискутируемых общих проблем электродинамики и оптики [1–10]. Эти дискуссии важны также для понимания прикладных задач, в частности, в связи с оптическими силами – давлением отраженной, пропущенной и поглощенной волнами, а также объемными силами [4]. Одна из объемных сил – сила Абрагама в прозрачном диэлектрике. Сила Абрагама связана с сохранением скорости центра энергии в системе поле–вещество и была обнаружена экспериментально в работе [11]. Не связанный с веществом «собственный» импульс поля в соответствии с теорией относительности определяется плотностью потока энергии \mathbf{S} излучения и равен плотности полевого импульса Абрагама $\mathbf{g}^A = \mathbf{s}^0 (S/c^2)$. Этот импульс был зарегистрирован на оптических частотах при выходе излучения из оптического волокна [12].

В случае однородного диэлектрика без дисперсии с электрической и магнитной проницаемостью $\varepsilon > 0, \mu > 0$ допустимо такое описание импульса электромагнитного поля, при котором никакие силы в среде не рассматриваются. В этом случае поле описывается



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





плотностью импульса Минковского $\mathbf{g}^M = \varepsilon\mu \mathbf{g}^A$ [4–10]. При этом энергия поля в среде переносится со скоростью $v = c/\sqrt{\varepsilon\mu}$, и импульс Абрагама должен уменьшаться, а импульс Минковского увеличиваться пропорционально показателю преломления $n_{ph} = \sqrt{\varepsilon\mu}$. Эксперименты [13] с высокой точностью показали, что импульс, переданный зеркалу, погруженному в среду, увеличивается пропорционально показателю преломления, в том числе при наличии дисперсионной зависимости показателя преломления от частоты $n = n(\omega)$. В этом случае сохранение импульса вполне описывается по Минковскому.

Таким образом, в макроскопической электродинамике используются по крайней мере два способа описания импульса, по Абрагаму и по Минковскому. Этим двум способам должны соответствовать две меры импульса фотона, \mathbf{p}^A и \mathbf{p}^M .

Импульсы макроскопической электродинамики и импульсы фотонов в среде

Макроскопическая плотность импульса поля, передаваемого внутри среды, именно плотность Минковского \mathbf{g}^M , соответствует определяемому волновым вектором $\mathbf{k} = k\mathbf{k}^0$ импульсу фотона в среде $\mathbf{p}_{phot} = \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_0 n_{ph} = \mathbf{p}^M$. Для этого импульса и энергии фотона $E_{phot} = \hbar\omega$ справедливы законы сохранения [6]. Эти характеристики для фотона в среде были впервые введены В. Л. Гинзбургом в квантовой теории черенковского излучения [14]. В этой связи следует упомянуть предсказанный в работе [15] и экспериментально обнаруженный в работе [16] обратный эффект Черенкова в среде с отрицательными проницаемостями. Тот факт, что направление излучения в этом случае образует тупой угол с направлением сверхсветовой скорости в среде излучающей частицы, также можно объяснить тем, что импульс фотона в среде равен $\hbar\mathbf{k}$. Нужно добавить, что сохранение импульсов $\hbar\mathbf{k}$ согласуется с условиями фазового синхронизма в нелинейной оптике [4].

Прямое измерение импульса фотона, распространяющегося в среде, было осуществлено путем экспериментального определения импульса поглощающего атома, и оказалось, что импульс отдачи атома $\mathbf{p}_{atom} = \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_0 n_{ph} = \mathbf{p}^M$

[17]. С другой стороны, в полном соответствии с представлением о скорости распространения энергии было подтверждено экспериментально, что одиночные фотоны проходят через стеклянную пластинку не с фазовой скоростью $v = c/n_{ph}$, а с групповой скоростью $v_{gr} = c/n_{gr}$ [18]. Это приводит к заключению об импульсе фотона $\mathbf{p}_{phot} = \hbar\omega\mathbf{v}_{gr}/c^2 = \mathbf{p}_0/n_{gr} = \mathbf{p}^A$ в соответствии с макроскопической плотностью импульса Абрагама $\mathbf{g}^A = \mathbf{S}/c^2$. Таким образом, результаты измерений над одиночными фотонами соответствуют макроскопическим измерениям в том смысле, что импульсы Абрагама и Минковского дополняют друг друга и равны для фотонов величинам

$$\mathbf{p}^A = \hbar\omega\mathbf{v}_{gr}/c^2 = \mathbf{p}_0/n_{gr}, \quad (1)$$

$$\mathbf{p}^M = \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_0 n_{ph}. \quad (2)$$

Квантование электромагнитных импульсов

В среде без дисперсии групповой и фазовой показатели преломления совпадают, $n_{gr} = n_{ph}$, и импульсы Абрагама и Минковского для фотона соотносятся так же, как в макроскопической электродинамике, $\mathbf{p}^M = \mathbf{p}^A n_{ph}^2$. Однако в случае среды с дисперсией вопрос о соответствии макроскопического и квантового описания импульсов поля не тривиален. Прделанное в работе [19] «ad hoc» квантование электромагнитных импульсов привело к выводу о том, что теоретическая величина импульса фотона по Абрагаму совпадает, а теоретическая величина импульса по Минковскому отличается от полученных экспериментально величин (1), (2):

$$\mathbf{p}_{GC}^A = \mathbf{p}_0/n_{gr}, \quad \mathbf{p}_{GC}^M = \mathbf{p}_0(n_{ph}^2/n_{gr}). \quad (3)$$

Заметим, что вытекающее из последних выражений соотношение $\mathbf{p}_{GC}^M = \mathbf{p}_{GC}^A n_{ph}^2$ совпадает с соотношением между макроскопическими импульсами в среде без дисперсии. Возникает вопрос: почему в среде с дисперсией сохраняется не импульс Минковского (3), а «канонический импульс» (2)? Один из возможных ответов на этот вопрос предложен в работе [20], в которой предполагается, что при квантовании импульса Минковского кванты поля в среде с дисперсией являются совокупностью поляритонов, каждый из которых вносит свою долю (3) в импульс (2). В работе [21] разработана схема экспериментальной проверки этого предположения.



Покажем, что проблему можно решить, не прибегая к картине поляритонов. Выразим энергию электромагнитного поля W в среде с дисперсией через комплексные амплитуды $A(\mathbf{k})$ пространственных гармоник векторного потенциала. Следуя работе [19], разложим векторный потенциал по поляризованным (с векторами поляризации \mathbf{e}_s) поперечным, $\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{k} = 0$, плоским волнам в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \overline{A}(\mathbf{r}, t) + \overline{A}^*(\mathbf{r}, t) = \\ &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A_s(\mathbf{k}) \mathbf{e}_s \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega(\mathbf{k})t) + cc. \end{aligned} \quad (4)$$

Пользуясь формулой Бриллюэна для плотности энергии w в среде с дисперсией [1]

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial(\omega\varepsilon)}{\partial\omega} \langle \mathbf{E}^2 \rangle + \frac{\partial(\omega\mu)}{\partial\omega} \langle \mathbf{H}^2 \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{8\pi} \left[\frac{\partial(\omega\varepsilon)}{\partial\omega} \left\langle \left(\frac{1}{c} \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 \right\rangle + \frac{\partial(\omega\mu)}{\partial\omega} \frac{1}{\mu^2} \langle (\text{rot } \mathbf{A})^2 \rangle \right], \end{aligned} \quad (5)$$

получим распределение энергии поля по осцилляторам

$$W = \int w d^3r = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \left(\frac{n_{ph}/\mu}{v_{gr}/c} \right) A_s^*(\mathbf{k}) A_s(\mathbf{k}). \quad (6)$$

В этом выражении дисперсия проявляется посредством групповой скорости

$$\begin{aligned} v_{gr} &= \frac{c}{n_{ph} + \omega(dn_{ph}/d\omega)} = \\ &= v_{ph} \frac{1}{1 + (\omega/2\varepsilon)(d\varepsilon/d\omega) + (\omega/2\mu)(d\mu/d\omega)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Заметим, что в случае плоской волны плотность энергии (5) можно представить в виде плотности энергии в отсутствие дисперсии w_0 , умноженной на коэффициент v_{ph}/v_{gr} , учитывающий дисперсию:

$$w = \frac{\varepsilon \mathbf{E}^2}{4\pi} \left(1 + \frac{\omega}{2\varepsilon} \frac{\partial\varepsilon}{\partial\omega} + \frac{\omega}{2\mu} \frac{\partial\mu}{\partial\omega} \right) = w_0 \frac{v_{ph}}{v_{gr}}. \quad (8)$$

Согласно последней формуле материалы с отрицательными проницаемостями (левые среды) можно отличать от обычных материалов, полагая формально $w_0 < 0$ и $v_{ph}/v_{gr} < 0$, $v_{ph}v_{gr} < 0$. В картине с использованием разложения (4) в спектр волновых векторов, направление которых совпадает с направлением фазовых скоростей

$\mathbf{v}_{ph} = d\omega/d\mathbf{k}$, фазовая скорость должна считаться положительной, $v_{ph} > 0$. Тогда для левых сред групповая скорость должна считаться отрицательной, $v_{gr} < 0$.

Энергия (6) представлена суммой энергии осцилляторов поля, следовательно, суммой энергии фотонов

$$W = \int w d^3r = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega(k) \alpha_s^*(\mathbf{k}) \alpha_s(\mathbf{k}). \quad (9)$$

Этот интеграл соответствует гамильтониану набора осцилляторов

$$\hat{H} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega(k) a_s^+(\mathbf{k}) a_s^-(\mathbf{k}) \quad (10)$$

с операторами рождения кванта a_s^+ и уничтожения a_s^- , подчиненными условию коммутации [19]

$$[a_r^-(\mathbf{k}) a_s^+(\mathbf{k}')] = (2\pi)^3 \delta_{rs} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (11)$$

При этом оператору $\hat{n}(\mathbf{k}) = a_s^+(\mathbf{k}) a_s^-(\mathbf{k})$ можно придать смысл оператора плотности числа фотонов в шкале пространственных частот ($k_\alpha/2\pi$). Таким образом, квантование поля в среде с дисперсией можно осуществлять заменой комплексной амплитуды пространственной гармоники векторного потенциала $A_s(\mathbf{k})$ на содержащее оператор уничтожения $a_s^-(\mathbf{k})$ выражение по правилу

$$A_s(\mathbf{k}) \rightarrow \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega}} v_{ph} v_{gr} \mu a_s^-(\mathbf{k}). \quad (12)$$

В соответствии с разложением (4) по пространственным частотам и определением плотности импульса Абрагама $\mathbf{g}^A = (1/4\pi c)(\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ представим полный импульс Абрагама \mathbf{G}^A в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^A &= \int \mathbf{g}^A d^3r = \int \left(\frac{1}{4\pi c} \right) \left(-\frac{1}{\mu c} \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \times \text{rot } \mathbf{A} \right) d^3r = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{k\omega}{\mu c^2} A_s^*(\mathbf{k}) A_s(\mathbf{k}) \mathbf{k}^0 = \\ &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{v_{ph} v_{gr}}{c^2} \frac{\hbar\omega}{c} \sqrt{\varepsilon\mu} a_s^+(\mathbf{k}) a_s^-(\mathbf{k}) \mathbf{k}^0. \end{aligned} \quad (13)$$

Обратим внимание на то, что волновое число $k = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon\mu}$ вещественно, если электрическая и магнитная проницаемости имеют одинаковый, положительный или отрицательный знак. Одновременная смена знака проницаемостей сопровождается изменением направления импульса



Абрагама (13) на противоположное вследствие изменения знака групповой скорости v_{gr} . С учетом этого процедура квантования (11) приводит к оператору импульса Абрагама

$$\hat{\mathbf{G}}^A = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega}{c} \frac{v_{gr}}{c} \mathbf{k}^0 \hat{n}(\mathbf{k}) \quad (14)$$

в согласии с тем, что в среде с отрицательной групповой скоростью $v_{gr} < 0$ направление потока энергии противоположно направлению волнового вектора. Из последнего выражения видно, что модуль импульса Абрагама одного фотона дается, как и ожидалось, формулой (1).

Обратимся к определению плотности импульса Минковского без дисперсии $\mathbf{g}_0^M = (1/4\pi c)(\mathbf{D} \times \mathbf{B})$ [4, 22] и материальным уравнениям для сред с дисперсией [1]

$$\partial \bar{\mathbf{D}} / \partial t = -i\omega \varepsilon \bar{\mathbf{E}} + (d\omega \varepsilon / d\omega) (\partial \bar{\mathbf{E}}_0 / \partial t) \exp(-i\omega t), \quad (15)$$

$$\partial \bar{\mathbf{B}} / \partial t = -i\omega \mu \bar{\mathbf{H}} + (d\omega \mu / d\omega) (\partial \bar{\mathbf{H}}_0 / \partial t) \exp(-i\omega t). \quad (16)$$

Примем также во внимание соотношение (7) между групповой и фазовой скоростями. Используя эти выражения, можно показать, что в среде с дисперсией сохраняется обобщенный импульс Минковского [10] с плотностью

$$\mathbf{g}_d^M = \mathbf{g}_0^M (v_{ph}/v_{gr}) = \mathbf{k}^0 (w_0/v_{ph}) (v_{ph}/v_{gr}). \quad (17)$$

Так как плотность импульса по Абрагаму в среде с дисперсией равна

$$\mathbf{g}_d^A = \mathbf{S}/c^2 = \mathbf{k}^0 (w v_{gr}/c^2), \quad (18)$$

получим из равенств (8), (17), (18) соотношение между плотностями импульса Минковского и Абрагама в среде с дисперсией:

$$\mathbf{g}_d^M = \mathbf{k}^0 (w v_{gr}/v_{ph}^2) (v_{ph}/v_{gr}) = \mathbf{g}_d^A n_{ph} n_{gr}. \quad (19)$$

Таким образом, полный импульс Минковского определяется такими же интегралами, как (13), (14), но только подынтегральные выражения приобретают множитель $n_{ph} n_{gr}$. Следовательно, оператор импульса Минковского имеет вид

$$\hat{\mathbf{G}}^M = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega}{c} n_{ph} \mathbf{k}^0 \hat{n}(\mathbf{k}), \quad (20)$$

т.е. соответствующий обобщенному импульсу Минковского импульс одного фотона описывается формулой (2).

Заключение

Хотя к настоящему времени сложилось достаточно полное общее представление об

электромагнитных импульсах и силах в среде без дисперсии, остаются вопросы, касающиеся импульсов в средах с дисперсией. В частности, нет единого мнения о направлении импульса поля в средах с отрицательными проницаемостями. Кроме того, нет однозначного соответствия между классическими импульсами и импульсами фотонов в схеме квантования: имеется различие между полученными экспериментально и получаемыми теоретически импульсами фотонов. В данной статье показано, что к согласующемуся с экспериментальными данными импульсу фотона в среде с дисперсией приводит квантование обобщенного импульса Минковского, рассмотренного в работе [10]. В этой связи стоит упомянуть замечание В. Л. Гинзбурга относительно того, что результаты квантовой теории излучения в среде должны «получаться и при правильном применении выражений для тензора энергии-импульса поля в среде» [6].

Список литературы

1. Ландау Д. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
2. Тамм И. Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1989. 504 с.
3. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Электричество. М.: Мир, 1966. 343 с.
4. Griffiths D. J. Resource Letter EM-1: Electromagnetic Momentum // Amer. J. Phys. 2012. Vol. 75. P. 7–18. DOI: 10.1119/1.3641979.
5. Скобельцын Д. В. О тензоре импульс-энергии электромагнитного поля // УФН. 1973. Т. 110. С. 253–292. DOI: 10.3367/UFNr.0110.197306d.0253.
6. Гинзбург В. Л. О законах сохранения энергии и импульса при излучении электромагнитных волн (фотонов) в среде и о тензоре энергии-импульса в макроскопической электродинамике // УФН. 1973. Т. 110. С. 309–319. DOI: 10.3367/UFNr.0110.197306f.0309.
7. Веселаго В. Г. Перенос энергии, импульса и массы при распространении электромагнитной волны в среде с отрицательным преломлением // УФН. 2009. Т. 179. С. 689–694. DOI: 10.3367/UFNr.0179.200906j.0689.
8. Макаров В. П., Рухадзе А. А. Сила, действующая на вещество в электромагнитном поле // УФН. 2009. Т. 179. С. 995–1001. DOI: 10.3367/UFNr.0179.200909e.0995.
9. Давидович М. В. О законах сохранения энергии и импульса электромагнитного поля в среде и при дифракции на проводящей пластине // УФН. 2010. Т. 180. С. 623–638. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006e.0623.
10. Топтыгин И. Н., Левина К. Тензор энергии-импульса электромагнитного поля в средах с дисперсией // УФН. 2016. Т. 186. С. 146–158. DOI: 10.3367/UFNr.0186.201602c.0146.



11. Walker G. B., Lahoz D. G. Experimental observation of Abraham force in a dielectric // *Nature*. 1975. Vol. 253. P. 339–340.
12. She W., Yu J., Feng R. Observation of a Push Force on the End Face of a Nanometer Silica Filament Exerted by Outgoing Light // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 243601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.243601.
13. Jones R. V., Leslie B. The measurement of optical radiation pressure in dispersive media // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1978. Vol. 360. P. 347–363. DOI: 10.1098/rspa.1978.0072.
14. Франк И. М. Оптика источников света, движущихся в преломляющих средах // *УФН*. 1959. Т. 68. С. 397–415.
15. Pafomov V. E. Transition Radiation and Cerenkov Radiation // *Soviet Physics JETP*. 1959. Vol. 36. P. 1321–1324.
16. Sheng Xi, Hongsheng Chen, Tao Jian., Lixin Ran, Ji-angtao Huangfu, Bac-Ian Wu, Jin Au Kong, Min Chen. Experimental Verification of Reversed Cerenkov Radiation in Left-Handed Metamaterial // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. P. 194801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.194801.
17. Campbell G. K., Leanhardt A. E., Mun J., Boyd M., Streed W., Ketterle W., Pritchard D. E. Photon Recoil Momentum in Dispersive Media // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. P. 170403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.170403.
18. Steinberg A. M., Kwiat P. G., Chiao R. Y. Dispersion Cancellation in a Measurement of the Single-Photon Propagation Velocity in Glass // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 2421–2424. DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.2421.
19. Garrison J. C., Chiao R. Y. Canonical and kinetic forms of the electromagnetic momentum in an ad hoc quantization scheme for a dispersive dielectric // *Phys. Rev. A*. 2004. Vol. 70. P. 053826. DOI: 10.1103/PhysRevA.70.053826.
20. Barnett S. M. Resolution of the Abraham-Minkowski Dilemma // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 070401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.070401.
21. Wen Zhuo Zhang, Peng Zhang, Ru-Quan Wang, Wu-Ming Liu. Testing the equivalence between the canonical and Minkowski momentum of light with ultracold atoms // *Rev. A*. 2012. Vol. 85. 053604. DOI: 10.1103/PhysRevA.85.053604.
22. Milonni P. W., Boyd R. W. Recoil and Photon Momentum in a Dielectric // *Laser Physics*. 2005. Vol. 15. P. 1432–1438.

Образец для цитирования:

Цой В. И. AD НОС квантование электромагнитных импульсов в среде с дисперсией // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 5–10. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-5-10.

AD НОС Quantization of the Electromagnetic Momentum for a Dispersive Medium

V. I. Tsoy

Valery I. Tsoy, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, tsoyvi@info.sgu.ru

Background and Objectives: There are two types of linear field momentum in the macroscopic electrodynamics: Minkowski momentum, and Abraham momentum. The first is conserved inside the uniform substance, the second is included into the momentum balance in relation to the center of energy. These two quantities must comply with two measures of photon momentum. Unfortunately, the ad hoc quantization of the Minkowski momentum in dispersive medium leads to the theoretical photon momentum, which differs from the observed momentum. To overcome the discrepancy, it was assumed that field quanta are polaritons in medium with dispersion, and the photon momentum is defined by momenta of these polaritons. **Methods:** This paper proposes another way to eliminate the inconsistency between experimental photon momentum and photon momentum in the ad hoc quantization scheme. The assumption about polaritons is not used in this approach. **Results and Conclusion:** It is shown that a generalization of Minkowski momentum formula is needed in the quantization scheme for a transparent dispersive medium. The factor that takes into account the dispersion should be used in the formula. This factor exactly the multiplier that translates the field energy density in nondispersive medium into the energy density in dispersive one. The

proposed quantization scheme also applied to the case of materials with negative permittivity and permeability (left-handed media). **Key words:** Abraham momentum, Minkowski momentum, momentum of the photon in the medium, photon in the left-handed medium.

References

1. Landau L. D., Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P. *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd ed. Vol. 8. Butterworth–Heinemann, 1984. 460 p. (Russ. ed.: Landau L. D., Lifshitz E. M. *Elektrodinamika sploshnykh sred* [Electrodynamics of Continuous Media]. Moscow: Nauka Publ., 1982. 620 p.).
2. Tamm I. E. *Osnovy teorii elektrichestva* [Principles of theory of electricity]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 504 p. (in Russian).
3. Feynman R., Leighton R., Sands M. *The Feynman Lectures on Physics*. Vol. 2. Addison-Wesley, 1964. 536 p. (Russ. ed.: Feynman R., Leyton R., Sands M. *Feynmanovskie lektsii po fizike. Elektrichestvo* [The Feynman Lectures on Physics. Electricity]. Moscow, Mir Publ., 1966. 343 p.).
4. Griffiths D. J. Resource Letter EM-1: Electromagnetic Momentum. *Amer. J. Phys.*, 2012, vol. 80, pp. 7–18. DOI: 10.1119/1.3641979.
5. Skobel'tsyn D. V. The momentum-energy tensor of the electromagnetic field. *UFN* [Phys. Usp.], 1973, vol. 110, pp. 253–292. DOI: 10.3367/UFNr.0110.197306d.0253 (in Russian).



6. Ginzburg V. L. The laws of conservation of energy and momentum in emission on electromagnetic waves (photons) in a medium and the energy-momentum tensor in macroscopic electrodynamics. *UFN [Phys. Usp.]*, 1973, vol. 110, pp. 309–319. DOI: 10.3367/UFNr.0110.197306f.0309 (in Russian).
7. Veselago V. G. Energy, linear momentum and mass transfer by an electromagnetic wave in a negative refraction medium]. *UFN [Phys. Usp.]*, 2009, vol. 179, pp. 689–694. DOI: 10.3367/UFNr.0179.200906j.0689 (in Russian).
8. Makarov V. P., Rukhadze A. A. Force on matter in an electromagnetic field. *UFN [Phys. Usp.]*, 2009, vol. 179, pp. 995–1001. DOI: 10.3367/UFNr.0179.200909e.0995 (in Russian).
9. Davidovich M. V. On energy and momentum conservation laws for an electromagnetic field in a medium or at diffraction on a conducting plate. *UFN [Phys. Usp.]*, 2010, vol. 180, pp. 623–638. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201006e.0623 (in Russian).
10. Toptygin I. N., Levina K. Energy-momentum tensor of the electromagnetic field in dispersive media. *UFN [Phys. Usp.]*, 2016, vol. 59, pp. 141–152. DOI: 10.3367/UFNr.0186.201602c.0146 (in Russian).
11. Walker G. B., Lahoz D. G. Experimental observation of Abraham force in a dielectric. *Nature*, 1975, vol. 253, pp. 339–340.
12. She W., Yu J., Feng R. Observation of a Push Force on the End Face of a Nanometer Silica Filament Exerted by Outgoing Light. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 101, pp. 243601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.243601.
13. Jones R. V., Leslie B. The measurement of optical radiation pressure in dispersive media. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1978, vol. 360, pp. 347–363. DOI: 10.1098/rspa.1978.0072.
14. Frank I. M. Optika istochnikov sveta dvizhushchikhsya v prelomlyayuschikhsya sredakh [Optics Light Sources Moving in Refractive Media], *UFN*, 1959, vol. 68, pp. 397–415 (in Russian).
15. Pafomov V. E. Transition Radiation and Cerenkov Radiation. *Soviet Physics JETP*, 1959, vol. 36, pp. 1321–1324.
16. Sheng Xi, Hongsheng Chen, Tao Jian., Lixin Ran, Jiangtao Huangfu, Bao-Ian Wu, Jin Au Kong, Min Chen. Experimental Verification of Reversed Cherenkov Radiation in Left-Handed Metamaterial. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 103, pp. 194801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.194801.
17. Campbell G. K., Leanhardt A.E., Mun J., Boyd M., Streed W., Ketterle W., Pritchard D. E. Photon Recoil Momentum in Dispersive Media. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 94, pp. 170403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.170403.
18. Steinberg A. M., Kwiat P. G., Chiao R. Y. Dispersion Cancellation in a Measurement of the Single-Photon Propagation Velocity in Glass. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68, pp. 2421–2424. DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.2421.
19. Garrison J. C., Chiao R. Y. Canonical and kinetic forms of the electromagnetic momentum in an ad hoc quantization scheme for a dispersive dielectric. *Phys. Rev. A*, 2004, vol. 70, pp. 053826. DOI: 10.1103/PhysRevA.70.053826.
20. Barnett S. M. Resolution of the Abraham-Minkowski Dilemma. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 104, pp. 070401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.070401.
21. Wen Zhuo Zhang, Peng Zhang, Ru-Quan Wang, Wu-Ming Liu. Testing the equivalence between the canonical and Minkowski momentum of light with ultracold atoms. *Phys. Rev. A*, 2012, vol. 85, pp. 053604. DOI: 10.1103/PhysRevA.85.053604.
22. Milonni P. W. Boyd R. W. Recoil and Photon Momentum in a Dielectric. *Laser Physics*, 2005, vol. 15, pp. 1432–1438.

Cite this article as:

Tsoy V. I. AD HOC Quantization of the Electromagnetic Momentum for a Dispersive Medium. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 5–10 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-5-10.



УДК 539.194; 539.196.3

ИК СПЕКТРЫ ТРИФЕНИЛФОСФИТА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ



Л. М. Бабков¹, Н. А. Давыдова², И. В. Ивлиева³

¹Бабков Лев Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, babkov@sgu.ru

²Давыдова Надежда Александровна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики НАН Украины (Киев), davidova@iop.kiev.ua

³Ивлиева Ирина Валерьевна, аспирант кафедры теоретической физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Irine09@yandex.ru

Измерены ИК спектры трифенилфосфита в жидкой фазе при температуре 320 К, стеклофазе, состоянии «глассиал», гексагональной (метастабильной) и моноклинной (стабильной) кристаллических фазах – при 12 К. Обнаруженные отличия в спектрах есть следствие реализации в образце конформеров разных типов. Для обоснования этой гипотезы построены структурно-динамические модели трёх наиболее вероятных конформеров (I–III), различающихся углами поворота фенильных колец вокруг связей С-О. Молекулярное моделирование проведено на основе метода теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с использованием лицензионного пакета программ GAUSSIAN 03. Рассчитаны энергии, геометрические параметры, силовые постоянные, дипольные моменты, частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК-спектрах конформеров I–III. Рассчитанные геометрические параметры лежат в пределах, допустимых в структурной химии. Проведен анализ измеренных и рассчитанных ИК спектров. Дана их интерпретация. Обнаруженные различия ИК спектров проявляются в областях деформационных колебаний О-Р-О (700–750 см⁻¹), валентных колебаний Р-О (840–890 см⁻¹) и С-О (1180–1220 см⁻¹). Установлено, что экспериментальные спектры стеклофазы, жидкой фазы и состояния «глассиал» являются суперпозицией ИК спектров конформеров I–III. В гексагональной и моноклинной фазах реализуется конформер, близкий к конформеру I. В образце возможно образование слабой водородной связи.

Ключевые слова: трифенилфосфит, полиморфизм, конформер, молекулярное моделирование, метод ТФП, энергия, геометрическая структура, силовая постоянная, дипольный момент, ИК спектр, частота, интенсивность.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19

Введение

Трифенилфосфит (ТФФ) – объект исследования, представляющий интерес с точки зрения фундаментальной науки и приложений. Он обладает полиморфизмом, образует стеклофазу и особое состояние, «глассиал», промежуточное

между стеклофазой и кристаллом, по поводу которого пока отсутствует единое мнение – считать его отдельным состоянием или нет. Из имеющихся приложений ТФФ можно отметить широкое применение его в качестве лигандов в органометаллической химии.

Экспериментальным исследованиям ТФФ посвящены работы [1–15]. В них с помощью различных физических методов исследовано состояние «глассиал» [1–8], кристаллическая структура [9, 15], проявления полиморфизма [2, 10–13], процессы, сопровождающие стеклование [14], фазовые переходы [2, 8, 15].

Структура ТФФ исследована в работах [15, 16]. Методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и нейтронографии [15] установлено строение двух полиморфных модификаций ТФФ – гексагональной и моноклинной: определены параметры элементарных ячеек, в том числе геометрия молекул. Методами теории функционала плотности (ТФП) MPW1PW91/6-1G** и B3LYP/6-31G* проведено моделирование структуры 99 конформеров, различающихся углами поворотов бензольных колец вокруг связи С-О [16]. На поверхности потенциальной энергии выделены три наиболее глубоких минимума, соответствующих конформерам, которые, по мнению авторов, могут реализовываться в исследуемых образцах. Рассчитаны их энергии, геометрические параметры, дипольные моменты. Один из трех рассчитанных конформеров по своим геометрическим параметрам оказался близок к конформеру, реализующемуся в гексагональной модификации, а другой – к конформеру, реализующемуся в моноклинной модификации [15]. Различия между их энергиями не превышают 0.3 ккал/моль, а между дипольными моментами – 1 D. Анализ результатов, полученных методами РСА [15] и ТФП [16], позволил авторам сделать заключение о наличии слабых водородных связей С-Н...О, благодаря которым молекулы в образце ТФФ могут объединяться в димеры и тримеры [16].

Данные работ [15, 16] достаточно полны и достоверны: рассчитанные значения геометрических параметров не выходят за рамки принятых в структурной химии. Весомым аргументом в



пользу их достоверности может быть хорошее совпадение рассчитанных на их основе колебательных спектров ТФФ с измеренными спектрами его образца и, как следствие, их теоретическая интерпретация. Авторам настоящей статьи представилась такая возможность в ходе реализации основной цели – установлении связи «спектр-структура» в ТФФ. Задачи, которые предстояло решить, состояли в интерпретации инфракрасных спектров (ИКС), измеренных при разных температурах, в различных фазовых состояниях (кристаллическое полиморфное, «глассиал», стеклофаза, жидкость), в обосновании влияния изменений конформационного состава образца ТФФ на его ИК спектры, в идентификации конформеров по колебательным спектрам. В расчетах ИКС поглощения конформеров в качестве исходных параметров ими использованы результаты работы [16].

Эксперимент и моделирование

ИКС ТФФ были измерены в области 300–4000 см^{-1} на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см^{-1} . Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью программ OPUS. Образцы исследуемого вещества располагались между пластинками CsI, прозрачными в ИК области, и закреплялись в криостате типа OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К с точностью измерений 0.1 К. Измерены ИКС образца, находящегося в жидком состоянии, стеклофазе, состоянии «глассиал» и двух кристаллических фазах: моноклинной (метастабильной) и гексагональной (стабильной). ИКС жидкости измерен при температуре 320 К, ИКС всех остальных состояний – при температуре 12 К.

По стандартной методике, реализованной в программном пакете GAUSSIAN' 03 [17], проведено моделирование структуры конформеров I, II, III методом ТФП B3LYP/6-31G(d) [18, 19]. Вычислены минимальные энергии, геометрические параметры, дипольные моменты, силовые постоянные конформеров I, II, III. В гармоническом приближении рассчитаны ИК спектры трёх конформеров (I, II, III) с использованием необходимых параметров из работы [16]. С помощью широко используемой в мировой практике процедуры масштабирования рассчитанных частот [20–26], для повышения эффективности анализа колебательных спектров и их интерпретации минимизированы расхождения между измеренными и рассчитанными частотами, обусловленные ограниченностью гармонического приближения. Для колебательных спектров конформеров ТФФ

использованы масштабирующие множители: 0.99 (диапазон 800–1000 см^{-1}); 0.98 (диапазон 1000–1100 см^{-1}); 0.97, (диапазон 1100–1650 см^{-1}); 0.95 (диапазон выше 3000 см^{-1}).

