

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора и кандидата наук

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Физика

Иванченко В. А., Кузнецов В. Е., Николаев В. В.

Прием сверхкоротких радиопульсов, распространяющихся в дисперсионной среде 3

Афанасьев М. С., Митягин А. Ю., Чучева Г. В.

Вольтфарадные характеристики МДП-структур на основе сегнетоэлектрических плёнок 7

Афанасьев М. С., Левашов С. А., Митягин А. Ю., Чучева Г. В., Набиев А. Э.

Расчет теплофизических параметров и технология формирования МПЛ СВЧ диапазона 9

Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А.

Водородная связь и её влияние на структуру и колебательные спектры циклогексанола 13

Бабков Л. М., Ивлиева И. В., Королевич М. В.

Влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр 27

2,3-ди-о-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида

Попова Е. С., Селезнев Е. П. Влияние синфазного гармонического воздействия

на динамику связанных систем с удвоением периода 40

Попова Е. С., Захаревич А. М., Селезнев Е. П.

Динамика связанных неавтономных нелинейных осцилляторов с иррациональным 47

соотношением частот воздействия

Слесаренко Н. А., Решетникова Е. М., Резникова М. А.

Сравнительный анализ разных видов фототерапии у больных красным плоским лишаем 55

Элькин М. Д., Эрман Е. А., Нуралиева Д. М.

Вращательная изомерия и колебательные спектры мономеров и димеров 58

акриловой кислоты

Элькин П. М., Уманский И. М., Джалмухамбетова Е. А., Алыкова О. М.

Интерпретация колебательных состояний изомеров и конформеров тринитрофенола 63

Зайко Ю. Н. От принципа Ландауэра к компьютеру Ландауэра 68

Зайко Ю. Н. Применение двухжидкостной модели для описания течений 73

в трубах круглого сечения

Суетенков Д. Е., Изгарёва О. А., Харитонова Т. Л., Гриценко Е. А.

Фотоактивируемая дезинфекция в комплексном лечении стоматологической патологии 76

Методический отдел

Аникин В. М., Пойзнер Б. Н. Коммуникативная функция автореферата и уровень 80

лингво-дисциплинарной компетенции диссертанта

Приложения

Personalia

Аникин В. М. К 80-летию со дня рождения профессора А. Ф. Голубенцева 87

(10.07.1933 – 22.08.2003)

Сведения об авторах 89

РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

Коссович Леонид Юрьевич

Заместитель главного редактора

Усанов Дмитрий Александрович

Ответственный секретарь

Клоков Василий Тихонович

Члены редакционной коллегии

Аврус Анатолий Ильич

Аксеновская Людмила Николаевна

Аникин Валерий Михайлович

Балаш Ольга Сергеевна

Бучко Ирина Юрьевна

Вениг Сергей Борисович

Волкова Елена Николаевна

Голуб Юрий Григорьевич

Захаров Андрей Михайлович

Ивченков Сергей Григорьевич

Комкова Галина Николаевна

Лебедева Ирина Владимировна

Левин Юрий Иванович

Макаров Владимир Зиновьевич

Монахов Сергей Юрьевич

Орлов Михаил Олегович

Прозоров Валерий Владимирович

Прохоров Дмитрий Валентинович

Федотова Ольга Васильевна

Федорова Антонина Гавриловна

Черевичко Татьяна Викторовна

Шатилова Алла Валерьевна

Шляхтин Геннадий Викторович

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
СЕРИИ

Главный редактор

Бабков Лев Михайлович 63

Заместители главного редактора

Анищенко Вадим Семенович 68

Тучин Валерий Викторович 73

Ответственный секретарь

Прозоркевич Александр Васильевич 76

Члены редакционной коллегии

Аникин Валерий Михайлович

Виницкий Сергей Ильич

Горохов Александр Викторович

Грибов Лев Александрович

Давидович Михаил Владимирович

Кудряшов Валерий Павлович

Мельников Леонид Аркадьевич

Скрипаль Александр Владимирович

Филимонов Юрий Александрович

Шараевский Юрий Павлович

Зарегистрировано

в Министерстве Российской

Федерации по делам печати,

телерадиовещания и средств

массовых коммуникаций

Свидетельство о регистрации СМИ

ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года



ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

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

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

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

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

б) электронный вариант в формате Word пересылается по электронной почте. Рисунки предоставляются в виде отдельных файлов в формате EPS, TIFF или JPG.

2. Требования к оформлению текста.

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

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

Зав. редакцией

Бучко Ирина Юрьевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Верстка

Ковалёва Наталья Владимировна

Корректор

Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции

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

Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

E-mail: tmf@sgu.ru

Подписано в печать 3.06.2013.

Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 10,69(11,5).

Тираж 500 экз. Заказ 16.

Отпечатано в типографии

Издательства Саратовского университета

© Саратовский государственный университет, 2013

CONTENTS

Scientific Part

Physics

- Ivanchenko V. A., Kuznetsov V. E., Nikolaev V. V.**
Reception of Ultrashort Radio Pulses Propagating in a Dispersion Medium 3
- Afanasiev M. S., Mityagin A. Yu., Chucheva G. V.**
Voltage-capacitance Characteristics of MIS-structures Based on Ferroelectric Films 7
- Afanasiev M. S., Levashov S. A., Mityagin A. Yu., Chucheva G. V., Nabiev A. E.**
Calculation of Thermal Parameters and Technology of Formation MPL Microwave Range 9
- Babkov L. M., Davydova N. A., Moisejkina E. A.**
Hydrogen Bonding and its Influence on the Structure and Vibrational Spectra of Cyclohexanol 13
- Babkov L. M., Ivlieva I. V., Korolevich M. V.**
Influence of the H-bonding to the Structure and Vibrational Spectrum of 2,3-di-O-nytro-methyl- β -D-glucopyranoside 27
- Popova E. S., Seleznev E. P.**
Influence of the Co-Phase Harmonis Excitation on the Dynamics of the Two Coupled Period Doubling Systems 40
- Popova E. S., Zakharevich A. M., Seleznev E. P.**
Dynamics of the Coupled Nonautonomous Nonlinear Oscillators with Irrational Driving Frequencies Ratio 47
- Slesarenko N. A., Reshetnikova E. M., Reznikova M. A.**
Comparative Analysis of Different Types of Phototherapy in Patients with Lichen Planus 55
- Elkin M. D., Erman E. A., Nuralieva D. M.**
Rotational Isomeric and Vibrational Spectra of Monomers and Dimers for Acrylic Acid 58
- Elkin P. M., Umansky I. M., Djalmuhambetova E. A., Alykova O. M.**
Interpretation of Vibrational State for Trinitrophenol Isomers and Conformers 63
- Zayko Yu. N.**
From the Principle of Landauer to the Computer of Landauer 68
- Zayko Yu. N.**
Application of Two-fluid Model for Flow Treating in Pipes of Circle Profile 73
- Suetenkov D. E., Izgareva O. A., Kharitonova T. L., Gritsenko E. A.**
Photoactivated Disinfection in Treatment of Dental Pathology 76

Methodological Part

- Anikin V. M., Poizner B. N.**
Communicative Function of Thesis and Professional Grade of Dissertator 80

Appendics

Personalia

- Anikin V. M.** 80th Anniversary of the Birth of Professor A. F. Golubentsev (10.07.1933 – 22.08.2003) 87

Information about the Authors

89



ФИЗИКА

УДК 537.87;621.394.6

ПРИЕМ СВЕРХКОРОТКИХ РАДИОИМПУЛЬСОВ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХСЯ В ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЕ

В. А. Иванченко, В. Е. Кузнецов, В. В. Николаев

Научно-исследовательский институт механики и физики
Саратовского государственного университета
E-mail: mf@sgu.ru

Разработан алгоритм детектирования последовательности сверхкоротких радиоимпульсов, распространяющихся в дисперсионной среде, по спектру сигнала. Рассмотрена техническая реализация устройства для детектирования.

Ключевые слова: сверхкороткий радиоимпульс, дисперсия, спектр сигнала, фаза импульса, детектирование.

Reception of Ultrashort Radio Pulses Propagating in a Dispersion Medium

V. A. Ivanchenko, V. E. Kuznetsov, V. V. Nikolaev

Signal spectrum detection algorithm of ultrashort radio pulses sequence propagating in a dispersion medium is developed. Technical implementation of detection device is considered.

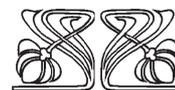
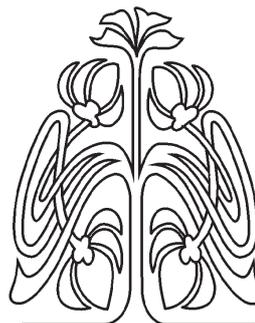
Key words: ultrashort radio pulse, dispersion, signal spectrum, pulse phase, detection.

Анализ влияния дисперсии в атмосфере на форму сверхкоротких радиоимпульсов (СКИ) длительностью 0.5–1 нс с несущей частотой 3 ГГц показал, что уже на расстояниях порядка нескольких километров детектирование таких импульсов «обычным» способом не может быть осуществлено. Рассмотрим возможность получения информации по анализу спектра сигнала, представляющего собой последовательность искаженных СКИ с разной фазой («0» или «π»).

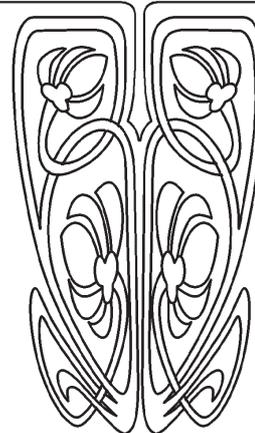
Предположим, что несущий информацию сигнал представляет собой последовательность отдельных пакетов N импульсов (например, $N = 8$, что соответствует одному байту), каждый из которых полностью укладывается в некоторый интервал времени T . Тогда каждый принятый на расстоянии r импульсный пакет можно представить в виде

$$s_n(t, r) = \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} p(t - t_n - i\Delta t, r), \quad (1)$$

где n – номер импульсного пакета; t – время; $t_n = t_0 + nT$; t_0 – момент времени, когда сигнал достигает приёмного устройства (время задержки); C_{ni} – последовательность чисел, принимающих значения 1 и -1 , соответствующие фазам «0» и «π»; $p(t, r)$ – форма одиночного импульса на расстоянии r ; Δt – временной интервал между началом i -го и началом $(i + 1)$ -го импульсов в пакете, именуемый далее периодом следования импульсов.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





На интервале $[t_n, t_n + T)$ сигнал $s_n(t, r)$ можно представить в виде ряда Фурье:

$$s_n(t, r) = \frac{A_{n0}(r)}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} \left[A_{nm}(r) \cos\left(\frac{2\pi m(t-t_n)}{T}\right) + B_{nm}(r) \sin\left(\frac{2\pi m(t-t_n)}{T}\right) \right],$$

где

$$A_{n0}(r) = \frac{2}{T} \int_0^T s_n(t+t_n, r) dt = 0,$$

$$A_{nm}(r) = \frac{2}{T} \int_0^T s_n(t+t_n, r) \cos\left(\frac{2\pi mt}{T}\right) dt, \tag{2}$$

$$B_{nm}(r) = \frac{2}{T} \int_0^T s_n(t+t_n, r) \sin\left(\frac{2\pi mt}{T}\right) dt. \tag{3}$$

Подставив (1) в формулы (2), (3), получим:

$$A_{nm}(r) = a_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} \cos\left(\frac{2\pi ni\Delta t}{T}\right) - b_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} \sin\left(\frac{2\pi ni\Delta t}{T}\right), \tag{4}$$

$$B_{nm}(r) = b_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} \cos\left(\frac{2\pi ni\Delta t}{T}\right) + a_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} \sin\left(\frac{2\pi ni\Delta t}{T}\right), \tag{5}$$

где $a_m(r), b_m(r)$ — коэффициенты ряда Фурье для функции $p(t, r)$:

$$a_m(r) = \frac{2}{T} \int_0^T p(t, r) \cos\left(\frac{2\pi mt}{T}\right) dt, \quad b_m(r) = \frac{2}{T} \int_0^T p(t, r) \sin\left(\frac{2\pi mt}{T}\right) dt.$$

Используя равенства (4), (5), получим систему линейных алгебраических уравнений для определения искомых коэффициентов C_{ni} , которая для чётных значений N будет иметь следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} \cos\left(\frac{2\pi n_k i \Delta t}{T}\right) = \frac{a_{m_k}(r) A_{nm_k}(r) + b_{m_k}(r) B_{nm_k}(r)}{a_{m_k}^2(r) + b_{m_k}^2(r)} \\ \sum_{i=0}^{N-1} C_{ni} \sin\left(\frac{2\pi n_k i \Delta t}{T}\right) = \frac{a_{m_k}(r) B_{nm_k}(r) - b_{m_k}(r) A_{nm_k}(r)}{a_{m_k}^2(r) + b_{m_k}^2(r)} \end{array} \right\}_{k=1}^{N/2}, \tag{6}$$

где m_k — последовательность $N/2$ целых чисел, выбранных таким образом, чтобы выполнялись условия:

$$\left| \begin{array}{cccccc} 1 & \cos\left(\frac{2\pi n_1 \Delta t}{T}\right) & \dots & \cos\left(\frac{2\pi n_1 i \Delta t}{T}\right) & \dots & \cos\left(\frac{2\pi n_1 (N-1) \Delta t}{T}\right) \\ 0 & \sin\left(\frac{2\pi n_1 \Delta t}{T}\right) & \dots & \sin\left(\frac{2\pi n_1 i \Delta t}{T}\right) & \dots & \sin\left(\frac{2\pi n_1 (N-1) \Delta t}{T}\right) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \cos\left(\frac{2\pi n_k \Delta t}{T}\right) & \dots & \cos\left(\frac{2\pi n_k i \Delta t}{T}\right) & \dots & \cos\left(\frac{2\pi n_k (N-1) \Delta t}{T}\right) \\ 0 & \sin\left(\frac{2\pi n_k \Delta t}{T}\right) & \dots & \sin\left(\frac{2\pi n_k i \Delta t}{T}\right) & \dots & \sin\left(\frac{2\pi n_k (N-1) \Delta t}{T}\right) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \cos\left(\frac{2\pi n_{N/2} \Delta t}{T}\right) & \dots & \cos\left(\frac{2\pi n_{N/2} i \Delta t}{T}\right) & \dots & \cos\left(\frac{2\pi n_{N/2} (N-1) \Delta t}{T}\right) \\ 0 & \sin\left(\frac{2\pi n_{N/2} \Delta t}{T}\right) & \dots & \sin\left(\frac{2\pi n_{N/2} i \Delta t}{T}\right) & \dots & \sin\left(\frac{2\pi n_{N/2} (N-1) \Delta t}{T}\right) \end{array} \right| \neq 0, \tag{7}$$



$$a_{m_k}^2(r) + b_{m_k}^2(r) \neq 0 \quad \forall k = 1, 2, \dots, N/2. \quad (8)$$

Параметры $A_{nm}(r)$, $B_{nm}(r)$ являются измеряемыми величинами, но $a_m(r)$, $b_m(r)$, также входящие в систему (6), неизвестны.

Предположим, что информационный блок, состоящий из последовательности пакетов СКИ, содержит пакет опорных импульсов с фазами «0», идущий в начале (т.е. при $n = 0$). Для пакета опорных импульсов уравнения (4), (5) примут вид

$$A_{0m}(r) = a_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_i \Delta t}{T}\right) - b_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_i \Delta t}{T}\right), \quad (9)$$

$$B_{0m}(r) = b_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_i \Delta t}{T}\right) + a_m(r) \sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_i \Delta t}{T}\right). \quad (10)$$

Используя равенства (9), (10), получим формулы для нахождения коэффициентов ряда Фурье одиночного импульса:

$$a_{m_k}(r) = \frac{A_{0m_k} \sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) + B_{0m_k} \sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right)}{\left[\sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) \right]^2 + \left[\sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) \right]^2}, \quad (11)$$

$$b_{m_k}(r) = \frac{B_{0m_k} \sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) - A_{0m_k} \sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right)}{\left[\sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) \right]^2 + \left[\sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) \right]^2}, \quad (12)$$

из которых вытекают дополнительные условия выбора чисел m_k :

$$\left[\sum_{i=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) \right]^2 + \left[\sum_{i=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi m_k i \Delta t}{T}\right) \right]^2 \neq 0 \quad \forall k = 1, 2, \dots, N/2, \quad (13)$$

т.е. m_k должны быть выбраны таким образом, чтобы суммы косинусов и синусов не обращались одновременно в ноль.

Таким образом, если сигнал представляет собой последовательность равных по длительности пакетов сверхкоротких импульсов с фазами «0» и « π », причем первый пакет является опорным, т.е. содержащим СКИ с фиксированной фазой (например, с фазой «0»), то детектирование по спектру возможно и проводится в два этапа. Сначала измеряются спектральные амплитуды опорного пакета и по формулам (11), (12) находятся коэффициенты ряда Фурье одиночного импульса. Затем измеряются спектральные амплитуды несущих информацию импульсных пакетов и, используя найденные спектральные характеристики одиночного импульса, из системы линейных уравнений (6) определяются числа C_{ni} , которые содержат закодированную информацию. Если пакет содержит чётное число импульсов, то достаточное

для решения данной задачи количество частот равно половине числа импульсов в пакете. При этом номера гармоник, на которых проводятся измерения, должны быть выбраны так, чтобы выполнялись условия (7), (8) и (13).

Анализируя полученные результаты, следует отметить три важных момента. Во-первых, форма СКИ считалась произвольной, поэтому полученные результаты справедливы для любых искаженных и неискаженных импульсов, если они могут быть разложены в ряд Фурье на интервале времени T . Во-вторых, в отличие от «обычного» данный способ детектирования не накладывает никаких ограничений на соотношение периода следования импульсов в пакете и их длительности за исключением того, что должны выполняться условия (7), (8) и (13). Детектирование последовательности СКИ по предложенному алгоритму может осуществляться, даже если период следования импульсов меньше длительности самих



импульсов, т.е. в случае перекрытия отдельных СКИ в пределах пакета. Этот факт, в принципе, позволяет многократно повысить плотность передаваемой информации. В-третьих, совершенно очевидно, что в реальных условиях будут определяться не исходные значения коэффициентов C_{ni} , а некоторые числа

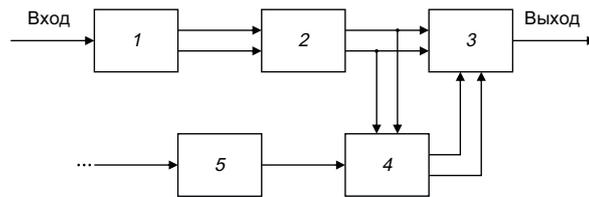
$$\tilde{C}_{ni} = C_{ni} + \Delta C_{ni},$$

где ΔC_{ni} – погрешности определения коэффициентов C_{ni} . Наличие и величина этих погрешностей обусловлены рядом факторов, среди которых ограниченная точность измерения спектральных компонент принимаемого сигнала, неполная идентичность формы генерируемых импульсов, изменение условий прохождения сигнала в пространстве, связанное с движением передатчика или приёмника, и т.д. Однако носителем информации является не значение коэффициента C_{ni} , а его знак. Поэтому информация не теряется, если выполняется условие

$$\left| \Delta C_{ni} \right|_{\max} < 1,$$

где $\left| \Delta C_{ni} \right|_{\max}$ — максимальное значение погрешности ΔC_{ni} по модулю. Если произойдет наложение импульсов друг на друга в пределах пакета, то это не приведет к увеличению погрешности определения величин C_{ni} , поскольку, как отмечалось выше, расчетные формулы справедливы и для такого случая. Однако если влияние дисперсии столь велико, что имеет место частичное перекрытие отдельных импульсных пакетов, то возникнет дополнительный источник погрешности. Эта проблема может быть решена увеличением временного интервала следования импульсных пакетов. Для предотвращения связанного с этим уменьшения плотности передаваемой информации следует пропорционально увеличить количество импульсов в пакете.

Детектирование полезного сигнала может быть осуществлено по схеме на рисунке, которая состоит из Фурье-преобразователя 1, аналоговой схемы 2, схемы сравнения 3, запоминающего устройства 4 и схемы синхронизации 5. Фурье-преобразователь 1 может быть построен на линиях задержки, аналоговых четырёхквadrантных



перемножителях на полевых транзисторах СВЧ и симметрирующих трансформаторах в виде СВЧ-микросборки. Подаваемый на вход нормированный входной сигнал должен преобразовываться в реальном времени с использованием линий задержки для развертывания по времени. Четырёхквadrантные перемножители, соединенные по схеме быстрого преобразования Фурье, должны иметь жёстко заданные резисторами коэффициенты усиления. На выходе такого преобразователя можно получить все необходимые для детектирования текущие значения синусных и косинусных составляющих требуемых гармоник. Аналоговая схема 2 должна будет преобразовать эти сигналы в величины C_{ni} , представленные напряжением. Значения C_{ni} , полученные для первого импульса в пакете, должны запоминаться в устройстве 4 на весь период приёма пакета. Запоминание может производиться в конденсаторах с помощью полевых транзисторов. Команду на запоминание C_{ni} первого импульса в пакете должна выдать схема синхронизации 5. Схема сравнения 3 должна на скорости передачи данных производить сравнение текущих значений C_{ni} с запомненными и принимать решение о значении передаваемого бита информации. Для повышения достоверности цифрового потока могут быть использованы результаты работы [1]. Такой детектор по устройству схож с самокорреляционным, но отличается в лучшую сторону тем, что в корреляции участвует не весь входной сигнал заданного диапазона, а математически выбранные и обработанные его компоненты.

Список литературы

1. Зубарев Ю. Б., Золотарев В. В., Овечкин Г. В., Дмитриева Т. А. Многопороговые алгоритмы для спутниковых сетей с оптимальными характеристиками // Электросвязь. 2006. № 10. С. 9–11.

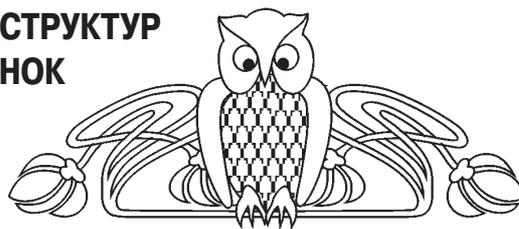


УДК 537.9

ВОЛЬТФАРАДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МДП-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

М. С. Афанасьев, А. Ю. Митягин, Г. В. Чучева

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru



Созданы на кремниевых подложках *n* и *p*-типа гетероструктуры металл–сегнетоэлектрик–полупроводник (МСЭП). Реализованы в МСЭП-структуре электронно-управляемые конденсаторные элементы. Измеренные при напряжении смещения ± 50 В параметры конденсаторных элементов показали, что ход вольтфарадных характеристик конденсаторных элементов на кремнии *p*-типа зеркально отражает ход вольтфарадных характеристик на кремнии *n*-типа.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, структура металл–сегнетоэлектрик–полупроводник, кремний, вольтфарадная характеристика.

Voltage-capacitance Characteristics of MIS-structures Based on Ferroelectric Films

M. S. Afanasiev, A. Yu. Mityagin, G. V. Chucheva

Metal–ferroelectric–semiconductor (MFS) heterostructures are created on *n*-type and *p*-type silicon substrates. Electronically-controlled capacitors are realized in MFS heterostructures. Measured parameters of electronically-controlled capacitors at 50 V bias voltage showed, that the stroke of voltage-capacitance characteristics of capacitors on the *p*-type silicon mirror reflexion of the stroke of voltage-capacitance characteristics of capacitors on the *n*-type silicon.

Key words: ferroelectric, metal–ferroelectric–semiconductor heterostructure, silicon, voltage-capacitance characteristics.

Введение

Работа большинства микроэлектронных устройств, использующих МДП-структуры, основана на эффекте поля в полупроводнике [1]. Перспективными материалами для устройств хранения и обработки информации являются активные диэлектрики. Среди активных диэлектриков тонкоплёночные сегнетоэлектрики, изменяющие диэлектрическую проницаемость под действием приложенного поля, представляют практический интерес для создания перепрограммируемых запоминающих устройств [2].

Целью работы является создание МСЭП-структур на основе сегнетоэлектрических плёнок состава $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ на кремниевых подложках *n*- и *p*-типа и исследование их фазового состава, а также измерение вольтфарадных характеристик структур.

МСЭП-структуры создавали напылением на одну сторону кремниевой (Si) подложки плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ с последующим формированием на поверхности плёнки и подложки электродов из никеля. Толщина подложек составляла 200 ± 2 мкм. Напыление плёнок осуществляли на предварительно нагретые от 550 до 850 °С подложки.

Сегнетоэлектрические плёнки состава $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ напыляли методом высокочастотного реактивного распыления керамической мишени в атмосфере кислорода [3]. Скорость напыления плёнок составляла 20–30 нм/мин. В качестве подложек использован кремний *p*-типа марки КДБ 0.01÷20 и *n*-типа КЭФ 0.01÷20 с кристаллографической ориентацией (100). Методом электронно-лучевого испарения электроды диаметром 800 мкм и толщиной 1.2 ± 0.2 мкм формировали через теньевую маску на поверхности плёнки $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, а на обратной стороне кремниевой подложки создавали сплошной электрод толщиной ≈ 2 мкм.

Фазовый состав плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ исследован на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 со стандартными гониометрическими приставками ГП-13 и ГП-14. Исследования проводили совместно с ФГУП «РНИИРС». На рис. 1 приведены рентгенограммы плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, выращенные в интервале температур 710–730 °С.

Выращенные в интервале температур 710–730 °С плёнки $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ были структурно совершенны и обладали кристаллографической ориентацией (100), аналогичной ориентации подложек. Причем в плёнках толщиной 1.0 мкм и более наблюдалось уширение рефлексов, что свидетельствует о снижении ориентирующего влияния подложки и структурного совершенства плёнок.

Из анализа рентгенограмм построена зависимость интенсивности рентгеновских отражений, и на рис. 2 представлено преимущественное направление кристаллографической ориентации поверхности плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, выращенных в интервале температур 550–850 °С.

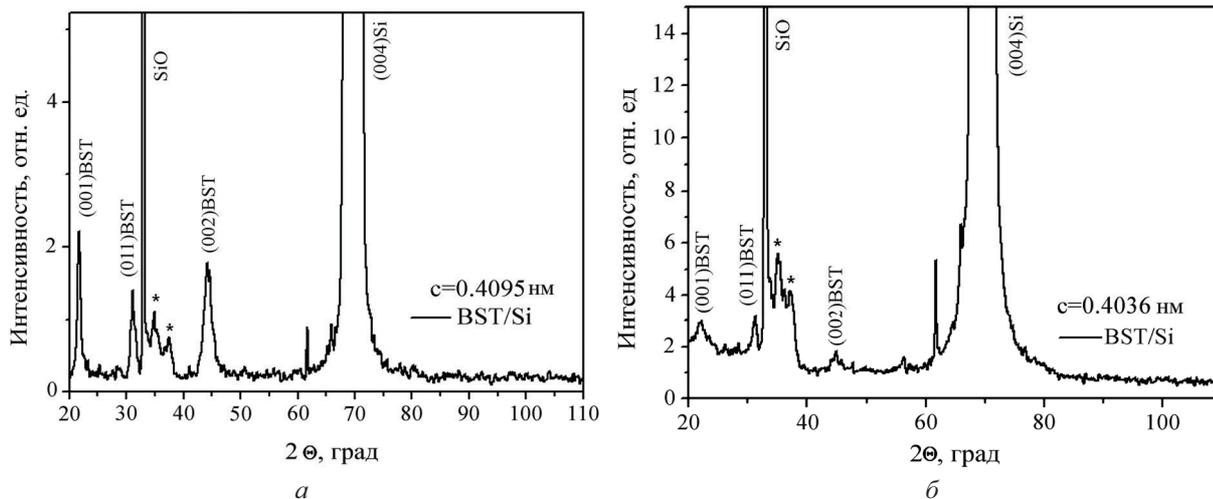


Рис. 1. Рентгенограммы плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ на Si подложке. Толщина плёнки: $a - 0.5$ мкм, $b - 1.0$ мкм

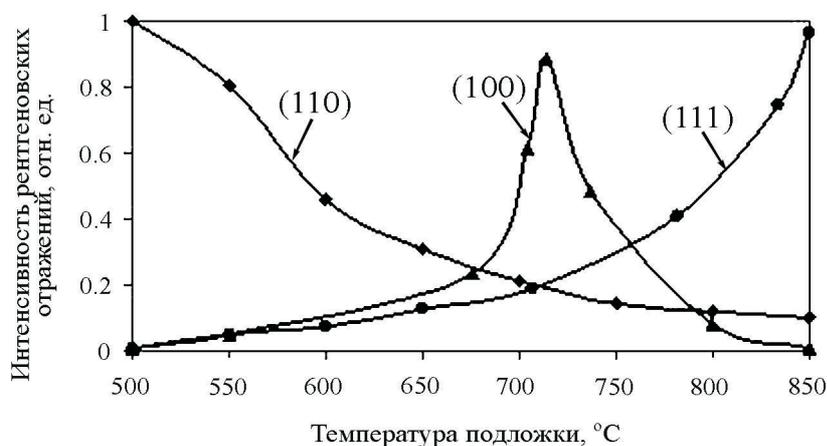


Рис. 2. Направление кристаллографической ориентации поверхности плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$, выращенных в интервале температур 550–850 °С

Морфология плёнок, выращенных за границами диапазона температур 710–730 °С, представляет собой текстурированные поликристаллы, размер зерна в которых уменьшается, как при увеличении температуры подложки выше 730 °С, так и при снижении её ниже 710 °С. При этом преимущественная кристаллографическая ориентация (110) и (111) поликристаллов увеличивалась соответственно с понижением и повышением температуры подложки.