Обсуждение результатов

Энергии конформеров составили: –1261,991493 (I), –1262,007903 (II), –1262,005736 (III), Хартри. Разница между энергиями не превышает 0.01641 Хартри. Наибольшей энергией обладает конформер I, наименьшей – конформер II. Близость рассчитанных значений энергий конформеров указывает на равную вероятность их реализации в образце.

Строение молекулы ТФФ приведено на рис. 1. Данные о геометрической структуре конформеров приведены в табл. 1. Вычисленные значения геометрических параметров конформеров лежат в пределах, допустимых структурной химией, и могут быть оценены как достоверные. Имеются незначительные различия с данными [16] по некоторым углам для конформера I, которые обусловлены использованием авторами работы [16] иного функционала (MPW1PW91) и базиса (6-31G**). Для конформеров II и III геометрические параметры совпадают с рассчитанными в работе [16]. Упомянутые различия не могут повлиять на окончательные физические выводы, следующие из результатов молекулярного моделирования структуры конформеров и их ИКС. В табл. 1 для сравнения приведены данные РСА [15] по длинам связей молекул, находящихся в элементарных ячейках гексагональной и моноклинной модификаций ТФФ. Отличие от них вычисленных длин связей не превышает 2.5% и обусловлено ограниченностью модели изолированной молекулы.

Дипольные моменты конформеров I, II, III оказались равными 1.14, 2.03, 1.15, D соответственно. Разница между ними не превышает 0.89 D.

Анализ теоретических и экспериментальных ИКС ТФФ указывает на близость рассчитанного спектра конформера I к спектрам кристаллических полиморфных модификаций. Строение конформера I также близко к строению конформеров, описанных в работе [15]. Таким образом, строение наиболее вероятного конформера в исследуемом образце можно считать установленным: это конформер I. Частоты его нормальных колебаний, их интенсивности в ИК спектре и их отнесение по формам колебаний приведены в табл. 2, где они поставлены в соответствие с частотными положениями максимумов полос измеренного спектра.

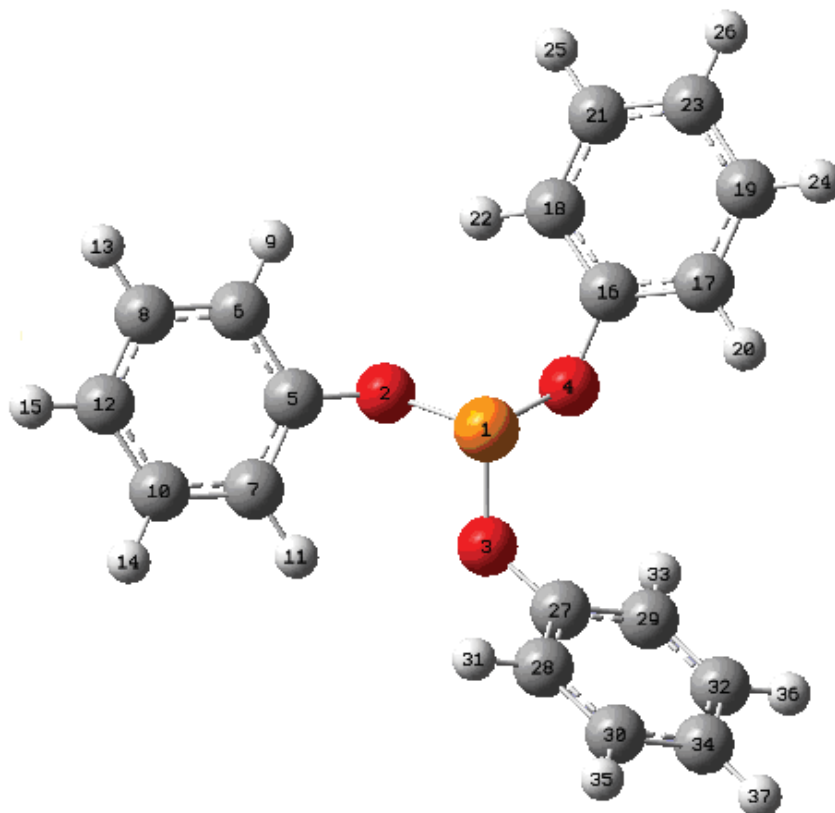


Рис. 1. Строение молекулы трифенилфосфита

Таблица 1

Геометрические параметры ТФФ

Связь (Å), угол (град)	Эксперимент		Теория			
	гекс. [15]	мон. [15]	I [16]	I	II	III
P ₁ -O ₂	1.621	1.603	1.629	1.629	1.651	1.654
P ₁ -O ₃	1.644	1.639	1.650	1.650	1.651	1.647
P ₁ -O ₄	1.636	1.632	1.673	1.673	1.651	1.654
O ₂ -C ₅	1.403	1.405	–	1.382	1.390	1.387
O ₄ -C ₁₆	1.395	1.388	–	1.391	1.390	1.406
O ₃ -C ₂₇	1.390	1.412	–	1.389	1.390	1.388
O ₂ -P ₁ -O ₃	–	–	–	107	96	108
O ₂ -P ₁ -O ₄	–	–	–	97	96	91
O ₃ -P ₁ -O ₄	–	–	–	109	96	108
P ₁ -O ₂ -C ₅	–	–	132	132	122	122
P ₁ -O ₃ -C ₂₇	–	–	121	122	122	126
P ₁ -O ₄ -C ₁₆	–	–	122	121	122	122
P ₁ -O ₂ -C ₅ -C ₆	–	–	–	143	108	43
P ₁ -O ₃ -C ₂₇ -C ₂₈	–	–	–	105	117	156
P ₁ -O ₄ -C ₁₆ -C ₁₇	–	–	–	91	94	137



Таблица 2

Частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности ИКС (I, км/моль) конформера I

№	Экспер. ν (I)	Теория		Формы колебаний
		ν	I	
28		630	2.3	$\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$
29		631	0.2	$\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$
30		631	0.1	$\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$
31	687(с.) 693(с.)	700	6.3	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$
32		701	15.5	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{POCC})$
33		703	12.4	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{POCC})$
34	717(ср.)	718	80.4	Q(PO), $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{CCCH})$
35	735(с.)	736	59.3	Q(PO), $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, Q(CO), $\beta(\text{CCH})$, $\chi(\text{CCCC})$
36	752(с.) 758(ср.)	745	34.5	$\chi(\text{CCCH})$, Q(PO), $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\gamma(\text{OPO})$, $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{OPOC})$, $\gamma(\text{POC})$
37	767(с.)	768	45.7	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{HCCH})$
38		775	74.0	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{POCC})$, $\chi(\text{HCCH})$
39	778(пл.) 785(о.с.)	786	85.3	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{POCC})$, $\gamma(\text{POC})$, Q(PO)
40	827(ср.) 832(ср.) 833(ср.)	824	0.3	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$
41		825	0.4	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$
42		828	0.7	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$
43	851(о.сл.) 869(о.с.) 879(о.с.)	865	330.2	Q(PO), Q(CO), $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, Q(CC), $\chi(\text{OCCH})$
44		877	391.2	Q(PO), $\chi(\text{HCCH})$, Q(CO), $\chi(\text{CCCH})$, $\gamma(\text{CCC})$, Q(CC)
45	888(сл.) 898(ср.) 900(ср.) 904(ср.)	900	6.3	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{CCCC})$
46		906	32.7	X(OCCH), $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{CCCC})$
47		913	67.0	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{CCCC})$
48	909(с.) 914(с.) 915(с.)	929	300.1	Q(PO), Q(CC), $\chi(\text{HCCH})$
49	942(сл.)	942	0.6	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$
50		944	0.7	X(HCCH), $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$
51		945	0.7	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$
52		966	0.9	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$
53		969	0.8	X(HCCH), $\chi(\text{CCCH})$
54		970	0.4	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$
55		1000(сл.) 1001(сл.) 1005(сл.)	999	1.0
56	1000		0.01	$\gamma(\text{CCC})$, Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{OCC})$
57	1001		0.1	$\gamma(\text{CCC})$, Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{OCC})$
58	1022(ср.) 1023(ср.)	1031	12.4	Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$
59		1032	15.7	Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$
60		1035	21.8	Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$
61	1068(сл.) 1075(ср.) 1076(ср.)	1082	3.4	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
62		1083	5.4	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
63		1088	6.0	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
64	1151(с.)	1154	7.2	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
65		1155	3.3	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
66		1155	0.9	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)



№	Экспер. ν (I)	Теория		Формы колебаний
		ν	I	
67	1157(с.)	1159	37.6	β (CCH), Q(CO)
68	1158(с.)	1160	49.7	β (CCH), Q(CO)
69	1173(с.)	1168	27.4	B(CCH), Q(CC)
70	1184(о.с.) 1188(о.с.)	1191	307.4	Q(CO), β (CCH), Q(CC), γ (CCC)
71	1212(о.с.)	1201	821.8	Q(CO), β (CCH), γ (CCC)
72	1225(ср.) 1240(ср.) 1241(ср.)	1243	80.6	Q(CO), β (CCH), Q(PO), Q(CC)
73	1285(сл.) 1286(сл.)	1295	0.2	β (CCH), Q(CC), γ (OCC), χ (OPOC)
74		1296	0.6	B(CCH), Q(CC), γ (OCC), χ (OPOC)
75		1301	3.9	Q(CC), β (CCH), γ (OCC)
76	1302(о.сл.) 1310(о.сл.)	1320	0.4	B(CCH), Q(CC)
77		1320	0.04	β (CCH), Q(CC)
78		1326	4.5	B(CCH), Q(CC)
79	1451(ср.)	1454	2.1	β (CCH), Q(CC)
80	1454(ср.)	1456	1.9	B(CCH), Q(CC)
81	1455(ср.)	1458	1.0	β (CCH), Q(CC)
82	1483(о.с.) 1487(о.с.) 1494(о.с.)	1491	157.7	β (CCH), Q(CC), Q(CO)
83		1493	244.0	B(CCH), Q(CC), Q(CO)
84		1499	15.1	β (CCH), Q(CC), Q(CO)
85	1576(сл.) 1578(сл.) 1586(о.с.) 1604(сл.) 1605(сл.)	1597	14.6	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), γ (OCC)
86		1599	20.6	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), γ (OCC)
87		1601	3.3	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), γ (OCC)
88		1602	65.7	Q(CC), β (CCH), γ (CCC)
89		1604	118.2	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), Q(CO), γ (OCC)
90		1609	16.9	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), Q(CO)
91		3012(о.сл.)	3028	1.1
92	3028		0.3	q(CH)
93	3028		0.5	q(CH)
94	3036(ср.)	3036	16.0	q(CH)
95		3036	15.3	q(CH)
96		3037	13.6	q(CH)
97	3059(сл.)	3049	30.1	q(CH)
98		3050	42.3	q(CH)
99		3050	23.8	q(CH)
100		3060	3.0	q(CH)
101		3060	12.0	q(CH)
102		3060	3.7	q(CH)
103	3063(ср.) 3071(сл.)	3067	1.6	q(CH)
104		3068	1.5	q(CH)
105		3071	0.4	q(CH)

Примечание. Использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q, плоские – γ , β и неплоские – χ деформационные колебания.



Полосы, соответствующие колебаниям группы $P(O-C)_3$, проявляющиеся в областях $700-750$, $860-880$, $1180-1220$ cm^{-1} , являются спектрально-структурными признаками ТФФ, по которым можно идентифицировать это вещество. Полосы ИКС средней интенсивности с максимумами 717 и 735 cm^{-1} , четко выраженные в стабильной и метастабильной кристаллических фазах (рис. 2, кривые 4, 5), соответствуют нормальным колебаниям $\nu_{34}=718$ cm^{-1} ($I=80.4$ км/моль), $\nu_{35}=736$ cm^{-1} ($I=59.3$ км/моль). Интенсивные полосы в области $860-880$ cm^{-1} соответствуют нормальным колебаниям $\nu_{43}=865$ cm^{-1} ($I=330.2$ км/моль) и $\nu_{44}=877$ cm^{-1} ($I=391.2$ км/моль), значительный вклад в которые вносят координаты $Q(P-O)$ и $Q(C-O)$. Интенсивные полосы в области $1180-1220$ cm^{-1} соответствуют нормальным колебаниям $\nu_{70}=1191$ cm^{-1} ($I=307.4$ км/моль) и $\nu_{71}=1201$ cm^{-1} ($I=821.8$ км/моль), в которые вносят вклад координаты $Q(C-O)$.

При переходе от кристаллических фаз к состояниям «глассиал», стеклофаза и жидкость измеренные ИКС в областях $700-750$, $860-880$, $1180-1220$ cm^{-1} , изменяются (см. рис. 2, кривые 1, 2, 3): максимумы полос сдвигаются, полосы уширяются и перекрываются, что, на наш взгляд, связано с конформационными изменениями. Чтобы убедиться в этом, проанализируем данные, приведенные в табл. 3. При переходе от конформера I к конформерам II, III заметные

изменения частот и интенсивностей колебаний в ИКС имеют место для валентных колебаний $Q(P-O)$. Частота колебания $\nu_{34}=718$ cm^{-1} возрастает на 16 и 10 cm^{-1} соответственно, а интенсивность убывает на 18% (конформер II) и в 8.8 раза (конформер III). Частота колебания $\nu_{35}=736$ cm^{-1} практически не изменяется, а интенсивность возрастает не более, чем на 12% . Частота колебания $\nu_{36}=745$ cm^{-1} возрастает на 13 cm^{-1} в конформере III и не изменяется в конформере II, а интенсивность возрастает в 2.1 раза в конформере III и убывает в 4.3 раза в конформере II. Колебания $\nu_{37}=768$ и $\nu_{38}=775$ cm^{-1} возрастают на 13 и 7 cm^{-1} по частоте при переходе к конформеру II и практически не изменяются при переходе от конформера I к конформеру III, а по интенсивности убывают в 2.1 (ν_{37}), 1.6 (ν_{38}) раза (конформер II) и в 1.5 (ν_{37}), (ν_{38}) раза (конформер III).

Серия интенсивных полос в области $840-900$ cm^{-1} измеренных спектров (см. рис. 2) соответствует колебаниям $Q(P-O)$ и $Q(C-O)$. При переходе от конформера I к конформерам II, III частота нормального колебания $\nu_{43}=865$ cm^{-1} возрастает на 15 , 12 cm^{-1} соответственно, а частота колебания $\nu_{44}=877$ cm^{-1} увеличивается на 5 и 15 cm^{-1} . При этом интенсивность возрастает в 1.2 и 1.8 раза (ν_{43}) и слабо изменяется (ν_{44}).

Интенсивные полосы в области $1180-1220$ cm^{-1} соответствуют колебаниями $Q(C-O)$, к которым примешиваются валентные и деформационные

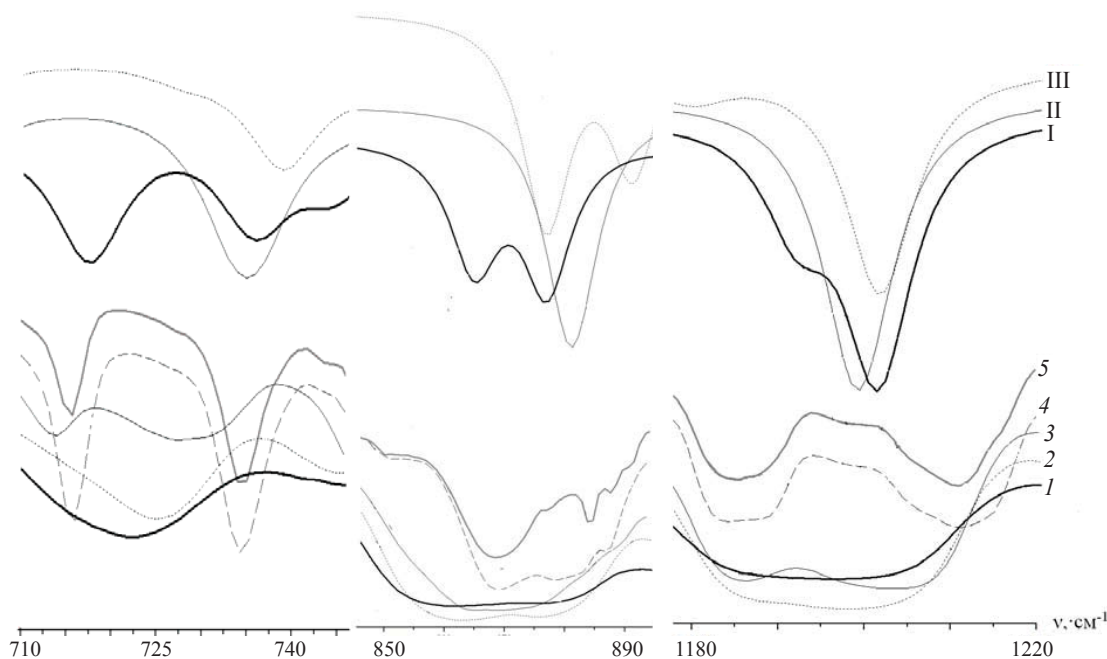


Рис. 2. Измеренные (1 – жидкость, 2 – стекло, 3 – «глассиал», 4 – стабильная фаза, 5 – метастабильная фаза) и рассчитанные ИКС спектры конформеров I–III ТФФ



Таблица 3

Частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности ИКС (I, км/моль) нормальных колебаний конформеров I–III

№	I		II		III		Форма колебаний
	ν	I	ν	I	ν	I	
34	718	80.4	734	63.9	728	9.1	Q(PO), γ (CCC), χ (CCCH)
35	736	59.3	736	66.8	739	71.0	Q(PO), γ (CCC), χ (CCCH), Q(CO), β (HCC), χ (CCCC)
36	745	34.5	746	8.0	758	72.7	χ (CCCH), Q(PO), χ (OCCH), χ (CCCC), γ (OPO), γ (CCC), χ (OPOC), γ (POC)
37	768	45.7	781	21.2	771	29.7	χ (CCCH), χ (OCCH), χ (CCCC), χ (HCCH)
38	775	74.0	782	45.4	774	48.7	χ (CCCH), χ (OCCH), χ (CCCC), χ (POCC), χ (HCCH),
39	786	85.3	789	137.6	792	71.0	χ (CCCH), χ (OCCH), χ (CCCC), χ (HCCH), χ (POCC), γ (POC), Q(PO)
43	865	330.2	880	382.1	877	601.6	Q(PO), Q(CO), γ (CCC), χ (HCCH), χ (CCCH), Q(CC), χ (OCCH)
44	877	391.2	882	393.7	892	429.5	Q(PO), χ (HCCH), Q(CO), χ (CCCH), γ (CCC), Q(CC)
70	1191	307.4	1198	475.6	1162	200.5	Q(CO), β (CCH), Q(CC), γ (CCC)
71	1201	821.8	1200	476.7	1201	718.9	Q(CO), β (CCH), γ (CCC)
72	1243	80.6	1237	1.1	1233	21.6	Q(CO), β (CCH), Q(PO), Q(CC)

колебания бензольных колец. Конформационные изменения затрагивают нормальные колебания $\nu_{70}=1191$, $\nu_{71}=1201$ и $\nu_{72}=1243 \text{ см}^{-1}$. При переходе от конформера I к конформеру II частота колебания $\nu_{70}=1191 \text{ см}^{-1}$ увеличивается на 7 см^{-1} , а при переходе к конформеру III уменьшается на 29 см^{-1} . Интенсивность при этом изменяется не более, чем в 1.5 раза. Частота колебания $\nu_{71}=1201 \text{ см}^{-1}$ не изменяется, а интенсивность понижается в 1.7 и 1.1 раза. Колебание $\nu_{72}=1243 \text{ см}^{-1}$ убывает по частоте на 6, 10 см^{-1} при переходе к конформерам II, III, а по интенсивности снижается в 73.2 и 3.7 раза.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, указывает на спектральные различия конформеров I, II, III. В кристаллических модификациях преобладает конформер I. При переходе к состоянию «глассиал», стеклофаза и жидкость и с изменением температуры в образце реализуются все три конформера, которые могут переходить друг в друга. Этот процесс оказывает заметное влияние на формирование полос ИКС образца ТФФ.

Заключение

Анализ рассчитанных ИКС конформеров и фундаментальных колебаний измеренных спектров ТФФ позволяет сделать ряд выводов.

Группа атомов PO_3 локально влияет на силовые поля фенильных колец ТФФ, на что указывает характеристичность по частоте их фундаментальных колебаний в диапазоне $600\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$.

Установлены спектрально-структурные признаки ТФФ: полосы в областях $700\text{--}750$, $860\text{--}880$, $1180\text{--}1220 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям группы атомов $\text{P}(\text{OC})_3$. Их анализ показал, что конформеры I, II, III спектрально различимы. В гексагональной и моноклинной кристаллических модификациях реализуется конформер типа I, у которого отсутствует симметрия и длины связей P–O различаются.

Конформационные переходы влияют на формирование полос ИКС образца ТФФ. Измеренные ИКС спектры образца, находящегося в состоянии «глассиал», стеклофаза и жидкость, принадлежат смеси конформеров I, II, III и являются суперпозицией их спектров.

Список литературы

1. Hedoux A., Guinet Y., Derollez P., Hernandez O., Pacou L., Descamps M. Micro-structural investigations in the glacial state of triphenyl phosphite // J. Non-Cryst. Solids. 2006. Vol. 352, № 42–59. P. 4994–5000.
2. Johari G. R., Ferrari C. Calorimetric and Dielectric Investigations of the Phase Transformations and Glass Transition of Triphenyl Phosphite // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 49. P. 10191–10197.
3. Dvinskich S., Benini G., Senker J., Vogel M., Wiedersich J., Kudlic K., Rosser E. J. Molecular Motion in the Two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite // Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 10. P. 1727–1737.
4. Wiedersich J., Kudlic K., Gottwald J., Benini G., Roggatz I., Rosser E. On Polyamorphism of Triphenyl Phosphite // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 30. P. 5800–5803.



5. *Senker J., Sehnert J., Correll S.* Microscopic Description of the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite by Means of Multidimensional Solid-State NMR Spectroscopy // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 1. P. 337–349.
6. *Alba-Simionesco Ch., Tarjus G.* Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenylphosphite // *Europhysics Letters*. 2000. Vol. 52, № 3. P. 297–303.
7. *Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Hernandez O., Derollez P., Dianoux A. J., Foulon M., Lefebvre J.* A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphite // *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 307. P. 637–643.
8. *Hedoux A., Denicourt T., Guinet Y., Carpentier L., Descamps M.* Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphite // *Solid State Communications*. 2002. Vol. 122, № 7–8. P. 373–378.
9. *Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R., Masson O.* *Ab initio* structure determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction // *J. Appl. Cryst.* 2002. Vol. 35. P. 212–219.
10. *Kivelson D., Tarjus G.* Apparent polyamorphism and frustration // *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 307–310. P. 630–636.
11. *Senker J., Rossler E.* Triphenyl phosphite : a candidate for liquid polyamorphism // *Chem. Geol.* 2001. Vol. 174, № 1–3. P. 143–156.
12. *Tarjus G., Alba-Simionesco A., Grousson M., Viot P., Kivelson D.* Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids : a clue to polyamorphism? // *J. Phys. Cond. Matter*. 2003. Vol. 15, № 11. P. S1077–S1084.
13. *Senker J., Rossler E.* Determination of the Local Disorder in the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, № 31. P. 7592–7595.
14. *Mizukami M., Kobashi K., Hanaya M., Oguni M. J.* Presence of Two Freezing-In Processes Concerning α -Glass Transition in the New Liquid Phase of Triphenyl Phosphite and Its Consistency with «Cluster Structure» and «Intra-cluster Rearrangement for α Process» Models // *Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103, № 20. P. 4078–4088.
15. *Mei Q., Ghalsasi P., Benmore C. J., Yarger J. L.* The Local Structure of Triphenyl Phosphite Studied Using Spallation Neutron and High-Energy X-ray Diffraction // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 20076–20082.
16. *Hernandez O. J., Boucekkin A., Hedoux A.* Density Functional Theory Study of Triphenyl Phosphite : Molecular Flexibility and Weak Intermolecular Hydrogen Bonding // *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111. P. 6952–6958.
17. *Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
18. *Кон В.* Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. наук*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
19. *Попл Дж. А.* Квантово-химические модели // *Успехи физ. наук*. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
20. *Yoshida H., Ehara A., Matsuura H.* Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 325, № 4. P. 477–483.
21. *Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H.* A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory : wavenumber-linear scaling method // *J. Phys. Chem. A*. 2002. Vol. 106, № 14. P. 3580–3586.
22. *Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Т. В.* Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // *Оптика и спектроскопия*. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
23. *Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А.* Расчет структуры и ИК спектра молекулы метил- β -D-глюкопиранозиды методом функционала плотности // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2010. Т. 77, № 2. С. 179–187.
24. *Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А.* Водородная связь, ИК спектры и строение метил- β -D-глюкопиранозиды // *Журн. структурной химии*. 2012. Т. 53, № 1. С. 28–35.
25. *Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А.* ИК спектры циклогексанола и структурно-динамическая модель молекулы // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 54–62.
26. *Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В.* ИК спектры салолола и их интерпретация на основе молекулярного моделирования // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 44–54.

Образец для цитирования:

Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В. ИК-спектры трифенилфосфита и их интерпретация на основе молекулярного моделирования // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 11–19. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19.

IR Spectra of Triphenyl Phosphite and Their Interpretation by Molecular Modeling

L. M. Babkov¹, N. A. Davydova², I. V. Ivlieva³

¹Lev M. Babkov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, babkov@sgu.ru

²Nadezhda A. Davydova, Institute of Physics, NAS of Ukraine, 46, Nauki Ave., Kiev, 03028, Ukraine, davydova@iop.kiev.ua

³Irina V. Ivlieva, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, babkov@sgu.ru

Background and Objectives: IR spectra of triphenyl phosphite (TPhPh) were measured in liquid (at 320 K), glassy and glacial phases and in hexagonal (metastable) and monoclinic (stable) crystal phases at 12 K. The observed differences in the spectra is a consequence of the implementation of the conformers of different types in the sample. To substantiate this hypothesis, structurally dynamic models of the three most probable conformers (I–III) were built. The conformers are different in angles of rotation of the phenyl rings around the C–O bonds. **Materials and Methods:** Molecular modeling performed by the density functional theory B3LYP / 6-31G (d) using GAUSSIAN 03 software package. **Results:** The energies, geometric parameters, force constants, dipole moments, frequencies and forms of normal vibrations and their intensi-



ties in the IR spectra for conformers I–III were calculated. The calculated geometric parameters lie within the limits allowed for structural chemistry. The measured and calculated IR spectra were analyzed and interpreted. The differences of the IR spectra are shown in the areas of deformation vibrations of the O–P–O (700–750 cm⁻¹), the stretching vibrations of P–O (840–890 cm⁻¹) and C–O (1180–1220 cm⁻¹). **Conclusion:** It was found that the experimental spectra of the glass phase, liquid phase and the state «glacial» are a superposition of the IR spectra conformers I–III. The conformer close to conformer I is created at hexagonal and monoclinic phases. A weak hydrogen bond is possible to be formed in the sample. **Keywords:** triphenyl phosphite, polymorphism, conformer, molecular modeling, DFT method, energy, geometrical structure, force constant, dipole moment, IR spectrum, frequency, intensity.

References

- Hedoux A., Guinet Y., Derollez P., Hernandez O., Pacou L., Descamps M. Micro-structural investigations in the glacial state of triphenyl phosphate. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, no. 42–59, pp. 4994–5000.
- Johari G. R., Ferrari C. Calorimetric and Dielectric Investigations of the Phase Transformations and Glass Transition of Triphenyl Phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 49, pp. 10191–10197.
- Dvinskich S., Benini G., Senker J., Vogel M., Wiedersich J., Kudlic K., Rosser E. J. Molecular Motion in the Two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite. *Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 10, pp. 1727–1737.
- Wiedersich J., Kudlic K., Gottwald J., Benini G., Roggatz I., Rosser E. On Polyamorphism of Triphenyl Phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 30, pp. 5800–5803.
- Senker J., Sehnert J., Correll S. Microscopic Description of the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite by Means of Multidimensional Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, no. 1, pp. 337–349.
- Alba-Simionesco Ch., Tarjus G. Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenylphosphite. *Europhysics Letters*, 2000, vol. 52, no. 3, pp. 297–303.
- Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Hernandez O., Derollez P., Dianoux A. J., Foulon M., Lefebvre J. A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphate. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 307, pp. 637–643.
- Hedoux A., Denicourt T., Guinet Y., Carpentier L., Descamps M. Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphate. *Solid State Communications*, 2002, vol. 122, no. 7–8, pp. 373–378.
- Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R., Masson O. Ab initio structure determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 2002, vol. 35, pp. 212–219.
- Kivelson D., Tarjus G. Apparent polyamorphism and frustration. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 307–310, pp. 630–636.
- Senker J., Rosser E. Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism. *Chem. Geol.*, 2001, vol. 174, no. 1–3, pp. 143–156.
- Tarjus G., Alba-Simionesco A., Grousson M., Viot P., Kivelson D. Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids: a clue to polyamorphism. *J. Phys. Cond. Matter.*, 2003, vol. 15, no. 11, pp. S1077–S1084.
- Senker J., Rosser E. Determination of the Local Disorder in the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, no. 31, pp. 7592–7595.
- Mizukami M., Kobashi K., Hanaya M., Oguni M. J. Presence of Two Freezing-In Processes Concerning α -Glass Transition in the New Liquid Phase of Triphenyl Phosphite and Its Consistency with «Cluster Structure» and «Intracluster Rearrangement for α Process» Models. *Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 20, pp. 4078–4088.
- Mei Q., Ghalsasi P., Benmore C. J., Yarger J. L. The Local Structure of Triphenyl Phosphite Studied Using Spallation Neutron and High-Energy X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 20076–20082.
- Hernandez O. J., Boucekkine A., Hedoux A. Density Functional Theory Study of Triphenyl Phosphite: Molecular Flexibility and Weak Intermolecular Hydrogen Bonding. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 6952–6958.
- Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *Gaussian 03, Revision B.03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
- Kohn W. The electronic structure of matter: wave functions and density functionals. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336–348 (in Russian).
- Pople J. Quantum chemical models. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349–356 (in Russian).
- Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 325, no. 4, pp. 477–483.
- Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: wavenumber-linear scaling method. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 14, pp. 3580–3586.
- Berezin K. V., Nechaev V. V., Krivokhizina T. V. Application of a Method of Linear Scaling of Frequencies in Calculations of the Normal Vibrations of Polyatomic Molecules. *Optics and Spectroscopy*, 2003, vol. 94, no. 3, pp. 357–360 (in Russian).
- Babkov L. M., Korolevich M. V., Moiseikina E. A. Calculation of the structure and IR spectrum of methyl- β -D-glucopyranoside by density functional theory. *J. Appl. Spectr.*, 2010, vol. 77, no. 2, pp. 166–173 (in Russian).
- Babkov L. M., Korolevich M. V., Moiseikina E. A. Hydrogen bonding, IR spectrum, and the structure of methyl- β -D-glucopyranoside. *J. Structural Chemistry*, 2012, vol. 53, no. 1, pp. 55–62 (in Russian).
- Babkov L. M., Davydova N. A., Moiseikina E. A. IR spectra of cyclohexanol, structural-dynamic models of molecule. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2012, vol. 12, iss. 1, pp. 54–62 (in Russian).
- Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V. IR spectra of salol and their interpretation by molecular modeling. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2015, vol. 15, iss. 4, pp. 44–54 (in Russian).

Cite this article as:

Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V. IR Spectra of Triphenyl Phosphite and Their Interpretation by Molecular Modeling. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 11–19 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19.



УДК 539.194

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ L-ТРИПТОФАНА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Г. Н. Тен¹, О. Е. Глухова², М. М. Слепченков³,
Н. Е. Щербакова⁴, В. И. Баранов⁵



¹Тен Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, TenGN@yandex.ru

²Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, заведующая кафедрой радиотехники и электродинамики; начальник отдела математического моделирования Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, oeglukhova@yandex.by

³Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики; ведущий программист отдела математического моделирования Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, slepchenkovm@mail.ru

⁴Щербакова Наталья Евгеньевна, младший научный сотрудник лаборатории диагностических технологий, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), hainl@yandex.ru

⁵Баранов Виктор Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярного моделирования и спектроскопии, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН (Москва), baranov_50@mail.ru

Выполнен расчёт и проведена интерпретация колебательных (ИК и КР) спектров цвиттер-ионных форм L-триптофана в конденсированных состояниях. Влияние среды учитывалось методами эффективного учёта межмолекулярных взаимодействий (модель SCRF) и явного учёта влияния водородных связей (комплексы триптофана с молекулами воды). Сравнение с экспериментом показало, что для расчёта колебательных спектров цвиттер-ионных форм триптофана в водном растворе необходимо принимать во внимание взаимодействие триптофана с молекулой воды, расположенной между ионными N^+H_3 и COO^- группами. Наилучшее согласие экспериментальных и вычисленных колебательных спектров триптофана для твёрдой фазы достигается в случае комплекса триптофана с четырьмя молекулами воды. Расчёт колебательных спектров цвиттер-ионных форм триптофана в водном растворе и твёрдом состоянии был выполнен в приближении $V3LYP/6-311++G(d,p)$.

Ключевые слова: L-триптофан, цвиттер-ионная форма, комплексы триптофана с водой, колебательные спектры, конденсированные состояния.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32

Введение

L-Триптофан (Тгр) – оптический изомер ароматической альфа-аминокислоты, входящий в состав белков всех известных живых организмов. Относится к ряду гидрофобных аминокислот, поскольку содержит ароматическое ядро индола. Принимает участие в гидрофобных и стэкинг-взаимодействиях [1, 2].

Важнейшей средой для любой аминокислоты является водный раствор, в котором Тгр, так же как и молекулы других аминокислот, существует в виде цвиттер-ионов $N^+H_3-CH(R)-COO^-$ (при $pH=7$). В твёрдом состоянии аминокислоты обычно также имеют цвиттер-ионную форму [3]. Одним из эффективных методов изучения физико-химических, структурных свойств сложных молекул, в том числе и аминокислот, является колебательная спектроскопия.

Колебательные спектры цвиттер-ионной формы Тгр были предметом ряда исследований экспериментального и теоретического характера [4–9], среди которых одни авторы исследовали только ИК спектры [4–6], а другие – спектры КР [7–9]. В более ранних работах анализ и интерпретация КР спектров Тгр в конденсированных состояниях были выполнены только для нескольких (не более 10) фундаментальных колебаний, что связано как со сложностью проведения эксперимента, так и существованием нескольких (не менее шести) низкоэнергетических конформерных форм Тгр. В работе [4] на основе анализа структуры и ИК спектров конформеров Тгр было показано, что хорошее согласие вычисленного и экспериментального ИК спектров достигается только для одной из конформерных (конформер G) форм изолированного в твёрдом состоянии цвиттер-иона Тгр.

Экспериментальное и теоретическое исследование спектров КР в твёрдой фазе и водном растворе цвиттер-ионной формы Тгр было проведено в работе [7]. В экспериментальном спектре Тгр (порошок KBr) были зарегистрированы 62 колебательные линии, а в водном растворе – 24, причём в области $700-1100\text{ см}^{-1}$ впервые удалось определить ряд новых линий очень слабой интенсивности.



Для интерпретации ИК-спектра, изолированного в твёрдом состоянии цвиттер-иона Trp, а также анализа нормальных колебаний спектров КР Trp в конденсированных состояниях авторы работ [4, 7] использовали метод эффективного учёта межмолекулярного взаимодействия (ММВ), применяя одну и ту же модель самоогласованного реактивного поля SCRFF [10]. Данный подход позволяет стабилизировать цвиттер-ионную форму и выполнить расчёты соответствующих колебательных спектров с учётом влияния сил Ван-дер-Ваальса.

Вместе с тем при расчёте колебательных спектров аминокислот в конденсированных состояниях необходимо учитывать образование водородных связей как с молекулами воды (в водном растворе), так и между собой (в твёрдом состоянии) [11]. Согласно теоретическим расчётам для стабилизации цвиттер-ионных форм, например алифатических аминокислот, их необходимо окружить молекулами воды, число которых может меняться от 5 до 12 [12]. В то же время было выяснено, что в случае Trp комплекс с 9 молекулами воды допускает присутствие как цвиттер-ионных, так и нейтральных молекул [6].

Как показали расчёты колебательных спектров алифатических аминокислот Gly и Ala, для водного раствора наиболее целесообразно рассматривать комплексы с одной молекулой воды посредством образования водородных связей, учитывая при этом влияние остальных молекул воды методом эффективного учёта ММВ [13]. Кроме того, комплекс с одной молекулой воды позволяет изучить влияние водородных связей, образованных с концевыми фрагментами N^+H_3 и COO^- биполярных групп. Взаимодействие Trp остатка с водой можно не учитывать, так как индол является гидрофобным молекулярным соединением [14, 15]. Для твёрдого состояния

наиболее оптимальным является комплекс Trp с четырьмя молекулами воды, поскольку водородные связи в этом случае расположены так же, как и в кристалле, что даёт возможность сравнить вычисленные спектры с экспериментальными спектрами для твёрдой фазы. Как известно, в каждом одинарном слое кристаллов Trp действуют две сильные и две слабые (вилочные) водородные связи, объединяющие одинарные слои в двойные слои за счёт ван-дер-ваальсового взаимодействия [3, 11].

Таким образом, спектроскопические свойства Trp в разных фазовых состояниях ранее были изучены недостаточно. Остается неясным влияние водородных связей на колебательные спектры Trp в конденсированных состояниях, а также структурные модели, позволяющие воспроизвести характерные особенности ИК и КР спектров Trp в водном растворе и твёрдом состоянии. Данная работа посвящена исследованию этих вопросов, для решения которых была использована модель реактивного поля SCRFF (диэлектрическая проницаемость $\epsilon=78.39$) и комплексы Trp с молекулами воды (1:1 и 1:4). Расчёт нормальных колебаний и интенсивностей ИК и КР спектров Trp проводился с помощью программного комплекса Gaussian-09 [16] на основе метода теории функционала плотности [17, 18].

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемые структурные модели Trp приведены на рис. 1, а вычисленные значения колебательных частот и интенсивностей для ИК и КР спектров – в табл. 1, 2.

В качестве исходной структуры Trp с учётом результатов работы [4] был выбран конформер G, молекулярная диаграмма которого приведена на рис. 1, а. Длины водородных мостиков в комплексе Trp с одной молекулой воды (w)

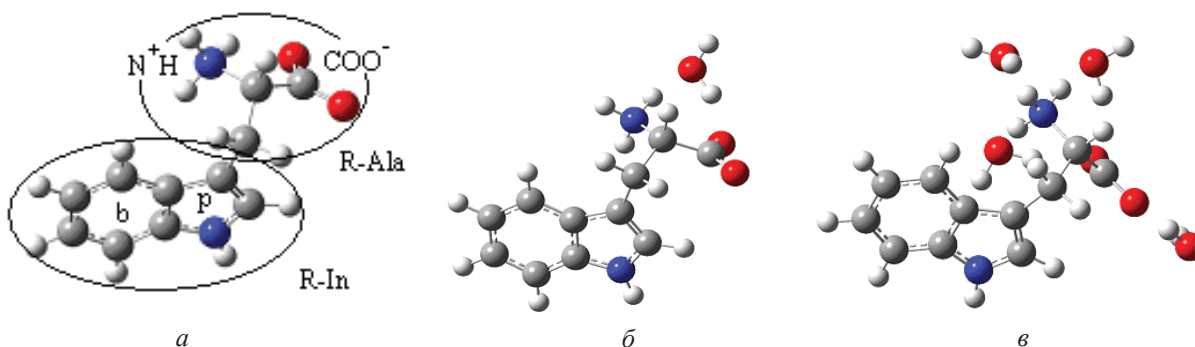


Рис. 1. Молекулярные структуры Trp (а) и комплексов Trp с одной (б) и четырьмя (в) молекулами воды



Таблица 1
 Экспериментальные [4, 7] и вычисленные значения частот (ν , см^{-1}) и интенсивностей ИК ($I_{\text{ИК}}$, $\text{км}^2/\text{моль}$) и КР ($I_{\text{КР}}$, $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$) спектров Тгр и комплексов Тгр с одной (Тгр:1) и четырьмя (Тгр:4) молекулами воды в области 20–1800 см^{-1}

№ колеб.	Эксперимент			Тгр			Тгр:1			Тгр:4			Отнесение
	ИК [4] изол. сост.	КР [7] водн. раств.	КР[7] тв. сост.	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	
1				29	14.7	9.5	22	10.4	11.7	26	1.2	2.8	χ i+a
2				53	51.6	0.6	54	2.1	4.2	50	0.4	2.8	χ i+a
3				61	3.9	10.0	66	26.9	2.0	73	3.8	0.7	χ i+a
4				88	5.6	2.0	90	5.7	3.8	80	1.9	0.5	χ i+a
5				149	2.0	5.2	151	0.7	3.3	159	2.6	0.3	χ i+a
6				186	28.2	4.7	188	12.5	1.9	196	4.5	0.2	χ i+a
7				218	13.3	0.2	218	2.8	0.2	222	32.1	0.5	χ p+b
8			239w 252w	262	26.6	1.3	265	68.2	1.3	226	84.6	0.1	τ (N^+H_3) a τ (CH_2) a
9			269w	292	1.8	1.6	295	40.7	0.4	299	60.9	0.8	τ (N^+H_3) a τ (CH_2) a
10			298w	325	21.2	3.3	311	16.5	3.5	325	62.3	0.3	χ p+b
11			350w	351	71.6	2.5	354	152.6	1.3	339	126.4	0.5	τ (N^+H_3) a
12	424m		395w	430	53.0	1.4	448	57.1	0.4	428	18.8	0.8	χ p+b
13	453vw		426w	450	27.9	1.4	453	78.5	1.1	440	38.0	0.7	ρ (NH) p
14			456w	461	57.1	1.7	458	61.9	3.0	463	78.2	0.7	γ (CCC) a
15	497w 529 vw	462w	509w 529w	474	28.9	3.9	477	16.9	3.6	479	10.9	2.4	γ (CCC), γ (CCN) p+b
16			548w	513	50.7	4.2	497	30.2	5.1	522	44.7	2.3	γ (CCO) a
17	555w	541m		558	1.2	12.3	559	0.5	9.3	562	2.1	6.4	γ (CCC) b
18	581m	576m	574m 581w	582	1.3	5.3	578	6.3	5.7	577	3.8	2.7	χ p+b
19			596m	594	8.8	5.6	592	3.5	7.4	591	6.5	0.8	χ p+b
20	613m		627w 658w	603	21.3	10.2	594	10.6	9.2	615	12.0	3.7	γ (CCO) a
21	640w			655	0.9	4.3	651	2.0	4.9	650	2.1	1.3	χ p+b
22	694m	704m	684w 706m	715	4.2	13.2	715	5.0	12.7	716	7.6	3.6	γ (CCC) a γ (CCC) p+b



Продолжение табл. 1

№ колеб.	Эксперимент			Гпр			Гпр:1			Гпр:4			Отнесение
	ИК [4] изол. сост.	КР [7] водн. раств.	КР[7] тв. сост.	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	
23	740s		744m	752	145.5	7.6	753	559.5	10.3	744	434.8	2.2	$\rho(\text{CH})$ b
24	763vw	759vs	766m	767	2.9	45.2	768	0.5	37.4	766	32.0	4.6	$\gamma(\text{CCC})$ p+b
25		783m	779m	772	15.4	32.5	773	22.4	41.5	770	17.0	19.5	$\gamma(\text{CCC})$ p+b
26	794w		803w	790	23.9	6.8	791	31.7	9.3	804	35.5	1.2	$\gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{OCO})$ a
27	821m		840m	836	61.8	22.7	839	45.0	20.8	843	1.2	0.8	$\gamma(\text{OCO})$ a
28	843w		848m	852	17.4	16.9	856	19.8	10.9	850	12.1	3.2	$\rho(\text{CH})$ p
29		868m	866m	860	0.5	5.8	860	7.3	11.0	866	19.0	9.6	$\rho(\text{CH})$ b
30	875m		875s	884	41.5	9.9	886	12.6	26.6	888	1.9	4.3	$\nu(\text{CC})$ a
31		882s		888	2.9	21.1	891	9.0	3.1	898	14.8	2.0	$\gamma(\text{CCC}, \text{CNC})$ p+b
32	928w		930w	947	62.5	8.4	947	3.8	5.0	928	0.7	0.3	$\rho(\text{CH})$ b
33			965w	950	5.9	4.1	953	23.2	5.6	967	0.1	0.2	$\delta(\text{CH}_2)$ a
34		971w	990w	983	0.1	1.0	981	0.2	0.8	970	12.1	2.0	$\rho(\text{CH})$ b
35	1007m	1015vs	1010vs	1029	53.8	88.8	1025	31.4	49.7	1029	10.5	29.7	$\delta(\text{CH})$ b
36	1045m			1034	4.9	24.6	1031	10.8	58.8	1044	10.7	4.9	$\nu(\text{CC})$ a
37	1075w		1069w 1078w	1064	10.5	19.4	1065	16.8	22.3	1071	7.4	5.7	$\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p $\delta(\text{N}^+\text{H}_3), \delta(\text{CH})$ a
38		1089m	1106w	1091	20.5	3.8	1105	45.2	7.8	1117	29.0	0.5	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3), \delta(\text{CH})$ a
39	1100m 1111m		1121m	1108	59.4	0.7	1110	43.2	1.7	1141	4.9	4.6	$\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p
40			1154w	1127	84.2	20.7	1136	28.8	18.2	1152	11.4	1.6	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3), \delta(\text{CH})$ a
41		1135m		1147	20.3	6.9	1146	22.5	6.9	1174	2.4	2.0	$\delta(\text{CH})$ b
42	1153m		1164w	1173	7.9	5.6	1170	4.6	6.6	1183	23.4	2.0	$\delta(\text{CH})$ b
43	1226w	1215m	1213w	1213	11.2	68.9	1216	8.8	78.1	1219	6.3	24.0	$\delta(\text{CH})$ p+b $\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH})$ a
44	1249w		1238m	1247	23.2	18.9	1246	27.6	18.5	1246	15.2	7.4	$\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p+b
45	1273w	1243m	1254w	1278	16.2	47.7	1279	17.5	43.2	1277	8.9	10.2	$\delta(\text{CH})$ a $\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p+b



Окончание табл. 1

№ колеб.	Эксперимент			Тгр			Тгр:1			Тгр:4			Отнесение
	ИК [4] изол. сост.	КР [7] водн. раств.	КР[7] тв. сост.	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	
46	1283w 1302w	1264m	1283w	1297	38.4	12.4	1303	34.3	7.4	1312	27.4	3.8	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH)$, $\delta(CH_2)$ a $\delta(N^+H_3)$ a
47	1316w	1312m	1320m	1319	14.5	54.6	1317	9.9	58.0	1319	2.1	16.9	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$, $\delta(N^+H_3)$ a
48			1333m 1344m	1337	138.6	32.6	1347	121.9	52.9	1350	57.5	25.2	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$ a
49		1347s	1364vs	1362	117.8	126.3	1366	72.0	89.1	1364	47.6	11.9	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$ a
50	1352vs	1368s		1366	40.0	50.9	1367	122.5	90.1	1373	67.8	48.4	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$ a
51				1383	52.7	12.8							$\delta(CH)$ a
52	1388vs 1407sh 1432m			1394	59.3	54.1	1390	5.3	57.2	1391	3.9	16.0	$\nu(CC)$ a $\nu(CC)$, $\delta(CH)$ p+b
53		1440s	1429s	1427	526.4	12.9	1407	95.5	12.1	1411	57.4	4.4	$\delta(CH_2)$, $\nu(CC)$ a $\delta(N^+H_3)$ a
54	1457s			1451	41.9	193.1	1452	38.1	204.4	1454	23.4	56.3	$\nu(CC,CN)$, $\delta(CH, NH)$ p+b
55		1467m	1455w	1475	11.3	16.0	1476	24.2	14.8	1475	14.4	4.6	$\delta(CH_2)$ a
56	1489m		1463m	1479	53.6	57.2	1478	53.3	58.8	1479	24.9	11.7	$\nu(CC,CN)$, $\delta(CH)$ p+b
57		1499w	1492m	1517	6.5	8.4	1517	5.5	8.3	1519	3.0	3.5	$\nu(CC,CN)$, $\delta(CH)$ p+b $\delta(N^+H_3)$ a
58			1561s	1569	20.0	317.5	1568	27.9	331.0	1571	9.6	97.5	$\nu(CC)$ p
59	1569s	1555s		1605	2.1	45.7	1606	1.8	43.6	1605	0.9	12.0	$\delta(N^+H_3)$ a $\nu(CC,CN)$ p+b
60			1581m	1608	36.3	24.1	1635	816.0	11.9				$\delta(N^+H_3)$ a
61		1582m		1653	9.3	71.8	1652	13.0	72.7	1653	2.5	16.3	$\nu(CC,CN)$ p+b
62				1662	693.6	18.3	1659	103.6	6.7	1653	2.5	16.5	$\nu(COO^-)$, $\delta(N^+H_3)$ a
63	1625vvs	1625m	1622m	1666	63.1	7.9	1693	141.0	5.8	1694	50.5	2.4	$\delta(N^+H_3)$, $\nu(COO^-)$ a

Примечание. Колебания: «b» – бензольного кольца, «p» – пиррольного кольца, «a» – аланина, ν – валентные колебания связей, γ , δ – деформационные, χ , ρ – неплоские, τ – крутильные колебания N^+H_3 и CH_2 групп.



Таблица 2

Вычисленные значения частот (ν , см^{-1}) и интенсивностей ИК ($I_{\text{ИК}}$, $\text{км}^2/\text{моль}$) и КР ($I_{\text{КР}}$, $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$) спектров Тгр и комплексов Тгр с одной (Тгр:1) и четырьмя (Тгр:4) молекулами воды в области 3000–3700 см^{-1}

№ колеб.	Тгр			Отнесение			Тгр:1			Отнесение			Тгр:4			Отнесение
	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	
64	3051	30.4	242.2	3050	37.3	229.5	3050	37.3	229.5	3046	25.8	71.0	3046	25.8	71.0	$\nu(\text{CH}_2)$ a
65	3092	61.4	418.8	3084	547.9	506.6	3084	547.9	506.6	3079	23.9	170.2	3079	23.9	170.2	$\nu(\text{CH}), \nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
66	3102	51.8	172.3	3090	428.8	200.6	3090	428.8	200.6							$\nu(\text{CH}), \nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
67	3104	352.6	79.3	3100	17.2	186.5	3100	17.2	186.5	3098	2.9	73.8	3098	2.9	73.8	$\nu(\text{CH}_2)$ a
68	3164	1.4	98.0	3161	3.5	100.7	3161	3.5	100.7	3159	5.9	44.5	3159	5.9	44.5	$\nu(\text{CH})$ b
69	3173	8.1	278.4	3169	6.3	284.8	3169	6.3	284.8	3169	3.6	113.5	3169	3.6	113.5	$\nu(\text{CH})$ b
70	3182	41.6	112.5	3178	40.6	126.3	3178	40.6	126.3	3178	29.5	59.2	3178	29.5	59.2	$\nu(\text{CH})$ b
71	3191	23.8	696.7	3189	26.2	694.6	3189	26.2	694.6	3189	15.4	312.9	3189	15.4	312.9	$\nu(\text{CH})$ b
										3201	409.9	192.0	3201	409.9	192.0	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
										3234	455.4	125.9	3234	455.4	125.9	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
72	3253	0.7	222.7	3251	1.1	209.4	3251	1.1	209.4	3253	4.8	69.9	3253	4.8	69.9	$\nu(\text{CH})$ p
										3272	432.4	41.3	3272	432.4	41.3	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
73	3426	196.4	249.2	3438	193.1	200.0	3438	193.1	200.0							$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
74	3532	152.1	115.3	3501	93.7	105.7	3501	93.7	105.7							$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a
75	3648	173.8	317.6	3650	166.7	303.0	3650	166.7	303.0	3650	87.2	127.1	3650	87.2	127.1	$\nu(\text{NH})$ p

Примечание. Условные обозначения см. табл. 1.



для $N^+H...O_w$ и $O_wH...$ O составляют соответственно 2.82 и 2.68 Å, а энергия водородной связи – 5.65 ккал/моль (23.65 кДж/моль). При образовании комплекса Тгр с четырьмя молекулами воды длины водородных мостиков, расположенных между биполярными группами, увеличиваются на ~0.05 Å, а длины других водородных связей меняются в пределах от 2.77 до 2.92 Å.

Тгр имеет 75 нормальных колебаний, из которых 63 колебания проявляются в области до 1800 cm^{-1} (см. табл. 1), и 12 колебаний – валентные колебания в области 2800–3500 cm^{-1} (см. табл. 2). Колебательный спектр определяется структурой Тгр, которую можно представить в виде двух радикальных остатков индола (R-In) и аланина (R-Ala), соединенных по связи СС (см. рис. 1, а), колебательные спектры которых ранее были предметом многих исследований [19–22]. Индол (In) – ароматическое гетероциклическое соединение, образованное двумя сочленёнными кольцами – бензольным (b)–и пиррольным (p) (см. рис. 1, а).

Область 20–1700 cm^{-1} . В низкочастотной области колебательного спектра Тгр имеется шесть колебаний (1–6), характеризующих смещения R-In и R-Ala относительно друг друга как целых молекулярных образований. Колебания 7, 10, 12, 18, 19, 21 являются неплоскими колебаниями R-In и характеризуют смещение бензольного и пиррольного колец относительно друг друга. Колебания 23, 29, 32 и 35 – неплоские колебания выхода связей СН из плоскости бензольного кольца, а колебание 28 – выход связи СН из плоскости пиррольного кольца. Экспериментальное значение частоты неплоского колебания $\rho(NH)$ пиррольного кольца (колебание 13) уменьшается на 27 cm^{-1} в твёрдом состоянии по сравнению с изолированным состоянием (от 453 до 426 cm^{-1}), что подтверждает правильность выбора моделей Тгр в конденсированных состояниях, не учитывающих образование водородной связи между молекулой воды и атомом N пиррольного кольца In. В противном случае, т.е. при образовании водородной связи $NH...O_w$ в структурах б и в (см. рис. 1), значение частоты колебания $\rho(NH)$ сместилось бы в область ~700–800 cm^{-1} [19]. Основными причинами гидрофобности In являются, во-первых, существование двух, как минимум, конкурирующих молекул воды за право образовать водородную связь $O_w...NH$, и, во-вторых, взаимодействие молекул воды с ароматической системой индола. Оба фактора

в конечном итоге приводят к значительному ослаблению водородных связей между индолом и молекулами воды [14].

В области до 1000 cm^{-1} наиболее интенсивным полосам поглощения в ИК спектре Тгр отвечают крутильные колебания группы N^+H_3 (колебание 11) с частотами 354, 339 cm^{-1} и неплоские колебания $\rho(CH)$ бензольного кольца In (колебание 23) с частотами 753, 744 cm^{-1} для водного раствора и твёрдого состояния соответственно.

В спектре КР линии, отвечающие «дыхательным» колебаниям бензольного и пиррольного колец (колебания 24, 25), имеют сильную интенсивность в жидком и твёрдом состояниях, что находится в полном согласии с экспериментом [7]. Ещё одна линия сильной интенсивности в спектрах КР проявляется в области ~1010–1030 cm^{-1} , отвечающая деформационному колебанию $\delta(CH)$ бензольного кольца (колебание 35).

Надо отметить, что в спектральной области 20–1700 cm^{-1} всего у 12 колебаний форма имеет смешанный характер, когда одновременно происходит изменение длин связей и углов как для R-In, так и R-Ala. Наибольшее число колебаний со смешанными формами наблюдается в области ~1000–1400 cm^{-1} , где смешиваются, главным образом, валентные колебания $\nu(CC, CN)$ R-In и деформационные колебания $\delta(CH, CH_2)$ R-Ala. Формы остальных колебаний радикалов практически не смешиваются. Это подтверждается очень малым (~10 cm^{-1}) смещением частот колебаний In и цвиттер-ионной формы Ala, вычисленных ранее для водных растворов [13, 19], относительно значений вычисленных частот нормальных колебаний Тгр, представленных в табл. 1.

В этой же частотной области наблюдаются наиболее существенные изменения в ИК спектрах поглощения Тгр для различных фазовых состояний, позволяющие проанализировать влияние водородных связей на колебательные спектры Тгр. На рис. 2 приведены два экспериментальных ИК спектра Тгр: спектр изолированного цвиттер-иона Тгр, приготовленного по специальной методике [23] (см. рис. 1, а) и ИК спектр Тгр для твёрдого состояния (см. рис. 1, б). Целесообразно сравнивать первый экспериментальный спектр с вычисленным спектром Тгр, учитывающим влияние на спектр только сил Ван-дер-Ваальса (метод SCRF), а второй – с теоретическим спектром комплекса



Тгр с четырьмя молекулами воды, учитывающим как влияние сил Ван-дер-Ваальса, так и водородных связей.

Наиболее существенное влияние водородных связей в области $\sim 1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ заключается в смещении деформационного колебания $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$ с частотой 1427 см^{-1} , отвечающего полосе сильной интенсивности, в высокочастотную область на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ (колебание с частотой 1536 см^{-1}) (рис. 2, в и 2, г). В этом случае наблюдается качественное согласие экспериментального ИК спектра для цвиттер-ионной формы Тгр с вычисленным колебательным ИК спектром для модели, учитывающей влияние на колебательный спектр водородной связи, образованной молекулой воды, расположенной между биполярными группами, и Тгр.

Ранее при расчёте цвиттер-ионных форм алифатических аминокислот также было показано, что при образовании комплекса цвиттер-ионной формы с молекулой воды, расположенной между биполярными группами, происходит очень сильное смешение форм колебаний цвиттер-иона и деформационных колебаний воды, приводящее к повышению частот в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ на $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ [13].

Учёт влияния других водородных связей, которые Тгр образует в твёрдом состоянии, приводит к понижению интенсивности полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$ и валентным колебаниям $\nu(\text{COO}^-)$ в области $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, которые становятся соизмеримыми по величине с интенсивностями полос поглощения в области $1350\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, д).

Спектр КР Тгр менее чувствителен к влиянию водородных связей. В работе [7] для интерпретации колебательного спектра Тгр в конденсированных состояниях – и водном растворе, и твёрдом состоянии – была использована одна и та же модель Тгр, учитывающая только влияние сил Ван-дер-Ваальса. При этом было получено качественное и количественно согласие с экспериментом только для водного раствора. Основной причиной такого несоответствия для моделей Тгр, используемых для расчёта ИК и КР спектров, является отличие форм колебаний, которые являются активными в спектрах ИК и КР Тгр.

Проанализируем формы колебаний, отвечающие наиболее интенсивным линиям спектра КР Тгр в конденсированных состояниях. Форма колебания 59, вычисленная частота которого для

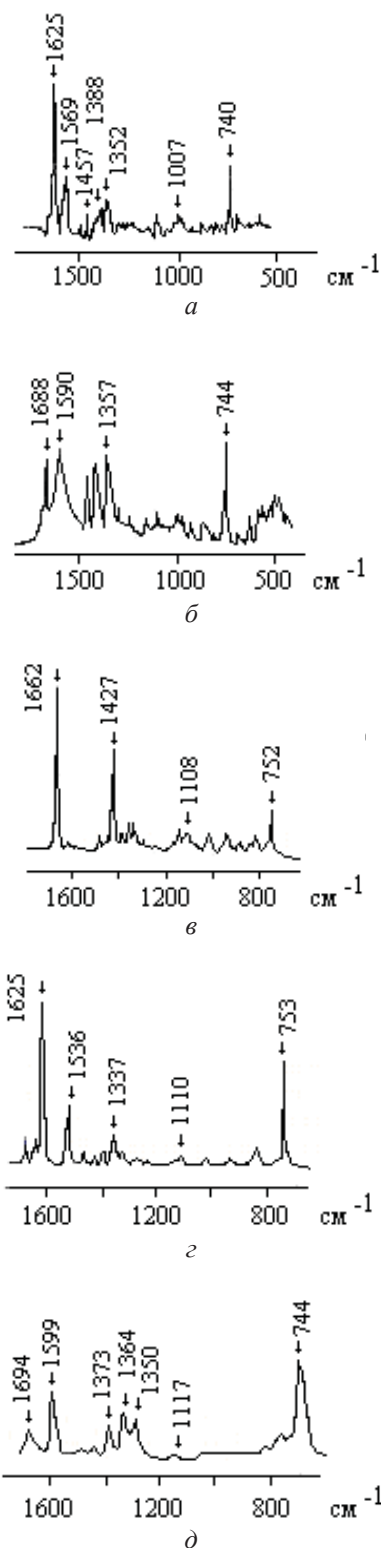


Рис. 2. Экспериментальные [4] ИК спектры Тгр для изолированного (а) и твёрдого (б) состояния. Вычисленные ИК спектры для цвиттер-ионной формы Тгр в водном растворе (в); для комплекса Тгр с одной (г) и четырьмя (д) молекулами воды с учётом сил Ван-дер-Ваальса



комплексов Тгр с одной и четырьмя молекулами воды равна соответственно 1569 и 1571 см^{-1} (см. табл. 1, рис. 3, *з*, *д*), отвечает изменению связи СС пиррольного кольца. Очевидно, что влияние водородных связей в результате гидрофобности In практически не сказывается на колебаниях этой молекулярной структуры.

Колебания 54, 35, 30 и 25, частоты которых, например, для комплекса Тгр с одной молекулой воды, равны соответственно 1452, 1025, 886 и 773 см^{-1} (см. табл. 1, рис. 3, *з*), также характеризуют изменения длин связей и деформационных углов индола. Только два колебания 49 и 50, вычисленные значения частот которых для комплексов Тгр с одной и четырьмя молекулами воды лежат в области 1360 – 1370 см^{-1} , имеют смешанную форму, содержащую изменения как длин связей R-In, так и валентных углов групп СН, СН и N^+H_3 R-Ala. Именно в этой области наблюдается наибольшее отличие спектров КР для водного раствора и твёрдого состояния Тгр (см. рис. 3). Учёт влияния водородных связей позволяет воспроизвести особенности спектров КР в этой области для конденсированных состояний Тгр.

Расположение молекулы воды между биполярными группами и образование водородных связей $\text{N}^+\text{H}\dots\text{O}_w$ и $\text{O}^-\dots\text{O}_w\text{H}$ приводит к небольшому (на 30 – 40 см^{-1}) повышению частоты валентного колебания связи N^+H от 3051 до 3084 – 3090 см^{-1} , которое возрастает до 150 – 200 см^{-1} в случае комплекса Тгр с четырьмя молекулами воды (см. табл. 2). Такое изменение является весьма необычным и характерно только для взаимодействия воды с ионными группами, поскольку образование водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{O}_w$ и $\text{O}\dots\text{O}_w\text{H}$ приводит, напротив, к понижению частоты колебаний валентных связей NH (или OH). Аналогичный результат был получен и в случае расчёта комплексов алифатических аминокислот с молекулами воды [13].