При температурах ниже 500 °С выращенные плёнки были аморфны, а при температурах выше 850 °С плёнки химически взаимодействовали с материалом подложки.

Рентгенограммы, приведённые на рис. 1, показали наличие фазы оксида кремния, которая локализована на границе раздела фаз $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Si}$. Образование оксида кремния вызвано окислением поверхности кремния в кислородной плазме

при формировании стехиометрических плёнок $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$.

По топологии МСЭП-структуры с электродами представляют собой конденсаторные элементы. На установках МДС-802 и [4] для определения электрофизических параметров МДП-структур при напряжении смещения на электродах ± 50 В были измерены при комнатной температуре вольт-фарадные характеристики конденсаторных элементов, изготовленных на кремнии с различным типом проводимости (рис. 3).

Вид вольт-фарадных характеристик конденсаторных элементов, возможно, обусловлен накоплением заряда на границе раздела $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Si}$. Зеркальное отражение вольт-фарадных характеристик свидетельствует об образовании на границе раздела в МСЭП-структуре практически одинаковых по величине, но противоположных по знаку зарядов.

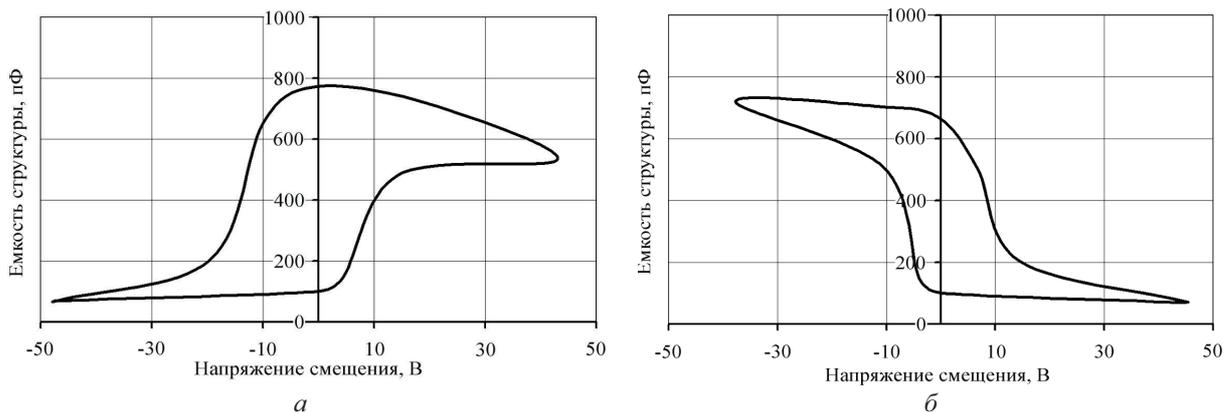


Рис. 3. Вольтфарадные характеристики конденсаторных элементов в МСЭП-структуре на кремниевой подложке: а – n-типа; б – p-типа

Выводы

Исследованы режимы формирования на кремниевых подложках тонкоплёночных сегнетоэлектриков состава $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ и установлено, что диапазон температур 710–730 °С является предпочтительным для формирования эпитаксиальных плёнок $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$.

Созданы на основе гетероструктур металл–сегнетоэлектрик–кремний n- или p-типа электронно-управляемые конденсаторные элементы.

В конденсаторных элементах два состояния сегнетоэлектрической поляризации разной полярности позволяют использовать МСЭП-структуры для создания запоминающих устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт 16.513.11.3072), РФФИ (проект № 12-07-00662-а), Программы фундаментальных исследований Президиума

РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Список литературы

1. Ковтонок Н. Ф. Электронные элементы на основе структур полупроводник–диэлектрик. М. : Энергия, 1976.
2. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. М. : Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
3. Афанасьев М. С., Иванов М. С. Особенности формирования тонких сегнетоэлектрических плёнок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ на различных подложках методом высокочастотного распыления // ФТТ. 2009. Т. 51, № 7. С. 1259–1262.
4. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. Определение коэффициентов ионного переноса в диэлектрических слоях на поверхности полупроводников по динамическим вольтамперным характеристикам деполяризации // ПТЭ. 1997. № 2. С.110–115.

УДК 537.9

РАСЧЁТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МПЛ СВЧ ДИАПАЗОНА

М. С. Афанасьев, С. А. Левашов, А. Ю. Митягин, Г. В. Чучева, А. Э. Набиев¹

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

¹Азербайджанский государственный педагогический университет
E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Проведен расчёт теплофизических параметров микрополосковой линии передачи (МПЛ) СВЧ диапазона. Расчеты показали, что высокая теплопроводность алмаза позволяет осуществлять эффективный отвод тепла от активной зоны МПЛ, увеличивая мощ-

ность входного сигнала до 50 Вт на частоте 3 ГГц без ухудшения частотных характеристик МПЛ.

Ключевые слова: микрополосковая линия передачи, СВЧ, тонкие плёнки, алмазная подложка.





Calculation of Thermal Parameters and Technology of Formation MPL Microwave Range

M. S. Afanasiev, S. A. Levashov, A. Yu. Mityagin,
G. V. Chucheva, A. E. Nabiev

The calculation of thermal parameters of super-high frequency microstrip microwave is performed. Calculations showed, that the high thermal conductivity of a diamond enables effective removal of heat from the active zone of microstrip microwave, increasing the output power up to 50 W at 3 GHz frequency without compromising the frequency characteristics of microstrip microwave

Key words: microstrip line, super-high frequencies, thin films, diamond substrate.

Введение

В настоящее время при разработке большинства СВЧ устройств широкое применение получили интегральные схемы. Основу таких схем составляют копланарные волноводы – микрополосковые линии передачи (МПЛ), выполненные в виде тонких плёнок металла, нанесенные на высокоомные с низкой диэлектрической проницаемостью подложки.

При создании интегральных устройств СВЧ диапазона, включающих MPL [1], разработчики натолкнулись на значительные трудности, связанные с нагревом MPL из-за диссипации СВЧ энергии как в металлических проводниках, так и в подложках.

Частично эту трудность удалось преодолеть [2], используя в MPL проводники большего сечения и подложки с низкой величиной диэлектрической проницаемости.

Вместе с тем повышение уровня входной мощности при сохранении или снижении массогабаритных параметров устройств является актуальной задачей СВЧ электроники. При этом следует отметить возможности интегральной технологии в сочетании с применением новых материалов, что позволяет получить выигрыш по отмеченным параметрам.

Цель работы – создание MPL СВЧ диапазона повышенной мощности и оценка её параметров.

Задачи работы: расчёт теплофизических параметров MPL СВЧ диапазона и технология формирования MPL на алмазных подложках.

Результаты расчета параметров MPL

Проведен расчёт параметров трехпроводной копланарной MPL СВЧ диапазона, выполненной на высокоомных керамических подложках MgO, BeO, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Si₃N₄, наиболее употребляемых для создания СВЧ интегральных схем, а также подложках алмаза. Разнообразие мате-

риалов подложек обусловлено функциональным назначением и эксплуатационными параметрами интегральных СВЧ устройств.

В расчетах использованы методики проектирования СВЧ полосковых устройств [3–8] и пакет программ AppCAD, Txline для оптимизации в рабочем диапазоне частот линейных размеров MPL.

По методике [6, 7] определен допустимый уровень мощности (P_{\max}) СВЧ сигнала, обеспечивающий работоспособность MPL. При определении P_{\max} приняты следующие допущения и ограничения MPL: волновое сопротивление $Z_0 = 50$ Ом; СВЧ сигнал – непрерывный; частота (f) 10^{10} Гц; подложка имеет идеальный тепловой контакт с окружающей средой и рассеяние тепла от токового проводника из алюминия (Al) происходит посредством теплопередачи через подложку. Уровень СВЧ мощности ограничен 300°C – допускаемой температурой нагрева (T) конструкции MPL, так как при нагреве выше 300°C в конструкционных материалах появляются необратимые изменения физических свойств, приводящие к потере работоспособности как составных частей MPL, так и СВЧ устройств в целом.

Для расчета P_{\max} использованы кристаллофизические данные материалов MPL. Диэлектрическая проницаемость подложек ($\epsilon_{\text{подл}}$), перечисленных керамических материалов и алмаза составляет от 5 до 17. В керамических подложках и синтетическом алмазе диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$), отнесенные к частоте 10 ГГц, находятся на уровне $\approx 10^{-3}$. В монокристаллических подложках с высоким структурным совершенством величина потерь снижается до 10^{-4} . Коэффициенты теплопроводности (КТ) перечисленных материалов лежат в широком интервале значений от 4 Вт/(м·К) в SiO₂ и ZrO₂ до 2000 Вт/(м·К) для алмаза.

С использованием эмпирической формулы $P_{\max} = (KT/\alpha) (W/h)$ при $T = 300^\circ\text{C}$ оценена (рис. 1) P_{\max} для MPL, выполненных на подложках из различных материалов, при толщине подложки $h = 1.0$ мм и ширине токонесущего проводника $W = 30 \pm 5$ мкм. Погонное затухание электромагнитной волны (α) в MPL определено как сумма потерь в металлическом никеле (Ni) $\alpha_{\text{Ni}} = 8.7 R_{\text{Ni}} / (Z_0 2\pi f)$ и подложке $\alpha_{\text{подл}} = 27.3 (\epsilon_{\text{подл}} 0.5/\lambda) \text{tg}\delta$.

Следует отметить, что в СВЧ диапазоне потери в подложке становятся сравнимыми с потерями в металлических проводниках, поскольку потери в диэлектрике с ростом частоты возрастают по линейному закону, в то время как потери в металлах-проводниках возрастают пропорционально квадратному корню из частоты [8].



Рис. 1. Допустимый уровень мощности (P_{\max}) МПЛ, выполненных на подложках из различных материалов

Результаты расчета показали (см. рис. 1), что при всех равных условиях уровень мощности (P_{\max}) СВЧ сигнала в МПЛ возрастает при использовании подложек с высоким структурным совершенством, а материала подложек – с высокой теплопроводностью.

Максимальная эффективность теплоотвода от проводников МПЛ априорно может быть достигнута изготовлением МПЛ на диэлектрике с аномально высокой теплопроводностью. Этим требованиям в полной мере удовлетворяют высокоомные синтетические и природные алмазы с проводимостью на уровне 10^{14} – 10^{15} Ом·см, диэлектрической проницаемостью 5.7 и теплопроводностью 2000 Вт·см·К (в десятки раз превышающую теплопроводность известных используемых диэлектрических материалов). Снижение потерь СВЧ энергии в металлических

проводниках МПЛ, как правило, достигается изготовлением проводников толщиной в 2–3 раза превышающей толщину скин-слоя в металле на верхней рабочей частоте.

Технология изготовления МПЛ

Технология формирования МПЛ включает напыление пленки металла на поверхность алмаза и создание топологического рисунка МПЛ фотогравировкой слоя металла.

В качестве металлических проводников МПЛ на алмазе предпочтительно использовать никель, обладающий высокой адгезией с алмазной подложкой. Для увеличения адгезии перед металлизацией поверхность алмаза гидрируют в плазме водорода, что исключает образование углеродных фаз, кристаллизующихся в структуре графита. Далее, закрыв одну поверхность алмаза теневой маской, напыляют адгезионный слой никеля толщиной 10 ± 5 нм. Адгезионный слой никеля напыляют методом ДС катодного распыления в атмосфере аргона. Затем методом электронно-лучевого испарения на поверхность адгезионного слоя в вакууме напыляют слой аморфного никеля толщиной, превосходящей толщину скин-слоя на верхней рабочей частоте МПЛ. Далее методом жидкостной фотолитографии формируют топологический рисунок копланарной МПЛ.

Алмаз, обладая высокими механическими свойствами, позволяет создавать на сверхтонких подложках толщиной менее 100 мкм прочные конструкции СВЧ интегральных схем. На рис. 2 представлена зависимость волнового сопротивления МПЛ на алмазной подложке от отношения W/h на частоте 10 ГГц.

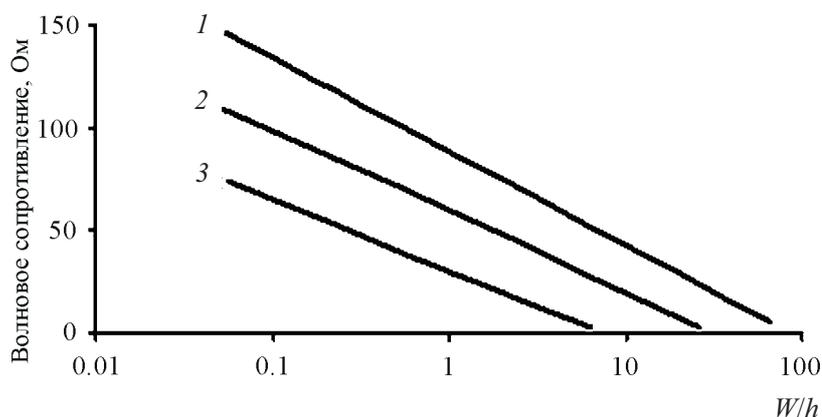


Рис. 2. Зависимость волнового сопротивления МПЛ на алмазной подложке от отношения W/h : $h = 1.0$ мкм (1); $h = 0.5$ мкм (2); $h = 0.25$ мкм (3)

На рис. 3 представлена зависимость влияния частоты СВЧ сигнала на P_{\max} для МПЛ, сформиро-

ванных на алмазной подложке толщиной 50 мкм с Z_0 , равным 30, 75 и 100 Ом.

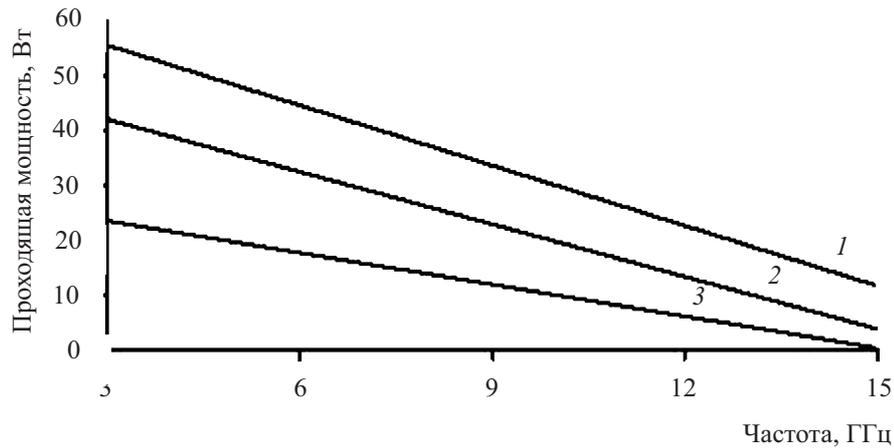


Рис. 3. Расчётная зависимость проходящей мощности от частоты для МПЛ с волновыми сопротивлениями 30 (1), 75 (2) и 100 (3) Ом

Выводы

Проведенные расчёты показали, что высокая теплопроводность алмаза позволяет осуществлять эффективный отвод тепла от активной зоны МПЛ, увеличивая мощность входного сигнала без ухудшения частотных характеристик МПЛ.

При этом совокупность электрических, механических, теплофизических свойств алмаза позволяет реализовать на его основе интегральные СВЧ устройства с повышенными функциональными параметрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт 16.513.11.3072), РФФИ (проект № 12-07-00662-а), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Список литературы

1. Нефедов Е. И., Фиалковский А. Т. Полосковые линии передачи. М. : Наука, 1980. 312 с.

2. Седаков А. Ю., Смолин В. К. Тонкопленочные элементы в микроэлектронике : основы проектирования и изготовления / под ред. А. Ю. Седакова. М. : Радиотехника, 2011. 168 с.

3. Денисов Д. С., Кондратьев Б. В., Лесик Н. И., Ляпунов Н. В., Сапрыкин И. И., Седых В. М. Полосковые линии и устройства сверхвысоких частот / под ред. В. М. Седых. Харьков : Вища шк., 1974. 276 с.

4. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ / под ред. Н. Д. Девяткова. М. : Высш. шк., 1970. 439 с.

5. Веселов Г. И., Егоров Е. Н., Алехин Ю. Н., Воронина Г. Г., Романюк В. А., Разевиг В. Д., Чаплин А. Ф., Шеремет М. В. Микроэлектронные устройства СВЧ : учеб. пособие для радиотехн. спец. вузов / под ред. Г. И. Веселова. М. : Высш. шк., 1988. 280 с.

6. Спектор Н. Оценка допустимой мощности в полосковой линии // Полосковые системы сверхвысоких частот / пер. с англ. ; под ред. В. И. Сушкевича. М. : Изд-во иностр. лит., 1959. С. 160–172.

7. Shiffres P. How much CW power can stripline handle // *Microwaves*. 1966. № 6. Р. 25–34.

8. Справочник по расчету и конструированию СВЧ полосковых устройств / под ред. В. И. Вольмана. М. : Радио и связь, 1982. 328 с.



УДК 539.194; 539.196.3

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Л. М. Бабков¹, Н. А. Давыдова², Е. А. Моисейкина¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

²Институт физики НАН Украины, Киев



В диапазоне 600–3600 см⁻¹ в широком интервале температур, в различных фазовых состояниях (пластическая фаза I, кристаллические фазы II и III) измерены ИК спектры циклогексанола. Методом теории функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31G(d) построены структурно-динамические модели конформеров молекул циклогексанола, различающихся ориентацией гидроксильной группы относительно углеродного кольца, и Н-комплексов различного строения, которые предположительно реализуются в полиморфных модификациях циклогексанола: рассчитаны энергии основного состояния, структуры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивностей в колебательных спектрах. Установлены спектрально-структурные признаки Н-комплексов и обоснована их связь со структурой различных полиморфных модификаций циклогексанола. Уточнена интерпретация колебательных спектров.

Ключевые слова: циклогексанол, конформер, Н-комплекс, водородная связь, молекулярное моделирование, метод функционала плотности, структура, электрооптические параметры, механические параметры, нормальные колебания, ИК спектр, спектр КР, частота, интенсивность.

Hydrogen Bonding and its Influence on the Structure and Vibrational Spectra of Cyclohexanol

L. M. Babkov, N. A. Davydova, E. A. Moisejkina

In the range of 600–3600 cm⁻¹ in a wide range of temperatures, in different phase states (plastic phase I, the crystalline phase II and III) IR spectra of cyclohexanol have been measured. Using method of density functional theory (B3LYP) in the basis of 6-31G (d) the structural-dynamic models of conformers of cyclohexanol molecules differing from each other by orientation of hydroxyl group relatively carbonic ring and H-complexes with different structures, which presumably realized in polymorphic modification of cyclohexanol, have been constructed. Energies, structures, dipole moments, polarizability, the normal frequencies in the harmonic approximation and the intensity distribution in the vibrational spectra have been calculated. The spectral – structural features of different H-complexes have been determined. This allows to refine the interpretation of the vibrational spectra and to establish a correspondence between the H-complex and different polymorphic modifications of cyclohexanol.

Key words: cyclohexanol, conformer, H-complex, hydrogen bonding, molecular modeling, density functional theory, structure, electro-optical parameters, mechanical parameters, normal modes, IR spectrum, Raman spectrum, frequency, intensity.

Введение

В работе [1] методами квантовой химии и колебательной спектроскопии проведен конформационный анализ молекулы циклогексанола на основе моделирования четырёх конформеров молекулы, различающихся ориентацией гидроксильной группы относительно её углеродного остова, дано обоснование структуры конформеров и установлены спектрально-структурные признаки конформеров различного строения. На основе сравнения рассчитанных и измеренных в различных полиморфных модификациях в широком интервале температур спектров дана предварительная их интерпретация, сделано заключение о реализации в кристаллических фазах II, III конформеров 1, 2.

Кроме изменения конформационного состава на структуру и колебательные спектры образца существенное влияние оказывает водородная связь. В области 3000–3600 см⁻¹ проявляются валентные колебания связей О-Н. В рассчитанных спектрах конформеров этим колебаниям соответствуют пики на частотах 3548 см⁻¹ для конформера 1, и 3536 см⁻¹ для конформера 2. В спектрах, измеренных в различных полиморфных модификациях, центр тяжести полосы, отнесенной к указанным колебаниям, соответствует 3250 см⁻¹ для пластической фазы, 3180 см⁻¹ для кристаллической фазы II, 3160 см⁻¹ для кристаллической фазы III. Аномально большие интенсивность и ширина полосы, а также её сдвиг относительно рассчитанных частот валентных колебаний связей О-Н (≈ 350 см⁻¹) свидетельствуют о наличии в исследуемом образце водородных связей.

Расчет спектров изолированных конформеров не позволяет сделать выводы о конкретном строении циклогексанола в различных фазовых состояниях. Экспериментальные спектры имеют более сложную структуру по сравнению с теоретическими спектрами конформеров. ИК спектр, измеренный в кристаллической фазе II, содержит интенсивные пики на частотах 767 см⁻¹ и



1517 cm^{-1} , которые не проявляются в спектрах остальных полиморфных модификаций. Объяснить исчезновения указанных экспериментальных полос при полиморфном переходе и дать полную интерпретацию колебательных спектров на основе моделирования свободных конформеров не представляется возможным. Учет водородной связи, приближая модель к реальной, в значительной степени влияет на структуру и колебательные спектры, позволяя добиться большего согласия теории с экспериментом.

В работе [2] методом нейтронографии и рентгеноструктурного анализа установлено существование нескольких полиморфных модификаций циклогексанола и проведено исследование строения образца, на структуру которого в значительной степени оказывает влияние не только конформационный состав, но и способ образования водородных связей. Установлено, что кристаллическая фаза II образована циклическими тетрамерами, кристаллическая фаза III представляет собой бесконечные цепочки из димеров, а в нестабильной фазе III' реализуются тримеры.

Для теоретического обоснования экспериментальных данных по структуре циклогексанола, а также для изучения влияния структуры образца на колебательные спектры и для уточнения их интерпретации проведено моделирование комплексов с водородной связью в гармоническом приближении. В данной работе обсуждаются результаты проведенного моделирования, в рамках которого определены геометрические, механические, электрооптические параметры, рассчитаны частоты нормальных колебаний и распределение интенсивностей в колебательных спектрах простейших Н-комплексов. С учетом сделанного ранее вывода о реализации в кристаллических фазах II, III конформаций 1 и 2 молекулы именно эти две конформации были использованы для формирования Н-комплексов.

Проведено сравнение рассчитанных колебательных спектров Н-комплексов и конформеров 1, 2 и проанализировано изменение спектрально-структурных признаков конформеров циклогексанола при образовании водородной связи. Установлены спектрально-структурные признаки Н-комплексов, позволяющие идентифицировать их в колебательных спектрах полиморфных модификаций.

Эксперимент и моделирование

ИК спектры циклогексанола при разных температурах в пластической (I) и кристаллических (II, III) фазах измерены на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker.

Моделирование Н-комплексов молекул циклогексанола проведено на основе современного квантово-механического метода теории функционала плотности (ТФП), реализованного в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows, с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) [11-13] аналогично тому, как это было сделано в работе [1]. Построены модели Н-комплексов молекул циклогексанола, представляющих собой тример, циклический и цепочечный тетрамеры. Минимизированы их энергии, рассчитаны геометрические параметры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и их интенсивности в колебательных спектрах.

Обсуждение результатов

Строение конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола, полученное оптимизацией их структуры, представлено на рис. 1.

Рассчитанные значения энергии, дипольных моментов (μ_0), их проекций на оси координат (μ_x , μ_y , μ_z) приведены в табл. 1. Геометрические параметры конформеров молекулы циклогексанола и Н-комплексов представлены в табл. 2.

Таблица 1
Рассчитанные энергии и дипольные моменты конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола

Объект	Энергия, Hartree	$\mu_{\text{tot}}, \text{D}$	μ_x, D	μ_y, D	μ_z, D
Тример	-933.307114	0.796	0.392	0.683	0.122
Тетрамер 1	-1244.419139	0.219	0.093	0.091	0.176
Тетрамер 2	-1244.402539	6.788	5.979	2.826	1.534
Конформер 1	-311.090870	1.707	0.716	1.185	0.999
Конформер 2	-311.091238	1.907	1.385	0.001	1.312

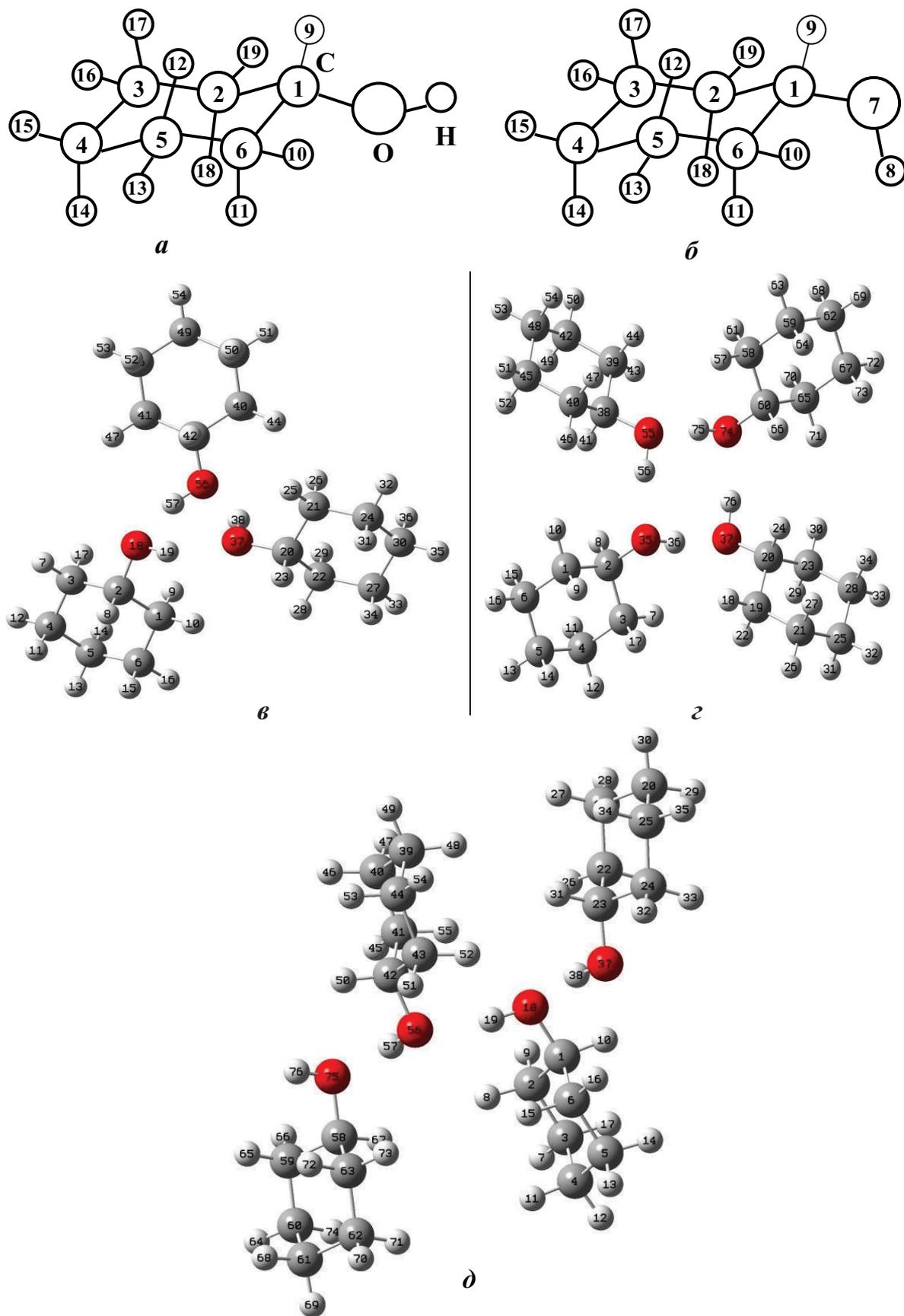


Рис. 1. Структура конформеров 1 (а), 2 (б) и Н-комплексов циклогексанола: тримера (в), тетрамера 1 (з), тетрамера 2 (д)



Таблица 2

Рассчитанные геометрические параметры Н-комплексов и конформеров 1, 2 циклогексанола