Интерпретация валентных колебаний связей СН, NH и N^+H в области 3000 – 3500 см^{-1} приведена в табл. 2. Линия наибольшей интенсивности относится к колебанию связи СН бензольного кольца; значение частоты соответствующего колебания, как и частот других валентных колебаний связей СН бензольного кольца, практически не зависит от влияния водородных связей.

На рис. 4 приведены вычисленный и экспериментальный [7] спектры КР Тгр для твёрдого

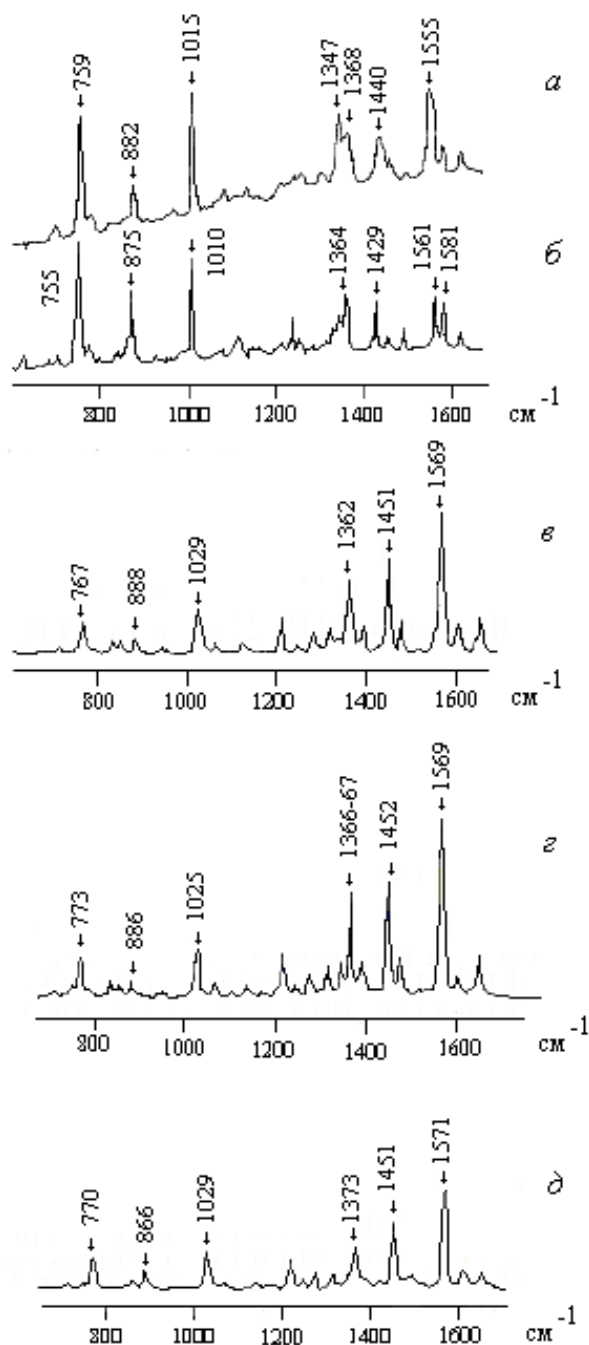


Рис. 3. Экспериментальные [7] спектры КР Тгр для водного раствора (*а*) и твёрдого (*б*) состояния. Вычисленные спектры КР для цвиттер-ионной формы Тгр в водном растворе (*в*); для комплекса Тгр с одной (*з*) и четырьмя (*д*) молекулами воды с учётом сил Ван-дер-Ваальса

состояния. В целом наблюдается количественное и качественное согласие теоретического и экспериментального спектра, подтверждающее правильность выбора моделей Тгр для расчёта колебательных спектров в конденсированных состояниях.

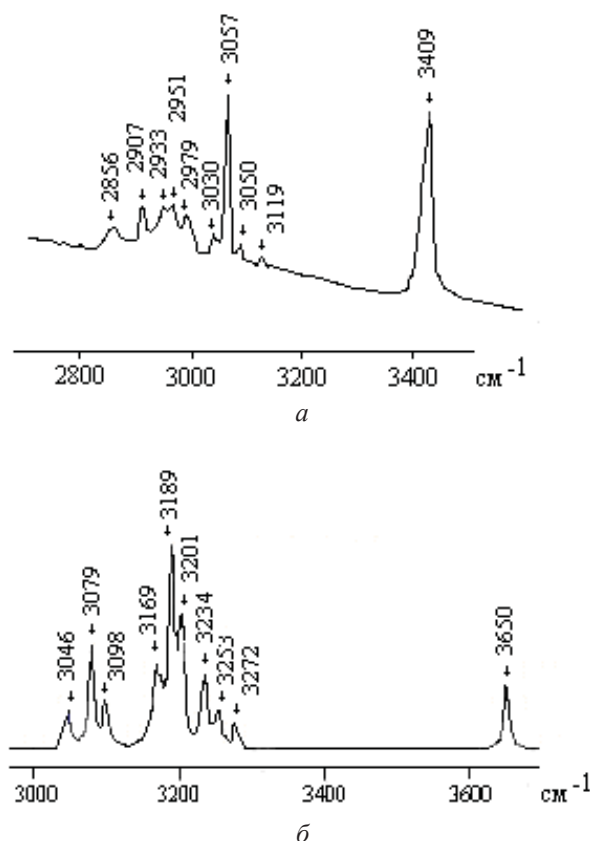


Рис. 4. Экспериментальный [7] спектр КР Тгр для твёрдого состояния (а). Вычисленный спектр КР для цвиттер-ионной формы комплекса Тгр с четырьмя (б) молекулами воды с учётом сил Ван-дер-Ваальса

Заключение

В данной работе для расчёта колебательных спектров цвиттер-ионных форм Тгр в конденсированных состояниях был использован метод, одновременно учитывающий влияние водородных связей (комплексы с молекулами воды) и ван-дер-ваальсовых сил (метод SCRF).

Показано, что длины водородных связей в комплексе Тгр с одной молекулой воды для $N^+H \dots O_w$ и $O_wH \dots O$ составляют соответственно 2.82 и 2.68 Å, а энергия водородной связи – 5.65 ккал/моль; длины водородных связей в комплексе Тгр с четырьмя молекулами воды меняются в пределах от 2.77 до 2.92 Å.

Образование водородных связей между ионными группами цвиттер-иона Тгр и молекулами воды приводит к повышению частоты валентного колебания связи N^+H на ~ 30 – 200 cm^{-1} .

Спектры КР Тгр для разных фазовых состояний, в отличие от ИК спектров, менее чувствительны к влиянию водородных связей вследствие отличия форм колебаний, активных в спектрах

ИК и КР Тгр. Формы колебаний, отвечающие наиболее интенсивным линиям спектра КР Тгр в конденсированных состояниях, содержат изменения длин связей и валентных углов R-In, на значения частот и интенсивности линий которых водородные связи практически не влияют.

Результаты расчёта и сравнение с экспериментом показали, что для моделирования колебательных спектров цвиттер-ионной формы Тгр в водном растворе наиболее целесообразно использовать комплекс Тгр с одной молекулой воды, расположенной между биполярными группами, а для моделирования спектров в твёрдом состоянии – комплекс Тгр с четырьмя молекулами воды.

Список литературы

1. Рис Э., Стэрнберг М. От клеток к атомам / под ред. Ю. С. Лазуркина, В. А. Ткачука. М.: Мир, 1988. 144 с.
2. Мусил Я., Новакова О., Кунц К. Современная биохимия в схемах. М.: Мир, 1981. 216 с.
3. Гурская Г. В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 160 с.
4. Cao X., Fischer G. Infrared Spectral, Structural, and Conformational Studies of Zwitterionic L-Tryptophan // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 193. P. 9995–10003. DOI: 10.1021/jp992421c
5. Snoek L. C., Kroemer R. T., Simons J. P. A spectroscopic and computational exploration of tryptophan-water cluster structures in the gas phase // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol 4. P. 2130–2139. DOI: 10.1039/b200059h.
6. Blom M. N., Compagnon I., Polfer N. C., von Helden G., Meijer G., Suhai S., Paizs B., Oomens J. Stepwise Solvation of Amino Acid: The Appearance of Zwitterionic Structures // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 7309–7316. DOI: 10.1021/jp070211r.
7. Chuang C.-H., Chen Y.-T. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination // J. Raman Spectrosc. 2008. Vol. 40. P. 150–156. DOI: 10.1002/jrs.2097.
8. Kim S. K., Kim M. S., Suh S. W. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of aromatic amino acids and their glycyl dipeptides in silver sol // J. Raman Spectrosc. 1987. Vol. 18. P. 171–175. DOI: 10.1002/jrs.1250180305.
9. Lee H. I., Suh S. W., Kim M. S. Raman spectroscopy of L-tryptophan-containing peptides adsorbed on a silver surface // J. Raman Spectrosc. 1988. Vol. 19. P. 491–495. DOI: 10.1002/jrs.1250190710.
10. Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Hartree-Fock Second Derivatives and Electric Field Properties in a Solvent Reaction Field-theory and Application // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95. P. 8991–8998. DOI: 10.1063/1.461230.
11. Jeffrey G. A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin, Germany: Springer, 1991. 569 p.



12. Derbel N., Hernández B., Pflüger F., Liquier J., Ginguenaud F., Jaidane N., Lakhdar Y. B., Ghomi M. Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. I. L-glycine and L-leucine // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 1470–1477. DOI: 10.1021/jp0633953.
13. Тен Г. Н., Кадров Д. М., Баранов В. И. Влияние гидрофобного радикала на структуру и колебательные спектры цвиттер-ионных форм глицина и аланина в конденсированных состояниях // *Журн. прикл. спектр.* 2014. Т. 81, № 2. С. 178–186. DOI: 10.1007/s10812-014-9906-9.
14. Тен Г. Н., Яковлева А. А., Баранов В. И. Теоретическое исследование гидрофобности и гидрофильности индола, скатола и этанола // *Журн. структ. химии*. 2013. № 6. С. 986–996. DOI: 10.1134/S0022476613060048.
15. Тен Г. Н., Кадров Д. М., Баранов В. И. Модельные потенциалы межмолекулярного взаимодействия пиридина, скатола и пиррола с водой // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 5–11.
16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT., 2009. 394 p.
17. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348. DOI: 10.3367/UFN.0172.200203e.0336.
18. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356. DOI: 10.3367/UFN.0172.200203f.0349.
19. Тен Г. Н., Яковлева А. А., Бурова Т. Г., Березин В. И., Баранов В. И. Моделирование колебательных спектров водного раствора индола // *Журн. прикл. спектр.* 2010. Т. 77, № 4. С. 542–549. DOI: 10.1007/s10812-010-9360-2.
20. Majoube M., Vergoten G. Vibrational spectra of indole and assignments on the basis of *ab initio* force fields // *J. Raman Spectrosc.* 1992. Vol. 23. P. 431–444. DOI: 10.1002/jrs.1250230803.
21. Rosado M. T. S., Duarte M. L. R. S., Fausto R. Vibrational spectra (FI-IR, Raman and MI-IR) of α - and β -alanine // *J. Mol. Struct.* 1977. Vol. 410–411. P. 343–348. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09695-0.
22. Бутырская Е. В., Нечаева Л. С., Шапошник В. А., Семенов В. Ф. Отнесение полос в ИК-спектрах водных растворов аланина на основе квантово-химического расчёта // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Химия, Биология, Фармация*. 2014. № 2. С. 9–16.
23. Cao X., Fischer G. New infrared spectra and the tautomeric studies of purine and alpha L-alanine with an innovative sampling technique // *Spectrochim. Acta PT A-Mol Biolog.* 1999. Vol. 55. P. 2329–2342. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00133-X.

Образец для цитирования:

Тен Г. Н., Глухова О. Е., Слеченков М. М., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Моделирование колебательных спектров L-триптофана в конденсированных состояниях // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 20–32. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32.

Modeling of Vibrational Spectra of L-tryptophan in Condensed States

G. N. Ten, O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov, N. E. Shcherbakova, V. I. Baranov

Galina N. Ten, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, TenGN@yandex.ru

Olga E. Glukhova, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, oeglukhova@yandex.by

Mikhail M. Slepchenkov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, slepchenkovm@mail.ru

Natalia E. Shcherbakova, Russian Research Institute «Microbe», 46, Universitetskaya str., Saratov, 410005, Russia, hainl@yandex.ru

Victor I. Baranov, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, 19, Kosygina str., Moscow, 119991, Russia, baranov_50@mail.ru

Background and Objectives: This work is devoted to the interpretation of IR and Raman spectra of Trp in the condensed states. For this purpose, we calculated the complexes in the zwitterionic form of Trp with the water molecules. Obtained results allow us to determine the influence of hydrogen bonds on the vibrational spectra of Trp in the aqueous solution and solid state. **Materials and Methods:** The calculation of the normal modes and intensities of IR and Raman spectra of Trp was performed using Gaussian 09 software package based on the DFT method with the use of the B3LYP/6-311++G(d,p) functional. We used the reaction field model SCRF (the dielectric constant $\epsilon=78.39$). As the structural models, we considered the complexes of Trp with one and four



water molecules. **Results:** The calculation results and comparison with experiment showed that for the simulation of the vibrational spectra of Trp in the zwitterionic form in the aqueous solution the most appropriate for application was the complex of Trp with the single water molecule positioned between bipolar groups, and for the simulation of the spectra in the solid state – the complex of Trp with four water molecules. **Conclusion:** It is shown that the lengths of the hydrogen bonds in the complex of Trp with one water molecule for $N^+H...O_w$ and $O_wH...O$ are equal to 2.82 and 2.68 Å correspondingly, and the energy of the hydrogen bond – 5.65 kcal/mol; the length of the hydrogen bonds in the complex of Trp with four water molecules vary in the range from 2.77 to 2.92 Å. The forming of the hydrogen bonds between the ionic groups of Trp in the zwitterion form and water molecules leads to an increase in the frequency of the valence vibration of N^+H bond at $\sim 30\text{--}200\text{ cm}^{-1}$.

Key words: L-tryptophan, zwitterionic form, complexes of tryptophan, water, vibrational spectra, condensed states.

References

- Ris A., Sternberg M. *Ot kletok k atomam* [From Cells to Atoms]. Moscow, Mir Publ., 1988. 144 p. (in Russian).
- Musil Ja., Novakova O., Kunc K. *Sovremennaja biohimija v shemah* [Modern biochemistry in schemes]. Moscow, Mir Publ., 1981. 216 p. (in Russian).
- Gurskaja G. V. *Struktury aminokislot* [Structure of amino acids]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 160 p. (in Russian).
- Cao X., Fischer G. Infrared Spectral, Structural, and Conformational Studies of Zwitterionic L-Tryptophan. *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, pp. 9995–10003. DOI: 10.1021/jp992421c.
- Snoek L. C., Kroemer R. T., Simons J. P. A spectroscopic and computational exploration of tryptophan-water cluster structures in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, pp. 2130–2139. DOI: 10.1039/b200059h.
- Blom M. N., Compagnon I., Polfer N. C., von Helden G., Meijer G., Suhai S., Paizs B., Oomens J. Stepwise Solvation of Amino Acid: The Appearance of Zwitterionic Structures. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 7309–7316. DOI: 10.1021/jp070211r.
- Chuang C.-H., Chen Y.-T. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination. *J. Raman Spectrosc.*, 2008, vol. 40, pp. 150–156. DOI: 10.1002/jrs.2097.
- Kim S. K., Kim M. S., Suh S. W. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of aromatic amino acids and their glycyl dipeptides in silver sol. *J. Raman Spectrosc.*, 1987, vol. 18, pp. 171–175. DOI: 10.1002/jrs.1250180305.
- Lee H. I., Suh S. W., Kim M. S. Raman spectroscopy of L-tryptophan-containing peptides adsorbed on a silver surface. *J. Raman Spectrosc.*, 1988, vol. 19, pp. 491–495. DOI: 10.1002/jrs.1250190710.
- Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Hartree-Fock Second Derivatives and Electric Field Properties in a Solvent Reaction Field-theory and Application. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, pp. 8991–8998. DOI: 10.1063/1.461230.
- Jeffrey G. A., Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin, Germany, Springer, 1991. 569 p.
- Derbel N., Hernández B., Pflüger F., Liquier J., Ginguenaud F., Jaidane N., Lakhdar Y. B., Ghomi M. Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. I. L-glycine and L-leucine. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 1470–1477. DOI: 10.1021/jp0633953.
- Ten G. N., Kadrov D. M., Baranov V. I. Hydrophobic radical influence on the structure and vibrational spectra of zwitterionic glycine and alanine in the condensed states. *J. Appl. Spectr.*, 2014, vol. 81, no. 2, pp. 174–182. DOI: 10.1007/s10812-014-9906-9.
- Ten G. N., Jakovleva A. A., Baranov V. I. Theoretical study of hydrophobicity and hydrophilicity of indole, skatole, and ethanol. *J. Struct. Chem.*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 1018–1028. DOI: 10.1134/S0022476613060048.
- Ten G. N., Kadrov D. M., Baranov V. I. Model'nye potencialy mezhmolekuljarnogo vzaimodejstvija piridina, skatola i pirrola s vodoj [Model potentials of intermolecular interaction of pyridine, skatole and pyrrole with water]. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2014, vol. 14, iss.1, pp. 5–11 (in Russian).
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
- Kon V. Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. *Usp. Fiz. Nauk (UFN)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336–348. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203e.0336.
- Pople J. Quantum chemical models. *Usp. Fiz. Nauk (UFN)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349–356. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203f.0349.



19. Ten G. N., Yakovleva A. A., Burova T. G., Berezin V. I., Baranov V. I. Modeling vibrational spectra of indole in water. *J. Appl. Spectr.*, 2010, vol. 77, iss. 4, pp. 542–549. DOI: 10.1007/s10812-010-9360-2.
20. Majoube M., Vergoten G. Vibrational spectra of indole and assignments on the basis of *ab initio* force fields. *J. Raman Spectrosc.*, 1992, vol. 23, pp. 431–444. DOI: 10.1002/jrs.1250230803.
21. Rosado M. T. S., Duarte M. L. R. S., Fausto R. Vibrational spectra (FI-IR, Raman and MI-IR) of α - and β -alanine. *J. Mol. Struct.*, 1997, vol. 410–411, pp. 343–348. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09695-0.
22. Butyrskaya E. V., Nechaeva L. S., SHaposhnik V. A., Selemenev V. F. Otnesenie polos v IR-spektrah vodnyh rastvorov alanina na osnove kvantovo-himicheskogo raschjota [Assignment of bands in IR-spectra of aqueous solutions alanine on basis of quantum-chemical calculation]. *Proceedings of Voronezh State Univ., Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2014, no. 2, pp. 9–16 (in Russian).
23. Cao X., Fischer G. New infrared spectra and the tautomeric studies of purine and alpha L-alanine with an innovative sampling technique. *Spectrochim. Acta PT A-Mol. Biolog.*, 1999, vol. 55, pp. 2329–2342. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00133-X.

Cite this article as:

Ten G. N., Glukhova O. E., Slepchenkov M. M., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Modeling of Vibrational Spectra of L-tryptophan in Condensed States. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 20–32 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32.



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 621.318.12

ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СИСТЕМАХ ВНЕШНЕЙ ПАМЯТИ

Б. В. Хлопов¹, Г. В. Чучева², А. Б. Митягина³

¹Хлопов Борис Васильевич, доктор технических наук, Центральный научно-исследовательский радиотехнический институт имени академика А. И. Берга (Москва), hlorovu@yandex.ru

²Чучева Галина Викторовна, доктор физико-математических наук, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени академика В. А. Котельникова РАН, gvc@ms.ire.rssi.ru

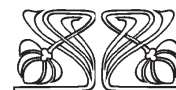
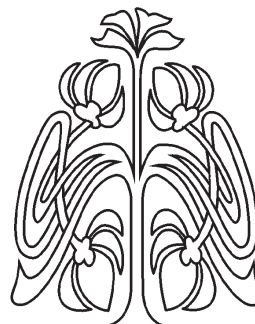
³Митягина Алла Борисовна, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени академика В. А. Котельникова РАН, alla-mityagina@yandex.ru

Представлен обзор исследований технологических основ мультиферроидных материалов с целью возможного их использования в устройствах экстренного уничтожения информации. Анализ характеристик материалов позволил уточнить их фазовые изменения от внешних воздействий и исследовать магнитные свойства. При рассмотрении магнитных свойств тонких пленок исследовались такие характеристики материалов, как коэрцитивная сила и намагниченность насыщения, а также их зависимость от технологических условий напыления (давление кислорода, скорость осаждения, температура), толщины пленки, процентного состава составляющих ее элементов, термообработки (отжиг) и микроструктуры пленки. Анализ свойств мультиферроидных материалов по уточнению электротехнических характеристик и физических свойств проведен на основе железосодержащих, кобальтсодержащих, барийсодержащих и редкоземельных переходных металлических сплавов, который позволил уточнить возможность и условия фазовых переходов материалов их магнитную восприимчивость к внешним магнитным и электромагнитным полям и разработать технологическое оборудование для исследования магнитных свойств образцов при воздействии внешних электромагнитных полей. Показано, что фазовые переходы в мультиферроидных материалах, применяемых в тонкопленочных образцах, характеризуются двумя видами аллотропии, проявляющимися в наличии *e*-фазы гексагональной с плотной упаковкой структуры и *a*-фазы гранецентрированной кубической структуры. Их соотношение и переход между ними зависят от чистоты, условий термообработки и скорости охлаждения. В материалах статьи рассмотрены свойства железосодержащих, кобальтсодержащих, барийсодержащих, аморфных тонкопленочных слоев систем записи и магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных слоев. Анализ результатов позволяет сделать вывод о возможности создания оборудования с магнитной управляемой системой, обеспечивающей создание магнитных полей, напряженность которых превосходит значения коэрцитивной силы мультиферроидных материалов, применяемых в существующих носителях информации. Экспериментальное подтверждение фазовых переходов в представленных материалах является предпосылкой для разработки устройств экстренного уничтожения информации с электронных носителей.

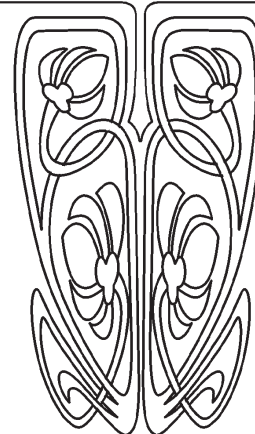
Ключевые слова: мультиферроидные материалы, фазовый переход, коэрцитивная сила, тонкопленочный образец, кристаллографическая ориентация.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-33-43

© Хлопов Б. В., Чучева Г. В., Митягина А. Б., 2017



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Введение

В настоящее время для носителей информации, применяемых в системах внешней памяти, были предложены различные тонкопленочные мультиферроидные материалы, размещаемые на дисках, как с перпендикулярным направлением вектора поля записи к диску (с перпендикулярной анизотропией), так и с параллельным направлением вектора поля записи к диску (параллельная запись).

Требования, предъявляемые к тонкопленочным материалам носителей информации (НИ) с перпендикулярной магнитной записью, включают перпендикулярную анизотропию с коэрцитивной силой материала до 240 кА/м в перпендикулярном направлении вектора поля рабочего слоя и высокую однородность его магнитных свойств. Кроме того, они должны иметь хорошую коррозионную стойкость и высокую механическую прочность. С повышением информационной плотности записи неизбежен переход к сверхтонким рабочим слоям ячеистой структуры с размером одной ячейки 2.4 нм из сплава железа и платины (FePt), что при достижении хорошей характеристики записи-воспроизведения влечет за собой повышение требований не только к технологическим условиям формирования рабочего слоя, но и к качеству и однородности поверхности основы, на которой он формируется [1].

Исследование магнитных свойств мультиферроидных материалов проведено [2] с целью уточнения электротехнических характеристик и физических свойств для дальнейшего их использования при разработках радиоэлектронных изделий и устройств для экстренного стирания информации. Анализ мультиферроидных материалов на основе железосодержащих, кобальтсодержащих, барийсодержащих и редкоземельных переходных металлических сплавов проведен с учетом отечественных и зарубежных источников [3, 4]. Он позволил уточнить возможность и условия фазовых переходов материалов, их магнитную восприимчивость к внешним магнитным полям [5] и разработать технологическое оборудование для исследования магнитных свойств образцов при воздействии внешних электромагнитных полей [6].

Фазовые переходы мультиферроидных материалов в тонкопленочных образцах магнитной записи

Мультиферроидные материалы, применяемые в тонкопленочных образцах, характеризуются двумя видами аллотропии, проявляющимися в наличии *e*-фазы гексагональной с плотной

упаковкой структуры и *a*-фазы гранцентрированной кубической структуры. Их соотношение и переход между ними зависят от чистоты, условий термообработки и скорости охлаждения; *e*-фаза формируется при температуре ниже примерно 400 °С, а *a*-фаза – при более высоких температурах в зависимости от состава материала. В пленках, имеющих в своем составе мультиферроидные материалы, сильная перпендикулярная анизотропия, как правило, обуславливается ориентацией *C*-осей кристаллитов *e*-фазы в перпендикулярном к плоскости пленки направлении. Кристаллиты *a*-фазы даже при небольшом ее объеме не способствуют ориентации *C*-осей, что приводит к уменьшению перпендикулярной магнитной анизотропии. От объема *a*-фазы сильно зависит константа магнитострикции.

Свойства железосодержащих тонкопленочных слоев магнитной записи

Перпендикулярную магнитную анизотропию, характеризующуюся полем анизотропии $H_{\kappa}^{\perp} \approx 24$ кА/м, имеют Fe₃O₄-пленки с (111)-ориентацией, напыленные на стеклянные подложки ионно-плазменным реактивным способом с помощью мишени, содержащей железо и 1 или 2%-ного кобальта [7]. Большая перпендикулярная анизотропия возникает благодаря внутренним остаточным напряжениям сжатия, величина которых может изменяться в пределах $4 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}$ Н/см². Константа магнитострикции неориентированных Fe₃O₄-пленок положительна и составляет $56 \cdot 10^{-6}$. Для обеспечения хороших адгезионных свойств и кристаллографической ориентации вначале на подложку осаждался слой двуокиси кремния, а на него – слой окиси цинка с ориентированными *C*-осями, на который напылялся основной магнитный Fe₃O₄-слой. Такой технологический прием многослойного осаждения способствует эпитаксиальному росту магнитного слоя на *C*-плоскости промежуточного слоя окиси цинка. С увеличением температуры отжига такой многослойной пленки вплоть до 200 °С поле анизотропии монотонно возрастает. Дальнейший рост температуры отжига приводит к резкому уменьшению H_{κ}^{\perp} . Максимальное значение H_{κ}^{\perp} для 2%-ного содержания кобальта больше, чем для 1%-ного. Коэрцитивная сила H_c^{\perp} максимальна также при температуре отжига 200 °С, для 2%-ного кобальта она составляет 96 кА/м. Для этих же пленок в их перпендикулярном направлении коэффициент



прямоугольности относительно небольшой – около 0.15, в то же время в плоскости тех же пленок коэффициент прямоугольности гораздо больше и равен 0.6 [8].

На рис. 1 приведено изменение коэрцитивной силы железосодержащих тонкопленочных материалов со структурой на основе системы Fe–Cr–Co при изменении температуры отжига.

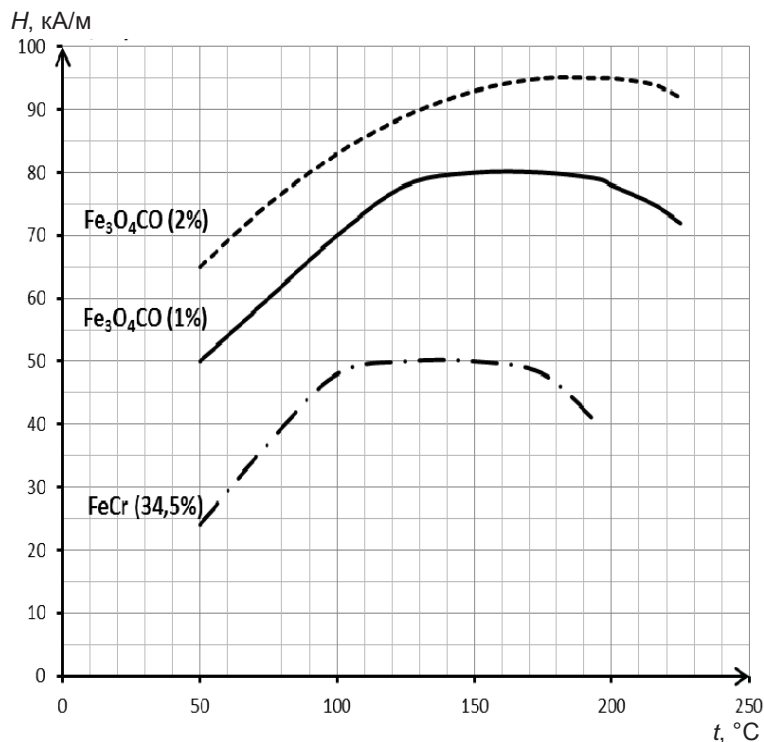


Рис. 1. Изменение коэрцитивной силы железосодержащих тонкопленочных материалов со структурой на основе системы Fe–Cr–Co при изменении температуры отжига

Среди железосодержащих пленок можно назвать FeCr, FeNd, FeSnO, FeTi и другие, которые в той или иной степени обладают перпендикулярной анизотропией. Микроструктура железосодержащих пленок зависит от многих технологических параметров и процентного содержания входящих в их состав элементов. Например, в зависимости от процентного содержания титана в FeTi-пленках могут быть реализованы три разные микроструктурные фазы. Одна из них характеризуется объемно-центрированной кубической структурой. Такой структуре соответствует 0–14% Ti. В промежуточной области 15–18% Ti происходит переход от фазы с объемно-центрированной кубической структурой к аморфной. По своей микроструктуре FeTi-пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией представляют собой кристаллические зерна в виде столбиков, окруженных аморфной фазой. Следовательно, перпендикулярная анизотропия FeTi-пленок обуславливается формой кристаллитов. В FeCr-пленках наблюдаются

обогащенные железом и хромом фазы. Форма кристаллитов данных пленок играет важную роль при формировании перпендикулярной магнитной анизотропии, что подтверждается температурными зависимостями намагниченности насыщения и константой анизотропии: с изменением температуры от –150 до 100°C оба параметра изменяются незначительно. Относительно высокая коэрцитивная сила $H_c = 50$ кА/м достигается в FeCr-пленках с 34,5%-ным содержанием хрома, намагниченность насыщения таких пленок 280 кА/м. Однако в них преобладают столбчатые кристаллиты сравнительно больших размеров (около 50 нм), расположенные с интервалом, примерно равным 100 нм. Гораздо меньший размер (20 нм) кристаллитов FeCr-пленок соответствует содержанию хрома 33,3%, и промежуток между ними не более 10 нм. В то же время константа анизотропии таких пленок отрицательна, и коэрцитивная сила H_c составляет всего лишь 22,4 кА/м, т. е. существенно меньше, чем для FeCr-пленок с 34,5%-ным со-



держанием Cr. Напыленные железо-циркониевые пленки также обладают перпендикулярной анизотропией [9]. Их коэрцитивная сила – около 80 кА/м, и магнитная индукция насыщения – 0.67 Тл. При содержании циркония не выше 10% наблюдается существенная перпендикулярная анизотропия. Увеличение температуры подложки в процессе напыления приводит к уменьшению и анизотропии, и намагниченности насыщения. В качестве магнитного высокопроницаемого подслоя носителей с кобальтохромовым рабочим слоем могут быть использованы напыленные из чистого железа пленки, которые по своим свойствам представляют собой магнитно-мягкий материал. Железные пленки чистоты 99.99% можно получить ионно-плазменным напылением. Намагниченность насыщения M_s железных пленок увеличивается с повышением давления аргона в камере; $4\pi M_s$ достигает 2.15 Тл при давлении аргона, равном около 0.07 Па; при этом же давлении коэрцитивная сила равна 280 А/м (она существенно уменьшается с возрастанием отрицательного напряжения смещения). Железные пленки без остаточных внутренних напряжений и с относительно высокой коррозионной стойкостью можно напылить при давлении аргона 0.45 Па, напряжении смещения –50 В и температуре подложки 270°C. Степень ориентации C-осей кристаллитов кобальтохромовых пленок, осажденных на Fe-подслой, зависит от ориентации плоскости его кристаллитов. Минимально достигаемая дисперсия C-осей кобальтохромовых кристаллитов равна 9.3° и ее нельзя считать достаточно малой. Уменьшение дисперсии сопряжено с улучшением ориентации кристаллитов Fe-подслоя.