Тетрамер 1		Тетрамер 2		Тример		Конформер 1		Конформер 2	
Длины связей, Å									
O ₃₅ -H ₃₆	0.992	O ₁₈ -H ₁₉	0.987	O ₁₈ -H ₁₉	0.982	O ₇ -H ₈	0.970	O ₇ -H ₈	0.971
O ₃₇ -H ₇₆	0.991	O ₃₇ -H ₃₈	0.982	O ₃₇ -H ₃₈	0.985				
O ₅₅ -H ₅₆	0.990	O ₅₆ -H ₅₇	0.983	O ₅₆ -H ₅₇	0.986				
O ₇₄ -H ₇₅	0.991	O ₇₅ -H ₇₆	0.972	–	–				
O ₇₄ -C ₆₀	1.433	O ₁₈ -C ₁	1.431	O ₅₆ -C ₃₉	1.432	O ₇ -C ₁	1.428	O ₇ -C ₁	1.428
O ₃₇ -C ₂₀	1.434	O ₃₇ -C ₂₃	1.417	O ₁₈ -C ₂	1.433				
O ₃₅ -C ₂	1.433	O ₅₆ -C ₄₂	1.437	O ₃₇ -C ₂₀	1.427				
O ₅₅ -C ₃₈	1.433	O ₇₅ -C ₅₈	1.443	–	–				
C ₂ -C ₃	1.539	C ₁ -C ₆	1.535	C ₂ -C ₃	1.528	C ₁ -C ₂	1.528	C ₁ -C ₂	1.535
C ₂₀ -C ₁₉	1.530	C ₂₃ -C ₂₄	1.530	C ₂₀ -C ₂₂	1.535				
C ₃₈ -C ₄₀	1.534	C ₄₂ -C ₄₃	1.530	C ₃₉ -C ₄₀	1.529				
C ₆₀ -C ₆₅	1.529	C ₅₈ -C ₆₃	1.532	–	–				
C ₂ -C ₁	1.529	C ₁ -C ₂	1.535	C ₂ -C ₁	1.534	C ₁ -C ₆	1.534	C ₁ -C ₆	1.535
C ₂₀ -C ₂₃	1.534	C ₂₃ -C ₂₂	1.535	C ₂₀ -C ₂₁	1.535				
C ₃₈ -C ₃₉	1.530	C ₄₂ -C ₄₁	1.537	C ₃₉ -C ₄₁	1.534				
C ₆₀ -C ₅₈	1.534	C ₅₈ -C ₅₉	1.531	–	–				
Углы, °									
C ₂ -O ₃₅ -H ₃₆	108.4	C ₁ -O ₁₈ -H ₁₉	108.8	C ₂ -O ₁₈ -H ₁₉	108.4	C ₁ -O ₇ -H ₈	107.5	C ₁ -O ₇ -H ₈	107.1
C ₂₀ -O ₃₇ -H ₇₆	108.7	C ₂₃ -O ₃₇ -H ₃₈	108.5	C ₂₀ -O ₃₇ -H ₃₈	110.6				
C ₃₈ -O ₅₅ -H ₃₈	108.5	C ₄₂ -O ₅₆ -H ₅₇	107.1	C ₃₉ -O ₅₆ -H ₅₇	107.6				
C ₆₀ -O ₇₄ -H ₇₅	108.7	C ₅₈ -O ₇₅ -H ₇₆	107.3	–	–				
H ₈ -C ₂ -O ₃₅	109.5	H ₁₀ -C ₁ -O ₁₈	104.8	H ₈ -C ₂ -O ₁₈	108.6	H ₉ -C ₁ -O ₇	109.8	H ₉ -C ₁ -O ₇	104.2
H ₂₄ -C ₂₀ -O ₃₇	109.2	H ₃₁ -C ₂₃ -O ₃₇	110.1	H ₂₃ -C ₂₀ -O ₃₇	104.9				
H ₄₁ -C ₃₈ -O ₅₅	109.2	H ₅₀ -C ₄₂ -O ₅₆	108.5	H ₄₂ -C ₃₉ -O ₅₆	109.3				
H ₆₆ -C ₆₀ -O ₇₄	109.4	H ₆₇ -C ₅₈ -O ₇₅	103.7	–	–				
C ₁ -C ₂ -O ₃₅	108.1	C ₂ -C ₁ -O ₁₈	111.4	C ₁ -C ₂ -O ₁₈	112.2	C ₆ -C ₁ -O ₇	120.0	C ₆ -C ₁ -O ₇	112.0
C ₂₃ -C ₂₀ -O ₃₇	111.0	C ₂₂ -C ₂₃ -O ₃₇	112.5	C ₂₁ -C ₂₀ -O ₃₇	111.6				
C ₃₉ -C ₃₈ -O ₅₅	108.8	C ₄₁ -C ₄₂ -O ₅₆	111.2	C ₄₁ -C ₃₉ -O ₅₆	111.4				
C ₅₈ -C ₆₀ -O ₇₄	111.8	C ₅₉ -C ₅₈ -O ₇₅	111.0	–	–				
C ₂ -C ₃ -C ₄	111.5	C ₁ -C ₆ -C ₅	111.5	C ₂ -C ₃ -C ₄	111.4	C ₁ -C ₂ -C ₃	111.5	C ₁ -C ₂ -C ₃	111.8
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₂₁	111.4	C ₂₃ -C ₂₄ -C ₂₅	112.0	C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₇	111.7				
C ₃₈ -C ₄₀ -C ₄₅	111.7	C ₄₂ -C ₄₃ -C ₄₄	110.8	C ₃₉ -C ₄₁ -C ₄₆	111.5				
C ₆₀ -C ₆₅ -C ₆₇	111.5	C ₅₈ -C ₆₃ -C ₆₂	111.1	–	–				
C ₃ -C ₂ -C ₁	111.0	C ₆ -C ₁ -C ₂	111.5	C ₃ -C ₂ -C ₁	111.2	C ₂ -C ₁ -C ₆	111.0	C ₂ -C ₁ -C ₆	111.0
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₃	111.0	C ₂₄ -C ₂₃ -C ₂₂	110.3	C ₂₂ -C ₂₀ -C ₂₁	111.1				
C ₄₀ -C ₃₈ -C ₃₉	111.1	C ₄₃ -C ₄₂ -C ₄₁	112.2	C ₄₀ -C ₃₉ -C ₄₁	111.0				
C ₆₅ -C ₆₀ -C ₅₈	111.0	C ₆₃ -C ₅₈ -C ₅₉	111.6	–	–				



Окончание табл. 2

Тетрамер 1		Тетрамер 2		Тример		Конформер 1		Конформер 2	
Длины связей, Å									
Двугранные углы, °									
H ₃₆ -O ₃₅ -C ₂ -H ₈	69.9	H ₁₉ -O ₁₈ -C ₁ -H ₁₀	179.5	H ₁₉ -O ₁₈ -C ₂ -H ₈	63.8	H ₈ -O ₇ -C ₁ -H ₉	63.5	H ₈ -O ₇ -C ₁ -H ₉	180.0
H ₅₆ -O ₅₅ -C ₃₈ -H ₄₁	39.7	H ₃₈ -O ₃₇ -C ₂₃ -H ₃₁	67.1	H ₃₈ -O ₃₇ -C ₂₀ -H ₂₃	178.0				
H ₇₆ -O ₃₇ -C ₂₀ -H ₂₄	42.5	H ₅₇ -O ₅₆ -C ₄₂ -H ₅₀	51.8	H ₅₇ -O ₅₆ -C ₃₉ -H ₄₂	61.1				
H ₇₅ -O ₇₄ -C ₆₀ -H ₆₆	75.3	H ₇₆ -O ₇₅ -C ₅₈ -H ₆₇	178.3	–	–				
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	55.1	C ₄ -C ₃ -C ₂ -C ₁	54.5	C ₅ -C ₆ -C ₁ -C ₂	55.4	C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	55.1	C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	54.8
C ₂₀ -C ₂₃ -C ₂₈ -C ₂₅	55.1	C ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₃	56.4	C ₃₀ -C ₂₄ -C ₂₁ -C ₂₀	55.0				
C ₃₈ -C ₃₉ -C ₄₂ -C ₄₈	55.2	C ₃₉ -C ₄₀ -C ₄₁ -C ₄₂	54.0	C ₄₉ -C ₄₆ -C ₄₁ -C ₃₉	55.1				
C ₆₀ -C ₅₈ -C ₅₉ -C ₆₂	55.2	C ₆₁ -C ₆₀ -C ₅₉ -C ₅₈	54.3	–	–				

Конформеры 1, 2 имеют экваториальную ориентацию гидроксильной группы и отличаются величиной двугранного угла H₈-O₇-C₁-H₉, который приблизительно равен 60° для конформера 1 и 180° для конформера 2. Молекула циклогексанола не обладает симметрией, неплоское циклогексановое кольцо имеет конформацию «кресло». Н-комплексы составлены из конформеров 1, 2 и представляют собой тример и тетрамеры различного строения. Тетрамер 1 состоит только из конформеров 1, в которых характерный двугранный угол Н-О-С-Н принимает значения в диапазоне от 39.7° до 75.3°. Водородная связь возникает последовательно между всеми четырьмя гидроксильными группами, при этом образуется кольцо из водородных мостиков. Тетрамер 2 состоит из двух конформеров 1 и двух конформеров 2 и представляет собой пару димеров, связанных водородной связью. При этом характерные двугранные углы

в конформерах принимают значения 51.8°, 67.1° в конформерах 1 и 178.3°, 179.5° в конформерах 2. В состав тримера входят два конформера 1 и один конформер 2, при этом образуется кольцо из водородных мостиков. Двугранные углы Н-О-С-Н равны 61.1°, 63.8° для конформеров 1 и 178.0° для конформера 2. Геометрия конформеров при комплексообразовании изменяется незначительно. Циклогексановые кольца молекул, образующих Н-комплексы, принимают конформацию «кресло», как и в случае свободной молекулы. Изменения касаются лишь фрагментов, находящихся вблизи водородного мостика О-Н...О. Длина связи С-О при комплексообразовании увеличивается в среднем на 0,005 Å, а длина связи О-Н увеличивается не более, чем на 0.01 Å. Характеристики водородных связей Н-комплексов приведены в табл. 3. Энергии водородных связей оценены по формуле Йогансена [14] и лежат в интервале 3.51–6.01 ккал/моль.

Таблица 3

Характеристики водородных связей Н-комплексов

Объект	R _{ОН} , Å	R _{ОН...Н} , Å	ν _{ОН} , см ⁻¹	Δν _{ОН} , см ⁻¹	ΔН, ккал/моль
Тример	0.982	2.858	3440	295	4.79
	0.985	2.858	3497	226	4.09
	0.986	2.834	3558	177	3.51
Тетрамер 1	0.992	2.748	3294	441	6.01
	0.991	2.789	3373	362	5.38
	0.990	2.776	3390	345	5.24
	0.991	2.755	3420	315	4.98
Тетрамер 2	0.987	2.830	3441	282	4.67
	0.982	2.818	3530	205	3.85
	0.983	2.831	3536	199	3.78
	0.972	–	3719	–	–
Конформер 1	0.970	–	3735	–	–
Конформер 2	0.971	–	3723	–	–



Интерпретация ИК спектров конформеров по коэффициентам форм нормальных колебаний и их интенсивностям дана в табл. 4.

Теоретические спектры сдвинуты относительно экспериментальных в высокочастотную сторону: в области валентных и деформационных колебаний шестичленного кольца и связей С-О ($800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) на 1,5%, а в области $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются валентные колебания связей С-Н и О-Н, на 5%. Этот сдвиг обусловлен в

основном ограниченностью гармонического приближения и устранен масштабированием частот.

На рис. 2 приведены теоретические ИК спектры конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола. В Н-комплексах наблюдается расщепление большинства частот нормальных колебаний свободного конформера, за исключением колебаний гидроксильной группы, на три (в тримере) или четыре (в тетрамере) компоненты, в пределах $1\text{--}15\text{ см}^{-1}$, из-за чего его трудно обнаружить в спектрах.

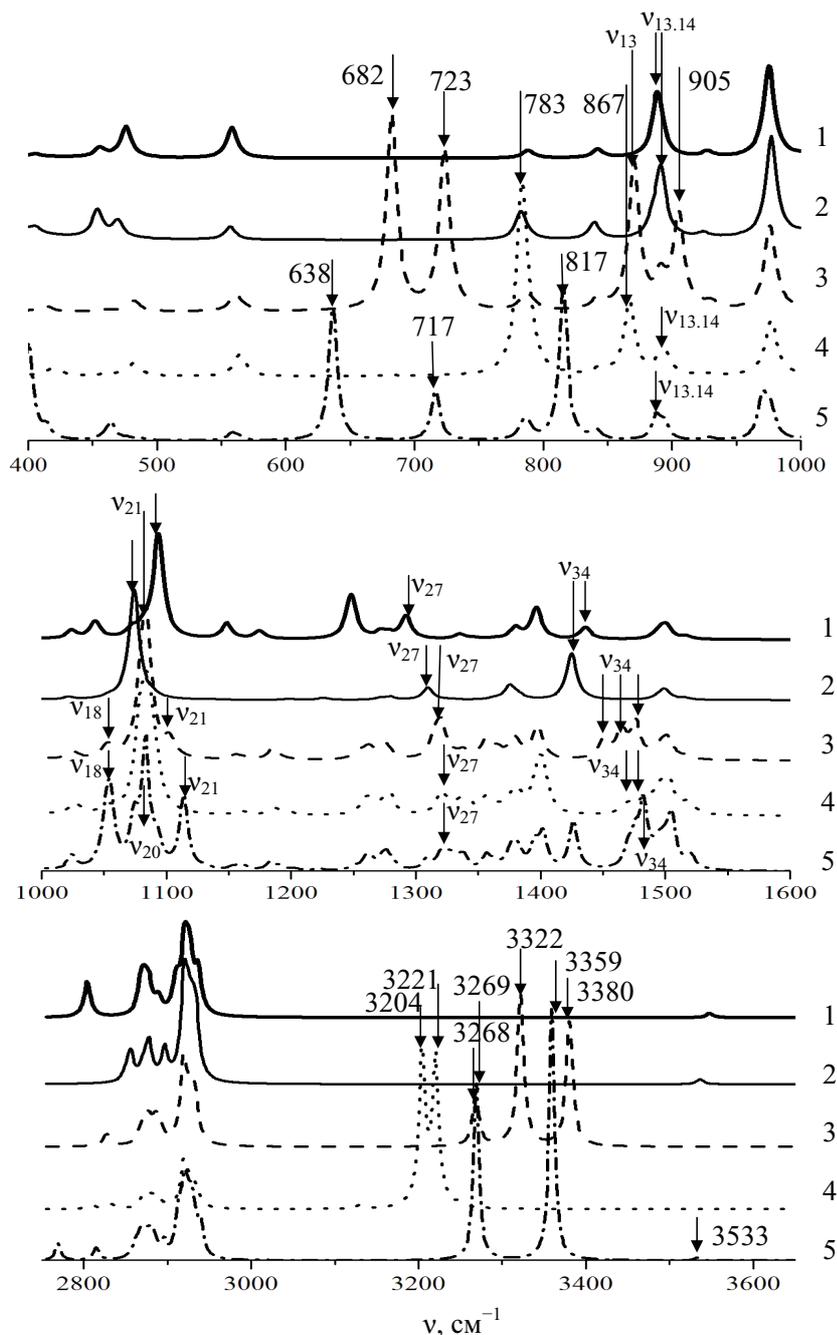


Рис. 2. Рассчитанные ИК спектры конформеров и Н-комплексов циклогексанола: 1 – конформер 1; 2 – конформер 2; 3 – тример; 4 – тетрамер 1; 5 – тетрамер 2



Таблица 4

**Расчитанные частоты фундаментальных колебаний ИК спектров конформеров
и Н-комплексов циклогексанола**

№ п/п	$\nu_{\text{кон1}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{кон2}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{трим}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{тетр1}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{тетр2}},$ см^{-1}	Формы колебаний конформеров 1,2
6	406	405	410 414 418	412 417 418 424	409 410 414 415	$\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12})$
7	456	454	453 458 461	457 462 469 471	457 458 462 464	$\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}),$ $\chi(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
8	476	469	476 482 485	477 480 483 483	473 476 480 487	$\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2), \chi(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18}), \chi(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$
9	558	557	559 562 569	559 562 565 566	557 559 561 565	$\chi(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16})$
			682	681	638	$\chi(\text{OHO}), \chi(\text{OHCC}), \chi(\text{HOHC}), \beta(\text{OHO})$
			723	783	717	$\chi(\text{HOHC}), \chi(\text{OHOH}), \beta(\text{OHO})$
10	787	783	786 788 789	787 789 789 790	784 786 787 788	$\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18}), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}),$ $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$
11	790	788	790 792 793	790 793 793 795	789 790 792 794	$\chi(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$
					817	$\chi(\text{OHOH}), \chi(\text{OHO})$
12	842	840	842 843 846	844 845 845 846	840 842 844 844	$Q(\text{C}_3\text{C}_4), Q(\text{C}_4\text{C}_5), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12})$
13	887	885	871 889 890	887 890 891 892	887 887 888 889	$\chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}),$ $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$
			905	867		$\beta(\text{OHO}), \chi(\text{CCOH}), \chi(\text{HCOH}), \alpha(\text{HOH})$
14	890	891	891 892 894	893 894 895 896	890 895 895 896	$\chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17}), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19}),$ $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$
15	928	924	926 931 931	927 929 931 931	927 928 930 930	$\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12})$
16	975	977	975 977 980	964 974 975 978	971 972 976 980	$Q(\text{C}_1\text{O}_7), \chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
				986		$\beta(\text{OHO}), \chi(\text{CCOH}), \chi(\text{HCOH}), \chi(\text{HOOH})$
17	1024	1021	1023 1024 1027	1026 1026 1027 1028	1023 1024 1024 1025	$Q(\text{C}_3\text{C}_2), Q(\text{C}_6\text{C}_5), \beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \beta(\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$



Продолжение табл. 4

№ п/п	$\nu_{\text{кон1}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{кон2}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{трим}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тетр1}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тетр2}}, \text{см}^{-1}$	Формы колебаний конформеров 1,2
18	1043	1054	1051 1052 1054 1053 1054 1055	1052 1052 1051 1052 1055	1049 1051 1052 1052 1055	$Q(C_1C_2)$, $\beta(C_4C_3H_{13})$, $Q(C_6C_1)$, $\beta(C_4C_3H_{16})$, $\beta(C_1O_7H_8)$, $\chi(C_1C_6C_5H_{13})$
19	1073	1077	1079 1080 1080 1080	1075 1079 1080 1080	1058 1074 1074 1080	$\beta(C_2C_3H_{17})$, $\beta(C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_3C_2H_{19})$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\chi(H_9C_1O_7H_8)$
20	1082	1089	1087 1088 1089	1082 1082 1085 1087	1083 1083 1084 1085	$Q(C_3C_4)$, $Q(C_5C_4)$, $Q(C_3C_2)$, $Q(C_6C_5)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$
21	1094	1074	1081 1093 1103	1087 1088 1092 1104	1090 1093 1094 1114	$Q(C_1O_7)$, $\beta(C_1O_7H_8)$, $\chi(H_{18}C_2C_1C_6)$, $\chi(C_2C_1C_6H_{11})$, $\chi(H_{17}C_3C_2H_{19})$
22	1149	1135	1155 1162 1164	1160 1162 1165 1166	1131 1153 1159 1164	$\chi(H_{16}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
23	1175	1198	1185 1186 1199	1186 1187 1195 1197	1183 1191 1201 1203	$\chi(H_{15}C_4C_5H_{13})$, $\chi(H_{16}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{15}C_4C_5H_{12})$, $\beta(C_2C_3H_{16})$, $\beta(C_6C_5H_{13})$
24	1248	1226	1253 1261 1264	1259 1260 1264 1265	1222 1250 1260 1263	$\beta(C_1C_7H_8)$, $\chi(H_{11}C_6C_1H_9)$, $\chi(H_{18}C_2C_1H_9)$, $\chi(H_{19}C_2C_1H_9)$
25	1272	1272	1273 1275 1275	1273 1274 1277 1279	1272 1275 1276 1277	$\chi(H_{10}C_6C_3H_{13})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{19})$, $\beta(C_4C_3H_{13})$, $\beta(C_4C_3H_{16})$
26	1279	1280	1279 1280 1281	1280 1280 1281 1281	1278 1279 1282 1283	$\beta(C_5C_4H_{14})$, $\beta(C_3C_4H_{14})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_2H_{19})$
27	1292	1310	1315 1320 1329	1320 1321 1331 1331	1309 1320 1326 1328	$\beta(C_1O_7H_8)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\beta(C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_6H_{10})$
28	1335	1328	1333 1338 1339	1337 1338 1342 1344	1333 1334 1338 1339	$\beta(C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_5C_6H_{10})$, $\chi(H_9C_1O_7H_8)$
29	1346	1385	1356 1358 1364	1355 1358 1362 1363	1357 1362 1363 1363	$\chi(H_{18}C_2C_1H_9)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_2C_3H_{16})$ $\beta(C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_5C_6H_{10})$, $\beta(C_1C_6H_{11})$, $\beta(C_5C_6H_{11})$, $\chi(C_2C_1C_6H_{11})$
30	1363	1363	1365 1366 1376	1365 1365 1372 1372 1376	1365 1372 1372 1375	$\chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$, $\chi(H_{15}C_4C_5H_{12})$, $\chi(H_{15}C_4C_3H_{12})$
31	1377	1374	1378 1379 1379	1378 1378 1379 1379	1376 1377 1378 1379	$\beta(C_3C_4H_{14})$, $\beta(C_5C_4H_{14})$, $\chi(H_{17}C_3C_4H_{14})$, $\chi(H_{12}C_5C_4H_{14})$
32	1380	1375	1380 1381 1383	1380 1381 1382 1383	1379 1381 1382 1383	$\beta(C_2C_3H_{16})$, $\beta(C_6C_5H_{13})$, $\beta(C_4C_3H_{16})$, $\beta(C_4C_5H_{13})$



Продолжение табл. 4

№ п/п	$\nu_{\text{кон1}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{кон2}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{трим}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{тетр1}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{тетр2}},$ см^{-1}	Формы колебаний конформеров 1,2
33	1397	1381	1397 1397 1399	1394 1398 1402 1408	1385 1395 1397 1402	$\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3), \beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8), \beta(\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$
34	1436	1425	1451 1465 1477	1462 1471 1483 1487	1426 1470 1476 1483	$\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9), \beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9), \beta(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7), \chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$
35	1490	1488	1487 1490 1491	1490 1492 1492 1494	1489 1491 1491 1492	$\alpha(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{10}), \alpha(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18}),$ $\chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$
36	1494	1493	1494 1494 1495	1495 1495 1496 1497	1493 1494 1495 1496	$\alpha(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{H}_{15}), \alpha(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$
37	1496	1495	1495 1496 1498	1496 1497 1499 1501	1496 1496 1498 1499	$\alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16}), \alpha(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17}),$ $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$
38	1501	1500	1500 1501 1504	1502 1503 1503 1514	1501 1501 1504 1505	$\alpha(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{H}_{13}), \alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17})$
39	1517	1515	1515 1516 1518	1515 1517 1518 1521	1514 1516 1518 1521	$\alpha(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{H}_{15}), \alpha(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{H}_{18}), \alpha(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{10}), \alpha(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{H}_{12}), \alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16})$
40	2804	2897	2825 2829 2865	2807 2810 2831 2832	2769 2815 2860 2896	$q(\text{C}_1\text{H}_9)$
41	2869	2850	2869 2872 2872	2870 2871 2871 2871	2854 2860 2879 2888	$q(\text{C}_6\text{H}_{10}), q(\text{C}_6\text{H}_{11})$
42	2872	2870	2871 2872 2873	2872 2872 2872 2873	2865 2867 2868 2879	$q(\text{C}_3\text{H}_{17}), q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_5\text{H}_{12})$
43	2874	2875	2875 2878 2878	2877 2878 2878 2878	2863 2869 2870 2873	$q(\text{C}_5\text{H}_{12}), q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_3\text{H}_{17})$
44	2878	2879	2878 2879 2880	2881 2881 2883 2883	2873 2875 2880 2882	$q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_4\text{H}_{15}), q(\text{C}_5\text{H}_{12}), q(\text{C}_3\text{H}_{17})$
45	2889	2930	2885 2885 2890	2887 2887 2889 2889	2877 2883 2897 2911	$q(\text{C}_2\text{H}_{18}), q(\text{C}_2\text{H}_{19})$
46	2910	2856	2917 2919 2919	2918 2918 2919 2919	2912 2914 2916 2921	$q(\text{C}_6\text{H}_{11}), q(\text{C}_6\text{H}_{10}), q(\text{C}_5\text{H}_{13})$
47	2919	2919	2918 2919 2920	2919 2919 2919 2920	2917 2917 2920 2924	$q(\text{C}_4\text{H}_{15}), q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_5\text{H}_{13})$



Окончание табл. 4

№ п/п	$\nu_{\text{кон1}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{кон2}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{трим}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тетр1}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тетр2}}, \text{см}^{-1}$	Формы колебаний конформеров 1,2
48	2922	2920	2921 2924 2925	2922 2922 2923 2924	2921 2922 2925 2927	$q(\text{C}_3\text{H}_{16}), q(\text{C}_5\text{H}_{13})$
49	2927	2925	2923 2927 2929	2926 2927 2928 2930	2928 2929 2932 2933	$q(\text{C}_5\text{H}_{13}), q(\text{C}_3\text{H}_{16}), q(\text{C}_4\text{H}_{14})$
50	2936	2935	2929 2933 2934	2933 2934 2936 2936	2935 2939 2939 2941	$q(\text{C}_2\text{H}_{19}), q(\text{C}_2\text{H}_{18})$
51	3548	3536	3268 3322 3380	3129 3204 3221 3249	3269 3354 3359 3533	$q(\text{O}_7\text{H}_8)$

В работе [1] определены спектрально-структурные признаки конформеров различного строения. По колебаниям ν_9 (деформационные колебания кольца), ν_{15} (деформационные колебания групп CH_2), ν_{16} (валентное колебание связи C-O) в области 400–1000 см^{-1} можно установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы. Оба конформера 1, 2 имеют экваториальную ориентацию OH-группы, и их геометрия не меняется при комплексообразовании, поэтому при переходе от них к их Н-комплексам указанные колебания не претерпевают значительных изменений, частотные сдвиги составляют 1–5 см^{-1} . Маятниковые деформационные колебания групп CH_2 , $\nu_{13} = 887$ и $\nu_{14} = 891$ см^{-1} , перекрываются в спектрах конформеров 1, 2, образуя общий пик. В тримере данные колебания спектрально различимы: колебанию ν_{13} соответствует интенсивный пик на частоте 871 см^{-1} , а колебанию ν_{14} – пик малой интенсивности на частоте 891 см^{-1} . Для спектров тетрамеров 1, 2 колебания ν_{13}, ν_{14} имеют общий контур. В области частот 400–1000 см^{-1} для Н-комплексов наблюдается появление новых характерных пиков достаточно большой интенсивности, соответствующих деформационным колебаниям с участием гидроксильной группы, обусловленных образованием водородных связей: для тримера на частотах 682, 723, 905 см^{-1} ; для тетрамера 1 на частотах 783, 867 см^{-1} ; для тетрамера 2 на частотах 638, 717, 817 см^{-1} .

В области 1000–1600 см^{-1} определены спектрально-структурные признаки конформеров, позволяющие установить геометрическое

положение атома водорода в двугранном угле $\text{H}_8\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-H}_9$. Это частоты ν_{17}, ν_{18} валентных колебаний связей C-C, ν_{19} – деформационных колебаний $\beta(\text{CCH})$, $\nu_{34} - \beta(\text{CCH})$ с примесью $\beta(\text{OCH})$ и неплоских колебаний $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$, $\chi(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$. Колебание ν_{17} в спектрах конформеров и Н-комплексов изменяется незначительно, частотные сдвиги составляют не более 5 см^{-1} . Колебание ν_{18} в спектре конформера 2 (1054 см^{-1}) сдвинуто относительно конформера 1 (1043 см^{-1}) на 11 см^{-1} в высокочастотную область, в Н-комплексах данному колебанию соответствуют частоты в интервале 1051–1055 см^{-1} . В спектре тетрамера 2 имеет место значительное увеличение интенсивности данного колебания на частоте 1055 см^{-1} , что может служить спектральным признаком цепочечного тетрамера. В конформерах 1, 2 колебания $\nu_{19} - \nu_{21}$ перекрываются, образуя одну общую полосу с максимумами на частотах 1094 см^{-1} (для конформера 1) и 1074 см^{-1} (для конформера 2). В тримере и тетрамере 1 эта полоса, с максимумами на частотах 1081 см^{-1} для тримера и 1085 см^{-1} для тетрамера 1 сохраняется. В рассчитанном спектре тетрамера 2 имеются два пика: с максимумами 1085 и 1114 см^{-1} . Колебания $\nu_{22} - \nu_{24}$ имеют очень малую интенсивность в спектре конформера 2, проявляются в спектрах конформера 1 и Н-комплексов с практически одинаковыми интенсивностями и частотным сдвигом в пределах 10 см^{-1} для различных комплексов. Для колебания ν_{27} ($\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$, $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$, $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$, $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{10})$) в Н-комплексах (на частоте 1320 см^{-1}) наблюдается сдвиг в высокочастотную область относительно конформеров



1, 2: на 28 см^{-1} относительно конформера 1 и 10 см^{-1} относительно конформера 2. Этот сдвиг обусловлен влиянием образования водородной связи. В тетрамере 2 данному колебанию соответствует пара пиков на частотах $1309, 1320\text{ см}^{-1}$. При образовании тетрамера 2 одна гидроксильная группа не образует водородную связь, и дополнительный пик на частоте 1309 см^{-1} соответствует плоскому деформационному колебанию $\beta(\text{СОН})$ с её участием. Деформационное колебание ν_{29} ($\chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$, $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$, $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$) в спектрах Н-комплексов имеет большую интенсивность по сравнению со спектрами конформеров 1, 2 и проявляется в интервале $1356\text{--}1357\text{ см}^{-1}$, т.е. сдвинуто в высокочастотную сторону на $9\text{--}11\text{ см}^{-1}$ относительно положения в спектре конформера 1 и в низкочастотную сторону на $28\text{--}30\text{ см}^{-1}$ относительно положения в спектре конформера 2. Колебание ν_{34} является спектрально-структурным признаком конформеров 1, 2, различающихся величиной двугранного угла Н-О-С-Н. Частоты, соответствующие данному колебанию, в спектрах конформеров 1, 2 отличаются на 11 см^{-1} . В спектре тримера данному колебанию соответствуют три пика с максимумами $1451, 1465, 1477\text{ см}^{-1}$, в спектрах тетрамеров 1, 2 наблюдается по два пика: для тетрамера 1 с максимумами $1471, 1483\text{ см}^{-1}$, для тетрамера 2 с максимумами $1426, 1483\text{ см}^{-1}$. Колебание ν_{34} является спектрально-структурным признаком как конформеров, так и Н-комплексов циклогексанола.