Свойства кобальтсодержащих материалов

Магнитные свойства CoO-пленок [10] рассмотрены на образцах, полученных вакуумным электронно-лучевым испарением кобальта в атмосфере кислорода при сравнительно небольшой толщине пленок, составляющей всего лишь 0.2 мкм. Свойства пленок получены при определенных условиях и отвечают некоторому конкретному эксперименту, при проведении которого учитывалось расстояние от мишени до подложки. При формировании пленок с повышением давления кислорода уменьшается намагниченность насыщения и увеличивается отношение зависимости коэрцитивной силы как от давления кислорода, так и от скорости осаждения. При давлении кислорода $2.8 \cdot 10^{-2}$ Па

максимум $H_c \approx 104$ кА/м, при скорости осаждения 4 нм/с $H_c = 48$ кА/м. При более высокой скорости осаждения (90 нм/с) приближение к максимумам коэрцитивной силы с изменением давления кислорода становится более плавным и максимальные значения уменьшаются: 80 кА/м и 40 кА/м соответственно. В то же время максимумы приходятся на диапазон температур подложки 300–350°C ($H_c = 96$ кА/м и $H_c = 72$ кА/м). CoO-тонкие пленки, как и кобальтохромовые, обладают перпендикулярной магнитной анизотропией. Энергия перпендикулярной магнитной анизотропии Co-CoO-пленок составляет около 0.3 дБ/см³, а коэрцитивная сила $H_c \approx 160$ кА/м. Материалы, содержащие кобальт, хром, вольфрам и углерод, обладают хорошими магнитными свойствами. CoCrWC-пленки приобретают большую перпендикулярную магнитную анизотропию и по механической и коррозионной стойкости превосходят кобальтохромовые пленки. Такие пленки с небольшим содержанием ниобия (5–10%), полученные магнетронным распылением, образуют двухслойную структуру [11]. Нижний эпитаксиальный слой CoCrNb-пленки имеет довольно низкую коэрцитивную силу. Например, при 10%-ном содержании ниобия коэрцитивная сила может быть уменьшена до 3.2 кА/м. В основном верхнем слое CoCrNb-пленки, как и в CoCr-пленке, формируются столбчатые кристаллы.

Магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных слоев

Магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных слоев зависят от толщины пленки, процентного состава составляющих ее элементов, технологических условий напыления и термообработки, микроструктуры пленки. С уменьшением толщины кобальтохромовых пленок уменьшается коэрцитивная сила. Для пленок, толщина которых больше 130 нм, она практически не изменяется и примерно равна 16 кА/м, а для более тонких пленок ее значение еще меньше. Для кобальтохромовых пленок толщиной меньше 200 нм наблюдается осцилляция коэрцитивной силы. Это вызвано слабой ориентацией кристаллических зерен во внутренних областях зародышеобразования и слабым взаимодействием между ними. В зависимости от состава кобальтохромовых сплавов намагниченность насыщения M_s , напыленных из них тонкопленочных образцов, изменяется в широких пределах – от 300 до 786 кА/м [3]. Данные значения M_s взяты для



образцов, изготовленных ионно-плазменным напылением на стеклянные подложки со скоростью осаждения 20 нм/мин при давлении рабочего газа–аргона – около 0.4 Па и первоначальном давлении в камере – давлении остаточных газов – $6.65 \cdot 10^{-4}$ Па. С увеличением процентного содержания хрома намагниченность насыщения M_S для кобальтохромовых сплавов убывает. Зависимость M_S от процентного содержания хрома для тонкопленочных образцов не совпадает с аналогичной зависимостью массивных образцов. Кобальтохромовые сплавы с содержанием около 20.5% хрома, имеют положительную энергию анизотропии K_u , а для сплавов с меньшим содержанием хрома она отрицательна. Для тонкопленочного образца с отрицательной энергией анизотропии вектор намагниченности насыщения находится в его плоскости. При положительной энергии анизотропии он перпендикулярен плоскости тонкопленочного образца. Точка с нулевой энергией анизотропии соответствует кобальтохромовому сплаву с содержанием около 20.5% хрома, его намагниченность насыщения составляет около 400 кА/м. Магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных образцов зависят от технологических условий их напыления. Изменяется и намагниченность насыщения: для тонкопленочных образцов состава 80% Co, 20% Cr тонкостенных образцов она увеличивается до 650 кА/м. При этом изменяется коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, определяемый отношением остаточной намагниченности к намагниченности насыщения. Такое изменение магнитных свойств можно объяснить атомной

рекомбинацией, локальным окислением и сегрегацией микроstructures в границах зерен. Другие технологические параметры – скорость осаждения и давление аргона при напылении – влияют в меньшей степени на магнитные свойства кобальтохромовых пленок. Результаты свидетельствуют о том, что и магнитные, и анизотропные свойства кобальтохромовых пленок сильно зависят от температуры подложки при напылении, которая является одним из важных технологических параметров [12]. Магнитные свойства кобальтохромовых пленок и их структурные параметры существенно зависят от термообработки [13]. На рис. 2 приведены изменения коэрцитивной силы кобальтсодержащих тонкопленочных материалов при изменении температуры отжига. Наиболее ощутимые изменения магнитных и анизотропных параметров наблюдаются при температуре отжига выше 300°C. Поле анизотропии H_u и коэрцитивная сила при температуре отжига, равной 400°C, достигают максимумов. Остальные параметры: намагниченность насыщения M_s , квадратичная величина микронапряжений e , дисперсия C -осей $\Delta\theta_{0,5}$ и параметр кристаллической решетки d в плоскости, перпендикулярной C -оси, – все они с увеличением температуры отжига уменьшаются. Исключение составляет когерентная длина: по мере роста температуры отжига она монотонно возрастает. С повышением температуры отжига намагниченность насыщения приближается к значению M_s массивного материала, а параметр решетки d – к значению для соответствующего однофазного материала – кобальта.

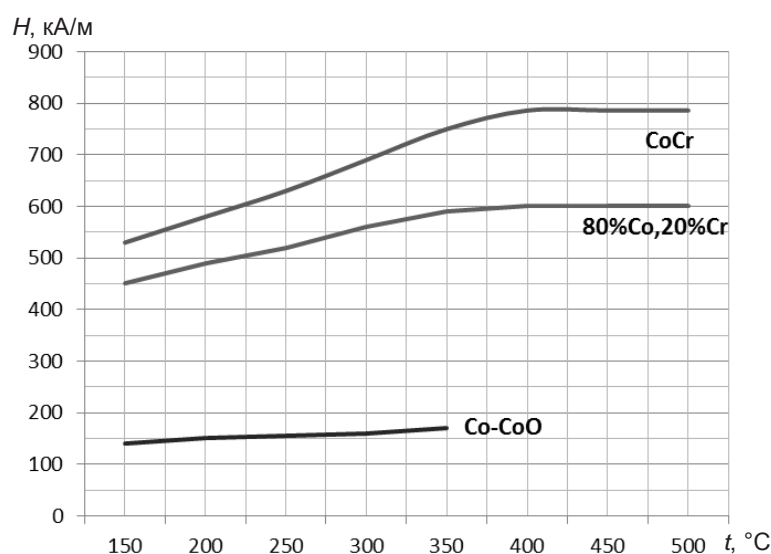


Рис. 2. Изменения коэрцитивной силы кобальтсодержащих тонкопленочных материалов при изменении температуры отжига



Микроструктура кобальтохромовых пленок

Микроструктура кобальтохромовых пленок неоднородна по толщине. Изменение микроструктуры существенно влияет на процессы намагничивания. При сравнительно низкой степени ориентации *C*-осей и большой сегрегации на границах столбчатых образований атомов возможен разрыв доменных стенок, который наиболее вероятен на неоднородностях, что влечет за собой процесс неоднородного намагничивания. Однако в кобальтохромовых пленках с высокой степенью ориентации *C*-осей (такие образцы обычно характеризуются высокой коэрцитивной силой) возможно равномерное по всей толщине движение доменных границ, что и наблюдается после отжига при 480 °С. При осаждении кобальтохромового слоя в нем могут возникать различного рода дефекты, которые приводят к искажению характеристик записи-воспроизведения [14, 4]. Плотность и размеры таких дефектов зависят от качества поверхности подложки, ее состава, качества обработки ее моющими средствами и условий напыления.

Модуль Юнга для кобальтохромовых пленок почти такой же, как и для массивных образцов того же состава и существенно не зависит ни от содержания хрома, ни от температуры подложки. Однако, как уже отмечалось, константа магнитострикции сильно зависит от обоих параметров. В то же время модуль Юнга зависит от давления аргона. Из анализа картин микроструктуры кобальтохромовых пленок, полученных при разных давлениях аргона, вытекает, что упругие, магнитные и анизотропные свойства зависят не только от соотношения *a*- и *e*-фаз, но и от плотности дефектов кристаллической решетки обеих фаз, т. е. от сложной морфологии пленок. Можно заключить, что для осаждения ионно-плазменным способом кобальтохромовых пленок с приемлемой кристаллической структурой, необходимо выбрать состав с содержанием 20% хрома, температурой подложки 100–200 °С и давлением аргона не больше 0.266 Па. В целом кристаллическая структура улучшается с уменьшением процентного содержания кислорода в атмосфере рабочего газа при напылении и увеличении толщины пленок.

Свойства барийсодержащих тонкопленочных слоев систем записи

Большое внимание уделяется исследованию и разработке магнитных носителей с барий-ферритовым покрытием, нанесение которого

основано на порошковой технологии [15]. Технология изготовления барий-ферритовых носителей позволяет организовать их массовое производство при достаточно высокой производительности труда. На барий-ферритовом порошковом носителе, например Nd–Fe–B, реализуется сравнительно неплохая характеристика записи-воспроизведения не только при низкой, но и при высокой плотности записи. Уровень сигнала воспроизведения для всех значений плотности записи (особенно при высокой плотности) для барий-ферритового порошкового носителя гораздо выше, чем для $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ порошковых носителей, которые используются и в настоящее время в серийно выпускаемых накопителях. Представленные данные относятся к процессу записи-воспроизведения, произведенному при одинаковых условиях для разных носителей с помощью сендастовой магнитной головки с рабочим зазором 0.28 мкм, числом витков 80 и шириной полюсных наконечников 120 мкм при относительной скорости движения носителя 92 см/с. Барий-ферритовый материал состоит из нескольких элементов таблицы Менделеева, которые различаются своими свойствами при формировании тонкопленочного слоя, что вызывает определенные затруднения при напылении барий-ферритовых пленок, однородных по химическому составу. При относительно низком результирующем давлении рабочего газа (аргона и кислорода) в камере (ниже 1.33 Па) и сравнительно невысокой мощности в процессе высокочастотного ионноплазменного напыления барий-ферритовых ($\text{Ba} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) пленок на кремниевые подложки с окисленным поверхностным слоем происходит существенное обеднение барием осаждаемой фазы. Стехиометрический состав напыленной барий-ферритовой пленки приближается к составу исходного материала мишени с повышением результирующего давления до примерно 1.5 Па и с ростом модуля напряжения смещения до 200 В. Гораздо слабее проявляется зависимость состава напыляемых барий-ферритовых пленок от результирующего давления и мощности ионно-плазменного напряжения между электродами. Для исключения обеднения барием напыленных барий-ферритовых пленок мишень изготавливается из материала с повышенным содержанием бария. Дисперсия осей анизотропии и структура барий-ферритовых пленок сильно зависят от парциального давления кислорода при напылении. Так, при результирующем давлении в камере 0.49 Па и температуре



подложки 620°C дисперсия осей анизотропии барий-ферритовых пленок увеличивается от 2.5 до 10° с возрастанием парциального давления кислорода от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2.5 \cdot 10^{-1}$ Па, при этом в интервале $2 \cdot 10^{-4} - 1.1 \cdot 10^{-2}$ Па дисперсия изменяется незначительно и равна $2.5-3.5^{\circ}$. Относительно крутой подъем дисперсии начинается с парциального давления кислорода, примерно равного $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Изменение парциального давления кислорода практически не влияет на коэрцитивную силу в плоскости барий-ферритовых пленок. В то же время при возрастании парциального давления кислорода приблизительно от 10^{-2} до $2.5 \cdot 10^{-1}$ Па коэрцитивная сила увеличива-

ется от 100 до 200 кА/м, а при давлении, меньшем 10^{-2} Па, она изменяется незначительно. На рис. 3 приведено изменение коэрцитивной силы барий-ферритового материала ($\text{Ba} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) при изменении парциального давления кислорода при напылении на кремниевую подложку с использованием экспресс-методики [16]. С повышением парциального давления кислорода от $1.3 \cdot 10^{-4}$ до $6.5 \cdot 10^{-1}$ Па при постоянном результирующем давлении, равном $4 \cdot 10^{-1}$ Па, поле анизотропии барий-ферритовых пленок возрастает до 1120 кА/м; увеличивается при этом и коэрцитивная сила – примерно до 120 кА/м.

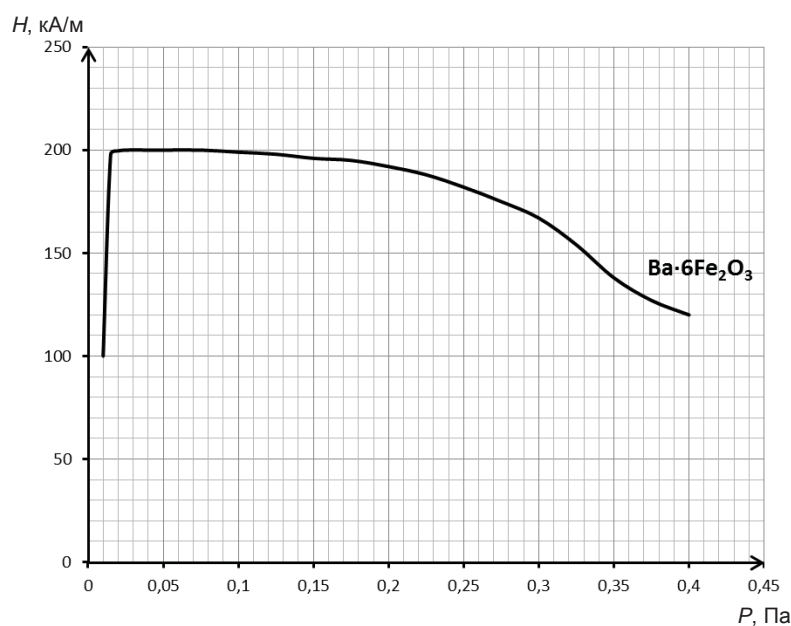


Рис. 3. Изменение коэрцитивной силы барий-ферритового материала ($\text{Ba} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) при изменении парциального давления кислорода при напылении на кремниевую подложку

Следовательно, поле анизотропии почти на порядок превосходит коэрцитивную силу. Кроме того, при тех же условиях почти на порядок увеличивается отношение величин остаточной намагниченности, измененных в перпендикулярном направлении барий-ферритовой пленки и в ее плоскости. Такие магнитные и анизотропные характеристики можно связать с процессом переманичивания барий-ферритовых пленок.

Свойства аморфных тонкопленочных слоев магнитной записи

Аморфные пленки, напыленные из редкоземельных переходных металлических сплавов, по сравнению с тонкопленочными кобальтохромовыми и другими кобальтсодержащими

материалами имеют более низкую намагниченность насыщения и более высокий коэффициент прямоугольности петли гистерезиса. А в материалах с меньшей намагниченностью насыщения – более слабое размагничивающее поле, что важно для технической реализации перпендикулярной магнитной записи [17]. Энергия одноосной перпендикулярной анизотропии железо-тербий-гадолиниевых пленок меньше, чем кобальтохромовых. Тем не менее, отношение константы анизотропии к квадрату намагниченности насыщения для железо-тербий-гадолиниевых пленок существенно больше, чем для кобальтохромовых. А это означает, что аморфный рабочий слой носителя может быть насыщен магнитным полем обычной магнитной



головки. Напряженность магнитного поля насыщения для носителя с аморфным рабочим слоем почти в 7 раз меньше, чем для кобальтохромового носителя. Поле насыщения железо-тербиевых аморфных пленок возрастает примерно по линейному закону по мере увеличения коэрцитивной силы. Так, при ее увеличении от 40 до 150 кА/м наблюдается рост напряженности поля насыщения примерно от 200 до 320 кА/м; при этом коэффициент прямоугольности увеличивается от 0.3 до 1, что соответствует возрастанию почти по линейному закону плотности записи от 400 до 2000 пер./мм (процесс записи-воспроизведения осуществлялся однополюсной магнитной головкой). Аморфные кобальт-гадолиниевые пленки имеют достаточно большую перпендикулярную магнитную анизотропию. Магнитные свойства таких пленок относительно чувствительны к изменению их состава. В результате ионной бомбардировки при варьировании напряжения смещения в процессе ионно-плазменного напыления кобальт-гадолиниевых пленок можно осуществить модуляцию состава в пределах нескольких процентов в сравнительно тонком слое – толщиной около 0.6 нм. Для аморфных пленок с содержанием 80% (Fe-), 20% Co, осажденных высокочастотным ионно-плазменным способом, характерна сверхтонкая дисперсная структура, состоящая из частиц диаметром около 0.1 мкм и высотой 0.5 мкм (напомним, что для кобальтохромовых пленок диаметр кристаллических столбиков может быть гораздо меньше). Такая структура данных аморфных пленок обуславливает высокую коэрцитивную силу и большое поле перпендикулярной магнитной анизотропии. С повышением температуры отжига, произведенного в атмосфере аргона в течение 20 мин от 0 до 550 °С, коэрцитивная сила аморфных пленок увеличивается примерно от 48 до 96 кА/м. При этом монотонно возрастают константа анизотропии и магнитная индукция насыщения. Относительно большой перпендикулярной магнитной анизотропией обладают аморфные пленки Nd_xFe_{100-x} , Pr_xFe_{100-x} и пленки состава 40% Nd, 51% Fe, 6% Co, 3% Ti, напыленные высокочастотным ионно-плазменным способом на нагретые стеклянные подложки. Константа перпендикулярной анизотропии данных аморфных пленок максимальна для составов с 40%-ным содержанием Nd и Pr при температуре 300 К. Для нее проявляется сильная зависимость от толщины пленки. Так, для аморфных пленок состава 40% Nd, 51% Fe, 6% Co, 3% Ti с увели-

чением их толщины от 0.1 до 1.5 мкм значение константы анизотропии возрастает почти на порядок. На основании анализа результатов наблюдения с помощью электронного микроскопа с высоким разрешением сделан вывод о наличии ближнего порядка атомов микрокристаллической аморфной структуры, благодаря которому наводится довольно большая перпендикулярная магнитная анизотропия. В результате экспериментальных исследований различных магнитных свойств тонкопленочных PtMnSb-образцов, осажденных ионно-плазменным способом на подложки из двуокиси кремния, показано, что структура напыляемых пленок зависит от давления аргона в камере и от температуры подложки. С увеличением давления аргона примерно до 2.66 Па намагниченность насыщения и коэрцитивная сила тонких пленок изменяется незначительно, а при дальнейшем увеличении давления наблюдается существенное уменьшение намагниченности насыщения и возрастание коэрцитивной силы. Константа анизотропии заметно увеличивается при повышении давления аргона до 2.66 Па, а при дальнейшем увеличении давления изменение константы анизотропии незначительно. Давление аргона влияет и на процентное содержание элементов осаждаемых пленок. Магнитные параметры чувствительны к термическому отжигу, приводящему к изменению намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и константы анизотропии. Электронно-микроскопические исследования показывают, что для осажденных пленок характерна столбчатая структура, причем каждый столбик по магнитным свойствам подобен однодоменной частице.

Заключение

Исследования и анализ характеристик мультиферроидных материалов позволили раскрыть процессы фазовых переходов магнитных материалов, уточнить коэрцитивную силу магнитных материалов, значение намагниченности тонких пленок магнитного материала до их возможного насыщения и изменения их фазового состояния [18]. Анализ результатов позволяет сделать вывод о возможности создания оборудования с магнитной системой, обеспечивающей создание магнитных полей, напряженность которых превосходит значения коэрцитивной силы мультиферридных материалов, применяемых в существующих носителях информации. Экспериментальное подтверждение фазовых переходов в представ-



ленных материалах является предпосылкой для разработки устройств экстренного уничтожения информации с электронных носителей.

Уверены, что предложенные в данном обзоре исследования найдут широкое применение в промышленных целях в случаях разработки технологического оборудования с магнитными системами, обеспечивающими создание магнитных полей, напряженность которых превосходит значения коэрцитивной силы материала.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-07-00642А).

Список литературы

1. Хлопов Б. В., Митягин А. Ю., Фесенко М. В., Кузьминых А. С. Малогабаритное устройство хранения магнитных носителей информации // Перспективные материалы : сб. тр. 19-й междунар. конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (Суздаль, Россия, 1 – 5 окт. 2007 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2007. С. 305–310.
2. Митягин А. Ю., Хлопов Б. В. Свойства магнитных материалов, применяемых в системах внешней памяти ЭВМ // Информационные технологии в науке, технике и образовании : тр. междунар. науч.-техн. конф. : в 2 т. М. : Научтехлитиздат, 2005. Т. 1. С. 127–133.
3. Хлопов Б. В., Митягин А. Ю., Романьков А. С. Разработка нормативных документов, выбор перспективных инструментальных средств для создания и применения технологий проектирования, разработки и постановки на производство информационных и программных средств, информационных технологий и автоматизированных систем военного назначения, отвечающих требованиям по безопасности информации // Первопут-Д1 : в 2 т. М. : Изд-во НПФ «Промтехн», 2000. Т. 1. С. 1–137.
4. Ohnuma S., Kunimoto A., Masumoto T. The influence of deposition conditions on the magnetic properties in PtMnSb films // IEEE Transactions on Magnetism. 1988. Vol. 24, iss. 6. P. 2551–2553.
5. Митягин А. Ю., Шпак А. В., Хлопов Б. В., Лобанов Б. С. Необходимые условия для проектирования устройств надежного уничтожения информации с современных НЖМД // Наноинженерия. 2012. № 9 (15). С. 12–20.
6. Хлопов Б. В. Оборудование для изменения магнитного состояния тонкопленочного слоя магнитного носителя информации // Т-Comm, Телекоммуникации и транспорт. 2012. Т. 6, № 3. С. 56–60.
7. Томашпольский Ю. Я., Скориков В. М., Венецов Ю. Н., Сперанская Е. И. О выращивании и некоторых структурных исследованиях монокристаллов сегнетомагнетика BiFeO_3 // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 10. С. 707–711.
8. Малинина Р. И., Шубаков В. С. Структура быстро закаленных сплавов на основе системы Fe–Cr–Co // Сб. тезисов 15-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ) (Суздаль, Россия, 19–23 сент. 2005 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2005. С. 66.
9. Кузьминых А. С., Митягин А. Ю., Фесенко М. В., Хлопов Б. В. Автоматизированная встроенная система контроля (ВСК) стирания магнитной записи // Сб. тезисов 16-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (Суздаль, Россия, 17–21 сент. 2007 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2007. С. 190–191.
10. Гуляев Ю. В., Лобанов Б. С., Митягин А. Ю., Соколовский А. А., Тимирязева М. П., Фесенко М. В., Хлопов Б. В. Влияние внешних магнитных полей на информационную магнитную структуру современных жестких дисков // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 11. С. 10–14.
11. Гуляев Ю. В., Хлопов Б. В., Житковский В. Д., Казанцев Г. В., Митягин А. Ю., Муравьев Э. Н., Романьков А. С., Соколовский А. А. Уничтожение информации с накопителей на жестких магнитных дисках // Инженерная физика. 2004. № 2. С. 2–12.
12. Кравченко И. С., Хлопов Б. В., Фесенко М. В., Кузьминых А. С. Внешнее магнитное поле для оперативного уничтожения информации на магнитных носителях // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. С. 299–300.
13. Перминов А. С., Чередниченко И. В., Сумин В. И. О механизмах перемагничивания в сплавах Fe-34% Cr-Co3%MoC15 и 18% кобальта при температурах изотермической термагнитной обработки // Сб. тезисов 15-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ) (Суздаль, Россия, 19–23 сент. 2005 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2005. С. 68.
14. Homma T., Inoue K., Asai H., Ohruki K., Osaka T., Yarnazaki Y., Namikawa T. Magnetic Properties and Microstructure of Electroless-Plated CoNiP Perpendicular Magnetic Recording Media // J. of the Magnetism Society of Japan. 1991. Vol. 15, № 2. P. 113–116.
15. Maeda J., Takahashi M. Segregated microstructure growth in sputtered Co-Cr films // IEEE Transactions on Magnetism. 1988. Vol. 24, iss. 6. P. 3012–3014.
16. Попова О. И., Нефедов В. С., Глебов В. А. Экспресс-методика оценки фазоструктурной однородности магнитных порошков неодим – железо – бор // Сб. тезисов 15-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ) (Суздаль, Россия, 19–23 сент. 2005 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2005. С. 138.
17. Haines W. VSM profiling of CoCr films : A new analytical technique // IEEE Transactions on Magnetism. 1984. Vol. 20, iss. 5. P. 812–814.
18. Фесенко М. В., Хлопов Б. В., Крутов М. М., Кузьминых А. С. Влияние внешних магнитных полей на тонкопленочные слои магнитных носителей информации // Горный информ.-аналит. бюл. (науч.-техн. журн.). 2007. Т. 12, № 12. С. 314–316.



Образец для цитирования:

Хлопов Б. В., Чучева Г. В., Митягина А. Б. Фазовые изменения мультиферроидных магнитных материалов, применяемых в системах внешней памяти // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 33–43. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-33-43.

Phase Changes of Multiferroic Magnetic Materials, Used in External Memory Systems

B. V. Hlopov¹, G. V. Chucheva², A. B. Mityagina³

¹Boris V. Hlopov, Central Heating Radio Engineering Research Institute named after Academician A. I. Berg, Moscow, Russian, hlopovu@yandex.ru

²Galina V. Chucheva, Fryazino branch of the Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Russian, gvc@ms.ire.rssi.ru

³Alla B. Mityagina, Fryazino branch of the Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Russian, alla-mityagina@yandex.ru

Background and Objectives: A review of studies on technological bases of multiferroic materials for their possible use in devices for the urgent destruction of information is presented. The analysis of characteristics of materials allows one to specify their phase changes caused by external influences and to investigate the magnetic properties. During the consideration of magnetic properties of thin films such material characteristics as the coercive force and saturation magnetization, and their dependence on the technology of deposition conditions (oxygen pressure, the deposition rate, temperature), the film thickness, the percentage composition of its constituent elements, heat treatment (annealing) and film microstructure, were studied. **Materials and Methods:** Analysis of multiferroic material properties in order to clarify the electrical characteristics and physical properties was conducted on the basis of iron-containing, cobalt-containing, barium-containing and rare earth transition metal alloys, that have helped to clarify the possibility and conditions of material phase transitions, their magnetic susceptibility to external magnetic and electromagnetic fields and to develop technological equipment for study of sample magnetic properties while subjecting by external electromagnetic fields. It is shown that phase transitions in multiferroic materials used in thin-film samples are characterized by two types of allotropy, manifested in the presence of e-phase with a hexagonal dense packing structure and a-phase face-centered cubic structure. Their relationship and the transition between them depend on the purity, processing conditions and cooling rate. The paper discusses the properties of iron-containing, cobalt-containing, barium-containing, amorphous thin-film layers of the recording systems and magnetic properties of cobalt-chromium thin-film layers. **Conclusion:** Analysis of the results allows one to make a conclusion about the possibility of creating equipment with a magnetic-controlled system for the creation of magnetic fields, the intensity of which exceeds the value of the coercive force of multiferroic materials used in existing data carriers. Experimental confirmation of phase transitions in the presented materials is a prerequisite for the development of devices for the urgent destruction of information from electronic data carriers.

Key words: multiferroic materials, phase transition, coercive force, thin-film sample, crystallographic orientation.

Acknowledgements: *This work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches (project № 16-07-00642 A).*

References

1. Hlopov B. V., Mityagin A. Yu., Fesenko M. V., Kuz'minyh A. S. Malogabaritnoe ustroystvo hraneniya magnitnyh nositeley informacii [Compact storage of magnetic media]. *Mezhdunarodnaya konf. «Materialy s osobymi fizicheskimi svoystvami i magnitnye sistemy»: sbornik trudov* [International conference «Materials with special physical properties and magnetic systems»: proceedings]. Moscow, OOO CP «Vozrozhdenie», 2007, pp. 305–310 (in Russian).
2. Mityagin A. Yu., Hlopov B. V. Svoystva magnitnyh materialov, primenyaemykh v sistemah vneshney pamyati EVM [Properties of magnetic materials used in the systems of external ECM memory]. *Mezhdunar. nauch.-tehnicheskaya konf. «Informatcionnye tehnologii v nauke, tehnike i obrazovanii»: trudy* [International scientific-technical conference «Information technologies in science, engineering and education»: proceedings]. Moscow, Nauchtehlitizdat, 2005, vol. 1, pp. 127–133 (in Russian).
3. Hlopov B. V., Mityagin A. Yu., Roman'kov A. S. Development of Normative Documents, the Selection of Promising Tools for Creation and Application of Technology to the Design, Development and Production of Information and Software, Information Technology and the Automated Military Systems that Meet the Requirements on Information Security. *Pervoput-DI*, 2000, vol. 1, pp. 1–137 (in Russian).
4. Ohnuma S., Kunimoto A., Masumoto T. The influence of deposition conditions on the magnetic properties in PtMnSb films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1988, vol. 24, iss. 6, pp. 2551–2553.
5. Mityagin A. Yu., Shpak A. V., Hlopov B. V., Lobanov B. S. The necessary conditions for the design of devices secure destruction of information with a modern HDD. *Nanoinjeneriya* [Nanoengineering], 2012, no. 9 (15), pp. 12–20 (in Russian).
6. Hlopov B. V. // Equipment to change the magnetic state of the thin-film layer of magnetic media. *T-Komm: Telekommunikacii i transport* [T-Comm: Telecommunications and transport], 2012, vol. 6, no. 3, pp. 56–60 (in Russian).



7. Tomashpol'skij Yu. Ja., Skorikov V. M., Venev-cov Yu. N., Speranskaja E. I. About farming and some structural studies of single crystals of BiFeO_3 magnetokinetic. *Izvestija AN SSSR* [Izvestiya USSR Academy of Sciences], 1966, vol. 2, no. 10, pp. 707–711 (in Russian).
8. Malinina R. I., Shubakov V. S. Struktura bistro zakalennyh splavov na osnove sistemy Fe–Cr–Co [The structure of rapidly quenched alloys based on Fe–Cr–Co]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrozhdenie», 2005, pp. 66 (in Russian).
9. Kuz'minyh A. S., Mityagin A. Yu., Fesenko M. V., Hlopov B. V. Avtomatizirovannaja vstroennaja sistema kontrolja stiranija magnitnoj zapisi [The automated control system of the erasing magnetic recording]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrozhdenie», 2007, pp. 190–191 (in Russian).
10. Guljaev Yu. V., Hlopov B. V., Lobanov B. S., Mityagin A. Yu., Sokolovskij A. A., Timiryazeva M. P., Fesenko M. V. The Influence of External Magnetic Fields on the Information Structure of Modern Hard Disks. *Nano-mikrosistemnaja tehnika* [Nano-microsystem techn.], 2010, no. 11, pp. 10–14 (in Russian).
11. Guljaev Yu. V., Hlopov B. V., Zhitkovskij V. D., Kazancev G. V., Mityagin A. Yu., Murav'ev E. N., Roman'kov A. S., Sokolovskij A. A. The Destruction of Information on Hard Magnetic Disks. *Inzhenernaja fizika* [Engineering physics], 2004, no. 2, pp. 2–12 (in Russian).
12. Kravchenko I. S., Hlopov B. V., Fesenko M. V., Kuz'minyh A. S. The External Magnetic Field for the Rapid Destruction of Information on Magnetic Media. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2008, special issue, pp. 299–300 (in Russian).
13. Perminov A. S., Cherednichenko I. V., Sumin V. I. O mehanizmah peremagnichivaniya v splavah Fe-34% Cr-Co3%MoC15 и 18% Cobalt pri temperaturah izotermicheskoj termagnitnoy obrabotki [On the mechanisms of magnetization reversal in the alloys Fe-34% Cr-Co3%MoC15 and 18% of Cobalt at temperatures of isothermal termagnitni processing]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrozhdenie», 2005, pp. 68 (in Russian).
14. Homma T., Inoue K., Asai H., Ohru K., Osaka T., Yarnazaki Y., Namikawa T. Magnetic Properties and Microstructure of Electroless-Plated CoNiP Perpendicular Magnetic Recording Media. *Journal of the Magnetics Society of Japan*, 1991, vol. 15, no. 2, pp. 113–116.
15. Maeda J., Takahashi M. Segregated microstructure growth in sputtered Co-Cr films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1988, vol. 24, iss. 6, pp. 3012–3014.
16. Popova O. I., Nefedov V. S., Glebov V. A. Ekspresmetodika otcenki fazostrukturnoy odnorodnosti magnitnyh poroshkov neodim-zhelezo-bor [A rapid method for evaluation photostructural homogeneity of the magnetic powders of neodymium-iron-boron]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrozhdenie», 2005, pp. 138 (in Russian).
17. Haines W. VSM profiling of CoCr films: A new analytical technique. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1984, vol. 20, iss. 5, pp. 812–814.
18. Fesenko M. V., Hlopov B. V., Krutov M. M., Kuzmin A. S. The influence of external magnetic fields on the thin-film layers of magnetic media. *Gornyj informacionno-analiticheskij buleten (nauchno-tehnicheskij zhurnal)* [Mining information-analytical Bulletin (scientific and technical journal)], 2007, vol. 12, no. 12, pp. 314–316 (in Russian).

Cite this article as:

Hlopov B. V., Chucheva G. V., Mityagina A. B. Phase Changes of Multiferroic Magnetic Materials, Used in External Memory Systems. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 33–43 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-33-43.



ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 6-21.315.592

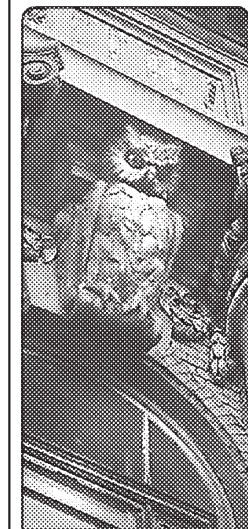
ТЕРАГЕРЦЕВЫЙ ТРАНЗИСТОР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

М. В. Давидович¹, О. Е. Глухова², М. М. Слепченков³

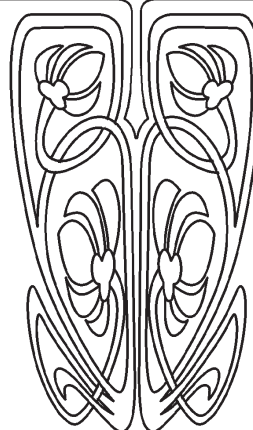
¹Давидович Михаил Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, davidovichmv@info.sgu.ru

²Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики; начальник отдела математического моделирования Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, glukhova@info.sgu.ru

³Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики; ведущий программист отдела математического моделирования Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, slepchenkovm@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Из-за отсутствия значительной энергетической щели в нанолентах графена имеются трудности по созданию быстро переключающихся транзисторов для цифровых схем на них. Для усиления аналоговых сигналов в ряде работ предложены графеновые туннельные транзисторы, полевые транзисторы, транзисторы с отрицательным сопротивлением и генераторы с накачкой. В работе рассмотрен транзистор в виде трех электродов, соединенных нанолентами графена или металлическими квантовыми проволоками (нитьями), работающий по принципу управления током путем изменением напряжения на центральном электроде (затворе). Рассмотрение проведено в рамках модели Ландауэра–Датты–Лундстрёма в приближении равновесности на электродах. Получены линейные модели, рассмотрены нелинейные слагаемые в определении тока, рассчитаны нелинейные вольт-амперные характеристики. Рассчитаны параметры транзисторного усилителя, выполненного на полосковой и щелевой линиях с учетом баллистического транспорта, баллистической индуктивности и емкостей электродов. Получен коэффициент усиления по напряжению, для увеличения которого предложено использовать более широкую и короткую наноленту между истоком и затвором.

Ключевые слова: нанотранзистор, графен, проводимость, модель Ландауэра–Датты–Лундстрёма, Кубо формула, квантовая нить, баллистический транспорт, графеновая нанолента, число мод проводимости.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-44-54

Введение

Графен в силу высокой подвижности носителей, большой их скорости – порядка 10^6 м/с около точек Дирака, хорошей теплопроводности, двумерности структуры и высокой прочности является весьма перспективным материалом для наноэлектроники, особенно для терагерцевых транзисторов [1–6]. Но в силу отсутствия энерге-



тической щели у листа графена и весьма малой щели (порядка 0.1–0.2 эВ) в нанолентах графена, включая двуслойные ленты (щель растет с уменьшением ширины), а также из-за увеличения щели на такие же порядки при воздействии внешних полей, в нанoeлектронике возникли проблемы при создании быстродействующих нанотранзисторов на графене, особенно для широких лент порядка 20 нм и более [4–8]. Поскольку в транзисторах конструктивно используют только наноленты, модуляция их проводимости может быть весьма высокой [6–8]. Для цифровой техники необходимы транзисторы с низким током закрытого состояния (высоким отношением токов открытого и закрытого состояний). Однако для целей обработки, усиления и генерации сигналов это не принципиально. Поэтому рассматривались возможности создания как быстро переключаемых транзисторов, так и транзисторов для усиления аналоговых сигналов [5]. В последнее время были предложены туннельные транзисторы на основе графена [8], а также транзисторы на графене с отрицательным сопротивлением [9]. Рассмотрены и генераторы на графене с накачкой [10]. Для целей усиления и генерации желательнее иметь устройства с током (нелинейным импедансом), управляемым напряжением, имеющие малое время пролета носителей и по возможности малый управляющий ток по сравнению с управляемым током. При этом его входной импеданс должен быть существенно больше выходного, а оба импеданса существенно превышать импеданс внешней цепи (при использовании в ней линий передачи их волновые сопротивления обычно порядка 50–100 Ом). Сопротивление квантовой нити не может быть меньше кванта сопротивления $h/e^2 \approx 25813$ Ом, что обеспечивает указанные соотношения. Для терагерцевой нанoeлектроники перспективны планарные устройства с баллистическим или смешанным режимами работы, что требует использования нанолент (полосок) с двумерным электронным газом (ДЭГ). Такая структура есть одномерная квантовая нить, поскольку длина свободного пробега (ДСП) λ в графене при комнатной температуре порядка мкм, т.е. обычно существенно больше ширины ленты. Рассмотрение устройства (диода) с двумя электродами, соединенными нанолентой, а также устройства с тремя электродами (транзистора), соединенных двумя или тремя нанолентами (рис. 1), и является целью работы. Потенциал промежуточного электрода (затвора) может изменяться подачей управляющего сиг-

нала, при этом вместо графеновой наноленты можно использовать металлическую квантовую нить (см. рис. 1) и, наоборот, – квантовые нити вместо графеновых полосок.

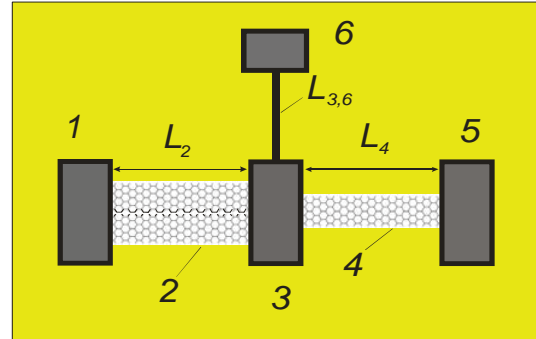


Рис. 1. Схематическое изображение графенового нанотранзистора с металлическими электродами истока 1, затвора 3, стока 5, входа 6 и двух графеновых нанолент 2 и 4 на подложке. Затвор и входной электрод соединены нанопроволочным каналом длины $L_{3,6}$

Свойства ДЭГ в металлических пленках возникают при толщинах t порядка десятков нанометров (меньше ДСП), при этом и ширины имеют такой же порядок, т.е. $w \sim t$. Поэтому структура представляет собой квантовую нить с квантованием по двум поперечным размерам. Поскольку при комнатной температуре для металлов $\lambda \sim 30\text{--}100$ нм, следует использовать размеры порядка от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров. Хотя при $w = t > 18$ нм проводимость медной проволоки превышает проводимость слоистой структуры из нескольких графеновых листов и слоев SiO_2 с теми же размерами [11], использовать размеры более 100 нм не выгодно. В случае наноразмерных структур для квантовой проволоки следует использовать размерные квантования для определения числа состояний носителей заряда и числа M мод проводимости [12–15]. Поверхностная проводимость для листа графена в рамках модели Ландауэра–Датты–Лундстрорма (ЛДЛ) имеет вид [15, 16] $\sigma_s = 4e^2 E_F / \pi \hbar v_F = 2e^2 \lambda \sqrt{n_s} / (\pi \hbar^2)$, где n_s – поверхностная плотность носителей, \hbar – постоянная Планка, $\lambda \sim 2$ мкм. Для графеновой ленты ширины w число мод $M(E) = 2w|E| / (\pi \hbar v_F)$ и проводимость $G(E) = (e^2 / h) M(E) \lambda(E) / (L + \lambda(E))$ пропорциональны ширине w [15, 16], здесь L – длина ленты. На самом деле число мод проводимости квантуется в зависимости от ширины (что особенно существенно при малой w порядка



нанометров), т.е. M – ступенчатая функция ширины (а не линейная). Однако и сама ширина для конфигураций armchair и zigzag квантуется, а проводимость зависит и от конфигурации, что требует решения задач квантовой механики. В данной статье эти аспекты не рассматриваются. Для плотности носителей и динамической (зависящей от частоты) проводимости σ_s получены выражения в ряде работ [17–22], причем использовано приближение модели Кубо [17–19], кинетическое (транспортное) уравнение Больцмана в приближениях времени релаксации и Бхатнагара–Гросса–Крука [22].

1. Постановка задачи

Для создания терагерцевых транзисторных усилителей и генераторов удобно использовать структуры на графеновых лентах. Вместо транзистора на полевом эффекте рассмотрим усилитель с графеновыми или металлическими наноразмерными полосками на подложке, контактирующими с тремя электродами. В данной работе на основе простой модели ЛДЛ [12–16] анализируется такой транзистор (рис. 1, 2). Здесь две графеновые наноленты 2, 4 с ширинами w_2 , w_4 и длинами L_2 , L_4 имеют контакты с двумя металлическими электродами – истоком и стоком (ширина которых w существенно больше w_2 и w_4 , а толщина t достаточна для обеспечения высокой проводимости). Кроме этого имеется контакт 3 с металлизацией (затвором) 3 ширины w_3 , длины L_3 и толщины t .

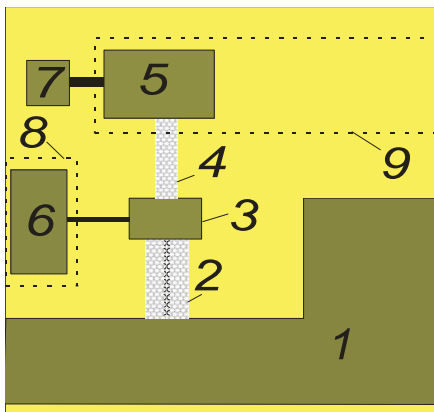


Рис. 2. Схематическое изображение транзистора в щелевой топологии: земля (1), графеновые наноленты (2, 4), электрод затвора (3), электрод стока (5), входной контакт (6), электроды входной и выходной щелевых линий на обратной стороне подложки (8, 9), электрод источника питания с потенциалом V (7). Контактные квантовые нити показаны черным цветом

Эти размеры выбираются с учетом обеспечения равновесности распределения носителей, при этом L_3 желательно выбрать как можно меньше. Полная длина канала $L_{1,5} = L_2 + L_3 + L_4$. Эффект поля не проявляется, а работа устройства основана на управлении баллистическими сопротивлениями между истоком и стоком, управляемыми напряжением на затворе, т.е. принцип работы такой же, как у вакуумного триода или биполярного транзистора. Рассматриваем только поверхностный ток на границах контакта затвора с лентой, т.е. пренебрегаем вертикальным током. Толщина затвора достаточная для реализации условия равновесности. Структура расположена на диэлектрической подложке (SiO_2) (см. рис. 1). Возможно заземление подложки снизу и использование микрополосковых линий, а также использование щелевых линий с двусторонней металлизацией (рис. 2). Считаем, что состояния истока, затвора, стока равновесные с температурами T_1 , T_3 , T_5 , а к затвору и стоку приложены напряжения $V_g(t)$ и $V_d(t)$ относительно истока, существенное изменение которых происходит за времена, существенно большие времен релаксации. Считаем потенциал V_d постоянным. Удобно рассматривать период изменения напряжения $V_g(t)$ существенно больше времен баллистического пролета через ленты. Это соответствует модели упругого резистора [15].

В рамках модели предполагается, что носители проскакивают канал без изменения их энергии баллистически (если длина канала существенно меньше λ). Это основное ограничение модели ЛДЛ, поскольку иначе следует использовать динамическую проводимость в виде отклика тока на электрическое поле с учетом временной динамики (частоты). Для коротких каналов и малых напряжений можно не учитывать изменение скорости электронов при преодолении канала. Аналогичный подход имеет место при туннелировании через тонкий потенциальный барьер, когда скорость электронов примерно равна скорости Ферми. Однако за барьером при большом промежутке катод–анод электроны ускоряются и отдают полученную энергию аноду. Здесь при наличии поля в канале следует учесть ускорение, особенно в случае протяженного канала. При характерном потенциале в 1 В (что характерно для рассмотрения) дополнительная приобретаемая скорость равна $1.875 \cdot 10^5$ м/с, что существенно меньше скорости Ферми $v_F \sim 3 \cdot 10^6$, и ускорением можно пренебречь. При потенциале 100 В эти величины одного порядка. В случае



металлизированной подложки отсчитываем напряжение истока $V_s(t)$ и все напряжения от ближайших точек металлизации. Кроме графеновых нанолент можно использовать тонкие металлические ленты – квантовые нити. Металлическая пленка представляет собой ДЭГ при толщине, существенно меньше длины свободного пробега. Ширина металлических нанолент порядка толщины, поэтому это квантовая проволока с двумя квантоворазмерными величинами w и t .

Наиболее простой подход в рамках транспортной модели ЛДЛ позволяет анализировать вольт-амперные характеристики с учетом термотока в линейном и нелинейном режимах. Если не учитывать термоток, т.е. считать температуру всех контактов одинаковой, то в рамках этого подхода ток между контактами m и n имеет вид

$$I_{m,n} = \frac{q}{\hbar} \int \frac{D_k(E)}{2\tau(E)} (f_m(E) - f_n(E)) dE = \frac{2q}{h} \int T_k(E) M_k(E) (f_m(E) - f_n(E)) dE. \quad (1)$$

Здесь $D_k(E)$ – плотность состояний в канале k между проводниками m и n , $\tau(E)$ – время релаксации, $T_k(E) = \lambda_k(E)/(\lambda_k(E) + L_k)$ – коэффициент передачи канала, $M_k(E)$ – число мод канала с номером k между проводниками m и n , $q = -e$ – заряд электрона, $f_m(E) = [\exp((E - E_{Fm})/(kT_m)) + 1]^{-1}$ – функции Ферми–Дирака (ФФД), соответствуют проводникам с номерами 1, 3, 5. Удобно обозначить $x_m = (E - E_{Fm})/(kT_m)$. Для управления проводимостью ленты обычно используют допирование, что соответствует ее ненулевому химическому потенциалу $\mu > 0$. Увеличение μ происходит и с ростом температуры. Для существования тока необходимо выполнение условий $\mu > 0$ и/или $T > 0$. Для идеального бесконечного листа графена энергию отсчитывают от нулевого уровня Ферми $E_F = 0$, поэтому поверхностная проводимость графена есть функция величины $x = (E - \mu)/(kT)$ [11–22]. В модели ЛДЛ проводимость зависит от конфигурации канала проводимости и свойств контактирующих электродов [13]. Если между контактами 1 и 3 приложен потенциал V_g , то химические потенциалы $\mu_{2,4}$ каналов 2, 4 в модели ЛДЛ считаются как среднеарифметические величины: $\mu_2 = (\mu_1 + \mu_3)/2$, $\mu_4 = (\mu_3 + \mu_5)/2$,

$$\text{где} \quad \mu_1 = \mu_3 + eV_g = \mu_5 + eV_d, \quad \mu_3 = \mu_5 + e(V_d - V_g). \quad (2)$$

Смысл соотношений (2) в том, что положительный потенциал на электродах 3 или 5 повышает энергию электронов в истоке, способствуя эмиссии. В модели ЛДЛ также полагают, что $T_2 = (T_1 + T_3)/2$, $T_4 = (T_3 + T_5)/2$. Далее термотоком пренебрежем, считая температуру всех контактов одинаковой. Для числа мод графеновой ленты ширины w имеет место формула $M(E) = 2w|E|/(\pi\hbar v_F)$ [13, 16]. Простейшая модель заключается в том, что используются токи $I_{1,3}$ и $I_{3,5}$, а также ток затвора $I_g = I_{3,6}$, т.е. проводник 3 считается равновесным. В силу закона сохранения заряда имеем

$$I_{1,3} + I_{5,3} + I_{6,3} = -\partial Q / \partial t = -C \partial V_0 / \partial t. \quad (3)$$

Заряд Q затвора мы связали с его емкостью C и потенциалом V_0 области 3. Соотношение (3) можно переписать с учетом того, что $I_{m,n} = -I_{n,m}$. В (3) для удобства мы рассматриваем направление тока к узлу, который имеет потенциал V_0 , т.е. оно противоположно обычно принятому. Если затвор достаточно протяженный, то его потенциал V_g не совпадает с напряжением V_0 в месте контакта, между которым и собственно затвором имеется баллистическое сопротивление $R = R_b(L_{3,6} + \lambda)/\lambda$, где $R_b = q^{-2}h/M(E)$, λ – длина свободного пробега, $M(E)$ – число мод проводимости [12–16], $L_{3,6}$ – длина канала между электродами 3 и 6. В случае достаточно длинного затвора (порядка десятков нанометров и более) диффузионное сопротивление $R_d = R_b L_3 / \lambda$ может вносить существенный вклад. Для графена длина свободного пробега при комнатной температуре составляет порядка 1–2 мкм, что более чем на порядок превышает λ в металлах, поэтому оба канала работают в баллистическом режиме. Для более точной частотной зависимости можно учесть и индуктивность затвора, предполагая, что он выполнен из металлической проволоки сечением $w_3 \times t_3$:

$$L = \frac{\mu_0 L_{3,6}}{2\pi} \ln\left(\frac{2l_3}{w_3 + t_3} + 1/2\right) + \frac{m_e L_{3,6}}{e^2 n_e w_3 t_3}. \quad (4)$$

Здесь первый член – геометрическая индуктивность, второй – кинетическая индуктивность, m_e , n_e – масса и объемная плотность электронов. В силу (3) имеем $I_s = I_{1,3} = I_{3,5} + I_g - I_c$, где $I_d = I_{3,5}$, $I_c = C(\partial/\partial t)V_0$.



2. Линейный отклик

Учтем линейные члены по приращениям в разности $f_m(E) - f_n(E)$ в (1):

$$I_s = G_{1,3}V_0 + S_{sT}(T_3 - T_1), \quad (5)$$

$$I_d = G_{3,5}(V_d - V_0) + S_{dT}(T_5 - T_3), \quad (6)$$

$$I_g = G_{3,6}(V_g - V_0), \quad (7)$$

$$V_0 = V_g - RI_g - L(\partial/\partial t)I_g, \quad (8)$$

$$I_s = I_d + I_g + C\partial V_0/\partial t. \quad (9)$$

Обозначим $G_{1,3} = G_s$, $G_{3,6} = G_g = R_b^{-1}$, $G_{3,5} = G_d$. В случае одинаковой температуры при пренебрежении емкостью и индуктивностью имеем систему уравнений:

$$I_s = I_g + I_d = G_s V_0, \quad (10)$$

$$I_d = G_d(V_d - V_0), \quad (11)$$

$$I_g = (V_g - V_0)/R, \quad (12)$$

из которой получаем

$$V_0 = (I_g + I_d)/G_s, \quad I_d = G_d V_d - G_d(I_g + I_d)/G_s,$$

$$I_s = -[V_d G_d + V_g/R_b]/\Delta,$$

где

$$I_g = [V_d G_d/(R G_s) - V_g(1 + G_d/G_s)/R]/\Delta, \quad (13)$$

$$I_d = [V_g G_d/(R G_s) - V_d G_d(1 + (R G_s)^{-1})]/\Delta, \quad (14)$$

$$\Delta = G_d/(R G_s^2) - (1 + (R G_s)^{-1})(1 + G_d/G_s). \quad (15)$$

3. Нелинейный отклик

Уравнение (1) позволяет построить все необходимые вольт-амперные характеристики (ВАХ), которые являются нелинейными. Нелинейность связана с функцией Ферми-Дирака. Рассмотрим диодную структуру с графеновой лентой длины L между истоком и стоком, напряжение между которыми V . Учитывая разложение равновесной на истоке функции в ряд Тейлора, получаем разложение с учетом n членов:

$$I(V) = \sum_{n=0}^N \frac{G_n V^n}{n!}. \quad (16)$$

Здесь в силу равновесности следует положить $G_0 = 0$. Величина $G_1 = G$ есть обычная линейная проводимость, а все коэффициенты выражаются соотношением

$$G_n = \frac{2q^{n+1}}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda(E)}{\lambda(E)+L} M(E) (-1)^n \left(\frac{\partial^n f_0}{\partial E^n} \right) dE, \quad n = 1, 2, \dots \quad (17)$$

В (16), (17) значения производных берутся при $V = 0$, т.е. рассматриваются напряжения $V \ll kT$ и ФФД истока $f_0 = [1 + \exp((E - E_F)/(kT))]^{-1}$. Первый коэффициент имеет размерность проводимости, тогда как размерность последующих $\text{См}/\text{В}^{n-1}$. В функции f_1 на стоке разложение берется относительно равновесного значения функции f_0 на истоке. При замене $V \rightarrow -V$, т.е. при смене знака напряжения, когда исток и сток меняются функциями, появляется дополнительный множитель (-1) у четных производных. Таким образом, ВАХ (16) симметрична относительно нуля, т.е. нанолента не имеет выпрямляющих свойств, зато проявляет нелинейные свойства и может служить генератором гармоник тока. Имеем

$$G = G_1 = \frac{8q^2 w}{h^2 v_F} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda(E)}{\lambda(E)+L} |E| \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (18)$$

Выбирая нулевое приближение

$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \approx \delta(E - E_F)$ при $kT \rightarrow 0$, получаем:

$$G = \frac{8q^2 w}{h^2 v_F} \frac{E_F \lambda(E_F)}{\lambda(E_F)+L}. \quad (19)$$

При $T = 0$ для беспримесного графена $E_F = 0$. В случае наличия примесей $E_F = \mu$ – электрохимический потенциал, связанный с концентрацией примесей (электронов в зоне проводимости) в случае допирования. Для чистого графена при нулевой температуре отсчет валентной зоны и зоны проводимости идет от $E_F = 0$. Для допированного графена энергия Ферми равна химическому потенциалу μ . В общем случае поверхностная концентрация электронов в зоне проводимости n_s определяется соотношением

$$n_s = \int_0^{\infty} D(E) f_0(E) dE \approx \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F}. \quad (20)$$

Приближение в (20) соответствует низким температурам $kT \ll E_F$ с учетом того, что плотность состояний $D(E) = 2|E|/(\pi \hbar^2 v_F^2)$. Используя (20), проводимость (19) можно связать с концентрацией. Если λ не зависит от E_F , то $G \sim \sqrt{n_s}$. Используя закон дисперсии $E(\mathbf{p}) = \pm v_F |\mathbf{p}|$ и плотность состояний в двумерной фазовом пространстве, при малом химическом потенциале и $\mu \sim kT$ получаем:

$$n_s \approx \frac{2}{\pi v_F^2 \hbar^2} \int_0^{E_m} f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \approx \frac{2(kT)^2}{\pi v_F^2 \hbar^2} \Phi_1(kT/\mu). \quad (21)$$

Здесь $f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon - \mu)/kT + 1]^{-1}$, μ – химиче-



ский потенциал, E_m определяется из закона дисперсии Хюккеля для графена, но можно положить $E_m = \infty$, $\Phi_1(x)$ – интеграл Ферми порядка 1. При $T = 0$ имеем $n_s = 0$, т.е. (21) соответствует чистому графену, для которого химический потенциал $\mu = 0$. Реально имеются примеси с концентрацией $n_s \sim 10^{13} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$, а также носители за счет эффекта электрического поля, поэтому $\mu > 0$. В этом случае [18]

$$n_s = \frac{2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \int_0^\infty \varepsilon [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + 2\mu)] d\varepsilon = \frac{2(kT)^2}{\pi \hbar^2 v_F^2} [\Phi_1(kT/\mu) - \Phi_1(-kT/\mu)].$$

При малых $k_B T/\mu \ll 1$ имеем $n_s = 2 \ln(2) k_B T / (\pi \hbar^2 v_F^2 \mu)$. При $T = 0$, когда концентрация носителей в зоне проводимости отсутствует, поверхностная проводимость σ примерно равна удвоенному кванту проводимости Ландауэра $2e^2/h$ (обратному кванту проводимости Клитцинга). Для вычисления интеграла (18) можно также использовать аппроксимацию функции теплового уширения. Эта функция имеет максимум $1/4$ и существенно отлична от нуля в области $|E - E_F| \leq 2kT$. Поэтому ее можно аппроксимировать следующим образом:

$$kT \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \frac{1}{4} \begin{cases} (1 - [|E - E_F|/2kT]^m), & |E - E_F| < 2kT \\ 0, & |E - E_F| \geq 2kT \end{cases} \quad (22)$$

С (22) удобно вычислять интеграл при независимости λ от энергии или при степенной зависимости. Возможны случаи $2kT < E_F$ и $2kT > E_F$. При независимости λ имеем

$$G = \frac{8q^2 w E_F}{h^2 v_F} \frac{\lambda}{\lambda + L} \varphi_m(E_F, T). \quad (23)$$

В первом случае $\varphi_m(E_F, T) = (1 - (m+1)^{-1})$, т.е. эта функция явно не зависит от температуры. При $m = 1$ значение (23) в два раза меньше (19), что можно объяснить неточной аппроксимацией. При больших m значение (23) приближается к (19), поскольку функции (22) стремятся к $\delta(E - E_F)/4$ при $m \rightarrow \infty$. Поскольку E_F связано с n_s и обе эти величины зависят от температуры, это следует учитывать при определении температурной зависимости проводимости. Во втором случае $2kT > E_F$ получаем

$$\varphi_m(E_F, T) = \left(1 - \frac{1}{m+1}\right) + \left(\frac{E_F}{2kT}\right)^{m+1} \left[\frac{1}{m+2} - \frac{1}{(m+1)(m+2)} \right] - \left(\frac{m}{(m+1)(m+2)}\right). \quad (24)$$

Эта функция стремится к 1 снизу при $m \rightarrow \infty$. Поэтому формула (19) дает верхнюю оценку проводимости. Для получения точных результатов следует численно вычислять (17) и (18). По-видимому, наиболее хорошее соответствие дают значения $m \sim 2, 3$. В общем случае в (24) следует делать замену $E_F \rightarrow \mu_0 + \mu(T)$, где электрохимический потенциал μ_0 связан с допированной концентрацией носителей и внешним полем, а $\mu(T)$ – с концентрацией.

Рассмотрим теперь первый и второй нелинейный член в (17). Воспользуемся формулой $\partial f_0(x)/\partial x = f_0(x)(f_0(x) - 1)$, откуда

$$\begin{aligned} \partial^2 f_0(x)/\partial x^2 &= f_0'' = f_0'(x)(2f_0(x) - 1), \\ f_0''' &= f_0''(x)(2f_0(x) - 1) + 2f_0'(x)f_0'(x), \\ f_0'''' &= f_0'(x)(2f_0(x) - 1)^2 + 2f_0'(x)f_0'(x). \end{aligned}$$

Здесь $x = (E - E_F)/(kT)$, $f_0'(x) \approx -\delta(x)/4$. Ясно, что в приближении дельта-функции $G_2 = 0$ (поскольку $f_0(0) = 1/2$), а для вычисления G_3 это приближение уже использовать нельзя. Для получения G_3 можно в первом члене f_0''' аппроксимировать производную через дельта-функцию, а во втором члене взять конечную аппроксимацию $f_0'(x) = -(1 - x^2/4)/4$. В случае $qV < 2kT < E_F$ имеем

$$G_3 \approx -\frac{2q^4 w}{h^2 v_F^2} \frac{\lambda}{\lambda + L} \frac{E_F}{(2kT)^2} \left(1 - \frac{13}{96}\right). \quad (25)$$

В этом же приближении $f_0(x) \approx 1/2 - x/4 + x^3/48$ при $|x| \leq 2$. Тогда

$$G_2 \approx \frac{q^3 w}{3h^2 v_F^2} \frac{\lambda}{\lambda + L} \left(1 - \frac{23}{140}\right). \quad (26)$$

4. Оценка параметров транзисторного усилителя

Анализ транзисторного усилителя сильно упрощается, если считать, что ток затвора отсутствует. В этом случае должно быть $I_{s,g} = I_{g,d} = I$, откуда при ширинах ленты



w_1 и w_2 получаем нелинейные уравнения $w_1 T_{s,g}(f_s - f_g) = w_2 T_{g,d}(f_g - f_d)$. Здесь буквы соответствуют электродам. Это не может выполняться только при произвольном значении $V_g > 0$ (считаем V_d заданным). Однако если V_g такое, то при малых отклонениях от него ток затвора мал, и соотношения применимы. Но если разность $I_{s,g} - I_{g,d}$ не компенсируется током затвора, его химический потенциал изменяется за счет инжекции носителей. Если период изменения $V_g(t)$ существенно больше времени релаксации и установления равновесного состояния, то можно получить характеристики $I_d(V_g)$, используя графики зависимостей $I_s(V_g)$ при разных химических потенциалах (рис. 3). Периодический характер функции $V_g(t)$ приведет к колебаниям значений электрохимического потенциала электрода затвора, при этом происходит его разогрев, а поддержание равновесности требует наличия хорошего термостата. Изменение концентрации связано с изменением заряда, что требует еще учета емкости и решения динамической задачи. В линейном приближении получаем $G_s V_g = G_d (V_d - V_g)$, т.е. коэффициент усиления по напряжению $V_d / V_g = (1 + G_{sg} / G_{gd})$.