В области $2750\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ спектров Н-комплексов также имеет место расщепление частот свободных конформеров. Спектры Н-комплексов в области $2750\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ представляют собой суперпозицию колебаний $q(\text{СН})$ конформеров 1, 2. Валентным колебаниям гидроксильной группы в спектре конформеров 1, 2 соответствовали малоинтенсивные пики с максимумами $3548, 3536\text{ см}^{-1}$. В спектрах Н-комплексов данным колебаниям соответствуют пики высокой интенсивности, сдвинутые в низкочастотную сторону относительно их положений в спектрах конформеров 1, 2 на $150\text{--}340\text{ см}^{-1}$. В спектре тримера валентным колебаниям ОН-групп соответствуют частоты $3268, 3322, 3380\text{ см}^{-1}$; в спектре тетрамера 1 – частоты $3204, 3221\text{ см}^{-1}$; в спектре тетрамера 2 – частоты $3269, 3359\text{ см}^{-1}$, а также 3533 см^{-1} – малоинтенсивное колебание гидроксильной группы, не участвующей в образовании водородной связи.

Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния (КР) Н-комплексов (рис. 3) в области

$400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ отличаются от спектров конформеров 1, 2: появляются новые пики с максимумами $682, 723, 871\text{ см}^{-1}$ в спектре тримера, $964, 986\text{ см}^{-1}$ в спектре тетрамера 1, $638, 717, 817\text{ см}^{-1}$ в спектре тетрамера 2.

В области $1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ нет характерных полос для идентификации Н-комплексов различного строения. Спектры Н-комплексов в данной области похожи, но отличаются от спектров конформеров 1, 2. Колебания ν_{18}, ν_{19} для Н-комплексов ближе по частоте и интенсивности к аналогичным колебаниям конформера 2, а колебания ν_{22}, ν_{23} больше соответствуют аналогичным колебаниям конформера 1. Колебания $\nu_{24}, \nu_{25}, \nu_{26}$ спектрально различимы в спектрах конформеров 1, 2 и образуют общий спектральный контур в спектрах Н-комплексов. Колебание ν_{27} сдвинуто в спектрах КР Н-комплексов, как и в ИК спектрах. Колебания ν_{32}, ν_{33} в спектрах конформеров 1, 2 и Н-комплексов различаются по частоте. В спектре тетрамера 1 колебанию ν_{33} конформера соответствуют 2 пика с максимумами 1394 и 1402 см^{-1} . Частота колебания ν_{34} конформеров 1, 2 в спектрах Н-комплексов расщепляется, сдвигаясь на 15 и 26 см^{-1} (тример), на 26 и 37 см^{-1} (тетрамер 1) в высокочастотную сторону и на 10 см^{-1} в низкочастотную и на 1 см^{-1} в высокочастотную сторону (тетрамер 2).

Образование водородной связи, как отмечалось выше, трансформирует область валентных колебаний $q(\text{СН})$ ($2750\text{--}2950\text{ см}^{-1}$) свободных конформеров. Их спектры и спектры Н-комплексов сильно различаются. Частоты валентных колебаний $q(\text{СН})$ при комплексообразовании смещаются и расщепляются на три компоненты в спектре тримера или четыре компоненты в спектрах тетрамеров (см. табл. 4). Расщепление для некоторых из частот может быть незначительным, а для некоторых, например, для ν_{40} конформеров 1, 2, достаточно большим, превышающим 100 см^{-1} .

На рис. 4 представлены рассчитанные ИК спектры Н-комплексов в сравнении с экспериментальными спектрами различных полиморфных модификаций циклогексанола. Их анализ в области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ позволяет сделать вывод о соответствии спектра тетрамера 1 кристаллической фазе II, а тетрамера 2 – кристаллической фазе III. Высокоинтенсивному пику на частоте 767 см^{-1} в спектре кристаллической фазы II соответствует характерное для тетрамера 1 колебание на частоте 783 см^{-1} .

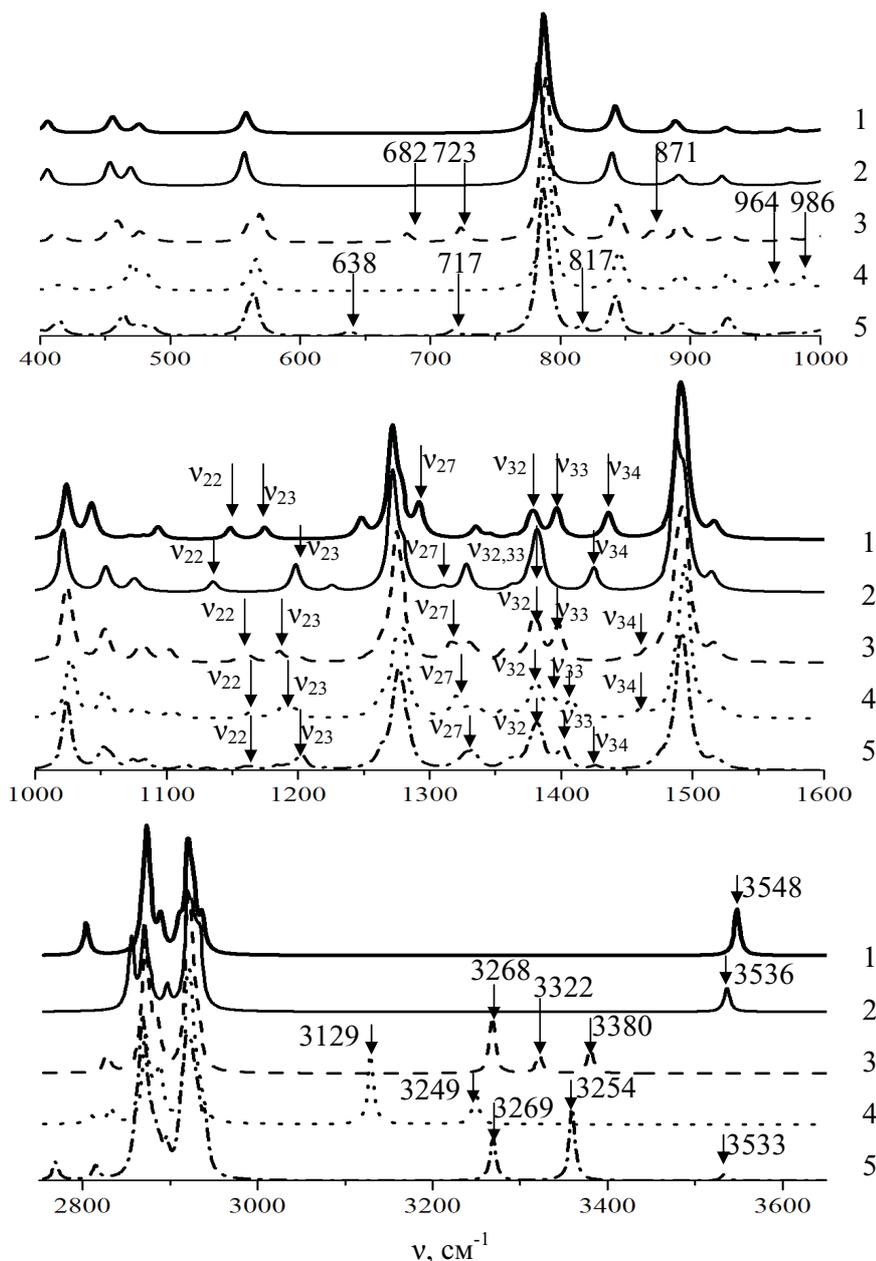


Рис. 3. Рассчитанные спектры КР конформеров и Н-комплексов циклогексанола: 1 – конформер 1; 2 – конформер 2; 3 – тример; 4 – тетрамер 1; 5 – тетрамер 2

Распределение интенсивности в области 860–895 cm^{-1} в спектр тетрамера 1 лучше согласуется с областью 835–895 cm^{-1} экспериментального спектра кристаллической фазы II. Следует отметить также, что распределение интенсивности в указанной области в спектре тримера так же хорошо согласуется с экспериментальным в спектре фазы II. Этот факт может быть объяснен, если предположить, что полученные кристаллические фазы не являются вполне чистыми и в исследуемых образцах циклогексанола могут содержаться разные водородные комплексы. Характерным

для тетрамера 2 колебаниям с частотами 638, 717 cm^{-1} можно отнести полосу 670–750 cm^{-1} в экспериментальном спектре кристаллической фазы III, а колебаниям с частотами в области 770–850 cm^{-1} того же комплекса пики в области 780–865 cm^{-1} фазы III.

На основании анализа спектров Н-комплексов в области 1000–1600 cm^{-1} не удается объяснить наличия характерного для кристаллической фазы II широкого интенсивного пика с максимумом 1517 cm^{-1} . К нормальным колебаниям с частотами в области 1440–1530 cm^{-1} рассчитанных спектров

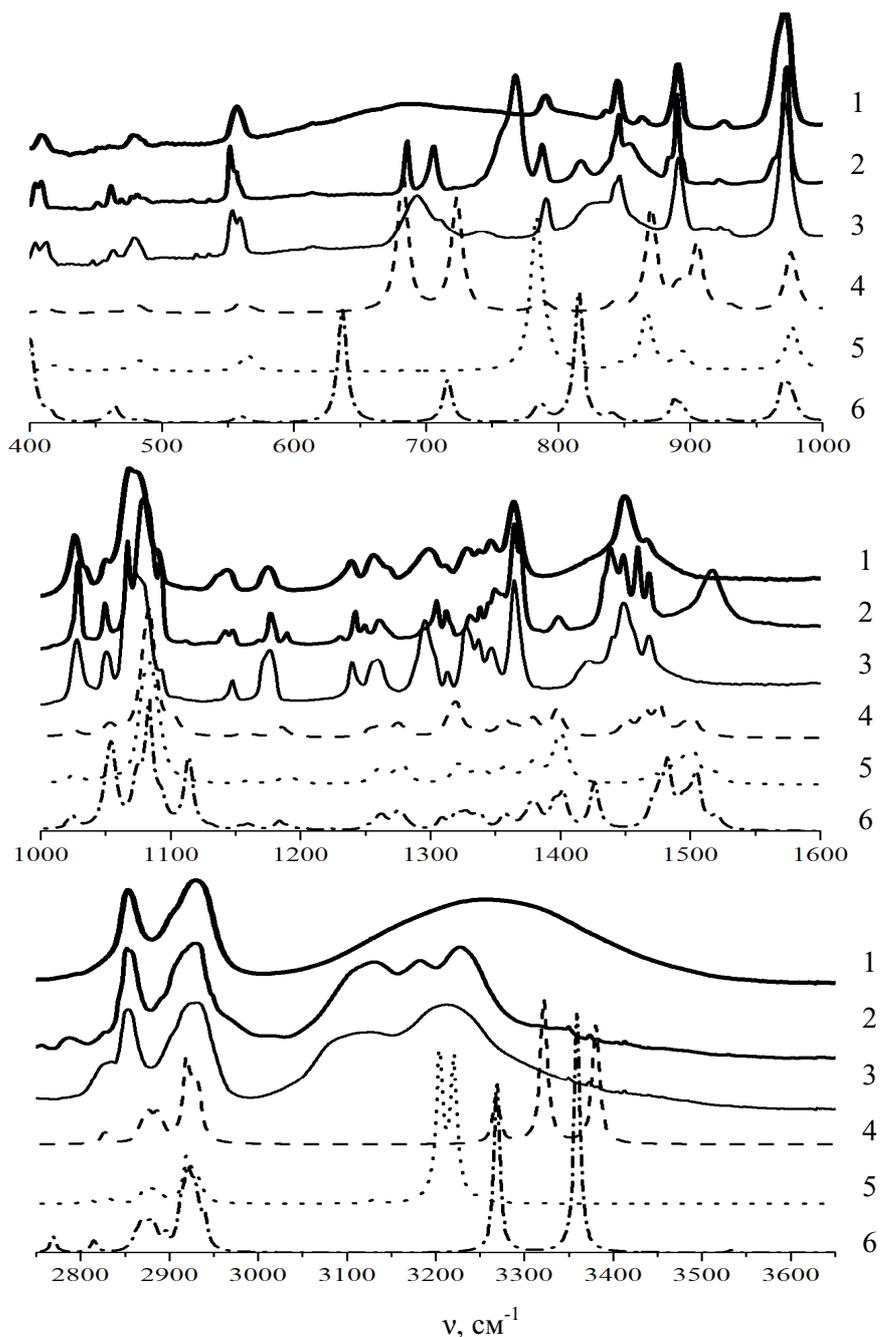


Рис. 4. ИК спектры циклогексанола: экспериментальные: 1 – пластическая фаза; 2 – фаза II; 3 – фаза III; теоретические: 4 – тример; 5 – тетрамер 1; 6 – тетрамер 2

Н-комплексов этот пик не может быть отнесен. Наличие данного пика в кристаллической фазе II может быть вызвано резонансными эффектами. Не исключено, что в этой области измеренного спектра циклогексанола в кристаллической фазе II проявляются колебания с составными частотами или обертоны. Для проверки истинности выдвинутых положений следует провести моделирование конформеров циклогексанола и его

Н-комплексов в ангармоническом приближении. Но это другая задача, результаты которой заслуживают отдельного рассмотрения.

В области валентных колебаний С-Н и О-Н связей наблюдается лучшее согласие с экспериментом как по частотам, так и по интенсивностям. Этого следовало ожидать, поскольку учет образования водородных связей приблизил модель к реальной системе.



Выводы

На основе результатов построения структурно-динамических моделей конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола методом ТФП с использованием функционала V3LYP и базиса 6-31G (d) установлено их строение и вычислены геометрические параметры. Комплексообразование не изменяет конформацию молекулы, при этом изменяется лишь геометрия фрагментов вблизи водородных мостиков.

Рассчитанные спектры Н-комплексов лучше согласуются с экспериментальными. Сдвиг рассчитанного ИК спектра относительно экспериментального в высокочастотную сторону обусловлен точностью расчета, определяемой выбранным квантово-механическим методом, базисом и гармоническим приближением.

Анализ изменений спектрально-структурных признаков (частот) конформеров различного строения при комплексообразовании позволяет заключить, что колебания $\nu_9, \nu_{16}, \nu_{14}, \nu_{15}$, по которым можно установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы, при комплексообразовании изменяются незначительно по частоте. Колебания $\nu_{17} - \nu_{19}, \nu_{34}$ остаются спектрально-структурными признаками и для Н-комплексов, по которым можно установить геометрическое положение атома водорода гидроксильной группы в двугранном угле $H_8-O_7-C_1-H_9$.

На основе анализа экспериментальных спектров циклогексанола в различных полиморфных модификациях и теоретических спектров его конформеров и их Н-комплексов сделано предположение о реализации в кристаллических фазах II, III тетрамеров 1, 2 соответственно. Пластическая фаза может представлять собой смесь Н-комплексов различного строения, составленных из различных конформеров.

Моделирование конформеров циклогексанола и их Н-комплексов в гармоническом приближении не позволило теоретически обосновать существование в спектре кристаллической фазы II достаточно широкой полосы с максимумом на частоте 1517 см^{-1} . Для решения этого вопроса

и уточнения интерпретации спектров циклогексанола необходимо моделирование конформеров циклогексанола и их Н-комплексов в ангармоническом приближении.

Список литературы

1. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А. ИК спектры циклогексанола и структурно-динамическая модель молекулы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2012. Сер. Физика. Т. 12, вып. 1. С. 54–62.
2. Kelley K. K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics // J. Amer. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. P. 1400–1406.
3. Neelakantan R. Raman spectra of cyclohexanol // Proc. Mathematical Sciences. 1963. Vol. 57. P. 94–102.
4. Green J. R., Griffith W. T. Phase transformations in solid cyclohexanol // J. Phys. Chem. Solids. 1965. Vol. 26. P. 631–637.
5. Adachi K., Suga H., Seki S. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. Vol. 41. P. 1073–1087.
6. Wunderlich B. The detection of conformational disorder by thermal analysis // Pure & Appl. Chem. 1989. Vol. 61, № 8. P. 1347–1351.
7. Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface-enhanced Raman spectroscopy // SPIE. 2004. Vol. 5585. P. 46–52.
8. Bonnet A., Chisholm J., Sam Motherwell W. D., Jones W. Hydrogen bonding preference of equatorial versus axial hydroxyl groups in pyran and cyclohexane rings in organic crystals // Cryst. Eng. Comm. 2005. Vol. 7, № 9. P. 71–75.
9. Ibberson R. M., Parsons S., Allan D. R., Bell T. Polymorphism in cyclohexanol // Acta Cryst. 2008. B. 64. P. 573–582.
10. Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели конформеров циклогексанола // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2010. Т. 11, № 3. С. 41–45.
11. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
12. Полл Дж. А. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
13. Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
14. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи // Водородная связь / ред. Н. Д. Соколов. М. : Наука, 1981. С. 112–155.



УДК 539.194; 539.196.3

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР 2,3-ДИ-О-НИТРО-МЕТИЛ-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА



Л. М. Бабков, И. В. Ивлиева, М. В. Королевич¹

Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

¹Институт физики НАН Беларуси, Минск

Исследовано влияние водородной связи на строение и ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид. Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31G(d) минимизированы энергии, оптимизированы структуры, вычислены дипольные моменты, механические и электрооптические параметры молекулы и ее простейших Н-комплексов – с этиловым спиртом и димеров. Рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектрах Н-комплексов с этиловым спиртом. На основе результатов расчетов сделаны выводы о строении образца 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид, формировании его ИК спектра. Дана интерпретация ИК спектра образца, измеренного в диапазоне 600–3700 см⁻¹ при комнатной температуре.

Ключевые слова: 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид, водородная связь, Н-комплекс, молекулярное моделирование, квантовая химия, функционал плотности, нормальные колебания, ИК спектр, частота, интенсивность.

Influence of the H-bonding to the Structure and Vibrational Spectrum of 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside

L. M. Babkov, I. V. Ivlieva, M. V. Korolevich

Structural-dynamic models of 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside and its H-complexes were constructed by density functional method using the functional B3LYP in the basis 6-31G (d). Energies, structures, dipole moments, polarizabilities, frequencies of normal modes in harmonic approximation and IR intensities have been calculated. Interpretation of IR spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside and ethanol complexes is presented in range 600–3700 cm⁻¹. The conclusions about the structure of the matter, the forming of its IR spectrum and the facilities of the density functional method, applying to the monosaccharides were made using the results of the interpretation of the IR spectrum that was measured by the room temperature.

Key words: 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside, H-bonding, H-complex, molecular modeling, quantum chemistry, density functional, normal oscillations, IR spectrum, frequencies, intensity.

Введение

В нашей предыдущей статье [1] на основе квантово-механического моделирования структуры и ИК спектра молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид в рамках гармонического приближения дана интерпретация спектра ИК

поглощения этого соединения. Интерпретация носила предварительный характер. Результаты моделирования не воспроизводили измеренный спектр в области 3150–3600 см⁻¹. Было отмечено, что в этой области ИК спектра имеется широкая полоса сложной формы с аномально большой интенсивностью, с явно выраженным пиком (3500 см⁻¹) и менее явным «плечом» (3150 см⁻¹), центр тяжести которой смещен в низкочастотную сторону приблизительно на 200 см⁻¹, что указывает на наличие в образце водородных связей. Построенная структурно-динамическая модель изолированной молекулы наличия водородных связей не учитывает. Их учет и его результаты стали целью проведенных исследований. Они позволили полнее интерпретировать измеренный ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и определили содержание данной статьи. Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач, связанных с моделированием Н-комплексов 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид. Как и в случае изолированной молекулы [1], моделирование предполагалось провести методом теории функционала плотности (ТФП), реализованным в комплексе программ GAUSSIAN 03 для Windows [2] с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) [3, 4]. Этот подход был апробирован авторами при аналогичных исследованиях структуры и колебательного ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозид, проведенных на основе моделирования его молекулы и ее Н-комплексов [5–8]. Подход в целом оказался удачным: на его основе были сделаны выводы о строении метил-β-D-глюкопиранозид и дана интерпретация ИК спектра этого вещества.

Моделирование

Проведено моделирование для простейших Н-комплексов, представляющих собой димеры. Образование димеров в образце 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид с помощью водо-

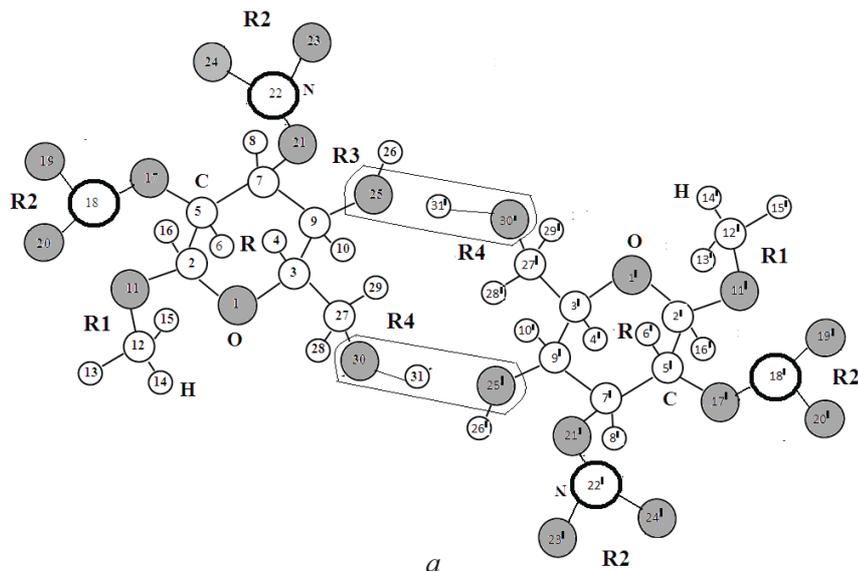


родных связей является вполне вероятным. Число димеров, различающихся по строению, на наш взгляд, невелико из-за стерических затруднений. Возможно, но менее вероятно, образование и более сложных Н-комплексов. Моделирование для таких систем с учетом сказанного, а также из-за ограничений, заложенных в сам метод и программный комплекс не представляется целесообразным.

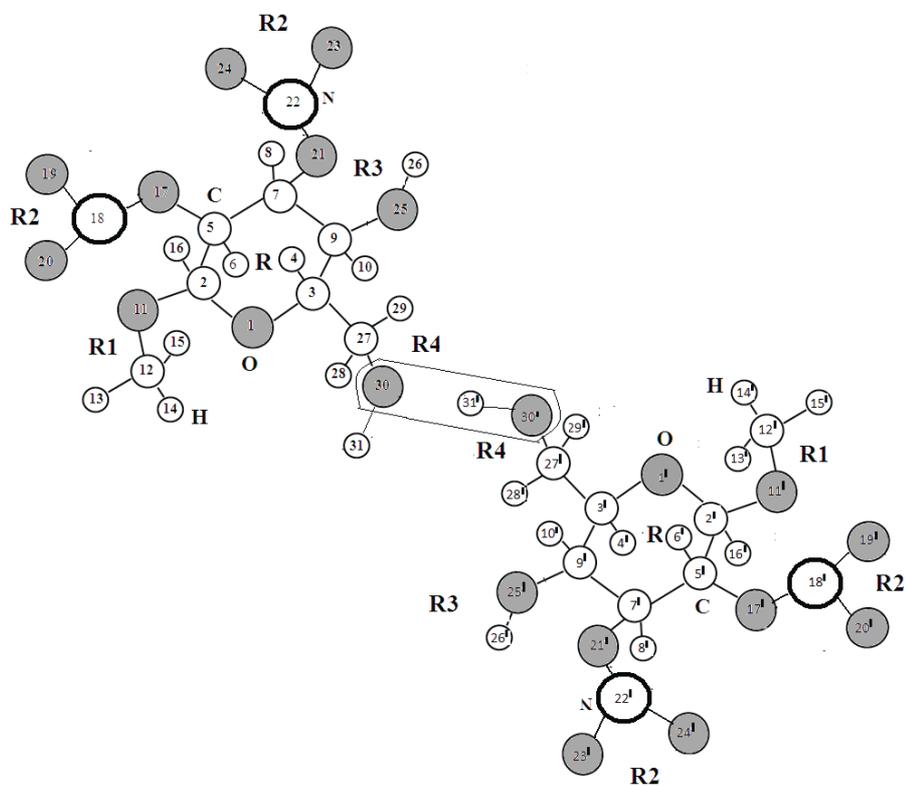
Проведено моделирование для димера, образованного за счет обобществления атомов

водорода 31' и 31 между атомами кислорода 25, 30' и 25' (циклический димер, или комплекс I, рис. 1, а); димера, образованного за счет обобществления атома водорода 31' между атомами кислорода 30, 30' (комплекс II, рис. 1, б), димера, образованного за счет обобществления атома водорода 26' между атомами кислорода 30, 25' (комплекс III, рис. 1, в)¹.

¹ В тексте, на рис. 1 и в табл. 1 для удобства атомы одной из двух молекул димера помечены штрихом (').



а



б

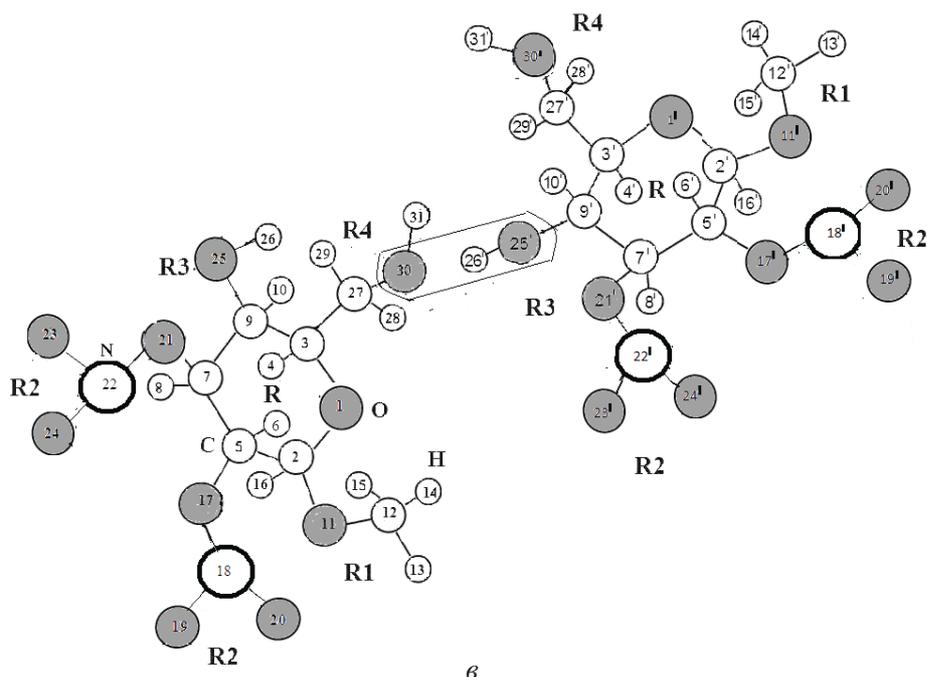


Рис. 1. Н-комплексы молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида: I (а), II (б), III (в)

Перечисленные Н-комплексы являются простейшими, но, тем не менее, громоздкими молекулярными системами, не обладающими симметрией, с числом колебательных степеней, равным 180. Возможности программного комплекса GAUSSIAN 03 при расчете колебательного спектра молекулярной системы ограничены числом колебательных степеней свободы, не превышающим 160. Возникшие в связи с этим трудности, связанные с выяснением влияния водородной связи на ИК спектр молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида, можно обойти, используя в качестве моделей Н-комплексы с меньшим числом колебательных степеней свободы, но с близкими по строению ядрами. ИК спектры таких Н-комплексов в области проявления валентных колебаний связей О–Н должны быть близки к спектрам димеров. В качестве таких Н-комплексов использованы следующие два: комплекс с водородной связью Па, образованный молекулами 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и этилового спирта (рис. 2, а), в котором протон 31' обобществлен между атомом кислорода 30' молекулы и атомом кислорода этилового спирта и комплекс с водородной связью Ша (рис. 2, б), в котором протон 26' обобществлен между атомом кислорода 25' молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и атомом кислорода этилового спирта. Сходство ядер димеров и Н-комплексов

Па и Ша, установленное в ходе моделирования, заключающееся в близости и совпадении их геометрических параметров, позволило на основании расчетов ИК спектров Н-комплексов Па и Ша достоверно установить влияние водородной связи на спектр молекулы. Целесообразность использования такого подхода, названного авторами данной статьи фрагментарным, уже была продемонстрирована ими в работах [9, 10], в которых исследованы структура и колебательные спектры 2-бифенилметанола.

Обсуждение результатов

В результате проведенных квантово-химических расчетов получены значения минимальной энергии, геометрических параметров, механических (силовые постоянные) и электрооптических (дипольные моменты, поляризуемости) параметров Н-комплексов. Для удобства анализа их структуры и спектров введены такие же обозначения функциональных групп, что и в свободной молекуле.

Строение простейших Н-комплексов молекул 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида можно считать установленным. Длины связей ядер Н-комплексов и молекулы даны в табл. 1. Их величины иллюстрируют влияние водородной связи на структуру соединения. На геометрические параметры пиранозного кольца водородная связь не оказывает влияния.

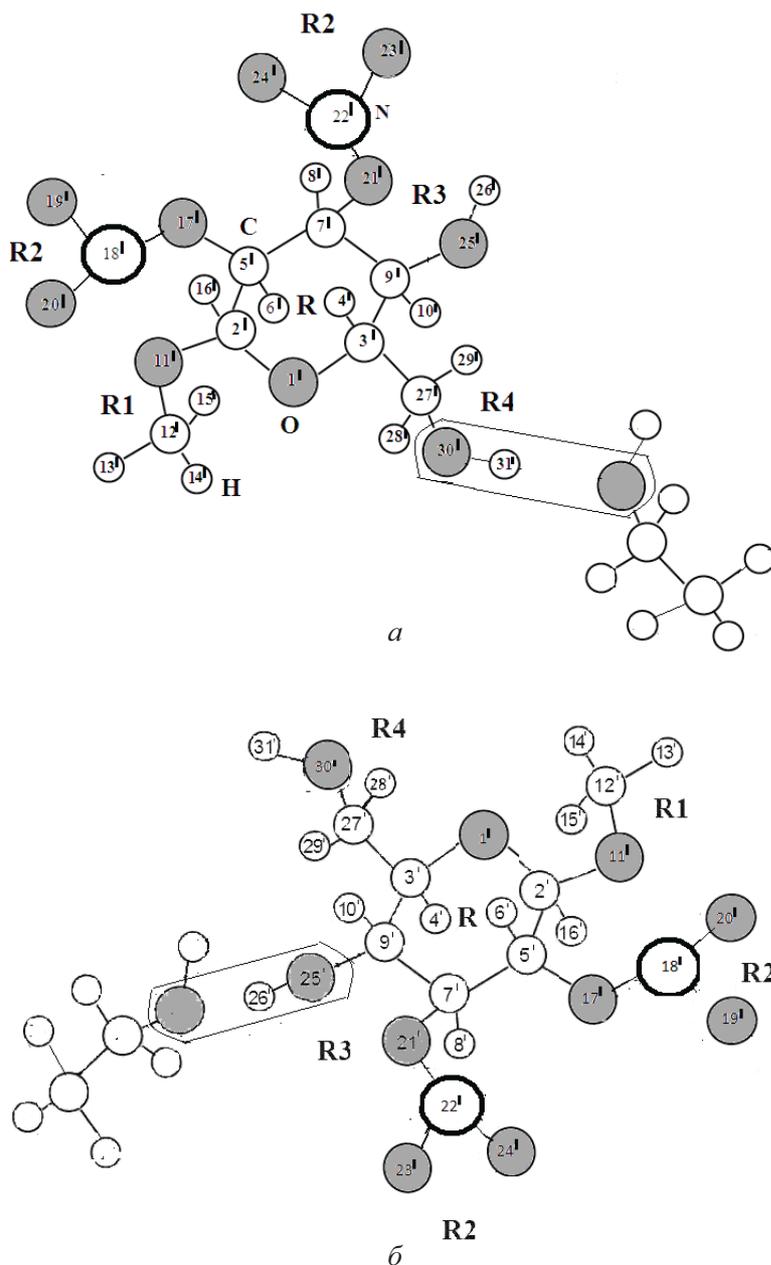


Рис. 2. Н-комплексы молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиды с этиловым спиртом: IIa (а), IIIa (б)

В табл. 2 приведены параметры, анализ которых позволяет классифицировать водородные связи Н-комплексов по энергии и установить их влияние на структуру и спектр образца. По энергиям молекул и Н-комплексов (см. табл. 2, столбец 2) оценены энергии самих водородных связей в Н-комплексах (столбец 9). Исходя из этих оценок можно сделать заключение, что в образце 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиды реализуется водородная связь средней силы (2–12 ккал/моль). Длина водородного мостика O---H—O коррелирует с энергией Н-связей (см.

данные по комплексам II и III). Значение энергии водородной связи в циклическом димере I занимает промежуточное положение между значениями энергии в комплексах II и III: оно больше, чем в комплексе II, и меньше, чем в комплексе III.

Влияние водородной связи на ИК спектр молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиды, которое оценено по результатам моделирования ИК спектров Н-комплексов IIa и IIIa, проявляется в изменении динамики молекулы и, как следствие этого, в трансформации отдельных областей спектра. В табл. 3, 4 приведены



Таблица 1

Длины связей ядер Н-комплексов 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид

Длины связей, Å						
Связь	Комплекс I	Комплекс II	Комплекс IIa	Комплекс III	Комплекс IIIa	Молекула
O ₂₅ ' - H' ₃₁	1.94					
O ₂₅ ' - H ₃₁	1.85					
O ₃₀ ' - H' ₃₁		1.83	1.86			
O ₃₀ ' - H' ₂₆				1.85	1.82	
O ₃₀ ' - H ₃₁	0.98					0.97
O ₃₀ ' - H' ₃₁	0.98	0.98	0.98			
O ₂₅ ' - H' ₂₆				0.98	0.98	0.97
C ₂₇ ' - O ₃₀	1.41	1.41				1.42
C ₂₇ ' - O' ₃₀	1.41	1.43	1.41	1.43		
C ₉ ' - O ₂₅	1.43			1.41	1.41	1.42
C ₉ ' - O' ₂₅						

Таблица 2

Рассчитанные параметры молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и её комплексов с водородной связью

Объект	E, Хартри	R _{ОН} , Å	R _{ОН-О} , Å	μ, D	ν _{ОН} , см ⁻¹	I _{IR} , Км/моль	Δν, см ⁻¹	ΔH, Ккал/моль
Свободная молекула	-1135,374277	0.97 0.97	-	3.70	3538 3540	40.1 25.7	-	-
Молекула этанола	-155,035224	0.97	-	1.76	3551	7.7	-	-
Комплекс I	-2270,762427	0.98 0.98	2.91 2.83	2.81	-	-	-	-8.7
Комплекс II	-2270,760333	0.98	2.81	3.77	-	-	-	-7.4
Комплекс IIa	-1290,418563	0.98	2.84	2.83	3432 3538	477.2	108	-5.7
Комплекс III	-2270,764421	0.98	2.80	5.64	-	-	-	-10
Комплекс IIIa	-1290,425821	0.98	2.83	5.36	3322 3508	631.9	216	-10.2

частоты, интенсивности измеренного ИК спектра образца и рассчитанных спектров Н-комплексов IIa и IIIa и дано их отнесение по формам колебаний.

Нормальные колебания в молекуле 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и в Н-комплексах сильно делокализованы. В Н-комплексах во многие из них водородная связь вносит заметный вклад.

Комплексообразование незначительно влияет на колебания в средней области (1500–500 см⁻¹). Анализ коэффициентов форм нормальных колебаний в указанной области говорит о заметном вкладе в них неплоских колебаний связей О–Н. Частоты неплоских колебаний нитрогруппы 759 и 755 см⁻¹ при комплексообразовании практически не претерпевают изменений. Их интенсивности изменяются более существенно, оставаясь не-

большими. В области 840–900 см⁻¹ частоты всех колебаний повышаются незначительно. Интенсивным полосам измеренного спектра с пиками 840 и 850 см⁻¹ соответствуют нормальные колебания ν₃₆=846 и ν₃₇=853 см⁻¹ свободной молекулы также с большими интенсивностями и нормальные колебания комплекса IIa с частотами 852 и 865 см⁻¹ и комплекса IIIa с частотами 851, 860 и 873 см⁻¹ и большими интенсивностями, которые перераспределяются при переходе от свободной молекулы к Н-комплексам. В области 1050–900 см⁻¹, в которой проявляются неплоские колебания связи О–Н, изменения частот и интенсивностей незначительны.

Частоты ν₇₄=1766 и ν₇₅=1775 см⁻¹ валентных колебаний нитрогрупп уменьшаются соответственно на 2 и 5 см⁻¹ при образовании комплекса IIa, практически не изменяясь по интенсивности.



Таблица 3

Измеренный ИК спектр и спектр Н-комплекса Па

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{КМ/МОЛЬ}$	Форма колебания
35		588	7.8	$\chi_{R R4}(\text{CCOH}), \chi_{R4}(\text{HCOH})$
36	622(сл.)	624	4.6	$\gamma_{R R1}(\text{OCO}), \chi_R(\text{CCOC}), \chi_R(\text{CCCO}), Q_{R2}(\text{O-N}), \chi_R(\text{HCCO}), \gamma_{R2}(\text{O-N=O}), \chi_{R R1}(\text{COCH}), \chi_R(\text{COCH}), \gamma_{R R1}(\text{COC}), \chi_{R R1}(\text{COCO}), Q_{R R1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R R4}(\text{COCC}), \chi_{R1 R R2}(\text{OCCO}), \gamma_R(\text{OCC}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R4}(\text{CCOH}), \chi_R(\text{CCCC})$
37	–	636	10.9	$\chi_{R R4}(\text{CCOH}), \chi_{R4}(\text{HCOH}), Q_{R2}(\text{O-N})$
38	–	642	162.5	$\chi_{R4}(\text{HCOH}), \chi_{R R4}(\text{CCOH}), Q_{R2}(\text{O-N}), \chi_{R R2}(\text{CCCO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
39	666(сл.)	656	20.1	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), Q_{R2}(\text{O-N})$
	711			
40	737(сл.)	729	13.5	$\chi_{R R2}(\text{CONO}), \beta_{R3 R5}(\text{OH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3}(\text{CCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH})$
41	752	756	22.9	$\chi_{R R2}(\text{CONO})$
42	–	759	4.5	$\beta_{R3 R5}(\text{OH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3}(\text{CCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
43	–	777	26.9	$\beta_{R3 R5}(\text{OH- -O}), \chi_{R R3}(\text{CCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH})$
44	–	805	2.4	$Q_{R R4}(\text{CC}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R2}(\text{CCCO}), \chi_{R R1}(\text{CCCO}), \chi_{R R2}(\text{CCON}), \chi_{R R4}(\text{CCOH}), Q_R(\text{CC})$
45	–	813	13	$\chi_{R5}(\text{HCOH}), \chi_{R5 R3}(\text{HCO- H}), \chi_{R5}(\text{HCCH}), \beta_{R5}(\text{CCH})$
46	840(о.с.)	852	415.6	$\chi_{R4}(\text{HCOH}), \chi_{R R4}(\text{CCCH}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), Q_R(\text{CO}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \beta_{R R4}(\text{CCH}), \chi_{R R4}(\text{HCCH})$
47	850(о.с.)	865	108.1	$Q_{R2}(\text{O-N}), \gamma_{R2}(\text{O=N=O})$
48	–	873	18.8	$Q_{R2}(\text{O-N}), \gamma_{R2}(\text{O=N=O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH})$
49	–	883	27.8	$\beta_{R5}(\text{CCH}), Q_{R5}(\text{CO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), Q_{R5}(\text{CC}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R5}(\text{HCCH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \beta_{R3 R5}(\text{OH- -O})$
50	892(сл.)	898	17.8	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R R4}(\text{OCCH})$
51	930	940	22.8	$Q_{R R1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), Q_{R1}(\text{CO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \gamma_R(\text{CCO})$
52	962(сп)	983	12.1	$Q_{R R2}(\text{CO}), \chi_R(\text{CCCH}), Q_{R R1}(\text{CO}), \chi_R(\text{HCCH})$
53	998	997	68.1	$Q_{R R2}(\text{CO}), Q_{R4}(\text{CO}), Q_{R R4}(\text{CC}), \chi_R(\text{COCH}), \chi_R(\text{HCCH})$
54	1048(с.)	1023	110.6	$Q_{R R2}(\text{CO}), Q_{R4}(\text{CO}), Q_R(\text{CO})$
55	–	1040	25.8	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_R(\text{CCCC}), \chi_R(\text{OCCC}), Q_{R R2}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R R4}(\text{HCCH})$
56	–	1059	46.1	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
57	1072(с.)	1071	17.5	$Q_{R5}(\text{CC}), Q_{R5}(\text{CO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC})$
58	–	1083	5.5	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
59	1087(с.)	1092	263.7	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), Q_R(\text{CO}), Q_{R1}(\text{CO}), \beta_{R5}(\text{COH}), \beta_{R3 R5}(\text{H- -OH}), Q_{R5}(\text{CO}), \beta_{R5}(\text{HCC}), \chi_{R5}(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R2}(\text{HCON}), \beta_R(\text{HCC}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R5}(\text{HCCO}), \chi_{R R2}(\text{HCCO}), Q_{R R1}(\text{CO}), \beta_{R5}(\text{HCO}), \chi_{R R1}(\text{HCOC})$



Продолжение табл. 3

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	Форма колебания
60	1105	1101	97.1	$\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO})$
61	–	1132	165.3	$\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $Q_{R_1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), Q_{R R_1}(\text{CC})$
62	1125(сл.)	1142	33	$\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{CO- -HO}),$ $Q_{R R_3}(\text{CO}), Q_{R_4}(\text{CO})$
63	–	1144	46.6	$\chi_{R_5}(\text{HCCH}), \beta_{R_5}(\text{HCC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_5}(\text{HCCO}),$ $\beta_{R_5}(\text{HCO})$
64	1155(сл.)	1162	36.5	$\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC})$
65	–	1173	87.5	$\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), Q_R(\text{CO}), Q_{R R_3}(\text{CO}), Q_{R R_4}(\text{CC})$
66	–	1188	0.9	$\beta_{R_1}(\text{OCH})$
67	1197(сл.)	1224	19.7	$\beta_{R_1}(\text{OCH}), \chi_{R R_1}(\text{COCH})$
68	1238(сл.)	1243	7.7	$\chi_{R R_4}(\text{HCCH}), \beta_{R R_4}(\text{CCH}), \beta_{R_4}(\text{COH}), \beta_{R_4}(\text{HCO}),$ $\chi_{R R_2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R_4}(\text{HCCO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\chi_R(\text{HCOC}), \chi_{R_4}(\text{HCOH}), \chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_{R R_3}(\text{HCOH})$
69	1270(о.с.)	1281	35.8	$\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R_2}(\text{HCON}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \beta_{R R_4}(\text{CCH}), \chi_R(\text{HCCC})$
70	1283(сл.)	1288	25.8	$\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{CO- -HO})$
71	–	1298	14.3	$\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO})$
72	1310	1322	5.3	$\chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}), \beta_R(\text{CCH}), \beta_{R R_2}(\text{HCO}),$ $\chi_{R R_2}(\text{HCON})$
73	–	1330	194	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCCC}), \chi_{R R_3}(\text{HCCO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\beta_{R R_2}(\text{HCO}), \chi_{R R_2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{COCH})$
74	–	1337	47.9	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R_1}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCO}), \beta_R(\text{CCH}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\beta_{R R_2}(\text{HCO}), \chi_{R R_2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{HCCC})$
75	–	1353	51.2	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_R(\text{HCCH})$
76	1365(сл.)	1364	48.	$\chi_{R R_1}(\text{HCCO}), \beta_{R R_2}(\text{HCO}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_R(\text{OCCH}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R_3}(\text{HCCO}),$ $\chi_R(\text{COCH}), \beta_R(\text{CCH}), \chi_{R R_1}(\text{HCOC}), Q_{R_2}(\text{O=N}),$ $\beta_{R R_1}(\text{HCO}), Q_{R_2}(\text{O=N})$
77	–	1371	145.3	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \beta_{R_5}(\text{HCO}), \chi_{R_5}(\text{HCCH}),$ $\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \beta_{R_5}(\text{HCO}), \beta_{R_5}(\text{COH}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_R(\text{CCCH})$
78	1387(сл.)	1387	13.7	$\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_R(\text{HCCH})$
79	–	1388	3.3	$\chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R R_1}(\text{HCOC}), \chi_R(\text{CCCH}),$ $\beta_R(\text{CCH}), \beta_{R R_2}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R_3}(\text{HCCO}),$ $\beta_R(\text{OCH}), \chi_R(\text{HCOC})$
80	–	1404	28.7	$\chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \chi_{R R_3}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \beta_{R R_4}(\text{HCC}),$ $\beta_R(\text{HCO}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \beta_{R R_1}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCOC}), \chi_R(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $\chi_{R R_1}(\text{HCOC}), \beta_R(\text{CCH}),$ $\chi_{R R_4}(\text{HCCC})$



Окончание табл. 3

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	Форма колебания
81	–	1420	6.1	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \beta_{R R_4}(\text{CCH}), \beta_{R R_1}(\text{HCO}),$ $\chi_{R R_2}(\text{HCCO}), \beta_{R_4}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCCC}), \chi_R(\text{HCOC})$
82	1410(сл.)	1426	6.6	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R_1}$ (HCOC), $\beta_R(\text{HCC}), \chi_{R R_1}(\text{HCCO}),$ $\beta_R(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCCO}), \chi_{R R_3}(\text{HCCO}), \beta_{R R_2}(\text{HCO}),$ $\chi_R(\text{HCCC}), \beta_{R R_4}(\text{HCC}), \beta_{R_4}(\text{HCO})$
83	–	1430	6.3	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \beta_{R_5}(\text{HCO}), \alpha_{R_5}(\text{HCH}), \beta_{R_5}(\text{HCC}),$ $\chi_{R_5}(\text{HCCH}), \beta_{R_5}(\text{COH}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O})$
84	1445(сл.)	1446	3.9	$\chi_{R R_4}(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCOC}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \beta_{R_4}(\text{COH}),$ $\beta_R(\text{HCC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -CO}), \beta_{R_4}(\text{HCO}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}),$ $\beta_{R R_4}(\text{HCC}), \chi_{R R_3}(\text{HCOH}), \chi_R(\text{HCCC})$
85	–	1447	26.1	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \alpha_{R_5}(\text{HCH}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \beta_{R_5}(\text{HCO}), \beta_{R_5}(\text{HCC}), \chi_{R_5}(\text{HCCH})$
86	–	1448	46.1	$\beta_{R_4}(\text{COH}), \beta_{R_4}(\text{HCO}), \beta_{R R_4}(\text{CCH}), \chi_{R R_4}(\text{OCCH})$
87	1466(сл.)	1473	39.7	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC})$
88	–	1498	2.1	$\alpha_{R_1}(\text{HCH}), \beta_{R_1}(\text{HCO})$
89	–	1513	1.5	$\alpha_{R_1}(\text{HCH}), \chi_{R R_1}(\text{COCH})$
90	–	1515	6	$\alpha_{R_5}(\text{HCH}), \chi_{R_5}(\text{HCCH}), \chi_{R_5}(\text{HCCO})$
91	–	1519	1.2	$\alpha_{R_5}(\text{HCH}), \chi_{R_5}(\text{HCCH}), \chi_{R_5}(\text{HCCO})$
92	–	1524	6.8	$\alpha_{R_4}(\text{HCH}), \chi_{R R_4}(\text{OCCH}), \chi_{R R_4}(\text{CCCH}), \chi_{R R_4}(\text{HCCH})$
93	–	1539.6	6.1	$\alpha_{R_1}(\text{HCH}), \chi_{R R_1}(\text{COCH})$
94	–	1540	2	$\alpha_{R_5}(\text{HCH}), \chi_{R_5}(\text{HCCH})$
95	1643(о.с.)	1764	412.4	$Q_{R_2}(\text{O=N})$
96	1658(о.с.)	1770	352.8	$Q_{R_2}(\text{O=N})$
97	2838(ср.)	2857	7.2	$q_{R_4}(\text{CH})$
98	–	2871	67.3	$q_{R_1}(\text{CH})$
99	2862(ср.)	2873	49.6	$q_{R_5}(\text{CH})$
100	–	2875	77.3	$q_R(\text{CH}), q_{R_5}(\text{CH})$
101	2885(ср.)	2887	45.4	$q_R(\text{CH}), q_{R_5}(\text{CH})$
102	–	2894	20.1	$q_R(\text{CH})$
103	2900(ср.)	2935	45.5	$q_{R_1}(\text{CH})$
104	2928(ср.)	2946	32.6	$q_{R_5}(\text{CH})$
105	–	2951	20.1	$q_{R_4}(\text{CH})$
106	2938(ср.)	2978	2.7	$q_{R_5}(\text{CH})$
107	–	2981	19.9	$q_R(\text{CH})$
108	2985(сл.)	2985	0.2	$q_R(\text{CH})$
109	–	2993	30.5	$q_R(\text{CH})$
110	2993(сл.)	3000	21.9	$q_{R_1}(\text{CH})$
111	3005(сл.)	3020	2.3	$q_{R_5}(\text{CH})$
112	~3150- 3550 (о.с.)	3432	477.2	$q_{R_3}(\text{OH}), q_{R_5 R_3}(\text{OH})$
113		3538	31	$q_{R_4}(\text{OH})$
114		3565	23.7	$q_{R_5}(\text{OH})$

*Использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q , плоские деформационные колебания – γ, β – с участием одного атома Н, $\alpha = \alpha(\text{HCH})$, неплоские деформационные колебания – χ .



Таблица 4

Измеренный ИК спектр и спектр Н-комплекса Ша

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I,$ КМ/МОЛЬ	Форма колебания
35	622(сл.)	601	83,8	$\chi_{R R 4}(\text{CCOH}), \chi_{R 4}(\text{HCOH})$
36	–	627	14,6	$\gamma_{R R 1}(\text{OCO}), \chi_{R}(\text{CCOC}), \chi_{R}(\text{CCCO}), Q_{R 2}(\text{O—N}),$ $\chi_{R}(\text{HCCO}), \gamma_{R 2}(\text{O—N=O}), \chi_{R R 1}(\text{COCH}), \chi_{R}(\text{COCH}),$ $\gamma_{R R 1}(\text{COC}), \chi_{R R 1}(\text{COCO}), Q_{R R 1}(\text{CO}), Q_{R}(\text{CC}),$ $\chi_{R R 4}(\text{COCC}), \chi_{R 1 R R 2}(\text{OCCO}), \gamma_{R}(\text{OCC}), \gamma_{R}(\text{CCC}),$ $\chi_{R R 4}(\text{CCOH}), \chi_{R}(\text{CCCC})$
37	666(сл.)	643	35,4	$\chi_{R R 4}(\text{CCOH}), \chi_{R 4}(\text{HCOH}), Q_{R 2}(\text{O—N})$
38	–	648	27,6	$\chi_{R 4}(\text{HCOH}), \chi_{R R 4}(\text{CCOH}), Q_{R 2}(\text{O—N}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R}(\text{CCCH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
39	711	730	18,8	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}),$ $Q_{R 2}(\text{O—N})$
40	737(сл.)	758	20,8	$\chi_{R R 2}(\text{CONO}), \beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}),$ $\chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH})$
41	752	759	6,9	$\chi_{R R 2}(\text{CONO})$
42	–	768	162,1	$\beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}),$ $\chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
43	–	778	40,8	$\beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O}), \chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH})$
44	–	795	9,2	$Q_{R R 4}(\text{CC}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}),$ $\chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \gamma_{R}(\text{CCC}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}),$ $\chi_{R R 1}(\text{CCCO}), \chi_{R R 2}(\text{CCON}), \chi_{R R 4}(\text{CCOH}), Q_{R}(\text{CC})$
45	–	818	10,5	$\chi_{R 5}(\text{HCOH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{HCO- -H}), \chi_{R 5}(\text{HCCH}), \beta_{R 5}(\text{CCH})$
46	840(о.с.)	851	50,4	$\chi_{R 4}(\text{HCOH}), \chi_{R R 4}(\text{CCCH}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}),$ $Q_{R}(\text{CO}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}),$ $\beta_{R R 4}(\text{CCH}), \chi_{R R 4}(\text{HCCH})$
47	850(о.с.)	860	276,1	$Q_{R 2}(\text{O—N}), \gamma_{R 2}(\text{O=N=O})$
48	–	873	143,1	$Q_{R 2}(\text{O—N}), \gamma_{R 2}(\text{O=N=O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH})$
49	892(сл.)	894	24,4	$\beta_{R 5}(\text{CCH}), Q_{R 5}(\text{CO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), Q_{R 5}(\text{CC}),$ $\chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R 5}(\text{HCCH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}),$ $\beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O})$
50	–	907	41,2	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}),$ $\chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R R 4}(\text{OCCH})$
51	930	939	28,1	$Q_{R R 1}(\text{CO}), Q_{R}(\text{CC}), Q_{R 1}(\text{CO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}),$ $\chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \gamma_{R}(\text{CCO})$
52	962(сп)	988	18,2	$Q_{R R 2}(\text{CO}), \chi_{R}(\text{CCCH}), Q_{R R 1}(\text{CO}), \chi_{R}(\text{HCCH})$
53	998	1003	66,9	$Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_{R 4}(\text{CO}), Q_{R R 4}(\text{CC}), \chi_{R}(\text{COCH}), \chi_{R}(\text{HCCH})$
54	–	1025	153,1	$Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_{R 4}(\text{CO}), Q_{R}(\text{CO})$
55	1048(с.)	1041	16,9	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}),$ $\chi_{R}(\text{CCCC}), \chi_{R}(\text{OCCC}), Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_{R}(\text{CC}), \chi_{R R 4}(\text{HCCH})$
56	–	1064	55,7	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
57	–	1066	18,9	$Q_{R 5}(\text{CC}), Q_{R 5}(\text{CO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}),$ $\chi_{R 5 R 3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OC})$
58	1072(с.)	1077	153,6	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
59	1087(с.)	1088	99,7	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), Q_{R}(\text{CO}), Q_{R 1}(\text{CO}), \beta_{R 5}(\text{COH}),$ $\beta_{R 3 R 5}(\text{H- -OH}), Q_{R 5}(\text{CO}), \beta_{R 5}(\text{HCC}), \chi_{R 5}(\text{HCCH}),$ $\chi_{R}(\text{HCCH}), \chi_{R R 2}(\text{HCN}), \beta_{R}(\text{HCC}), Q_{R}(\text{CC}),$ $\chi_{R 5}(\text{HCCO}), \chi_{R R 2}(\text{HCCO}), Q_{R R 1}(\text{CO}), \beta_{R 5}(\text{HCO}),$ $\chi_{R R 1}(\text{HCOC})$



№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I,$ КМ/МОЛЬ	Форма колебания
60	1105	1113	44.8	$\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO})$
61	1125(сл.)	1133	115.4	$\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}),$ $Q_{R1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), Q_{R R1}(\text{CC})$
62	–	1140	117.3	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}),$ $Q_{R R3}(\text{CO}), Q_{R4}(\text{CO})$
63	–	1147	2.3	$\chi_{R5}(\text{HCCH}), \beta_{R5}(\text{HCC}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R5}(\text{HCCO}), \beta_{R5}(\text{HCO})$
64	1155(сл.)	1157	99.3	$\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC})$
65	1197(сл.)	1170	56.4	$\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}), Q_R(\text{CO}), Q_{R R3}(\text{CO}), Q_{R R4}(\text{CC})$
66	–	1188	1.6	$\beta_{R1}(\text{OCH})$
67	1238(сл.)	1223	17.5	$\beta_{R1}(\text{OCH}), \chi_{R R1}(\text{COCH})$
68	–	1239	4.8	$\chi_{R R4}(\text{HCCH}), \beta_{R R4}(\text{CCH}), \beta_{R4}(\text{COH}), \beta_{R4}(\text{HCO}),$ $\chi_{R R2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R4}(\text{HCCO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\chi_R(\text{HCOC}), \chi_{R4}(\text{HCOH}), \chi_{R R2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_{R R3}(\text{HCOH})$
69	1270(о.с.)	1276	21.6	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $\chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R2}(\text{HCON}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\chi_{R R2}(\text{HCCO}), \beta_{R R4}(\text{CCH}), \chi_R(\text{HCCC})$
70	1283(сл.)	1294	5.9	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO})$
71	–	1301	7.5	$\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO})$
72	1310	1329	136.9	$\chi_{R R2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}), \beta_R(\text{CCH}), \beta_{R R2}(\text{HCO}),$ $\chi_{R R2}(\text{HCON})$
73	–	1338	116.8	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCCC}), \chi_{R R3}(\text{HCCO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\beta_{R R2}(\text{HCO}), \chi_{R R2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{COCH})$
74	–	1347	35.8	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R1}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCO}), \beta_R(\text{CCH}),$ $\chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}),$ $\beta_{R R2}(\text{HCO}), \chi_{R R2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{HCCC})$
75	–	1358	32.6	$\chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_R(\text{HCCH})$
76	1365(сл.)	1367	164.1	$\chi_{R R1}(\text{HCCO}), \beta_{R R2}(\text{HCO}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_R(\text{OCCH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R R2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R3}(\text{HCCO}),$ $\chi_R(\text{COCH}), \beta_R(\text{CCH}), \chi_{R R1}(\text{HCOC}), Q_{R2}(\text{O=N}),$ $\beta_{R R1}(\text{HCO}), Q_{R2}(\text{O-N})$
77	1387(сл.)	1385	7.1	$\chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \beta_{R5}(\text{HCO}), \chi_{R5}(\text{HCCH}),$ $\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \beta_{R5}(\text{HCO}), \beta_{R5}(\text{COH}),$ $\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}), \chi_R(\text{CCCH})$
78	–	1391	27.9	$\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_R(\text{HCCH})$
79	–	1393	18.7	$\chi_{R R2}(\text{HCCO}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R R1}(\text{HCOC}), \chi_R(\text{CCCH}),$ $\beta_R(\text{CCH}), \beta_{R R2}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R3}(\text{HCCO}),$ $\beta_R(\text{OCH}), \chi_R(\text{HCOC})$
80	–	1403	9.5	$\chi_{R R2}(\text{HCCO}), \chi_{R R3}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC}), \beta_{R R4}(\text{HCC}),$ $\beta_R(\text{HCO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \beta_{R R1}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCOC}), \chi_R(\text{HCCO}), \chi_R$ $(\text{HCCH}), \chi_{R R1}(\text{HCOC}),$ $\beta_R(\text{CCH}), \chi_{R R4}(\text{HCCC})$