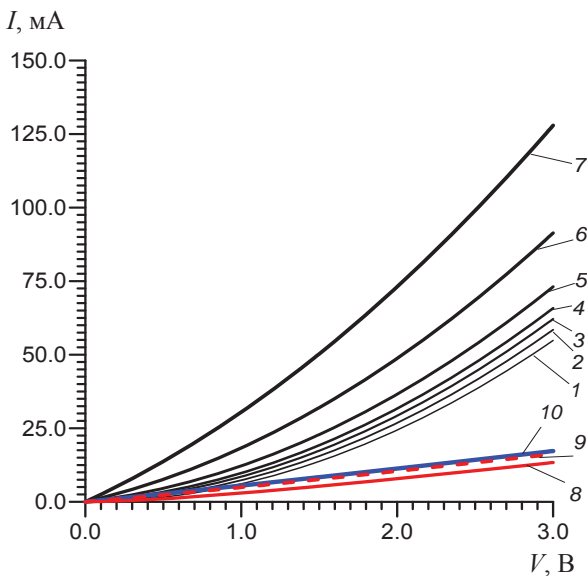


Рис. 3. Ток I в зависимости от напряжения V для графеновой ленты $w = 10.086$, $L = 50$ (нм) при $r = 0$ (кривые 1–7) и $r = -1$ (кривые 8–10) в зависимости от электрохимического потенциала μ (эВ): 0.0 (1, 8); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.5 (5); 1.0 (6, 9); 2.0 (7, 10); $\lambda_0 = 10^3$ нм

Согласно уравнению (19) ясно, что для увеличения G_s и получения большого усиления следует выбирать ширину ленты между истоком

и затвором существенно больше, чем между затвором и стоком: $w_1 > w_2$. Другой путь состоит в увеличении G_d , т.е. в увеличении длины второй ленты. Для работы транзистора затвор должен быть достаточно массивным или имеющим теплоотвод на массивный термостат, а сопротивление между ним и источником сигнала V_g достаточно большим, чтобы можно было пренебречь током затвора. Здесь удобно использовать квантовую нить с размерами порядка 2–3 нм. Для получения численных результатов следует рассмотреть механизмы рассеяния и получение зависимости длины свободного пробега от энергии и температуры. При высоких температурах имеет место рассеяние на оптических фононах, вблизи же комнатной температуры доминирует рассеяние на акустических фононах. Скорость рассеяния пропорциональна плотности состояний, а для времени рассеяния импульса и длины свободного пробега в работе [16] получены следующие выражения:

$$\tau_p(E) = \frac{4\hbar^3 \rho_m v_F^2 v_s^2}{D_A^2 k T E}, \quad \lambda(E) = \frac{2\pi\hbar^3 \rho_m v_F^3 v_s^2}{D_A^2 k T E}. \quad (27)$$

Здесь $D_A \approx 18$ эВ – акустический деформационный потенциал, служащий мерой электрон-фононной связи, $\rho_m \approx 7.6$ кг/м² – массовая плотность, $v_s \approx 2.1 \cdot 10^4$ м/с – скорость звука в графене. Для комнатной температуры $\lambda(E_F) \sim 1-2$ мкм, а поверхностная проводимость

$$\sigma_s = \frac{4e^2 \hbar \rho_m v_F^2 v_s^2}{\pi D_A^2 k T} \approx 0.0333 \text{ См}. \quad (28)$$

В графене имеется несколько механизмов рассеяния, поэтому для длинных каналов следует находить усредненную длину свободного пробега из соотношения $\lambda^{-1} = p_1 \lambda_1^{-1} + \dots + p_n \lambda_n^{-1}$, где λ_i и p_i – соответственно длина свободного пробега и вероятность i -го механизма рассеяния ($p_1 + \dots + p_n = 1$). Часто рассматривают степенной закон рассеяния [16]: $\lambda = \lambda_0 [E / (kT)]^r$, где λ_0 – константа (эту константу можно определить при низких значениях температуры и энергии, $E \approx kT$). Механизмы рассеяния и длина свободного пробега не существенны при баллистическом режиме, в котором в качестве такой длины выступает длина канала, а проводимость можно выразить через интегралы Ферми–Дирака [16]:

$$G_b = \frac{2q^2 w}{h} \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} [\Phi_0(E_F / (kT)) + \Phi_0(-E_F / (kT))]. \quad (29)$$



Поскольку интеграл Ферми–Дирака нулевого порядка имеет вид $\Phi_0(x) = \ln(1 + \exp(x))$, то

$$G_b = \frac{2q^2 w}{h} \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \ln(2 + 2 \cosh(E_F / (kT))). \quad (30)$$

В случае $E_F \ll kT$ имеем $G_b \approx 16 \ln(2) kT q^2 w / (h^2 v_F)$. Это значение не намного увеличивается при $E_F = kT$. При $kT \ll E_F$, как и должно быть, получаем формулу (20) для $L \ll \lambda$. В случае длинной ленты с диффузионной проводимостью в (29) следует ввести множитель λ / L . Эта формула получена при $r = 0$. При произвольном порядке вместо квадратной скобки в (29) возникнет сумма интегралов Ферми–Дирака $\Phi_r(\pm E_F / (kT))$ порядка r с множителем $\Gamma(r + 2)$. Интегрированием (18) по частям в пределах $|E - E_F| \leq 2kT$ получаем

$$G_b = \frac{8q^2 w}{h^2 v_F} \left[2kT + kT \ln \left(1 + \frac{2 \exp(-E_F / (kT)) (\cosh(2) - 1)}{[1 + \exp(-E_F / (kT))]^2} \right) \right]. \quad (31)$$

В случае $E_F \ll kT$ имеем

$$G_b = 16q^2 w kT (h^2 v_F)^{-1} [1 + (\ln(1 + 2 \cosh(2)) - \ln 2) / 2].$$

В случае $kT \ll E_F$ получаем $G_b = 16q^2 w kT (h^2 v_F)^{-1}$.

Если $E_F = kT$, то $G_b \approx \frac{16q^2 w kT}{h^2 v_F} [1 + \ln(2) / 2]$. Видно,

что проводимость слабо различается для этих трех случаев.

На рис. 1 представлена схема нанотранзистора, в котором ток управляется напряжением на электроде 3. Для снижения тока затвора ширина и толщина линии между электродами 3 и б должны быть минимальными. Для реализации усилителя необходимо осуществить вывод мощности, т.е. кондуктивную, емкостную или индуктивную связь. Для этого следует ввести еще один электрод и канал проводимости, что существенно усложняет строгое рассмотрение в рамках модели ЛДЛ. Поэтому для реализации усилителя удобнее использовать топологию на щелевых линиях (см. рис. 2). Обозначая $I_{s,g} = I_1$, $I_{gd} = I_2$, $I_{g,i} = I_3$, имеем $I_1 = I_2 + I_3$. В этом случае удобно рассматривать порознь вольт-амперные характеристики каждого из каналов и получить зависимость $I_3(V_d - V_g - \mu/e) = I_3(V_i)$ с учетом изменения электрохимического потенциала, используя условие $V_i + I_2 Z_g = V_g + \mu/e$:

$$I_3(V_d - V_g - \mu/e) = I_1(V_g + \mu/e) - (V_g + \mu/e - V_i) / Z_g. \quad (32)$$

Из (32) определяем зависимость $V_g + \mu/e$ от V_i , т.е. $I_3(V_i)$. Линеаризуя приведенные соотношения при $\mu = 0$, получаем линейные параметры в зависимости от V_i : $I_1 = G_1 V_g$, $I_2 = G_2 (V_d - V_g)$, $I_3 = G_3 (V_i - V_g)$. Обозначая $G = G_1 + G_2 + G_3$, имеем:

$$V_g = \frac{G_2 V_d + G_3 V_i}{G},$$

$$K_I = \frac{I_2}{I_3} = \frac{G_2 (G - G_2) V_d / V_i - G_3}{G - G_2 V_d / V_i - G_3}, \quad (33)$$

$$K_V = \frac{V_d - V_g}{V_i} = \frac{V_d}{V_i} \left(1 - \frac{G_2}{G} \right) + \frac{G_3}{G}.$$

На рис. 4 приведены вольт-амперные характеристики диода на графеновой наноленте armchair при комнатной температуре при разных длинах и механизмах рассеяния.

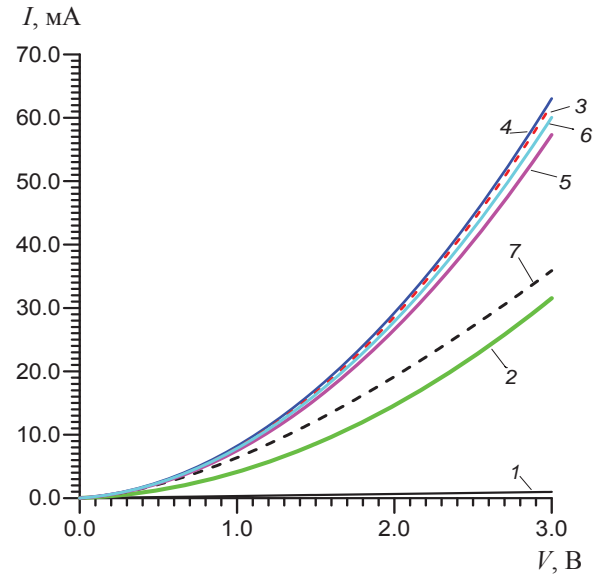


Рис. 4. Ток I в зависимости от напряжения V для графеновой наноленты ширины 10.086 нм при $T = 300$ К, $\mu = 0.143$ эВ для разных длин L и показателей r : $r = -1$, $L = \lambda_0$ – кривая 1; $r = -1$, $L = \lambda_0/2$ (2); $r = 1$, $L = \lambda_0$ (3); $r = 2$, $L = \lambda_0$ (4); $r = 0$, $L = \lambda_0/10$ (5); $r = 0$, $L = \lambda_0/20$ (6); $r = -1$, $L = \lambda_0/100$ (7); $\lambda_0 = 10^3$ нм

Заключение

Предложены топологии транзистора на графеновых нанолентах, принцип действия которых основан на модулировании тока через ленты напряжением на общем контакте – затворе. Рассмотрение произведено в рамках модели Ландауэра–Датты–Лундстрема. Получены параметры линейной модели, а также оценены первые нелинейные члены отклика тока на напряжение.



Рассчитаны нелинейные вольт-амперные характеристики наноленты графена при комнатной температуре при учете разных механизмов рассеяния, достаточно линейные при $V_g \leq kT/e$ (примерно как закон степени трех вторых), поэтому нелинейные искажения усилителя при малом сигнале малы. Насыщение обусловлено функцией Ферми–Дирака и наступает при $V_g \gg kT/e$. Оценены параметры предложенных топологий усилителей, в которых графеновые наноленты можно заменить металлическими квантовыми нитями.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектного задания в сфере научной деятельности (№ 3.1155.2014/К) и Российского научного фонда (проект № 16-19-10033).

Список литературы

1. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. *Neto C. A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K.* The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P. 109–62. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
3. *Geim A. K., Novoselov K. S.* The Rise of Graphene // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6. P. 183–191. DOI:10.1103/RevModPhys.81.109.
4. *Lemme M.C., Echtermeyer T. J., Baus M., Kurz H.* A graphene field-effect device // *IEEE ED Lett.* 2007. Vol. 28, № 4. P. 282–284. DOI:10.1109/LED.2007.891668.
5. *Schwierz F.* Graphene Transistors // *Nature Nanotechnology*. 2010. Vol. 5. P. 487–496. DOI:10.1038/nano.2010.89.
6. *Chen Z., Lin Yu-M., Rooks M. J., Avouris P.* Graphene nano-ribbon electronics // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2007. Vol. 40, № 2. P. 228–232. DOI: 10.1016/j.physe.2007.06.020.
7. *Han M. Y., Özyilmaz B., Zhang Y., Kim P.* Energy Band-gap Engineering of Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, № 20. P. 206805 (1–4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.206805.
8. *Свинцов Д. А., Вьюрков В. В., Лукичев В. Ф., Орликовский А. А., Буренков А., Охнер Р.* Туннельные полевые транзисторы на основе графена // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47, вып. 2. С. 244–250.
9. *Liu G., Ahsan S., Khitun A.G., Lake R. K., Balandin A. A.* Graphene-Based Non-Boolean Logic Circuits // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114. P. 154310 (1–10). DOI: 10.1063/1.4824828.
10. *Rana F.* Graphene Terahertz Plasmon Oscillators // *IEEE Trans. on Nanotechnology*. 2008. Vol. 7, № 1. P. 91–99. DOI: 10.1109/TNANO.2007.910334.
11. *Ragheb T., Massoud Y.* On the Modeling of Resistance in Graphene Nanoribbon (GNR) for Future Interconnect Applications // *Proc. IEEE/ACM Intern. Conf. on Computer-Aided Design (ICCAD 2008)*. 2008. P. 593–597. DOI: 10.1109/ICCAD.2008.4681637.
12. *Lundstrom M., Jeong C.* Near-Equilibrium Transport : Fundamentals and Applications. Hackensack, New Jersey : World Scientific Publishing Company, 2013. 227 p.
13. *Кругляк Ю. А.* Обобщенная модель электронного транспорта Ландауэра–Датты–Лундстрёма // *Nano-systems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2013. Т. 11, № 3. С. 519–549.
14. *Kruglyak Yu.* Landauer–Datta–Lundstrom Generalized Transport Model for Nanoelectronics // *Journal of Nanoscience*. 2014. Vol. 2014, Article ID 725420. P. 1–15. DOI: 10.1155/2014/725420.
15. *Кругляк Ю. А.* Нанозлектроника «снизу – вверх» : возникновение тока, обобщенный закон Ома, упругий резистор, моды проводимости, термоэлектричество // *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. Т. 7, № 2(12). С. 76–100. DOI: 10.15587/2313-8416.2015.45700.
16. *Кругляк Ю. А.* Графен в транспортной модели Ландауэра–Датты–Лундстрёма // *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. Т. 2, № 2 (7). С. 93–106. DOI: 10.15587/2313-8416.2015.36443.
17. *Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia L., Yevtushenko O., Gusakov A. V.* Electrodynamics of carbon nanotubes : Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60. P. 17136 (1–14).
18. *Hanson G.W.* Dyadic Green’s functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 064302 (1–8). DOI: 10.1063/1.2891452.
19. *Gusynin V.P., Sharapov S. G., Carbotte J. P.* Magneto-optical conductivity in graphene // *J. Phys. : Condens. Matt.* 2007. Vol. 19. P. 026222 (1–28). DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/026222.
20. *Falkovsky L. A., Pershoguba S. S.* Optical far-infrared properties of graphene monolayer and multilayers // *Phys. Rev.* 2007. Vol. B 76. P. 153410 (1–4). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.153410.
21. *Falkovsky L. A., Varlamov A. A.* Space-time dispersion of graphene conductivity // *Eur. Phys. J.* 2007. Vol. B 56. P. 281–284. DOI: 10.1140/epjb/e2007-00142-3.
22. *Lovat G., Hanson G.W., Araneo R., Burghignoli P.* Semiclassical spatially dispersive intraband conductivity tensor and quantum capacitance of graphene // *Phys. Rev.* 2013. Vol. B 87. P. 115429 (1–11). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115429.

Образец для цитирования:

Давидович М. В., Глухова О. Е., Слепченков М. М. Терагерцевый транзистор на основе графена // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 44–54. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-44-54.



The Graphene Based Terahertz Transistor

M. V. Davidovich¹, O. E. Glukhova², M. M. Slepchenkov³

¹Michael V. Davidovich, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, davidovichmv@info.sgu.ru

²Olga E. Glukhova, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, glukhavaoe@info.sgu.ru

³Michael M. Slepchenkov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, slepchenkovm@mail.ru

Background and Objectives: Due to the lack of a substantial energy gap in graphene nanoribbons there are difficulties to create a fast-switching transistors for digital circuits using them. In a number of recent works, the usage of graphene nanoribbons in tunneling transistors, field effect transistors, transistors with negative resistance and in generators with pumping has been proposed for amplification of analog signals. **Model and Methods:** We consider the transistor with three electrodes, which connected by graphene nanoribbons or metal quantum wires working on the principle of current control by changing the voltage on the central electrode (the gate). The consideration is conducted within the framework of the Landauer–Datta–Lundstrom model in the approximation of equilibrium at the electrodes. This device works on the principle of controlling the current by changing the voltage on the gate, on which the Coulomb blockade can occur. The linear models have been considered and obtained as well as the nonlinear terms in the total current. We also consider and calculate the nonlinear current-voltage characteristics of graphene nanoribbons. **Results:** The parameters of transistor amplifier which made as microstrip and slot-line realizations are considered taking into account the ballistic transport, ballistic inductance and capacitance of the electrodes. The gain of the voltage has been obtained. To increase them we propose to use between the source and the gate the nanoribbon, which wider and shorter as compared with nanoribbon between the gate and the drain.

Key words: nanotransistor, graphene, conductance, Landauer–Datta–Lundstrom model, Kubo formula, quantum thread, ballistic transport, graphene nanoribbon, number of modes of conductivity.

Acknowledgements: *This work was support by the Russian Ministry of Science and Education (project no. 3.1155.2014/K) and Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-19-10033).*

References

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. Neto C. A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 81, pp. 109–62. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
3. Geim A. K., Novoselov K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 183–191. DOI:10.1103/RevModPhys.81.109.
4. Lemme M. C., Echtermeyer T. J., Baus M., Kurz H. A graphene field-effect device. *IEEE ED Lett.* 2007, vol. 28, no. 4, pp. 282–284. DOI:10.1109/LED.2007.891668.
5. Schwierz F. Graphene Transistors. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, pp. 487–496. DOI: 10.1038/nnano.2010.89.
6. Chen Z., Lin Yu-M., Rooks M. J., Avouris P. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, vol. 40, no. 2, pp. 228–232. DOI: 10.1016/j.physe.2007.06.020.
7. Han M. Y., Özyilmaz B., Zhang Y., Kim P. Energy Band-gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, no. 20, pp. 206805 (1–4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.206805.
8. Svintsov D. A., Finches V. V., Lukichev V. F., Orlikovsky A. A., Burenkov A., Ochsner R. Tunnel'nye polevye tranzistory na osnove grafena [Tunneling field-effect transistors based on graphene]. *Physics and Technics of Semiconductors*, 2013, vol. 47, iss. 2, pp. 244–250 (in Russian).
9. Liu G., Ahsan S., Khitun A.G., Lake R.K., Balandin A.A. Graphene-Based Non-Boolean Logic Circuits. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, pp. 154310 (1–10). DOI: 10.1063/1.4824828.
10. Rana F. Graphene Terahertz Plasmon Oscillators. *IEEE Trans. on Nanotechnology*, 2008, vol. 7, no. 1, pp. 91–99. DOI: 10.1109/TNANO.2007.910334.
11. Ragheb T., Massoud Y. On the Modeling of Resistance in Graphene Nanoribbon (GNR) for Future Interconnect Applications. *Proc. IEEE/ACM Int. Conf. on Computer-Aided Design (ICCAD 2008)*, 2008, pp. 593–597. DOI: 10.1109/ICCAD.2008.4681637.
12. Lundstrom M., Jeong C. *Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications*. Hackensack, New Jersey, World Scientific Publishing Company, 2013. 227 p.
13. Kruglyak Yu. A. Obobshennaya model' elektronogo transporta Landauera–Datta–Lundstroma [Generalized Landauer–Datta–Lundstrom model of electron transport]. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 2013, vol. 11, № 3, pp. 519–549 (in Russian).
14. Kruglyak Yu. Landauer–Datta–Lundstrom Generalized Transport Model for Nanoelectronics. *Journal of Nanoscience*, 2014, vol. 2014, Article ID 725420, pp. 1–15. DOI: 10.1155/2014/725420.
15. Kruglyak Yu. A. Nanoelektronika «snizu – vverkh»: vznikovenie toka, obobshennyi zakon Oma, uprugii resistor, mody provodimosti, termoelectrichestvo [Nanoelectronics «from bottom to up»: the emergence of the current, the generalized Ohm's law, elastic resistor, conductivity modes, thermoelectricity]. *Scientific Journal «ScienceRise»*, 2015, vol. 7, no. 2 (12), pp. 76–100. DOI: 10.15587/2313-8416.2015.45700.



16. Kruglyak Yu. A. Grafen v transportnoi modeli Landauera-Datta-Lundstroma [Graphene in the Landauer-Datta-Lundstrom transport model]. *Scientific Journal «ScienceRise»*, 2015, vol. 2, no. 2 (7), pp. 93–106. DOI: 10.15587/2313-8416.2015.36443.
17. Slepchan G. Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia L., Yevtushenko O., Gusakov A. V. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, pp. 17136 (1–14).
18. Hanson G.W. Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, pp. 064302 (1–8). DOI: 10.1063/1.2891452.
19. Gusynin V. P., Sharapov S. G., Carbotte J. P. Magneto-optical conductivity in graphene. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 2007, vol. 19, pp. 026222 (1–28). DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/026222.
20. Falkovsky L.A., Pershoguba S.S. Optical far-infrared properties of graphene monolayer and multilayers. *Phys. Rev.*, 2007, vol. B 76, pp. 153410 (1-4). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.153410.
21. Falkovsky L.A., Varlamov A.A. Space-time dispersion of graphene conductivity. *Eur. Phys. J.*, 2007, vol. B 56, pp. 281–284. DOI: 10.1140/epjb/e2007-00142-3.
22. Lovat G., Hanson G.W., Araneo R., Burghignoli P. Semiclassical spatially dispersive intraband conductivity tensor and quantum capacitance of graphene. *Phys. Rev.*, 2013, vol. B 87, pp. 115429 (1–11). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115429.

Cite this article as:

Davidovich M. V., Glukhova O. E., Slepchenkov M. M. The Graphene Based Terahertz Transistor. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 44–54 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-44-54.



ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

УДК 533.9, 539.1

Д. И. БЛОХИНЦЕВ О ДУХОВНЫХ ОСНОВАХ НАУЧНОГО ТВОРЧЕСТВА

В. Н. Первушин

Виктор Николаевич Первушин, доктор физико-математических наук, профессор, советник директора Лаборатории теоретической физики имени Н. Н. Боголюбова, Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ) (Дубна), post@jinr.ru

Дмитрий Иванович Блохинцев (10.01.1908 – 29.01.1979) – организатор и первый директор Объединенного института ядерных исследований в Дубне (ОИЯИ) в 1956–1965 гг., один из пионеров атомной науки и техники, член-корреспондент АН СССР, имел своё оригинальное мнение о духовных основах научного творчества. В этой статье предпринята попытка дать изложение его творческих принципов и показать, как они работают в современной физике и космологии Вселенной.

Ключевые слова: общая теория относительности, космология, квантовая теория поля, атомная энергетика, акустика, вакуум, мировоззрение, духовность.

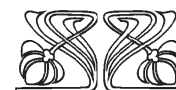
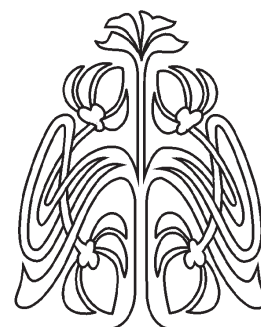
DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-55-63

1. Научная биография Дмитрия Ивановича Блохинцева

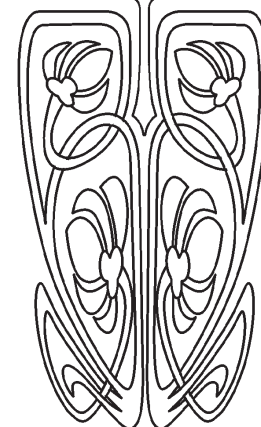
26 марта 2016 г. Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), всемирно известный научный центр, отметил свое 60-летие. Институт создавался в целях интеграции научного и экономического потенциала стран-участников (сегодня их насчитывается 18) для, как сказано в Уставе ОИЯИ, «изучения фундаментальных свойств материи». Одно из признаний значимости научного вклада ученых ОИЯИ за прошедшие годы – решение Международного союза чистой и прикладной химии о присвоении 105-му элементу периодической системы Д. И. Менделеева названия *дубний*, а 114-му – названия *флеровий* (в честь академика Г. Н. Флерова и возглавлявшейся им Лаборатории ядерных реакций), 118-му – названия *оганесон* (в честь академика Ю. Ц. Оганесяна за исследование трансактиноидных элементов) и 115-му названия *московий* (в честь Московской области, места расположения ОИЯИ).



Д. И. Блохинцев



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Первым директором ОИЯИ был Дмитрий Иванович Блохинцев (29 декабря 1907 г. (11 января 1908 г.), Москва – 27 января 1979 г., Дубна), выдающийся советский физик, изобретатель, крупнейший организатор науки, соратник И. В. Курчатова по созданию, становлению и развитию атомной науки, техники и атомной энергетики в нашей стране и странах социалистического содружества, один из создателей первой в мире атомной электростанции, Физико-энергетического института и Объединенного института ядерных исследований в Дубне [1, 2].

Ещё в юношеские годы, увлекшись самолето- и ракетостроением, Дмитрий Иванович самостоятельно овладел основами дифференциального и интегрального исчисления, ознакомился с работами В. Оберта и М. Фалира, вел переписку с К. Э. Циолковским. От Циолковского Блохинцев воспринял тот дух русской науки начала XX века, который выражался не столько в стремлении к достижению конкретных результатов, сколько в создании целостного гармонического мировоззрения. Окончил физический факультет Московского государственного университета (1930 г.). Преподавал там же (с 1936 г. – профессор, затем заведующий кафедрой теоретической ядерной физики). Был создателем Отделения ядерной физики на физическом факультете МГУ [1, 2]. Он же был инициатором создания кафедры теоретической физики в СГУ, где работал короткое время в 1935 г.¹

За первые исследования по квантовой теории фосфоресценции твёрдых тел, количественному объяснению эффекта выпрямления тока в полупроводниках и нелинейной квантовой оптике в 1934 г. был сразу удостоен степени доктора физико-математических наук. В 1935–1947 гг. работал также в Физическом институте АН СССР (ФИАН).

В годы Второй мировой войны Д. И. Блохинцев почти полностью переключился на работу по оборонной тематике в области акустики и вскоре стал ведущим специалистом в этой области, создателем акустики неоднородных и движущихся сред. За работы по методам акустического обнаружения самолетов и подводных лодок, составивших монографию «Акустика неоднородной и движущейся среды» (1946 г.), был награждён орденом Ленина.

¹ Областная газета «Коммунист» (22.10.1935 г.) проинформировала саратовцев: «Прибывший из Москвы для работы в СГУ профессор Д. И. Блохинцев прочтет цикл лекций для научных сотрудников на тему “Проблемы атомного ядра”. Первая лекция сегодня в 8 ч 10 мин вечера в физической аудитории (III корпус университета)».

Начиная с 1947 г. Дмитрий Иванович активно включился в работы по ядерной проблеме, возглавляемые И. В. Курчатовым. С 1947 г. – директор научно-исследовательской лаборатории в Обнинске, на базе которой под его руководством был создан Физико-энергетический институт. Руководил Лабораторией «В» Министерства внутренних дел СССР (выполнение постановления «О проектировании и строительстве объекта 627»), позже на её базе был создан ИЯИ РАН. За создание АЭС Д. И. Блохинцев удостоивается Ленинской премии, а в 1956 г. – звания Героя Социалистического Труда.

Был одним из инициатором создания ОИЯИ. В 1956 г. Комитет полномочных представителей одиннадцати стран единогласно избрал Д. И. Блохинцева первым директором этого института. В 1956–1965 гг. – директор ОИЯИ, с 1965 г. – директор Лаборатории теоретической физики ОИЯИ. Был одним из авторов выдающегося изобретения – импульсного быстродействующего реактора (Государственная премия СССР за 1971 г.), который был запущен под его руководством в 1977 г.²

Дмитрий Иванович Блохинцев был научным советником Научного совета при Генеральном секретаре ООН, вице-президентом (1963–1966 гг.) и президентом (1966–1969 гг.) Международного союза чистой и прикладной физики (ИЮПАП, ЮНЕСКО), экспертом комитета по Нобелевским премиям, членом комитета по Ленинским и Государственным премиям при Совете Министров СССР. Он был избран академиком академий наук многих стран мира и почётным доктором ряда университетов. Его общественная деятельность отмечена почётной грамотой Всемирного совета мира за выдающийся вклад в организацию и развитие международного сотрудничества учёных (1969 г.).

2. Идеи Блохинцева в контексте современных данных

Дмитрий Иванович не только обогатил мировую науку фундаментальными работами в области физики твёрдого тела и статистической физики, акустики, физики реакторов и атомной энергетики, квантовой механики, квантовой теории поля и квантовой электродинамики, физики высоких энергий и атомного ядра, философии и методологии науки. Он оставил нам свои вопросы и

² Эта уникальная установка и в настоящее время активно эксплуатируется и периодически подвергается модернизации.



нерешённые задачи, стимулирующие творческую научную деятельность будущего поколения.

Его статьи и вопросы в них заставляют размышлять о вечности познания. Как возникают термины и понятия и насколько они абсолютны? Как отделить абсолютное и относительное в познании мира? Что значит физическая реальность? И как определить границы применимости понятий [3]?

Особенно поразили меня слова Дмитрия Ивановича о том, что невозможность одновременного, сколь угодно точного измерения координаты и импульса частицы означает не ограниченность нашего познания, а ограниченность самих терминов (координаты и импульса). Буквально в учебнике Дмитрия Ивановича [4, с. 90] это утверждение звучит следующим образом:

«Неверно думать, что современный физический эксперимент недостаточен по точности для измерения «истинных» одновременных значений импульса и координаты. Напротив, он достаточно точен для доказательства того, что для микрочастиц одновременно эта пара не существует в природе».

В статьях и монографиях Д. И. Блохинцева квантовая физика представлена как совершенно новый этап в развитии научного познания мира, на котором человек приобретает творческую способность не только создавать новые понятия в процессе опытного познания реального, но и осознавать и предвидеть границы применимости этих понятий. Эту способность осознавать исследователем конечные пределы применимости своих понятий в процессе опытного познания природы можно назвать «духовностью». Там, где эта способность отсутствует, там исследователи Природы склонны отождествлять человеческую личность с бездуховным компьютером. Здесь уместно вспомнить слова А. Эйнштейна в письме к своему другу Морису Соловину о том, что он «не нашёл лучшего выражения, нежели выражение «религиозное», для убеждения в разумной природе реальности и её постижимости человеческим разумом». И затем Эйнштейн добавляет: «Там, где это убеждение отсутствует, там наука превращается в бездушный эмпиризм. Чёрт с ним, если попы наживут на этом капитале» [5, с. 23]. В словах «бездушный эмпиризм» можно увидеть сомнение Эйнштейна в возможности каких-либо естественно-научных и философских определений понятий «разумность» и «религиозность» и тем более «творчество» и «духовность».

Осознавая границы применимости понятий согласно принципам квантовой теории, Дмитрий Иванович как физик-профессионал мог «на пальцах» оценивать значение физических величин и предсказывать такие тонкие эффекты, как, например смещение спектральных линий, вызванное обратным действием поля излучения. Эта работа, выполненная в 1938 г., по существу содержала теорию лэмбовского сдвига, открытого лишь десять лет спустя и послужившего началом квантовой электродинамики. Формула, полученная Дмитрием Ивановичем в 1938 г. ещё до создания теории перенормировок, лишь на 20% отличалась от знаменитой формулы Ганса Бете (1948 г.). К сожалению, это важное открытие Дмитрия Ивановича не было по достоинству оценено современниками, а статья была отклонена редакцией ЖЭТФ. Работа стала известна научной общественности только в 1949 г. благодаря обзору Я. А. Смородинского в «Успехах физических наук» [6].