Окончание табл. 4

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I,$ КМ/МОЛЬ	Форма колебания
81	1410(сл.)	1414	3.8	χ_R (HCCH), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\beta_{R R_4}$ (CCH), $\beta_{R R_1}$ (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCCO), β_{R_4} (HCO), χ_R (HCCC), χ_R (HCOC)
82	–	1427	7.1	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_1}$ (HCOC), β_R (HCC), $\chi_{R R_1}$ (HCCO), β_R (HCO), χ_R (HCCO), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), $\beta_{R R_2}$ (HCO), χ_R (HCCC), $\beta_{R R_4}$ (HCC), β_{R_4} (HCO)
83	–	1430	17	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), β_{R_5} (HCO), α_{R_5} (HCH), β_{R_5} (HCC), χ_{R_5} (HCCH), β_{R_5} (COH), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O)
84	–	1435	8.4	$\chi_{R R_4}$ (HCCH), χ_R (HCOC), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), β_{R_4} (COH), β_R (HCC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -CO), β_{R_4} (HCO), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\beta_{R R_4}$ (HCC), $\chi_{R R_3}$ (HCOH), χ_R (HCCC)
85	1445(сл.)	1448	60.7	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), α_{R_5} (HCH), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), β_{R_5} (HCO), β_{R_5} (HCC), χ_{R_5} (HCCH)
86	–	1453	39.7	β_{R_4} (COH), β_{R_4} (HCO), $\beta_{R R_4}$ (CCH), $\chi_{R R_4}$ (OCCH)
87	1466(сл.)	1491	37.4	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC)
88	–	1498	2	α_{R_1} (HCH), β_{R_1} (HCO)
89	–	1513	3.4	α_{R_1} (HCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
90	–	1520	6.4	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH), χ_{R_5} (HCCO)
91	–	1521	12.8	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH), χ_{R_5} (HCCO)
92	–	1522	1.7	α_{R_4} (HCH), $\chi_{R R_4}$ (OCCH), $\chi_{R R_4}$ (CCCH), $\chi_{R R_4}$ (HCCH)
93	–	1539	6.4	α_{R_1} (HCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
94	–	1547	2.4	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH)
95	1643(о.с.)	1753	349.9	Q_{R_2} (O=N)
96	1658(о.с.)	1763	448.3	Q_{R_2} (O=N)
97	2838(ср.)	2867	35.5	q_{R_4} (CH)
98	2862(ср.)	2873	50.2	q_{R_1} (CH)
99	–	2888	60.7	q_{R_5} (CH)
100	2885(ср.)	2895	64	q_R (CH), q_{R_5} (CH)
101	–	2895	7.8	q_R (CH), q_{R_5} (CH)
102	2900(ср.)	2898	25.7	q_R (CH)
103	2928 (ср.)	2945	32.8	q_{R_1} (CH)
104	–	2955	18.3	q_{R_5} (CH)
105	2938 (ср.)	2961	24.7	q_{R_4} (CH)
106	–	2980	26.1	q_{R_5} (CH)
107	2985(сл.)	2982	1.2	q_R (CH)
108	–	2984	0.3	q_R (CH)
109	2993(сл.)	2993	6.9	q_R (CH)
110	3005(сл.)	2999	21.6	q_{R_1} (CH)
111	–	3001	17.3	q_{R_5} (CH)
112	~3220(о.с.)	3322	631.9	q_{R_3} (OH), $q_{R_5 R_3}$ (OH)
113	~3400(о.с.)	3508	41.8	q_{R_4} (OH)
114	–	3550	22.7	q_{R_5} (OH)

Примечание. Условные обозначения см. стр. 3.



При переходе к комплексу Ша частоты этих колебаний уменьшаются соответственно на 13 и 12 см^{-1} , а интенсивности перераспределяются. Полосы измеренного ИК спектра, соответствующие этим колебаниям, являются спектрально-структурными признаками молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D- глюкопиранозиды. Таким образом, можно заключить, что образование водородной связи значительного влияния на полосы, являющиеся спектрально-структурными признаками 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиды, не оказывает.

При комплексообразовании частоты $\nu_{87}=3540$ и $\nu_{86}=3538\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным ко-

лебаниям O–H свободной молекулы, сдвигаются в низкочастотную сторону, а интенсивности этих колебаний возрастают на порядок. На рис. 3 приведены измеренный ИК спектр в этой области, под ним – рассчитанные спектры комплексов Па (сплошная кривая), Ша (пунктирная кривая) и пики малой интенсивности в высокочастотной области, соответствующие колебаниям свободной молекулы (штриховые кривые). Частота ν_{87} сдвигается на 108 см^{-1} (Н-комплекс Па). При этом интенсивность этого колебания возрастает в 18 раз. Частота ν_{86} сдвигается на 216 см^{-1} , а интенсивность колебания возрастает в 16 раз (Н-комплекс Ша).

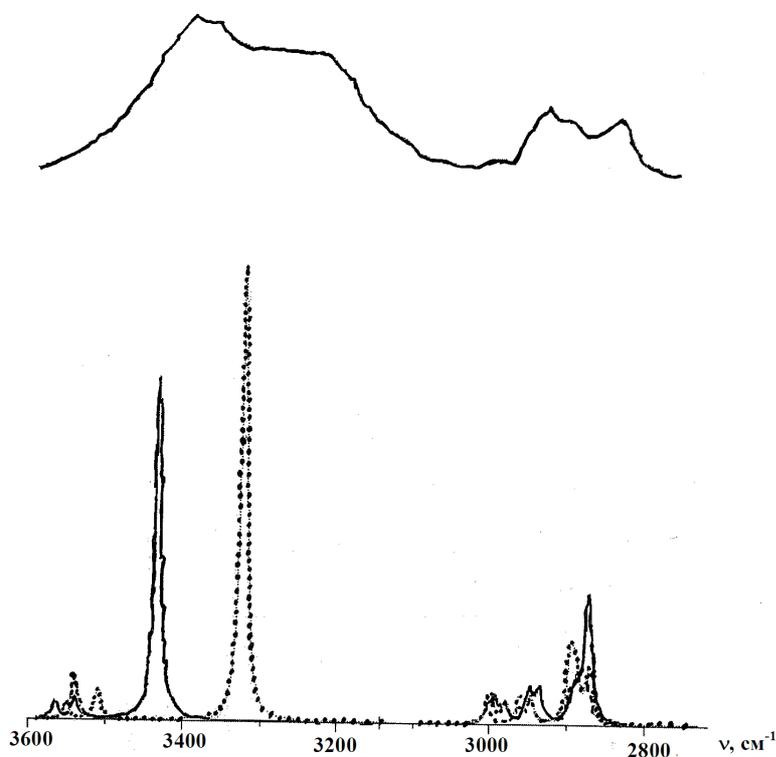


Рис. 3. Измеренный и рассчитанные спектры Н-комплексов молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиды с этиловым спиртом: Па (сплошная кривая), Ша (пунктирная кривая) и молекулы (штриховая кривая)

Анализ рассчитанных ИК спектров комплексов Па и Ша в области $3700\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ позволяет сделать выводы о том, что образование водородной связи, обусловленное наличием в образце Н-комплексов различного строения, в частности димеров I, II и III, приводит к тому, что помимо двух полос слабой интенсивности, соответствующих колебаниям связей O–H свободной молекулы $\nu_{87}=3540$ и $\nu_{86}=3538\text{ см}^{-1}$, в спектре образца возникают дополнительно четыре полосы с аномально большой интенсивностью,

сдвинутые в низкочастотную сторону. Эти сдвиги, как следует из табл. 2, лежат в пределах от 108 до 216 см^{-1} . Величины сдвигов коррелируют с энергией водородной связи и длиной водородного мостика O---H–O. Вполне вероятно, что в ИК спектре смеси димеров I, II и III возможны полосы, сдвинутые на величину, превосходящую 216 см^{-1} . Эти четыре полосы участвуют в формировании общего контура. Если предположить, что в образце помимо димеров с какой-то вероятностью реализуются Н-комплексы более



сложного строения, то возможно возникновение других дополнительных интенсивных полос в области 3700–3150 см⁻¹ ИК спектра 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида, влияющих на формирование общего контура в рассматриваемой области. Указанный механизм формирования контура полосы в данной области, конечно, не является единственным.

Заключение

Анализ результатов моделирования структуры и ИК спектров молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и её Н-комплексов с этиловым спиртом и димеров позволяет сделать выводы о строении образца и влиянии на его ИК спектр водородной связи.

Образовавшиеся в образце водородные связи могут быть классифицированы как связи средней силы.

Их образование проявляется в наличии в образце Н-комплексов различного строения: в частности, димеров I, II и III и, возможно, более сложных. Структура молекулы при этом изменяется незначительно, в основном в окрестности ядра Н-комплекса. На геометрические параметры пиранозного кольца водородная связь не оказывает влияния: его конформация сохраняется в форме «кресло».

Комплексообразование незначительно влияет на колебания в средней области (1500–500 см⁻¹): частоты изменяются незначительно, интенсивности изменяются в большей степени, в ряде случаев имеет место их перераспределение.

Комплексообразование не влияет на полосы, являющиеся спектрально-структурными признаками 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида: это – валентные колебания нитрогрупп с частотами $\nu_{74}=1766$ и $\nu_{75}=1775$ см⁻¹.

Из-за образования Н-комплексов различного строения в области 3700–3150 см⁻¹ помимо двух полос малой интенсивности, соответствующих колебаниям связей О–Н свободной молекулы, в ИК спектре возникают дополнительные полосы, соответствующие колебаниям связей О–Н в комплексе. Их число не меньше числа комплексов, различающихся строением. Эти полосы, сдви-

нутые на 100–250 см⁻¹, имеют аномально высокую интенсивность, на порядок превосходящую интенсивность соответствующих колебаний в свободной молекуле, формируют контур полосы. Авторы отдают себе отчет в том, что описанный механизм формирования контура широкой полосы в указанной области не является единственным.

Список литературы

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
2. Попл Дж. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03 // Revision B.03, Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
4. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Расчет и анализ частот нормальных колебаний 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида // Журн. прикл. спектр. 1997. Т. 64, № 6. С. 724–728.
5. Королевич М. В., Жбанков Р. Г., Сивчик В. В., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Анализ межмолекулярных воздействий нитратных групп в кристалле тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозида на основе полного расчета частот и интенсивностей полос в ИК спектре // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294, № 3. С. 629–633.
6. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Квантовохимический расчет интенсивностей полос поглощения и интерпретация ИК спектра тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозида // Журн. прикл. спектр. 1989. Т. 50, № 6. С. 945–951.
7. Korolevich M. V., Zhbakov R. G., Sivchik V. V. Calculation of absorption band frequencies and intensities in the IR spectrum of α-D-glucose in a cluster // J. Mol. Structure. 1990. Vol. 220. P. 301–313.
8. Королевич М. В., Жбанков Р. Г., Сивчик В. В., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Интерпретация ИК спектров α-D-галактозы на основе согласованного расчета колебательных частот и интенсивностей полос поглощения // Журн. прикл. спектр. 1992. Т. 56, № 3. С. 373–380.
9. Бабков Л. М., Баран Я., Давыдова Н. А., Петрашко А., Успенский К. Е. Теоретическое и экспериментальные исследования структуры и межмолекулярных взаимодействий в 2-бифенилметаноле // Журн. структ. химии. 2006. Т. 47, № 4. С. 759–766.
10. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Успенский К. Е. Водородная связь и структуры 2-, 3- и 4-бифенилметанолов // Журн. структ. химии. 2008. Т. 49, № 3. С. 421–429.



УДК 517.9

ВЛИЯНИЕ СИНФАЗНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДИНАМИКУ СВЯЗАННЫХ СИСТЕМ С УДВОЕНИЕМ ПЕРИОДА

Е. С. Попова¹, Е. П. Селезнев²

¹Саратовский государственный университет

²Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН

E-mail: lenochkafnp@yandex.ru



Численно исследуется система связанных квадратичных отображений, находящаяся под синфазным гармоническим воздействием. На основе оценки спектра ляпуновских показателей, исследована структура пространства управляющих параметров, построены области существования мультистабильных состояний, изучена эволюция их бассейнов притяжения.

Ключевые слова: отображения, мультистабильность, спектр ляпуновских показателей, странный нехаотический аттрактор, хаос, корреляционная размерность, бассейны притяжения.

Influence of the Co-Phase Harmonic Excitation on the Dynamics of the Two Coupled Period Doubling Systems

E. S. Popova, E. P. Seleznev

The system of two coupled maps under in-phase harmonic forcing is investigated numerically. By calculating of the Lyapunov exponent spectrum the structure of control parameters space is investigated, the existence regions of the various multistable states are presented, the structure of the basins of attraction is studied.

Keywords: maps, multistability, Lyapunov exponent spectrum, strange nonchaotic attractor, chaos, correlation dimension, basins of attraction.

Система двух симметрично связанных идентичных объектов, каждый из которых демонстрирует при изменении управляющего параметра переход к хаосу, является одним из эталонных объектов нелинейной динамики и является важным звеном при переходе к изучению хаоса в многомерных и распределенных системах [1–3]. Ярким примером является исследование динамики одномерных отображений с последующим переходом к связанным системам и цепочкам [2–9]. Так, если в одномерном отображении реализуются лишь два сценария перехода к хаосу: через последовательность удвоений периода и режим перемежаемости, то уже в двух связанных системах имеет место рождение тора и многообразие мультистабильных регулярных и хаотических движений. Усложнение систем возможно как по пути увеличения количества взаимодействующих элементов, так и по пути введения внешних гармонических и более сложных воздействий [2–9]. Такой подход, в частности, позволил достаточно подробно изучить переход к хаосу через рождение

странного нехаотического аттрактора [10–14]. Логичным развитием исследований в этом направлении является изучение связанных систем.

Интерес к связанным неавтономным системам обусловлен тем, что, с одной стороны, в отсутствие связи каждая из подсистем демонстрирует переход к хаосу через рождение странного нехаотического аттрактора [10–14]. Возникает вопрос: какова динамика и структура пространства управляющих параметров более сложной связанной системы? С другой стороны, известно [6–9], что в отсутствие гармонического воздействия, связанная система демонстрирует иерархию мультистабильных состояний, различные сценарии перехода к хаосу, и соответственно возникает вопрос: как влияет внешнее гармоническое воздействие на многообразие мультистабильных состояний, сценарии перехода к хаосу? Проблема оказывается достаточно сложной, так как и само воздействие может быть реализовано различными способами. Возникает целый спектр вопросов: каковы последствия такого воздействия, какова динамика системы, ее аттракторы, сценарии перехода к хаосу, структура пространства управляющих параметров, влияние и роль свойств симметрии и типов связи, характер и эволюция границ бассейнов притяжения.

Целью данной работы является исследование динамики двух связанных подсистем, демонстрирующих с изменением управляющего параметра переход к хаосу через последовательность удвоений периода и находящихся под внешним синфазным гармоническим воздействием с иррациональным значением его частоты.

Численно исследовалась система квадратичных отображений с диссипативной связью с гармоническим воздействием вида

$$\begin{cases} x_{n+1} = \lambda - x_n^2 + k \cdot (x_n^2 - y_n^2) + \varepsilon \cdot \cos(2\pi\omega), \\ y_{n+1} = \lambda - y_n^2 + k \cdot (y_n^2 - x_n^2) + \varepsilon \cdot \cos(2\pi\omega), \end{cases} \quad (1)$$

где λ – управляющий параметр, k – параметр связи, ε – амплитуда дополнительного воздействия,



ω – частота воздействия. Для системы (2) при $\varepsilon=0$ известно, что при $k \rightarrow 0$ наблюдается множество мультистабильных состояний, иерархия которых подробно описана в [6–9].

На рис. 1 представлены области существования различных динамических режимов на плоскости управляющих параметров (k, λ) , при фиксированных $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon = 0.1$, построенные по результатам вычислений спектра ляпуновских показателей. Вычисления проводились с помощью перенормировки и ортогонализации Грамма–Шмидта [3]. Светлым тоном отмечены области существования синфазных регулярных режимов (с отрицательными ляпуновским показателями), серым – синфазных хаотических (с одним положительным ляпуновским показателем),

тёмным – области существования несинфазных режимов. В выделенных фрагментах представлены проекции фазовых портретов на плоскости (x_n, y_n) и (x_{n+1}, x_n) наиболее типичных аттракторов. При $\varepsilon=0$ в системе (1) эволюционируют циклы, многообразие которых подробно описано в [8], а представленная структура плоскости параметров (k, λ) хорошо совпадает с известными результатами [8]. С введением гармонического воздействия в системе (1) эволюционируют торы и режимы, сформировавшиеся в результате их бифуркаций. Фрагменты 1 и 2 соответствуют синфазному тору, 3 и 4 – удвоенному синфазному тору, 5 и 6 – странному нехаотическому аттрактору, 7 и 8 – синфазному хаосу или режиму полной хаотической синхронизации, 9 и 10 – гиперхаосу.

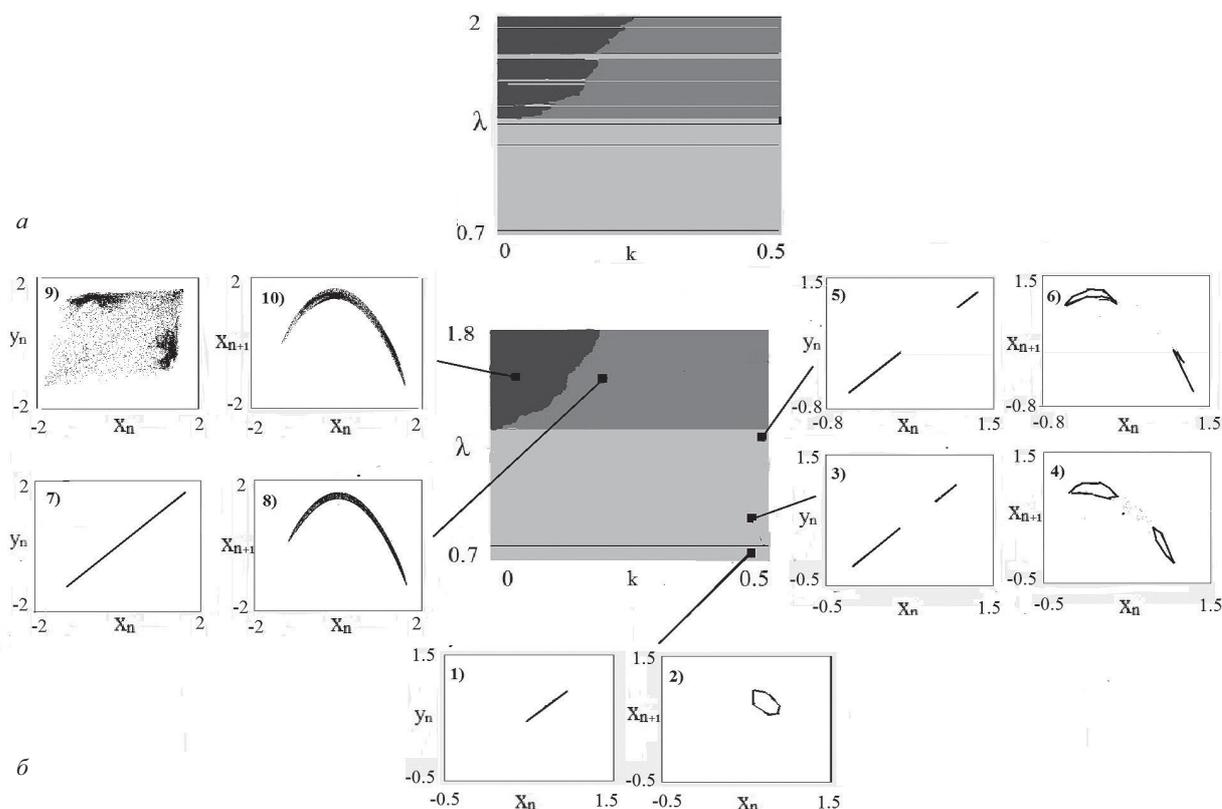


Рис. 1. Плоскость параметров (k, λ) : а – при $\varepsilon = 0$; б – при $\varepsilon = 0.1$

Рассмотрим более подробно эволюцию синфазного тора, для этого выберем (см. рис. 1, б) значение параметра связи, равное $k = 0.45$, и рассмотрим эволюцию тора вначале с увеличением λ , а затем – с уменьшением k . При $k = 0.45$ с увеличением параметра λ тор Т (фрагменты 1 и 2 на рис. 1, б) претерпевает бифуркацию удвоения, в результате которой рождается удвоенный тор 2Т (фрагменты 3 и 4). С приближением к границе

перехода порядок-хаос на плоскости (x_{n+1}, x_n) наблюдается искажение формы проекции фазового портрета, на ней появляются изломы. Оценка корреляционной размерности показывает, что переходу к хаосу предшествует рождение странного нехаотического аттрактора. Для аттрактора, представленного на фрагментах 5 и 6, оценка размерности дает значение $d_c = 1.15$, что указывает на наличие у аттрактора фрактальных свойств,



в то же время ляпуновский показатель остается отрицательным. При дальнейшем увеличении параметра λ в системе формируется хаотический аттрактор. Проекция аттрактора на плоскость (x_n, y_n) лежит на диагонали, что соответствует равенству динамических переменных $x_n = y_n$, что свидетельствует о наличии режима полной хаотической синхронизации. Уменьшение связи качественно не влияет на режим хаотической синхронизации (фрагменты 7, 8). Вблизи границы области существования синфазных режимов, полная синхронизация нарушается, при этом на проекции фазового портрета на плоскости (x_n, y_n) появляются фазовые точки, не принадлежащие ди-

агонали. В целом следует отметить, что синфазное воздействие стабилизирует режим хаотической синхронизации [13–16]. На рис. 2 представлена зависимость ляпуновских показателей системы от амплитуды воздействия при $k = 0.15$ и $\lambda = 1.56$. Из рис. 2 видно, что с увеличением параметра ε наблюдается некоторое уменьшение значений обоих показателей Ляпунова, что свидетельствует о стабилизации синфазного режима. Уменьшение старшего (положительного) ляпуновского показателя указывает на некоторое подавление хаоса в системе, а уменьшение младшего (отрицательного) – на увеличение устойчивости в трансверсальном направлении.

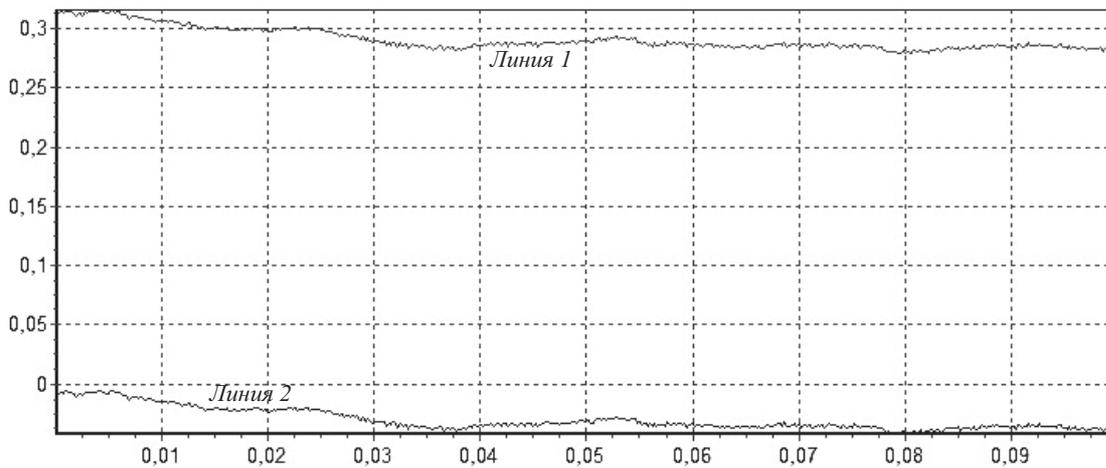


Рис. 2. Зависимость ляпуновских показателей от параметра ε при $k = 0.15$ и $\lambda = 1.56$

В целом сравнение рис. 1, а и рис. 1, б показывает, что синфазное воздействие не разрушает режима хаотической синхронизации. Основное отличие состоит в том, что последовательность бифуркаций удвоения синфазного тора является конечной, в отличие от последовательности бифуркаций удвоения синфазного цикла, которая является бесконечной, переходу к хаосу предшествует рождение странного нехаотического аттрактора, сглаживается граница разрушения синфазного режима.

На рис. 3 представлены карты ляпуновских показателей динамических режимов на плоскости параметров (λ, ε) при различных фиксированных значениях параметра связи. Выделенные фрагменты иллюстрируют фазовые портреты типичных режимов. При $k = 0.45$ (рис. 3, а) ляпуновский показатель, характеризующий трансверсальную устойчивость, остается всегда отрицательным, динамика связанной системы тождественна одиночной, а плоскость

параметров повторяет (λ, ε) , аналогичную для квадратичного отображения с гармоническим воздействием [3, 10–12]. В динамике системы, как и в случае одиночной системы [3, 10–12], удвоения торов происходят на соответствующих линиях, которые заканчиваются в терминальных точках **TDT** [3, 10–12]. Уменьшение связи не меняет структуру плоскости параметров (λ, ε) , (рис. 3, б) до тех пор, пока в динамике системы (1) не формируются несинфазные режимы. На рис. 4 представлены карты ляпуновских показателей при $k = 0.003$, в выделенных фрагментах – проекции аттракторов на плоскость (x_n, y_n) . При данном значении параметра связи ляпуновский показатель, характеризующий трансверсальную устойчивость принимает как отрицательные, так и положительные значения, что приводит к формированию иерархии несинфазных режимов.

Фрагмент 1 (рис. 4) соответствует синфазному тору, с переходом через сплошную линию

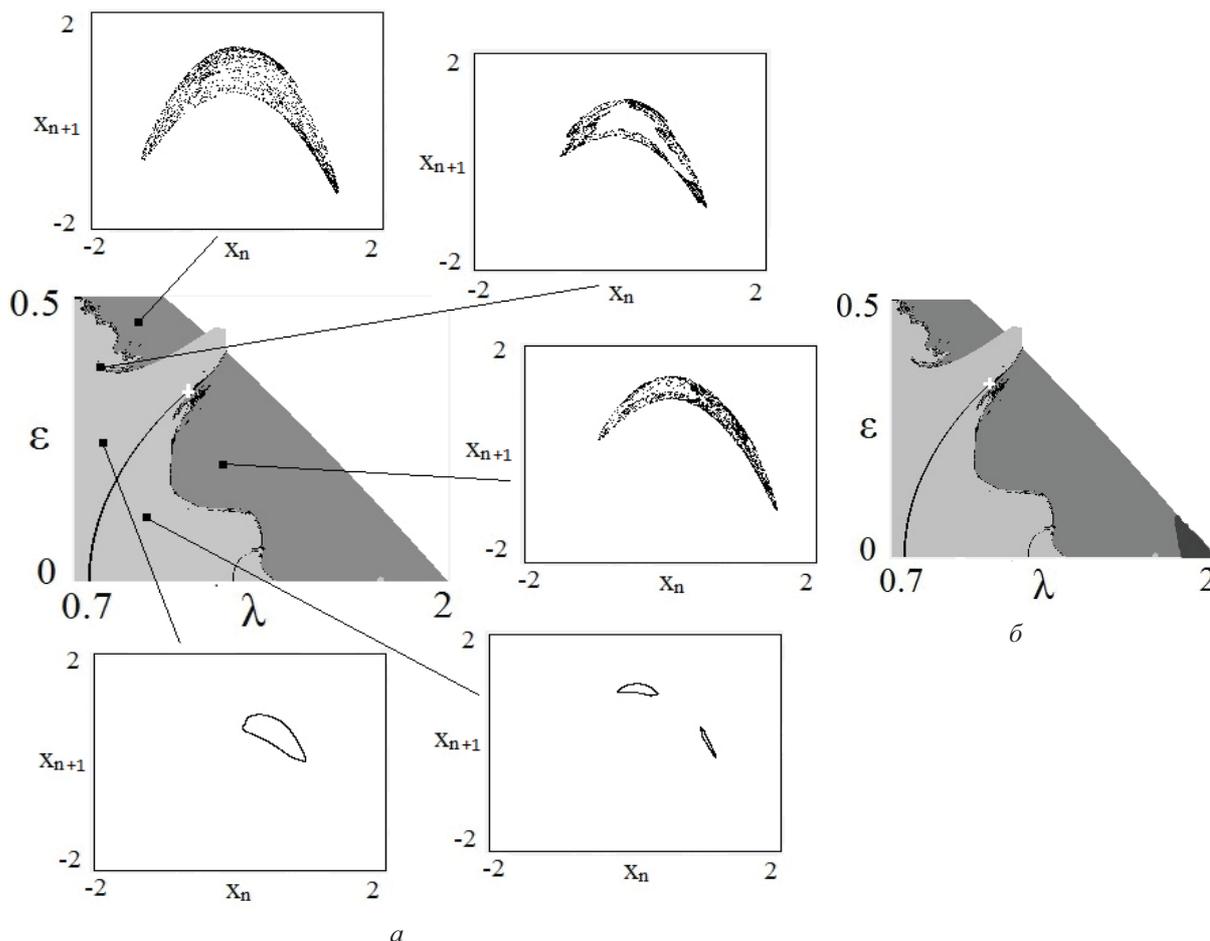


Рис. 3. Плоскость параметров (λ, ϵ) при различных фиксированных параметрах связи: $a - k = 0.15$; $b - k = 0.2$

в результате бифуркации рождается синфазный удвоенный тор (фрагмент 2). С дальнейшим увеличением параметра λ синфазный удвоенный тор эволюционирует к хаосу, аналогичным образом как это показано на рис. 2.

Помимо синфазных режимов в пространстве управляющих параметров, имеются области существования несинфазных режимов, то есть имеет место би- и мультистабильность. Так, в пространстве параметров существует несинфазный удвоенный тор (фрагмент 3 на рис. 4). Можно предположить, что механизм формирования несинфазного тора аналогичен механизму формирования несинфазных циклов [8]. Применительно к данному случаю, представляется следующая схема рождения несинфазного тора. Односвязный тор становится неустойчивым (первый ляпуновский показатель достигает нулевого значения), а в его окрестности рождается удвоенный синфазный тор. Неустойчивый односвязный тор с изменением управляющих параметров претерпевает бифуркацию удвое-

ния (второй ляпуновский показатель достигает нулевого значения), и в результате рождается неустойчивый несинфазный удвоенный тор. При дальнейшем увеличении параметров неустойчивый несинфазный удвоенный тор становится устойчивым.

Эволюция несинфазного тора качественно отличается от эволюции синфазного. С увеличением λ несинфазный тор претерпевает бифуркацию, в результате которой рождается трехмерный тор (фрагмент 4). Область существования трехмерного тора имеет сложную структуру, в ней имеют место зоны синхронизации к двумерному тору. При дальнейшем увеличении λ наблюдается синхронизация трехмерного тора, в результате которой рождается пара четырех обходных двумерных торов (фрагменты 5 и 6), которые существуют также на отдельных листах. Эти торы симметричны друг другу относительно диагонали плоскости (x_n, y_n) , и соответственно их дальнейшая эволюция с изменением управляющих параметров идентична.

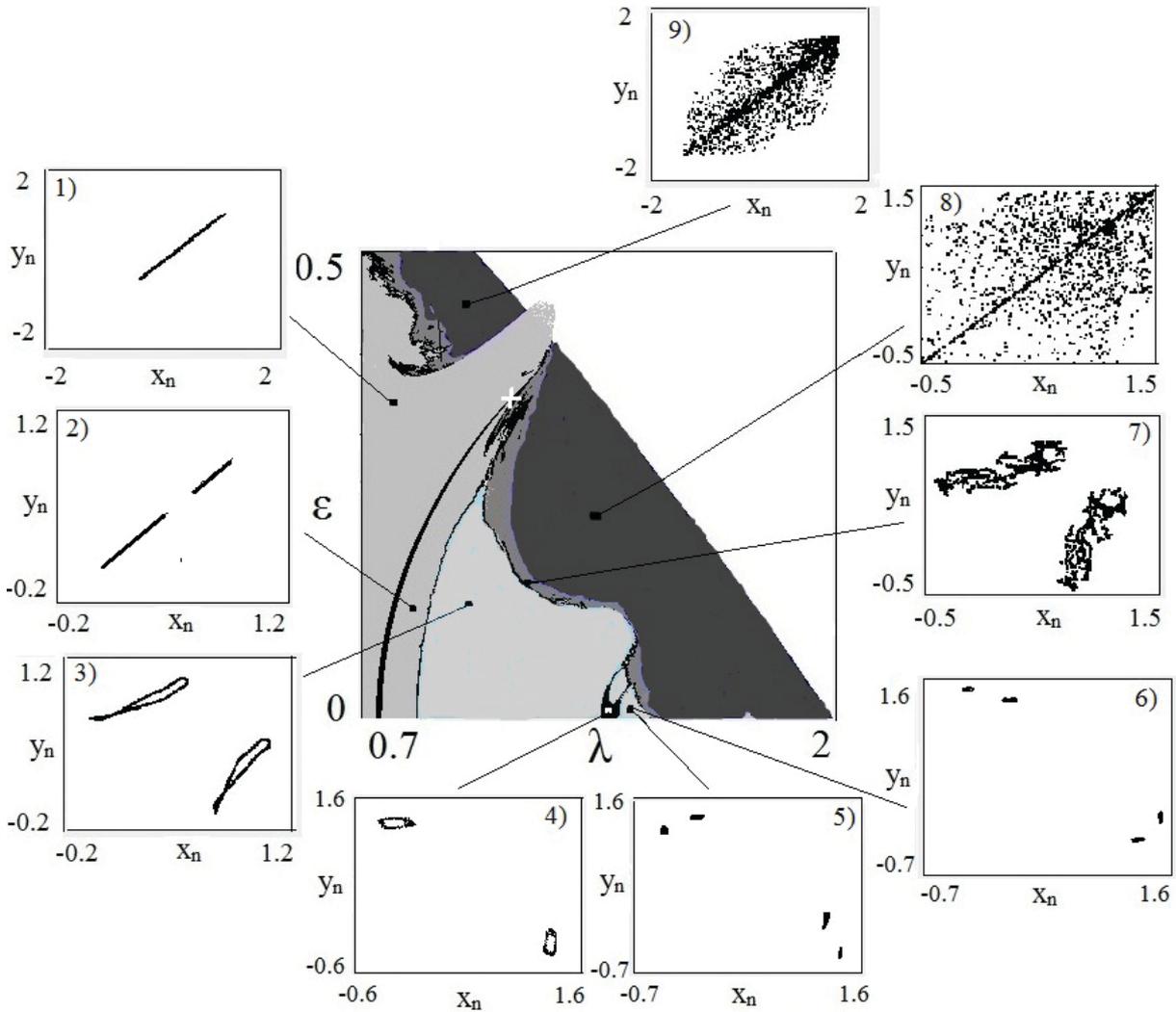


Рис. 4. Плоскость параметров (λ, ϵ) при $k = 0.03$ и фазовые портреты в характерных точках

В целом плоскость параметров (λ, ϵ) имеет сложную многолистную структуру, аналогично [8], и каждый несинфазный режим эволюционирует на отдельном листе. Однако в отличие от [8] последовательность бифуркаций торов является конечной, завершающейся переходом к хаосу через рождение странного нехаотического аттрактора.

На рис. 5 представлены бассейны притяжения аттракторов при различных значениях управляющих параметров. Качественно эволюция бассейнов притяжения повторяет аналогичную для связанных квадратичных отображений [15–19]. С изменением параметра λ в результате формирования би- и мультистабильности бассейн притяжения тора дробится на бассейны притяжения удвоенных синфазного и несинфазного торов (рис. 5, а). При дальнейшем увеличении λ бассейн

притяжения несинфазного тора преобразуется в бассейн притяжения трехмерного тора (рис. 5, б), а бассейн притяжения синфазного удвоенного тора дробится на бассейны притяжения учетверенных синфазного и несинфазного торов. Дальнейшее увеличение параметра λ приводит к дроблению бассейна притяжения трехмерного тора на бассейны притяжения торов, родившихся в результате синхронизации трехмерного (рис. 5, в). Данные изменения бассейнов притяжения сопровождаются формированием известной структуры «озер» и «островов» [20, 21].

В целом для многообразия квазипериодических и хаотических режимов исследуемой системы аналогично [8] можно ввести следующую классификацию: в пределе нулевых связи и амплитуды воздействия N -связный тор (где $N = 0, 1, 2 \dots$) может быть реализован N способа-

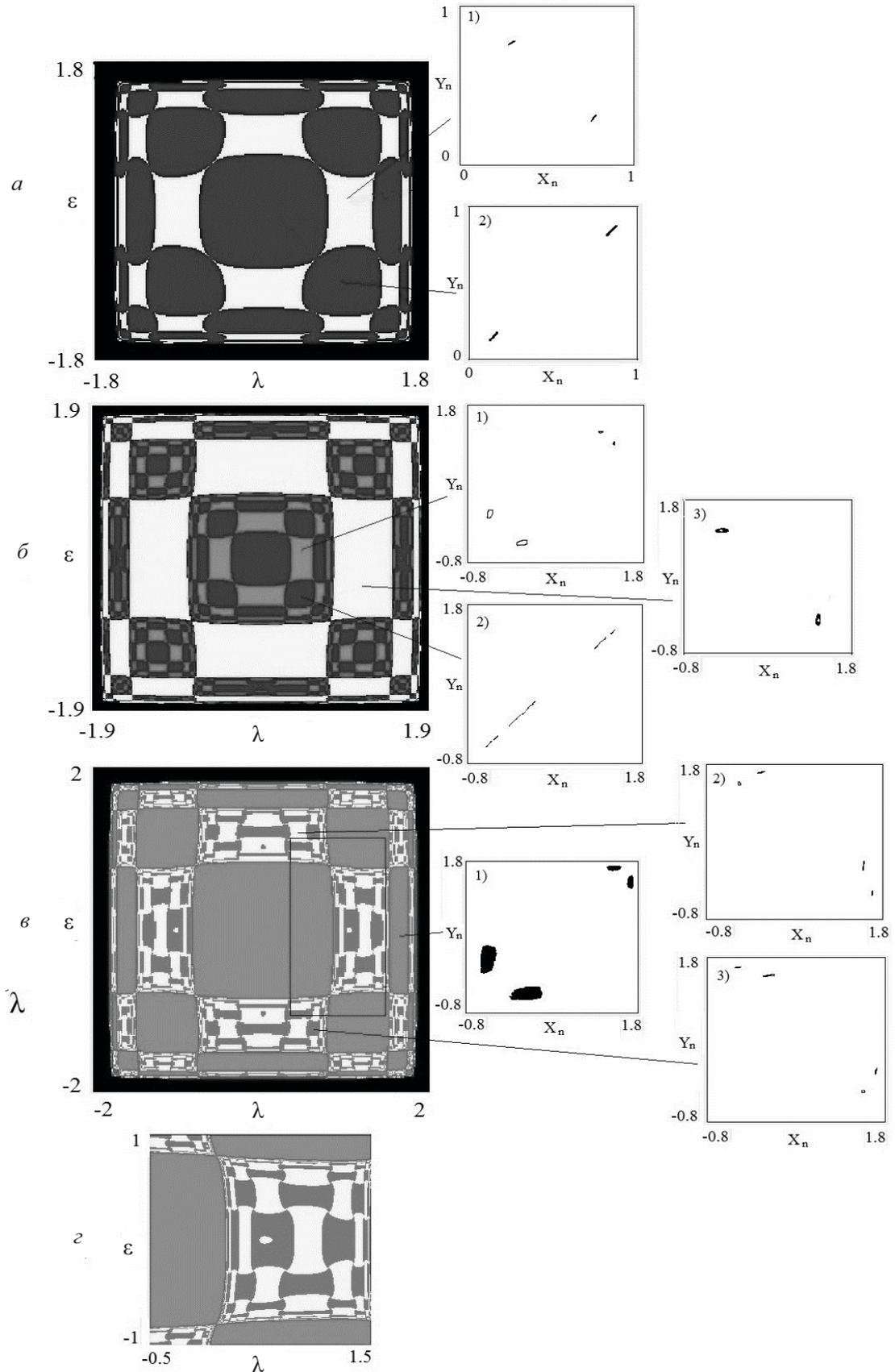


Рис. 5. Бассейны притяжения аттракторов при $\varepsilon = 0.01$, $k = 0.03$ и значениях параметра: $a - \lambda = 0.87$; $\bar{b} - \lambda = 1.37$; $\bar{e} - \lambda = 1.42$



ми, отличающимися сдвигом реализаций x_n и y_n на интервал дискретного времени $T = 0, 1, 2 \dots, N-1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-02-91334 и 11-02-00599).

Список литературы

1. Рабинович М. И., Трубецков Д. И. Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, 1984.
2. Kaneko K. Collaps of tori and genesis of chaos in dissipative system. World Scientific, 1986. 264p.
3. Кузнецов С. П. Динамический хаос (курс лекций). М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2001. 296 с.
4. Feigenbaum M. I. Quantitative universality for a class of nonlinear transformations. // J. Stat. Phys. 1978. Vol. 19, № 1. P. 25–52.
5. Фейгенбаум М. Универсальность в поведении нелинейных систем // УФН. 1983. Т. 141, вып. 2. С. 343–374.
6. Pikovsky A. S. On Interaction of Strange Attractors // Z. Phys. B. 1984. Vol. 55. P. 149–154.
7. Кузнецов С. П. Масштабно инвариантная структура пространства параметров связанных систем Фейгенбаума // ЖТФ. 1985. Т. 55, № 9. С. 1830–1834.
8. Астахов В. В., Безручко Б. П., Ерастова Е. Н., Селезнев Е. П. Виды колебаний и их эволюция в диссипативно связанных фейгенбаумовских системах // ЖТФ. 1990. Т. 60, вып. 10. С. 19–26.
9. Grebogi C., Ott E., Pelican S., Yorke J. Strange attractor that are not chaotic // Physica. 1984. Vol. D13. P. 261.
10. Безручко Б. П., Кузнецов С. П., Пиковский А. С., Фойдель У., Селезнев Е. П. О динамике нелинейных систем под внешним квазипериодическим воздействием вблизи точки окончания линии бифуркации удвоения тора // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5, № 6. С. 3–20.
11. Bezruchko B. P., Kuznetsov S. P., Seleznev Ye. P. Experimental observation of dynamics near the torus–doubling terminal critical point // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62, № 6. P. 7828–7830.
12. Захаревич А. М., Селезнев Е. П. Структура пространства управляющих параметров модели нелинейного осциллятора при двухчастотном воздействии // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2001. Т. 9, № 2. С. 39–44.
13. Астахов В. В., Безручко Б. П., Пономаренко В. И., Селезнёв Е. П. Квазигомогенные стохастические движения и их разрушение в системе связанных нелинейных осцилляторов // Изв. вузов. Радиофизика. 1988. Т. 31, № 5. С. 627–630.
14. Кузнецов С. П. Универсальность и подобие в поведении связанных систем Фейгенбаума // Изв. вузов. Радиофизика. 1985. Т. 28, № 8. С. 991–1007.
15. Astakhov V., Shabunin A., Kapitaniak T., Anishchenko V. Loss of Chaos Synchronization through the Sequence of Bifurcations of Saddle Periodic Orbits // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 76, № 6. P. 1014–1017.
16. Maistrenko Yu. L., Maistrenko V. L., Popovych O., Mosekilde E. Desynchronization of chaos in coupled logistic maps // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60, № 3. P. 2817–2830.
17. Безручко Б. П., Смирнов Е. В., Селезнев Е. П. Эволюция бассейнов притяжения аттракторов симметрично связанных систем с удвоением периода // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21, вып. 8. С. 12–17.
18. Астахов С. А., Безручко Б. П., Смирнов Д. А., Селезнев Е. П. Эволюция бассейнов притяжения связанных систем с удвоением периода // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5, № 2. С. 87–89.
19. Безручко Б. П., Селезнев Е. П. Бассейны притяжения хаотических аттракторов в связанных системах с удвоением периода // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, вып. 4. С. 40–46.
20. Mira C., Fournier-Prunaret D., Gardini L., Kawakami H., Cathala J. C. Basin bifurcations of two-dimensional noninvertible maps : fractalization of basins // Intern. J. of Bifurcation and Chaos. 1995. Vol. 4, № 2. P. 343–381.
21. Мира К. О бассейнах, порождаемых двумерными необратимыми отображениями // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1996. Т. 4, № 2. С. 40.



УДК 517.9

ДИНАМИКА СВЯЗАННЫХ НЕАВТОНОМНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ С ИРРАЦИОНАЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ЧАСТОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ



Е. С. Попова¹, А. М. Захаревич¹, Е. П. Селезнев^{1, 2}

¹Саратовский государственный университет

²Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН

E-mail: lenochkafnp@yandex.ru

В работе экспериментально исследуется динамика двух связанных неавтономных нелинейных осцилляторов при иррациональном соотношении частот воздействия. На плоскости параметров внешнего воздействия построены области существования различных динамических режимов. Показано, что в случае иррационального соотношения частот и, как следствие, инвариантности динамики системы к фазам или разности фаз воздействия, в фазовом пространстве системы существует ограниченный набор типов поведения торы, удвоенные торы, странный нехаотический, хаотический и гиперхаотические аттракторы. Переход к хаосу происходит через рождение СНА или режим перемежаемости тор–хаос.

Ключевые слова: динамические системы, неавтономный нелинейный осциллятор, квазипериодические колебания, тор, странный нехаотический аттрактор, хаотический аттрактор, гиперхаос, перемежаемость.

Dynamics of the Coupled Nonautonomous Nonlinear Oscillators with Irrational Driving Frequencies Ratio

E. S. Popova, A. M. Zakharevich, E. P. Seleznev

In present article the system of the two coupled nonautonomous nonlinear oscillators with irrational driving frequencies ratio is investigated experimentally. The existence regions of the various dynamical types are presented on the external excitation parameter plan. It is shown that in the case of irrational driving frequencies ratio and as result invariance system dynamics due to phases or phase difference of excitation in phase space exist torus, double torus, strange nonchaotic attractor, chaos and hyperchaos only. Transition to chaos take place through strange nonchaotic attractor birth or torus – chaos intermittency.

Key words: dynamical system, nonautonomous nonlinear oscillator, quasiperiodic oscillation, torus, strange nonchaotic attractor, chaos, hyperchaos, intermittency.

Введение

Теоретическим, численным и экспериментальным исследованиям гармонически возбуждаемых нелинейных осцилляторов посвящено огромное число работ. Известные уравнения Дуффинга, Матье, Тода, Морзе стали в этих исследованиях классическими [1–10]. На этих примерах изучены характерные типы фазовых портретов, многообразие устойчивых и неустойчивых циклов, ис-

следована структура пространства управляющих параметров, роль симметрии потенциальной функции, проверены известные закономерности и свойства скейлинга вблизи границы перехода порядок – хаос, проведена оценка размерностных характеристик аттракторов.

В случае более сложного, квазипериодического, воздействия, исследован переход к хаосу через рождение странного нехаотического аттрактора. Возможность исследовать тонкие детали квазипериодической динамики обусловлена тем, что в системах с квазипериодическим воздействием отсутствует эффект синхронизации, а значения частот гармонических составляющих воздействия являются управляющими параметрами, которые можно задавать произвольно. В эксперименте их легко регулировать, обеспечивая любое желаемое соотношение частот. Как выяснилось, на пути от регулярной динамики к хаосу в системах с квазипериодическим внешним воздействием очень часто встречается своего рода промежуточный тип поведения, которому в фазовом пространстве соответствует странный нехаотический аттрактор.

Странные нехаотические аттракторы впервые были описаны в работе Гребоджи с соавторами в 1984 году [11]. С тех пор они исследовались численно и экспериментально [11–16]. Для странных нехаотических аттракторов характерно совмещение определенных свойств регулярных режимов и хаоса. Так же как регулярные аттракторы, они имеют нулевые старшие ляпуновские показатели, однако их геометрическая структура фракталоподобная, как у хаотических аттракторов. Спектрально-корреляционные свойства, характерные для режима странного нехаотического аттрактора, также оказываются промежуточными между порядком и хаосом – генерируемый спектр является сингулярно-непрерывным. Появление подобных режимов колебаний делает всю картину перехода к хаосу весьма нетривиальной.



Переход от одиночного осциллятора к связанным осцилляторам, а затем к цепочкам и решеткам традиционно в теории колебаний и волн [17–19] является классическим приемом исследования и рассматривается как промежуточный этап при последовательном переходе к волновым процессам. Однако применительно к связанным нелинейным осцилляторам исследования затрагивали резонансные явления и отдельные переходы порядок–хаос [17, 20–23]. В [24, 25] подробно изучена иерархия мультистабильных периодических, квазипериодических и хаотических и гиперхаотических режимов колебаний для случая синфазного воздействия. В то же время исследования динамики связанных неавтономных осцилляторов при произвольном рациональном и иррациональном соотношении частот воздействия не проводились.

Целью данной работы является экспериментальное исследование динамики и структуры пространства управляющих параметров связанных нелинейных колебательных контуров при иррациональном соотношении частот воздействия.

Экспериментальная установка

На рис. 1, а приведена схема экспериментальной установки. Она содержит коле-

бательные контура $L_1R_1D_1$ и $L_2R_2D_2$, между идентичными точками которых включен элемент связи – переменный резистор $R_{св}$ (рис. 1, б) или конденсатор переменной емкости $C_{св}$ (рис. 1, в). Контура возбуждались гармоническими сигналами амплитуд A_1 и A_2 и частотами ω_1 и ω_2 соответственно. Для идентификации странных нехаотических аттракторов в эксперименте была предусмотрена возможность задания рационального соотношения частот и регулировки сдвига фаз между возбуждающими сигналами $\Delta\varphi$, аналогично [12–16]. Наиболее подробно методика идентификации СНА описана в [16]. Частота воздействия $f_1 = \omega_1/2\pi$ была фиксирована и близка частоте линейного резонанса одиночного контура.

Динамика связанной системы исследовалась в зависимости от параметров воздействия A_1 и A_2 , при фиксированных значениях соотношения частот ω_1/ω_2 , параметров $k_1 = 1/R_{св}$, в случае резистивной (диссипативной) и $k_2 = C_{св}$, в случае емкостной (инерционной) связи. В экспериментах регистрировались временные реализации напряжений $U_1(t)$, $U_2(t)$ на диодах, токов $I_1(t)$, $I_2(t)$ в контурах, спектры мощности, фазовые соотношения между гармониками в спектре, проекции фазовых портретов и стробоскопические сечения.

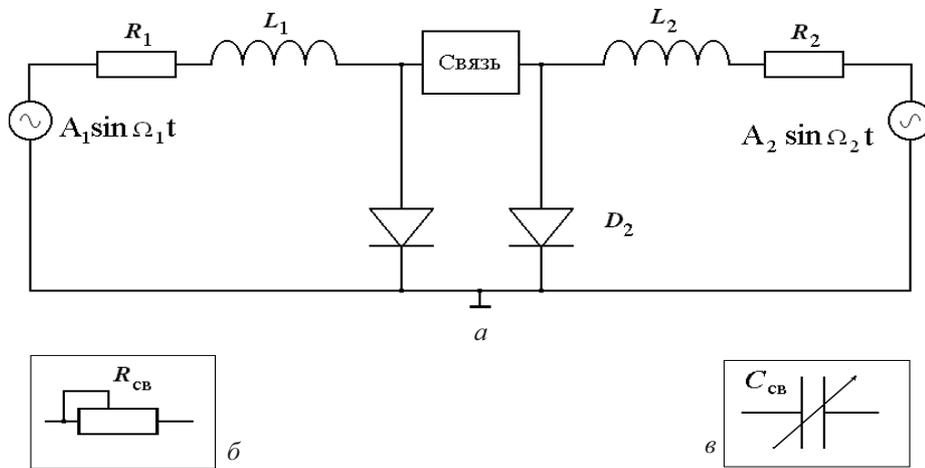
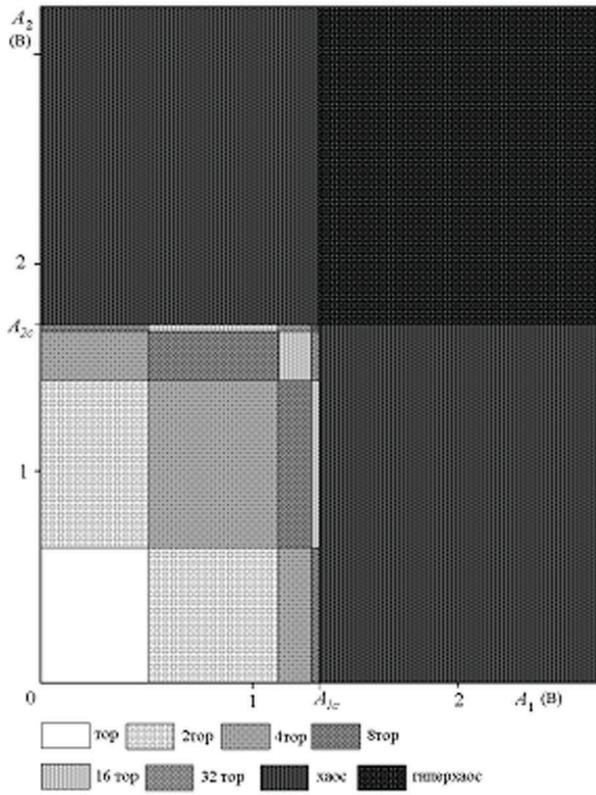


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а) и элементы диссипативной (б) и инерционной (в) связи

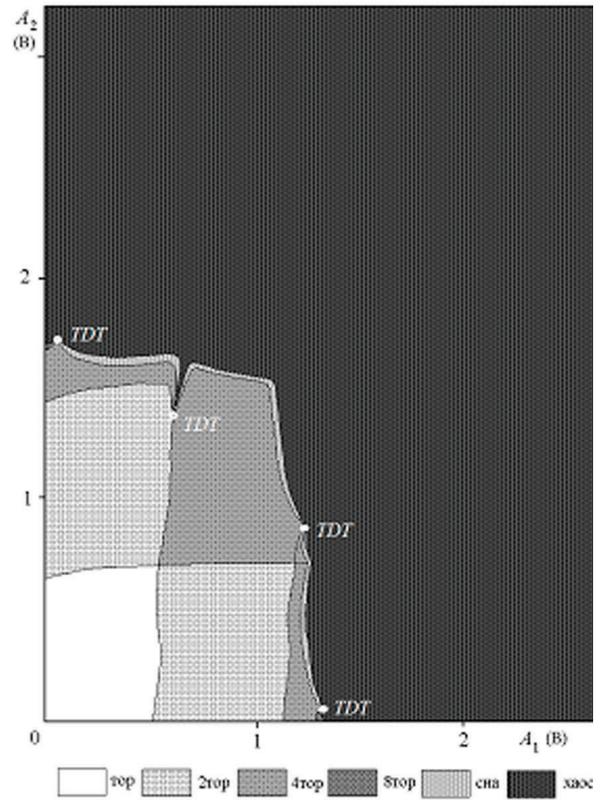
Случай диссипативной связи

На рис. 2 приведена структура пространства управляющих параметров (A_1, A_2) при соотношении частот воздействия $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\sqrt{5}-1}{2} \cdot \frac{7}{5}$. Белым цветом и различными тонами серого цвета обозначены области существования тора, удво-

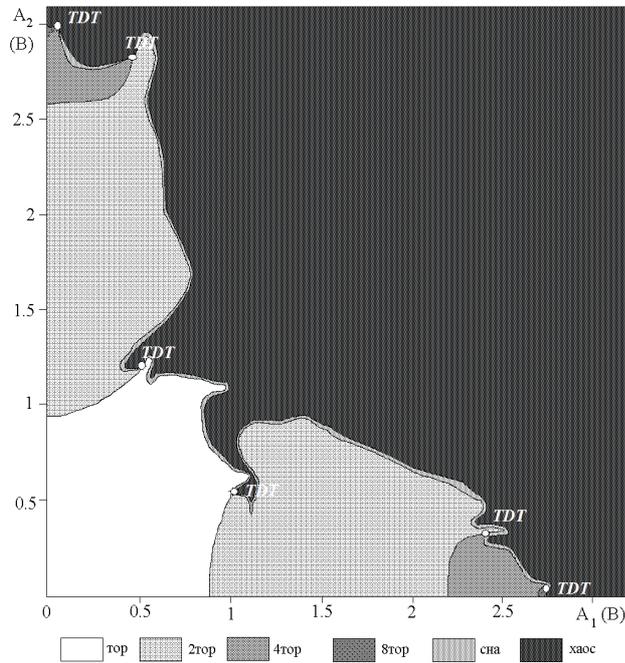
енных торов, хаоса и гиперхаоса. В отсутствие связи (рис. 2, а, $R_{св} \rightarrow \infty$) плоскость параметров внешнего воздействия напоминает шахматную доску, размеры клеток которой будут уменьшаться с приближением к критическим значениям параметров A_{1c} и A_{2c} . Теоретически областей существования удвоенных торов должно быть бесконечное



a



б



в

Рис. 2. Структура плоскости параметров (A_1, A_2) при: $a - R_{cb} \rightarrow \infty$, $б - R_{cb} = 67$ кОм, $в - R_{cb} = 5.23$ кОм



множество, а их размеры должны подчиняться известным закономерностям Фейгенбаума. Области хаоса имеют место, когда только один из параметров превышает критическое значение, в случае $A_1 > A_{1c}$, $A_2 > A_{2c}$ имеет место область существования гиперхаоса. Следует отметить, что области существования хаоса и гиперхаоса не являются сплошными, в них имеют место «окна прозрачности» регулярных режимов, что обусловлено индивидуальной динамикой каждого из осцилляторов.