С конца 1930 гг. до конца своей жизни под влиянием книги И. фон Неймана (1932 г.) [7] и лекций академика Л. И. Мандельштама в ФИАН Д. И. Блохинцев развивал теорию квантовых ансамблей, где волновая функция была результатом квантования статистического ансамбля начальных данных. В 1960 г. Д. И. Блохинцев выдвигает «сумасшедшую» идею о том, что реалистическое понимание физического вакуума как квантового ансамбля состояний начальных данных динамических полей [8] в общей теории относительности (ОТО) даёт новые доводы в пользу существования физически выделенной системы отсчёта при описании Большого взрыва [9, с. 248]. Более того, как считал Блохинцев, космологическая эволюция такого физического вакуума, начиная со стадии Большого взрыва, есть основа для понимания возникновения элементарных частиц в момент такого взрыва. В данном случае «сумасшедшая идея» означает, что видимое не совпадает с истинным. Подлинная сущность явлений природы может быть скрыта космической эволюцией приборов, которые используются для наблюдений этих явлений. Такой же «сумасшедшей» в глазах современников выглядела глобальная революция естествознания, совершенная Коперником, как коренной пересмотр научных представлений о мироздании, господствующих в умах людей на протяжении тысячелетий и основанных на вере, что Земля есть центр Вселенной и только на Земле могут находиться все приборы наблюдений за космическими объектами. Перемещая мысленно эти



приборы на Солнце, Коперник обнаружил, что наблюдаемое с Земли перемещение планет – это оптическая иллюзия, возникающая благодаря космическому движению земных приборов наблюдения.

Чтобы осуществить эту «сумасшедшую» идею Д. И. Блохинцева о космической эволюции квантового вакуума как начального состояния в теории гравитации, необходимо, как минимум, решить *проблему начальных данных* в ОТО. И здесь нам помогли Владимир Александрович Фок и Поль Дирак. Фок был принципиально непримиримым оппонентом развиваемой Блохинцевым концепции квантовых ансамблей [9], забывая упомянуть о том, что автором идеи всё же был сам фон Нейман [7], в то время как Блохинцев в своих статьях критиковал фокское понятие *потенциальных возможностей* (жаркие дискуссии по интерпретации квантовой механики отражены в статье А. А. Тяпкина «Проблема скрытого движения в квантовой теории», опубликованной в [9, с. 36–80].

Фок обнаружил, что в ОТО мы можем описывать лишь проекцию движения электрона на пространство Минковского, *касательное* к риманову пространству, и именно в этом *касательном пространстве* Минковского должны быть заданы *начальные данные* всех полей, включая гравитоны. Другими словами, используя образ платоновской пещеры, можно сказать, что наблюдатель сидит спиной к огню, пылающему в *римановом пространстве*, и может *видеть* поля-частицы только как «тени событий» и «отблески» этого огня на «стене» *касательного пространства* Минковского. Касательное, полевое и риманово пространства позволяют придать большую информационную ёмкость «ларцу» теории поля, где содержится вся информация о событиях, накопленная нынешним и всеми предыдущими поколениями наблюдателей в форме двух действий: действия Гильберта для гравитации и действия Стандартной модели Вайнберга – Салама – Глэшоу.

Дирак отождествил реально измеряемые расстояния с масштабнo-инвариантными конформными интервалами в ОТО, изменив тем самым эталоны измерения длины, времени и массы, которые используются для описания наблюдений зависимости красного смещения спектра атомов на космическом объекте от расстояния этого объекта до земного наблюдателя. Можно сказать, следуя Копернику, что Дирак перенес приборы наблюдателя вместе с их эталонами на космические объекты.

Если отказаться, следуя Дираку, от абсолютизации земных эталонов и поместить приборы наблюдения на космический объект, где наблюдатель измеряет лишь безразмерное отношение измеряемой длины к её эталону, то обнаруживается, что наблюдаемое с Земли космическое расширение пространства есть оптическая иллюзия. Эта иллюзия возникает благодаря тому, что не была учтена космическая эволюция земных эталонов наблюдения, которая фиксируется приборами внешнего наблюдателя на космическом объекте. Внешний наблюдатель имеет возможность отождествить космическую эволюцию с эволюцией эталонов, роль которых играют массы частиц, и тем самым описать возникновение этих масс в момент Большого взрыва в соответствии с идеей Блохинцева о космологической эволюции квантового вакуума как статистического ансамбля.

Следуя этой «сумасшедшей» идее, согласно которой *видимая эволюция* не совпадает с *истинной*, мы, как евангельские рыбаки, закинули наши сети в систему отсчёта, сопутствующую реликтовому излучению и с относительными эталонами, и отделили преобразования начальных данных в ОТО от общекоординатных преобразований Эйнштейна. И только после такого отделения начинает работать принцип «духовной нищеты» квантовой теории в том виде, как его понимал Блохинцев. В классической теории гравитации можно выбрать любые начальные данные, в том числе нулевые, которые описывают бесконечное плоское пространство Минковского. В стандартной квантовой теории поля в бесконечном плоском пространстве Минковского все бесконечности «заметаются под ковёр теории перенормировок». В этом случае вместе с мусором перенормировок выбрасываются и те самые *вакуумные начальные данные*, которые появляются, если постулировать, что состояние квантового вакуума в теории поля есть статистический квантовый ансамбль Блохинцева – фон Неймана.

Вакуумные начальные данные не могут быть одновременно равны нулю в силу соотношения неопределённости. Именно эти *начальные данные* Блохинцева – фон Неймана позволяют «на пальцах» сделать значительное число количественных нетривиальных предсказаний, которые подтвердились лишь в наше время, в конце XX и начале XXI вв., и в принципе недоступны пониманию как классической теории гравитации, так и стандартной квантовой теории поля.



Мы ограничимся здесь результатами, уже признанными научным сообществом в форме Нобелевских премий.

1. В 2011 г. Нобелевская премия по физике была присуждена С. Перлмуттеру, А. Риссу и Б. Шмидту за работы, связанные с изучением Сверхновых типа Ia для определения параметров космологических моделей [10–13]. Изучая удалённые от Земли Сверхновые, наблюдатели обнаружили, что эти звезды как минимум на четверть тусклее, чем предсказывает теория, – это означает, что звёзды расположены слишком далеко. Рассчитав таким образом параметры расширения Вселенной в космологических моделях Фридмана – Робертсона – Уокера с произвольным уравнением состояния материи, учёные установили в рамках Стандартной космологии, что этот процесс происходит с ускорением, что соответствует ненулевому лямбда-члену. В этом случае говорят о так называемой тёмной энергии. Возникает не решенная до сих пор в рамках Стандартной космологии проблема о происхождении материи с подобными свойствами. Эта форма материи не предсказывается классификацией частиц по представлениям группы Пуанкаре. Конформная же модель [14, 15] космологической эволюции «энергии квантового вакуума» как статистического ансамбля Блохинцева – фон Неймана описывает все последние данные по Сверхновым (полученные в 1998–2007 гг. [10–13]) без введения «механизма инфляции», основанного на гипотезе непонятной «тёмной энергии» [16–18]. Согласно Конформной космологической модели [14, 15] последние данные по Сверхновым свидетельствуют, что начальное состояние нашей наблюдаемой Вселенной с минимальной энергией есть вакуум как статистический квантовый ансамбль Блохинцева – фон Неймана.

Авторы открытия в работах [10–13] признают факт существования обоих альтернативных объяснений и сравнивают результаты наблюдений, в том числе и с Конформной космологической моделью [14]. В работе [14] было показано, что с учётом данных по значительно большему числу Сверхновых интерпретация наблюдательных данных с использованием Конформной космологической модели практически не уступает интерпретации в рамках моделей Фридмана – Робертсона – Уокера с ненулевым лямбда-членом. Согласно Конформной модели С. Перлмуттер А. Рисс и Б. Шмидт открыли именно физический вакуум Вселенной. Во Вселенной постоянно

доминирует вакуумная энергия пустого пространства. Вселенная была пустой в Начале, и остаётся почти пустой вплоть до нашего времени с точностью 10–20 процентов в согласии с наблюдательными данными по содержанию материи во Вселенной. Наблюдательные данные в модели пустой Вселенной красноречиво свидетельствуют о том, что Начало возникновения Вселенной происходило в электрослабую эпоху, когда параметр Хаббла совпадал как с массой Планка, так и со шкалой электрослабого взаимодействия [19–25].

Графически зависимость красного смещения спектральных линий атомов на Сверхновых от расстояний до Сверхновых представлена в [14]. Обсуждаются две возможности объяснения этой зависимости – критическая эволюция масс и эволюция интервалов. Первая возможность требует введения вакуумной энергии, а вторая – введения темной материи в виде Космологической константы.

2. В эпоху, когда параметр Хаббла совпадает с массой Планка, квантовые ансамбли Блохинцева – фон Неймана для вакуума полей Стандартной модели электрослабого взаимодействия предсказывают возникновение масс электрослабых бозонов, включая массу частицы Хиггса, выражая эти массы через параметр Хаббла [19–21] в удивительном согласии с экспериментальным значением массы частицы Хиггса в области порядка 126 ГэВ. Фитирование Стандартной модели демонстрирует предсказательную силу современной теории элементарных частиц.

Такое фитирование ещё в 1998 г. (т.е. до начала работы большого адронного коллайдера) ограничило область возможных значений массы частицы Хиггса: не менее 114,5 ГэВ и не более 134 ГэВ. Её экспериментальное значение 125,7 ГэВ было получено именно в этой области в 2013 г. Это значение допускает две возможности: масса частицы Хиггса задана константой хиггсовского потенциала (происхождение которой неизвестно) или фундаментальным параметром вакуума, который следует из постулата существования вакуума как квантового ансамбля Блохинцева – фон Неймана.

3. Стандартная модель электрослабого взаимодействия и ОТО в Начале Вселенной напоминают собой модель старинных маятниковых часов с поднятой гирей, где гравитационная энергия гири играет роль энергии вакуума Блохинцева – фон Неймана, а энергия колебаний маятника играет роль энергии частиц, число которых не сохраняется. Состояние покоя с ну-



левым числом частиц нестабильно. Квантовые ансамбли впервые дают количественное описание неизбежного вакуумного рождения частиц и реликтового излучения с температурой порядка 3 К, т.е. того самого явления, которое принято отождествлять с Большим взрывом [22–25].

В [22–25] представлены результаты вычисления числа частиц Хиггса в зависимости от времени и их импульса. В первые мгновения возникло 10 в степени 87 частиц Хиггса и электрослабых бозонов. Их продуктами распада являются реликтовое излучение и материя, из которой мы все состоим.

Здесь можно добавить, что квантовые ансамбли Блохинцева – фон Неймана для электромагнитного поля предсказывают экспериментально измеряемый эффект Казимира, описанный впервые в 1951 г. Анализ истории развития физики в контексте тех проблем, которые Д. И. Блохинцев оставил нам в своих статьях, привел нас к выводу о том, что ожидаемое всеми решение проблемы количественного описания рождения Вселенной состоит, скорее, не в новых идеях типа инфляции [16–18], а в применении к описанию последних наблюдательных данных в космологии концепций и теорий, изложенных ещё в старых работах основателей релятивистской квантовой физики, задолго до появления инфляционной модели, которая используется сейчас для классификации наблюдательных данных ценой введения новых понятий.

3. Основы научного творчества

«Творчество, – говорил Дмитрий Иванович, – это не волевой акт, но особое состояние духа и разума, вовлекающее в процесс эмоциональные и эстетические переживания». Эти эмоциональные и эстетические переживания включают в себя веру в реальность измеряемых человеком явлений природы, надежду на то, что эта реальность разумна, т.е. может быть выражена в виде законов природы, и любознательность. Сии же вера, надежда и любовь к самому процессу раскрытия тайн природы дают человеку творческую способность осознавать границы применимости своих теорий и тем самым предсказывать новые явления, факты и законы.

Исходной идеей Д. И. Блохинцева в его научной и педагогической деятельности было усиление интеллекта – творческой способности человека, его гармонического развития. Личное обаяние вдохновлённого и остроумного собеседника, неповторимое сочетание спокойствия и

кипучей творческой энергии, которой Дмитрий Иванович всегда щедро делился, оставляли неизгладимое впечатление. Суть его личности можно выразить одним словом – творчество, и само общение с ним вдохновляло на свершения.

Присущий Д. И. Блохинцеву дар предвидения проявлялся не только в его научных и философских, методологических работах, но и в организации им международных научных конференций, совещаний, в частности, совещаний по квантовой теории поля в период её почти полного отрицания. Именно в то время нужно было обладать даром провидения, чтобы предвидеть резонанс от тех идей в теоретической физике, которые доминируют в настоящее время. Д. И. Блохинцев был председателем оргкомитета этих конференций в 1964–1979 гг. В соответствии со своим пониманием творческой деятельности Дмитрий Иванович предлагал такую организацию научного совещания, которая давала бы его участникам как можно больше досуга (не отдыха, а досуга – в том смысле этого слова, какой в него вкладывали древние греки и которого так мало в современной жизни). Он считал, что полезно не только слушать доклады, но ещё полезней беседовать с интересными собеседниками, которых редко видишь. Конференции и совещания, инициированные и организованные Дмитрием Ивановичем Блохинцевым, давали участникам возможность максимальной самоотдачи. В этом одна из причин неуклонного роста их популярности и авторитета.

Д. И. Блохинцев в своих статьях и выступлениях постоянно подчёркивал, что *«... учёный не должен замыкаться в узко-профессиональной скорлупе. Каково бы не было будущее поле сотрудничества людей науки и инженеров, мы должны помнить, что ещё не миновала опасность того, что плоды наших трудов волею кучки безумных людей могут быть опрокинуты на Человечество потоком ужаса и несчастий».*

Дмитрий Иванович писал: *«Я верю в силу разума и возможность гармонии между ним и эмоциями. Нам, людям, нужна вера в благонамеренность будущего, творимого природой и человеком, потеря такой веры означала бы увядание человеческого рода»* [8, с. 264].

Дмитрий Иванович Блохинцев умел также точно анализировать события и тенденции развития науки. Дмитрий Иванович ясно понимал и плодотворно использовал ту грань научного творчества, которую мы выразили здесь как способность осознания ограниченности наших далеко не полных современных знаний. Именно



эта творческая способность запечатлевает в нашем сознании «откровение» о бесконечном пути познания природы нашего мира в целом и глубокой гармонической связи человека и Вселенной.

И скажем несколько слов об академике Н. Н. Боголюбове, чье имя носит Лаборатория теоретической физики ОИЯИ.

Николай Николаевич Боголюбов вошёл в историю математики и физики как автор фундаментальных научных исследований и теорий, включая теории сверхтекучести и сверхпроводимости и теорию перенормировок, общепризнанную в современной квантовой физике элементарных частиц. Можно сказать, что он был учителем всех лауреатов Нобелевских премий, получивших её за результаты в этих областях физики. О масштабе творческой личности Николая Николаевича свидетельствует тот факт, что в своих монографиях и работах он старался подчеркнуть физические условия, при которых начинают работать абстрактные математические понятия, и указывал границы их применимости в реальных экспериментах. Н. Н. Боголюбов видел один из смыслов науки в фундаментальном обосновании математических методов и приближённых моделей, успешно описывающих реальную природу. В частности, он ясно осознавал, что его теория перенормировок предназначена для задач вычисления амплитуд рассеяния и распадов элементарных частиц как слабых матричных переходов между физическими состояниями. В то время как задача определения спектра самих физических состояний требует особых подходов. Для описания самих физических состояний Н. Н. Боголюбов построил теорию квазисредних и доказал фундаментальную теорему о частицах, которые возникают при нарушении симметрии в квантовых теориях. В наших квантовых космологических исследованиях мы постоянно использовали преобразования Боголюбова и тщательно следили за выполнением теоремы Боголюбова.

Список литературы

1. Барбашов Б. М., Ефремов А. В., Первушин В. Н. Дмитрий Иванович Блохинцев (Очерк научной деятельности) // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2003. Т. 34, вып. 6. С. 1609–1619.
2. Куземский А. Л. Работы Д. И. Блохинцева и развитие квантовой физики // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2008. Т. 39, вып. 1. С. 5–81.
3. Блохинцев Д. И. Труды по методологическим проблемам физики. М. : Изд-во МГУ, 1993. 83 с.
4. Блохинцев Д. И. Квантовая механика. М. : Изд-во МГУ, 1988. 90 с.
5. Эйнштейновский сборник. М. : Наука, 1967. 370 с.
6. Смородинский Я. И. Смещение термов водородоподобных атомов и аномальный магнитный момент электрона // УФН. 1949. Т. 39, вып. 3. С. 325–358.
7. Йоганн Нейман фон. Математические основы квантовой механики. М. : Наука, 1964. 367 с.
8. Блохинцев Д. И. Квантовый ансамбль Гиббса и его связь с классическим ансамблем // Избранные тр. : в 2 т. Т. 2. Принципиальные вопросы квантовой механики. Квантовая теория поля и теория элементарных частиц. Выступления по общим вопросам науки. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. С. 8–16.
9. Труды семинаров, посвящённых 85-летию со дня рождения Д. И. Блохинцева / под ред. Б. М. Барбашова, В. В. Нестеренко. Дубна : ОИЯИ, 1995. 272 с.
10. Perlmutter S., Aldering G., Goldhaber G., Knop R. A., Nugen, P., Castro P. G., Deustua S., Fabbro S., Goobar A., Groom D. E., Hook I. M., Kim A. G., Kim M. Y., Lee J. C., Nunes N. J., Pain R., Pennypacker C. R., Quimby R., Lidman C., Ellis R. S., Irwin M., McMahon R. G., Ruiz-Lapuente P., Walton N., Schaefer B., Boyle B. J., Filippenko A. V., Matheson T., Fruchter A. S., Panagia N., Newberg H. J. M., Couch W. J. The Measurements of Ω and Λ in 42 High-Redshift Supernovae // *Astrophys. J.* 1999. Vol. 517. P. 565–586.
11. Schmidt B. P., Suntzeff N. B., Phillips M. M., Schommer R. A., Clocchiatti A., Kirshner R. P., Garnavich P., Challis P., Leibundgut B., Spyromilio J., Riess A. G., Filippenko A. V., Hamuy M., Smith R. C., Hogan C., Stubbs C., Diercks A., Maza J., Reiss D., Gilliland R., Tonry J., Dressler A., Walsh J., Ciardullo R. The high-Z Supernova Search : Measuring Cosmic Deceleration and Global Curvature of the Universe Using Type Ia Supernovae // *Astrophys. J.* 1998. Vol. 507. P. 46–63.
12. Riess A. G., Nugent P. E., Gilliland R. L., Schmidt B. P., Tonry J., Dickinson M., Thompson R. I., Budavári T., Casertano S., Evans A. S., Filippenko A. V., Livio M., Sanders D. B., Shapley A. E., Spinrad H., Steide C. C., Stern D., Surace J., Veilleux S. The Farthest Known Supernova : Support for an Accelerating Universe and a Glimpse of the Epoch of Deceleration // *Astrophys. J.* 2001. Vol. 560. P. 49–71.
13. Riess A. G., Strolger L.-G., Tonry J., Casertano S., Ferguson H. C., Mobasher B., Challis P., Filippenko A. V., Jha S., Li W., Ryan Chornock R., Kirshner R. P., Leibundgut B., Dickinson M., Livio M., Giavalisco M., Steidel C. C., Benítez T., Tsvetanov Z. Type Ia Supernova Discoveries at $z > 1$ from the Hubble Space: Evidence for Past Deceleration and constraints on dark energy evolution // *Astrophys. J.* 2004. Vol. 607. P. 665–687.
14. Behnke D., Blaschke D. B., Pervushin Victor N., Proskurin D. Description of Supernova Data in Conformal Cosmology without Cosmological Constant. URL: <https://arxiv.org/abs/gr-qc/0102039> (дата обращения: 14.12.2016).
15. Zakharov A. F., Pervushin V. N. Conformal cosmological model parameters with distant SNe Ia data: ‘gold’ and ‘silver’ // *Intern. J. Mod. Phys. D.* 2010. Vol. 19. P. 1875–1888.
16. Линде А. Д. Физика элементарных частиц и инфляционная космология. М. : Наука, 1990. 280 с.



17. Гут А. Г., Стейнхардт П. Дж. Раздувающаяся Вселенная // В мире науки. 1984. Вып. 7. С. 56–69.
18. Giovannini M. Theoretical tools for CMB physics // Intern. J. Mod. Phys. D. 2005. Vol. 14. P. 363–510.
19. Pervushin V., Arbuzov A., Barbashov B., Cherny A., Dorokhov A., Borowiec A., Nazmitdinov R., Pavlov A., Shilin V., Zakharov A. Condensate mechanism of conformal symmetry breaking. URL: <https://arXiv.org/abs/1209.4460> (дата обращения: 14.12.2016).
20. Pervushin V., Arbuzov A., Cherny A., Shilin V., Pavlov A., Pichugin K., Zakharov A. Origin of masses in the Early Universe. URL: <https://arXiv.org/abs/1502.00267> (дата обращения: 14.12.2016).
21. Arbuzov A. B., Pervushin V. N., Nazmitdinov R. G., Pavlov A. E., Zakharov A. F. Spontaneous radiatively induced breaking of conformal invariance in the Standard Model. URL: <https://arXiv.org/abs/1411.5124> (дата обращения: 14.12.2016).
22. Arbuzov A. B., Barbashov B. M., Nazmitdinov R. G., Pervushin V. N., Borowiec A., Pichugin K. N., Zakharov A. F. Conformal Hamiltonian dynamics of general relativity // Phys. Lett. B. 2010. Vol. 691. P. 230–233.
23. Pervushin V. N., Arbuzov A. B., Barbashov B. M., Nazmitdinov R. G., Borowiec A., Pichugin K. N., Zakharov A. F. Conformal and affine Hamiltonian dynamics of general relativity // Gen. Relativ. Gravit. 2012. Vol. 44. P. 2745–2783.
24. Arbuzov A. B., Cherny A. Yu., Cirilo-Lombardo D. J., Nazmitdinov R. G., Nguyen Suan Han, Pavlov A. E., Pervushin V. N., Zakharov A. F. Von Neumann's Quantization of General Relativity. URL: <https://arXiv.org/abs/1511.03396> (дата обращения: 14.12.2016).
25. Pervushin V. N., Pavlov A. E. Principles of Quantum Universe. Saarbrücken, Deutschland: LAP Lambert Academic Publ., 2014. 480 p.

Образец для цитирования:

Первушин В. Н. Д. И. Блохинцев о духовных основах научного творчества // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 55–63. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-55-63.

D. I. Blokhintsev about the Spiritual Foundations of Scientific Creativity

V. N. Pervushin

Victor N. Pervushin, Advisor to Director of the Laboratory of Theoretical Physics N. N. Bogolyubov's Joint Institute for Nuclear Research (Dubna), post@jinr.ru

The Corresponding Member of the USSRAS Dmitrii Ivanovich Blokhintsev (10.01.1908 – 29.01.1979), one of the pioneers of atomic science and technology in USSR, the organizer and the first director of the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna, has his original opinions about the spiritual foundations of scientific creativity. In this brief paper, we try to treat his opinions and show how they are working in the modern physics and cosmology of the Early Universe.

Key words: general relativity, cosmology, quantum field theory, nuclear energy, acoustics, vacuum, worldview, spirituality.

References

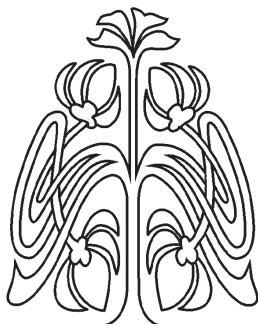
1. Barbashov B. M., Efremov A. V., Pervushin V. N. Dmitrii Ivanovich Blokhintsev (Summary of Scientific Activity). *Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei*, 2003, vol. 34, iss. 6, pp. 1609–1619 (in Russian).
2. Kuzemsky A. L. Works of D. I. Blokhintsev and Development of Quantum Physics. *Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei*, 2008, vol. 39, iss. 1, pp. 5–81 (in Russian).
3. Blokhintsev D. I. *Trudy po metodologicheskim problemam fiziki*. Moscow, Izd-vo MGU, 1993. 83 p. (in Russian).
4. Blokhintsev D. I. *Kvantovaya mekhanika* [Quantum mechanics]. Moscow, Izd-vo MGU, 1988. 90 p. (in Russian).
5. *Einshteynovskii sbornik* [Einstein collection]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 370 p. (in Russian).
6. Smorodinskii Ia. I. Smeshchenie termov vodorodopodobnykh atomov i anomal'nyi magnitnyi moment elektrona [Offset terms of hydrogen atoms and the anomalous magnetic moment of the electron]. *Soviet Physics Uspekhi*, 1949, vol. 39, iss. 3, pp. 325–358 (in Russian).
7. John von Neumann. *Matematicheskie osnovy kvantovoi mekhaniki*. Moscow, Nauka Publ., 1964. 367 p. (in Russian).
8. Blokhintsev D. I. The Gibbs Quantum Ensemble and Its Connection with the Classical Ensemble. *Phys. USSR*, 1940, vol. 2, pp. 71.
9. *Trudy Seminarov, posviashchennykh 85-letiiu so dnia rozhdeniia D. I. Blokhintseva* [Proceedings of the seminar on the 85th anniversary of D. I. Blokhintsev]. Eds. B. M. Barbashova, V. V. Nesterenko. Dubna, JINR, 1995. 272 p. (in Russian).
10. Perlmutter S., Aldering G., Goldhaber G., Knop R. A., Nugen, P., Castro P. G., Deustua S., Fabbro S., Goobar A., Groom D. E., Hook I. M., Kim A. G., Kim M. Y., Lee J. C., Nunes N. J., Pain R., Pennypacker C. R., Quimby R., Lidman C., Ellis R. S., Irwin M., McMahon R. G., Ruiz-Lapuente P., Walton N., Schaefer B., Boyle B. J., Filippenko A. V., Matheson T., Fruchter A. S., Panagia N., Newberg H. J. M., Couch W. J. The Measurements of Ω and Λ in 42 High-Redshift Supernovae. *Astrophys. J.*, 1999, vol. 517, pp. 565–586.
11. Schmidt B. P., Suntzeff N. B., Phillips M. M., Schommer R. A., Clocchiatti A., Kirshner R. P., Garnavich P., Challis P., Leibundgut B., Spyromilio J., Riess A. G., Filippenko A. V., Hamuy M., Smith R. C., Hogan C., Stubbs C., Diercks A., Maza J., Reiss D., Gilliland R., Tonry J., Dressler A., Walsh J., Ciardullo R. The high-Z Supernova Search: Measuring Cosmic Deceleration and Global Curvature of the Universe Using Type Ia Supernovae. *Astrophys. J.*, 1998, vol. 507, pp. 46–63.
12. Riess A. G., Nugent P. E., Gilliland R. L., Schmidt B. P., Tonry J., Dickinson M., Thompson R. I., Budavári T.,



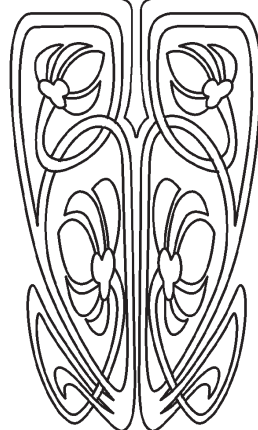
- Casertano S., Evans A. S., Filippenko A. V., Livio M., Sanders D. B., Shapley A. E., Spinrad H., Steide C. C., Stern D., Surace J., Veilleux S. The Farthest Known Supernova: Support for an Accelerating Universe and a Glimpse of the Epoch of Deceleration. *Astrophys. J.*, 2001, vol. 560, pp. 49–71.
13. Riess A. G., Strolger L. -G., Tonry J., Casertano S., Ferguson H. C., Mobasher B., Challis P., Filippenko A. V., Jha S., Li W., Ryan Chornock R., Kirshner R.P., Leibundgut B., Dickinson M., Livio M., Giavalisco M., Steidel C. C., Benítez T., Tsvetanov Z. Type Ia Supernova Discoveries at $z > 1$ from the Hubble Space: Evidence for Past Deceleration and constraints on dark energy evolution. *Phys. Lett. B*, 2002, vol. 530, pp. 20–26.
 14. Behnke D., Blaschke D. B., Pervushin Victor N., Proskurin D. *Description of Supernova Data in Conformal Cosmology without Cosmological Constant*. Available at: <https://arxiv.org/abs/gr-qc/0102039> (accessed 14 December 2016).
 15. Zakharov A. F., Pervushin V. N. Conformal cosmological model parameters with distant SNe Ia data: ‘gold’ and ‘silver’. *Intern. J. Mod. Phys. D*, 2010, vol. 19, pp. 1875–1888.
 16. Linde A. D. *Fizika elementarnykh chastits i inflatsionnaia kosmologiya* [Particle Physics and Inflationary Cosmology]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 280 p. (in Russian).
 17. Gut A. G., Steinkhardt P. Dzh. Razduvaiushchaisia Vselennaiia [Inflationary Universe]. *V Mire Nauki* [Scientific American], 1984, iss. 7, pp. 56–69 (in Russian).
 18. Giovannini M. Theoretical tools for CMB physics. *Intern. J. Mod. Phys. D*, 2005, vol. 14, pp. 363–510.
 19. Pervushin V., Arbuzov A., Barbashov B., Cherny A., Dorokhov A., Borowiec A., Nazmitdinov R., Pavlov A., Shilin V., Zakharov A. *Condensate mechanism of conformal symmetry breaking*. Available at: <https://arXiv.org/abs/1209.4460> (accessed 14 December 2016).
 20. Pervushin V., Arbuzov A., Cherny A., Shilin V., Pavlov A., Pichugin K., Zakharov A. *Origin of masses in the Early Universe*. Available at: <https://arXiv.org/abs/1502.00267> (accessed 14 December 2016).
 21. Arbuzov A. B., Pervushin V. N., Nazmitdinov R. G., Pavlov A. E., Zakharov A. F. *Spontaneous radiatively induced breaking of conformal invariance in the Standard Model*. Available at: <https://arXiv.org/abs/1411.5124> (accessed 14 December 2016).
 22. Arbuzov A. B., Barbashov B. M., Nazmitdinov R. G., Pervushin V. N., Borowiec A., Pichugin K. N., Zakharov A. F. Conformal Hamiltonian dynamics of general relativity. *Phys. Lett. B*, 2010, vol. 691, pp. 230–233.
 23. Pervushin V. N., Arbuzov A. B., Barbashov B. M., Nazmitdinov R. G., Borowiec A., Pichugin K. N., Zakharov A. F. Conformal and affine Hamiltonian dynamics of general relativity. *Gen. Relativ. Gravit.*, 2012, vol. 44, pp. 2745–2783.
 24. Arbuzov A. B., Cherny A. Yu., Cirilo-Lombardo D. J., Nazmitdinov R. G., Nguyen Suan Han, Pavlov A. E., Pervushin V. N., Zakharov A. F. *Von Neumann’s Quantization of General Relativity*. Available at: <https://arXiv.org/abs/1511.03396> (accessed 14 December 2016).
 25. Pervushin V. N., Pavlov A. E. *Principles of Quantum Universe*. Saarbrücken, Deutschland, LAP Lambert Academic Publ., 2014. 480 p.

Cite this article as:

Pervushin V. N. D. I. Blokhintsev about the Spiritual Foundations of Scientific Creativity. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 55–63 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-55-63.



ПОДПИСКА



Подписка на II полугодие 2017 года

Индекс издания в объединенном каталоге
«Пресса России» 36015, раздел 30
«Научно-технические издания.
Известия РАН. Известия вузов».

Журнал выходит 4 раза в год.

Цена свободная.

Оформить подписку онлайн можно
в интернет-каталоге «Пресса по подписке» (www.akc.ru).

По всем вопросам обращаться в редакцию журнала:
410012, Саратов, Астраханская, 83;
тел. (845-2) 51-45-49, 52-26-89; факс (845-2) 27-85-29;
e-mail: izvestiya@sgu.ru