Рис. 2, б иллюстрирует структуру плоскости управляющих параметров (A_1, A_2) при сравнительно слабой связи $R_{св} = 67$ кОм. Введение связи приводит к искривлению границ областей существования различных режимов колебаний, а переходу к хаосу предшествует рождение странного нехаотического аттрактора. При данном значении параметра связи длинную (на сколько возможно в эксперименте) последовательность удвоений тора можно наблюдать, только когда один из параметров воздействия стремится к нулю. На плоскости параметров формируются терминальные точки **ТДТ**, на которых берут начало и заканчиваются линии удвоения торов, перехода к странному нехаотическому аттрактору и хаосу. Рис. 3 иллюстрирует проекции аттракторов в сечении Пуанкаре на плоскость ($A_2 \sin \omega_2 t, i$), наблюдаемые при движении по плоскости вдоль линии. Рис. 3, а соответству-

ет гладкому тору, рис. 3, б – удвоенному тору, рис. 3, в – странному нехаотическому аттрактору, рис. 3, г – хаотическому аттрактору. Переход к странному нехаотическому аттрактору на аттракторе в сечении Пуанкаре сопровождается появлением изломов, в окрестности которых наблюдается «зашумление», что в свою очередь говорит о наличии локальной неустойчивости. Изломы на аттракторе в сечении Пуанкаре формируются для определенных значений фазы воздействия, что говорит о наличии фазозависимой динамики и существовании в этом диапазоне значений управляющих параметров странного нехаотического аттрактора. С дальнейшим изменением параметров наблюдается переход к хаосу и его развитие, завершаемое формированием односвязного (в сечении Пуанкаре) аттрактора. В области хаоса имеют место гиперхаотические колебания, однако отследить их области существования в эксперименте сложно.

Увеличение связи или уменьшение $R_{св}$ приводит к росту диссипации в контурах, и, как следствие, увеличению бифуркационных значений параметров воздействия. Рис. 2, в иллюстрирует структуру плоскости параметров (A_1, A_2) при $R_{св} = 5.23$ кОм. Количество областей, где существуют удвоенные торы, сокращается, и картина в целом напоминает аналогичную для нелинейного осциллятора с квазипериодическим воздействием [15, 16].

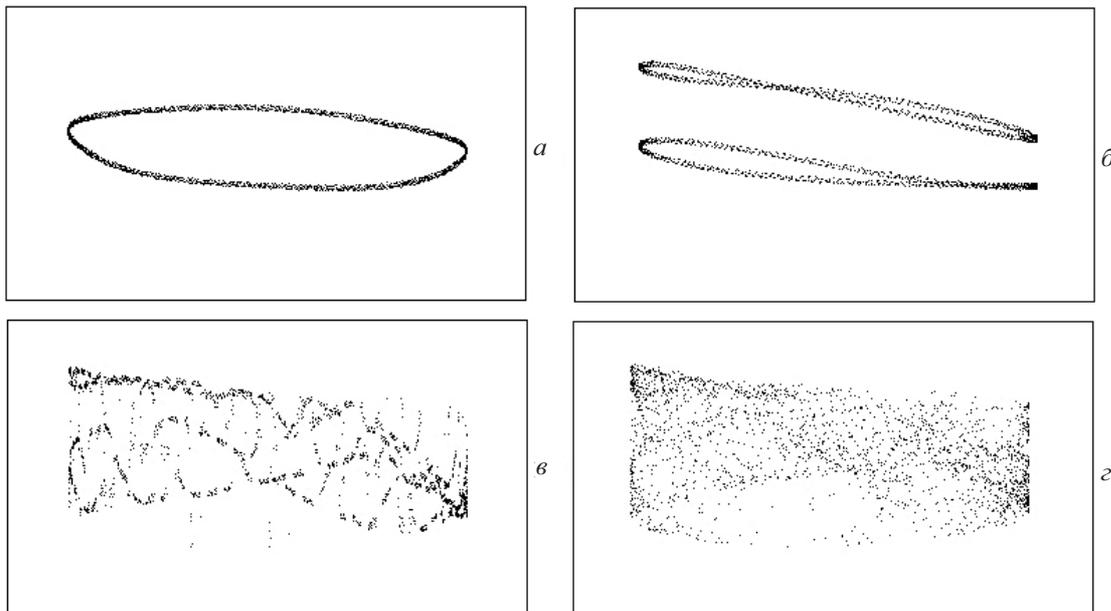


Рис. 3. Стробоскопические сечения проекций фазовых портретов на плоскость ($A_2 \sin \omega_2 t, i$): а – тор, б – удвоенный тор, в – странный нехаотический аттрактор, г – хаотический аттрактор



Случай инерционной связи

Емкостная связь не вносит дополнительных потерь в систему, и в этом случае можно ожидать появления дополнительных бифуркаций, которых не наблюдалось при диссипативной связи. На рис. 4 представлена структура пространства управляющих параметров (A_1, A_2) при $C_{св} = 620$ пФ и соотношении частот $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\sqrt{5}-1}{2} \cdot \frac{7}{5}$. Система обозначений аналогична рис. 2.

Как и в случае диссипативной связи, в динамике системы наблюдаются движения на торе, удвоенном торе, переход к странному нехаотическому аттрактору и хаосу. Рис. 5 иллюстрирует проекции стробоскопических сечений фазовых портретов на плоскость $(A_2 \sin \omega_2 t, i_1)$, где i_1 – ток диода в первом контуре, при движении вдоль прямой 1–2 (см. рис. 4). С увеличением A_1 происходит переход от тора к удвоенному тору (рис. 5, а). С дальнейшим изменением параметров наблюдается рождение трехмерного тора (рис. 5, б), а затем синхронизация на шестисвязный в сечении Пуанкаре двумерный тор (рис. 5, в). С приближением к границе перехода порядок–хаос на-

блюдается рождение странного нехаотического аттрактора (рис. 5, г), а затем переход к хаосу. На рис. 5, д и 5, е представлены примеры двух и односвязного хаотических аттракторов в сечении Пуанкаре.

В связанных осцилляторах был обнаружен переход к хаосу через режим перемежаемости. При движении вдоль линии 3–4 (см. рис. 4) в точке 3 плоскости движение происходит на удвоенном торе (рис. 6, а). С движением по плоскости параметров к точке 4 на жирной линии наблюдается режим перемежаемости тор–хаос, на стробоскопическом сечении фазового портрета данный эффект проявляется в ярко выраженной траектории удвоенного тора и редких точках вне ее (рис. 6, б). При этом в реализации тока i_1 наблюдается чередование ламинарных и хаотических реализаций. С дальнейшим изменением параметров и приближением к точке 4 плоскости параметров длина ламинарной фазы уменьшается, а хаотической, увеличивается, на стробоскопическом сечении фазового портрета эти изменения проявляются в более плотном заполнении пространства вне траектории удвоенного тора (рис. 6, в–д).

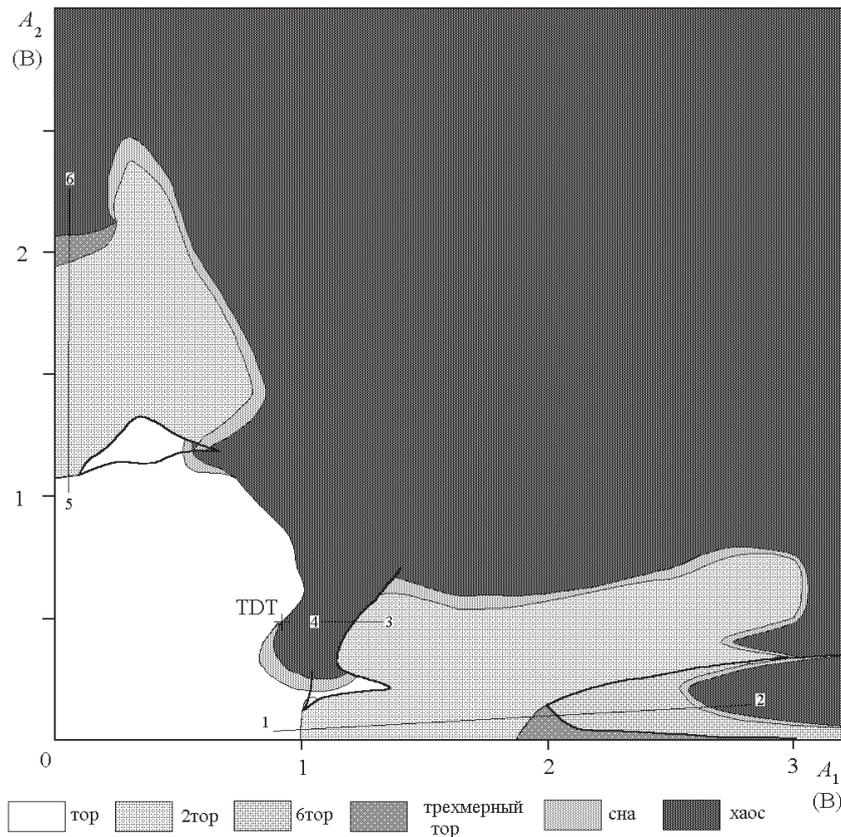


Рис. 4. Структура плоскости параметров (A_1, A_2) при $C_{св} = 620$ пФ

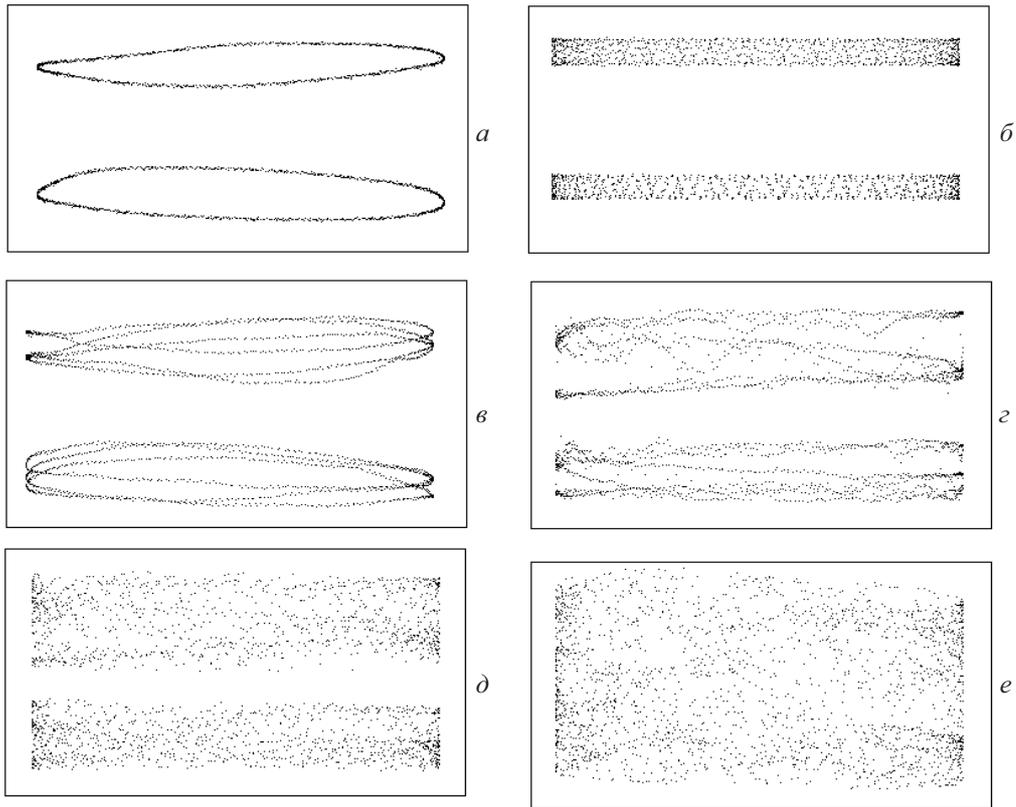


Рис. 5. Аттракторы в сечении Пуанкаре на плоскости $(A_2 \sin \omega_2 t, i)$: *a* – удвоенный тор, *б* – трехмерный тор, *в* – двумерный резонансный тор, *г* – странный нехаотический аттрактор, *д, е* – хаос

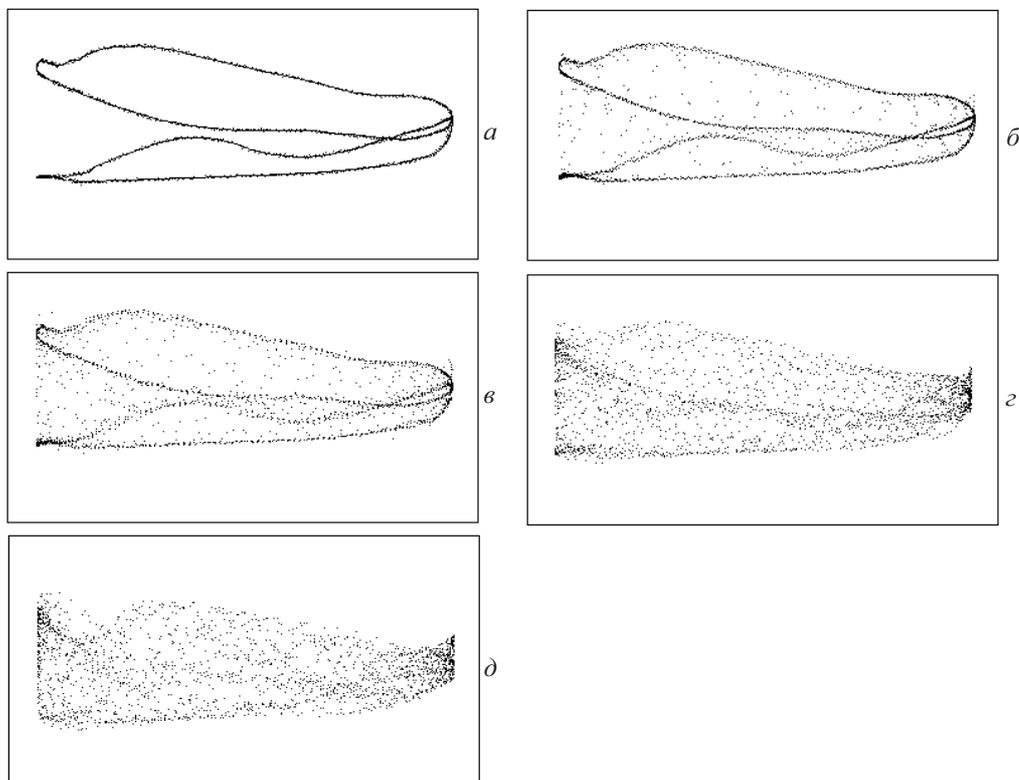


Рис. 6. Аттракторы в сечении Пуанкаре на плоскости $(A_2 \sin \omega_2 t, i)$



Наблюдаемая последовательность бифуркационных переходов на плоскости параметров A_1-A_2 вдоль линии 1–2 имеет место и при движении вдоль линии 5–6 (см. рис. 4). Односвязный тор (рис. 7, *a*) с увеличением параметра A_2 претерпевает удвоение (рис. 7, *б*). С дальнейшим ростом A_2 наблюдается рождение трехмерного тора (рис. 7, *в*), при этом в двумерном стробоскопическом сечении наблюдается замкнутая кривая. Переход к хаосу от трехмерного тора – вопрос малоизученный, в данном контексте приводятся лишь результаты наблюдений без обсуждения особенностей перехода к хаосу. В области существования трехмерного тора имеют место области синхронизации к двумерным тора

(рис. 7, *з*) и рождение странного нехаотического аттрактора (рис. 7, *д*). Процесс синхронизации к двумерному тору при наблюдении стробоскопических сечений напоминает синхронизацию двумерного тора к резонансному циклу: в сечении фазового пространства происходит сгущение траекторий, а затем при некоторых пороговых значениях параметров происходит переход к двумерному тору. Переход к хаосу (рис. 7, *е*) в этой области происходит как через разрушение резонансных двумерных торов, так и через разрушение трехмерного тора, однако детально отследить в эксперименте границу перехода к хаосу не представляется возможным, поэтому на рис. 4 она обозначена сплошной линией.

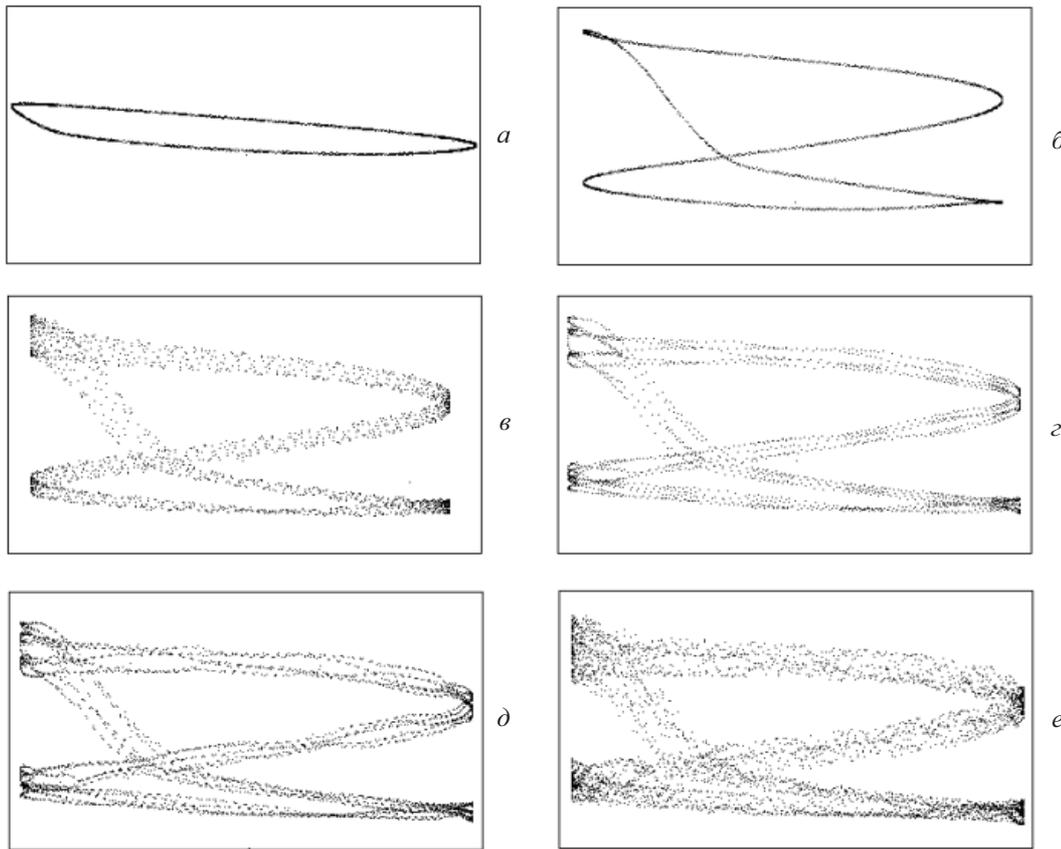


Рис. 7. Аттракторы в сечении Пуанкаре на плоскости $(A_2 \sin \omega_2 t, i)$: *a* – тор, *б* – удвоенный тор, *в* – трехмерный тор, *з* – двумерный резонансный тор, *д* – странный нехаотический аттрактор, *е* – хаос

Заключение

В общем случае для неавтономных пассивных систем можно выделить два типа динамических переменных – отражающих состояние системы и характеризующих фазу воздействия. В качестве примера можно рассмотреть модель неавтономной динамической системы в виде

системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = f(x_1, x_2, \dots, x_i) + \sum_{j=1}^n A_j \sin(\omega_j t + \psi_j), \quad (1)$$

где A_j – амплитуда, ω_j – частота, а ψ_j – начальная фаза j компоненты внешнего воздействия. Представляя фазу как $\omega_j t + \psi_j = \varphi_j$ и полагая, что $d\varphi_j/dt = \omega_j$, систему (1) можно переписать в виде



$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dt} = f(x_1, x_2, \dots, x_i) + \sum_{j=1}^n A_j \sin \varphi_j \\ \frac{d\varphi_j}{dt} = \omega_j \end{cases}$$

Здесь x_i – собственно динамические переменные (где $i = 1, 2, 3, 4, \dots$), а φ_j – фазовые переменные (где $j = 1, 2, 3, 4, \dots$). При иррациональном соотношении частот воздействия ω_j динамика неавтономных систем инвариантна по отношению к фазе φ_j или разности фаз гармонических составляющих воздействия. Задание рационального соотношения частот воздействия приводит к нарушению инвариантности динамики системы по отношению к фазам φ_j или разностям фаз воздействия. Как следствие, возникают следующие вопросы: каковы последствия такого изменения, какова динамика системы, ее аттракторы, сценарии перехода к хаосу, структура пространства управляющих параметров, влияние и роль свойств симметрии и типов связи, характер и эволюция границ бассейнов притяжения?

Таким образом, полученные результаты, а также известные данные [19, 24, 25] позволяют сделать вывод, что типичными в связанных нелинейных осцилляторах с иррациональным соотношением частот воздействия являются сценарии перехода к хаосу через рождение странного нехаотического аттрактора, через разрушение трехмерного тора и через режим перемежаемости тор – хаос. Нарушение инвариантности к фазе или разности фаз воздействия приводит к формированию множества мультистабильных режимов колебаний, для которых применима следующая классификация: в пределе малой амплитуды дополнительного воздействия каждый цикл периода N может быть реализован N способами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-02-91334 и 11-02-00599).

Список литературы

1. Holmes P. A nonlinear oscillator with strange attractor // *Phylos. Trans.* 1979. Vol. 292. P. 419–448.
2. Sato S., Sano M., Sawada Y. Universal scaling property in bifurcation structure of Duffing's and generalized Duffing's equation // *Phys. Rev. A.* 1983. Vol. 28, № 3. P. 1654–1658.
3. Parlitz U., Lauterborn W. Superstructure in bifurcation set of the Duffing's equation // *Phys. Lett.* 1985. Vol. 107A, № 8. P. 351–355.
4. Englisch V., Lauterborn W. Regular window structure of a double-well Duffing's oscillator // *Phys. Rev. A.* 1991. Vol. 44, № 2. P. 916–924.
5. Kurz Th., Lauterborn W. Bifurcation structure of the Toda oscillator // *Phys. Rev. A.* 1988. Vol. 37, № 3. P. 1029–1031.
6. Heady J., Yuan J. M. Dynamics of an impulsively driven Morse oscillator // *Phys. Rev. A.* 1990. Vol. 41, № 2. P. 571–581.
7. Scheffczyk C., Parlitz U., Kurz T., Knop W., Lauterborn W. Comparison of bifurcation structures of driven dissipative nonlinear oscillators // *Phys. Rev. A.* 1991. Vol. 43, № 12. P. 6495–6502.
8. Ito A. Successive subharmonic bifurcations and chaos in nonlinear Mathieu equation // *Prog. Theor. Phys.* 1979. Vol. 61, № 3. P. 815–824.
9. Leven R. W., Pompe B., Wilke C., Koch B. P. Experiments on periodic and chaotic motions of parametrically forced pendulum // *Physica.* 1985. Vol. 16D, № 3. P. 371–384.
10. McLaughlin J. B. Period doubling bifurcations and chaotic motion for parametrically forced pendulum // *J. Stat. Phys.* 1981. Vol. 24, № 2. P. 375–378.
11. Grebogi C., Ott E., Pelican S., Yorke J. Strange attractor that are not chaotic // *Physica.* 1984. Vol. 13D. P. 261.
12. Kuznetsov S., Pikovsky A., Feudel U. Birth of a strange nonchaotic attractor: Renormalization group analysis // *Phys. Rev. E.* 1995. Vol. 51. P. R1629.
13. Bezruchko B. P., Kuznetsov S. P., Seleznev Ye. P. Experimental observation of dynamics near the torus-doubling terminal critical point // *Phys. Rev. E.* 2000. Vol. 62, № 6. P. 7828–7830.
14. Безручко Б. П., Кузнецов С. П., Пиковский А. С., Фойдель У., Селезнев Е. П. О динамике нелинейных систем под внешним квазипериодическим воздействием вблизи точки окончания линии бифуркации удвоения тора // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика.* 1997. Т. 5, № 6. С. 3–20.
15. Захаревич А. М., Селезнев Е. П. Динамика нелинейного осциллятора при квазипериодическом воздействии // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31, вып. 17. С. 13–18.
16. Селезнев Е. П., Захаревич А. М. Структура пространства управляющих параметров нелинейного осциллятора при квазипериодическом воздействии // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика.* 2009. Т. 17, № 6. С. 17–35.
17. Toda M. Теория нелинейных решёток. М. : Мир, 1984. 264 с.
18. Рабинович М. И., Трубецков Д. И. Введение в теорию колебаний и волн. М. : Наука, 1984.
19. Кузнецов С. П. Динамический хаос. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Физматлит, 2006. С. 355.
20. Buskirk R., Jeffries C. Observation of chaotic dynamics of coupled nonlinear oscillators // *Phys. Rev. A.* 1985. Vol. 31, № 5. P. 3332–3357.
21. Kunick A., Steeb W.-H. Coupled chaotic oscillators // *J. Phys. Soc. Jap.* 1985. Vol. 54, № 4. P. 1220–1223.



22. Miles J. Resonantly forced motion of two quadratically coupled oscillators // *Physica*. 1984. Vol. 135D. P. 257–260.
23. Aronson D. G., Doedel E. J., Othmer H. G. An analytical and numerical study of bifurcations in linearly-coupled oscillators // *Physica*. 1987. Vol. 25D. P. 20–104.
24. Астахов В. В., Безручко Б. П., Кузнецов С. П., Селзнев Е. П. Особенности возникновения квазипериодических движений в системе диссипативно связанных нелинейных осцилляторов под внешним периодическим воздействием // *Письма в ЖТФ*. 1988. Т. 14, вып. 1. С. 37–41.
25. Астахов В. В., Безручко Б. П., Ерастова Е. Н., Селзнев Е. П. Виды колебаний и их эволюция в диссипативно связанных фейгенбаумовских системах // *ЖТФ*. 1990. Т. 60, вып. 10. С. 19–26.

УДК 616.516-085.831

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗНЫХ ВИДОВ ФОТОТЕРАПИИ У БОЛЬНЫХ КРАСНЫМ ПЛОСКИМ ЛИШАЕМ

Н. А. Слесаренко, Е. М. Решетникова, М. А. Резникова

Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского
E-mail: naslesar@mail.ru



Представлено клинико-иммунологическое исследование 26 больных с диссеминированными формами красного плоского лишая (КПЛ) (с типичными проявлениями на коже и слизистых оболочках). Было выявлено, что для КПЛ характерно появление в крови повышенного количества лимфоцитов с активированным ядерным хроматином, что свидетельствует об интенсивной клеточной иммунной реакции. Проведена сравнительная оценка клинической эффективности и влияния на иммунный ответ двух методов фототерапии (фотохимиотерапия (ПУВА) и узкополосная средневолновая терапия (УФБ 311 нм)).

Ключевые слова: красный плоский лишай, иммунные нарушения, фототерапия.

Comparative Analysis of Different Types of Phototherapy in Patients with Lichen Planus

N. A. Slesarenko, E. M. Reshetnikova, M. A. Reznikova

Presents clinical-immunological study of 26 patients with lichen planus (LP) (typical manifestations on the skin and mucous membranes). It was found that for the LP characterized by the appearance of the blood of an increased number of lymphocytes with active nuclear chromatin, which testifies to the intensive cellular immune response. Comparative evaluation of clinical effectiveness and impact on the immune response of the two methods of phototherapy (photochemotherapy (PUVA) and narrow-band UVB - therapy (UV-B 311nm)).

Key words: lichen planus, immunological abnormalities, phototherapy.

Красный плоский лишай (КПЛ) – хроническое воспалительное заболевание, проявляющееся поражением кожи, слизистых оболочек полости рта, половых органов и ониходистрофией. Доля дерматоза среди кожных заболеваний составляет от 1.5 до 2.5% и до 50–70% – среди

заболеваний полости рта. Встречается у 0.1–2% населения, чаще у женщин в возрасте от 40 до 65 лет (1–3). Согласно сообщениям отечественных авторов, в последние годы увеличилась частота рецидивирования этого заболевания, отмечается рост числа больных, страдающих атипичными формами КПЛ. Описаны элементы КПЛ на слизистой кишечника, мочевого пузыря, эндометрия. Имеются данные, свидетельствующие об идентичности неспецифического язвенного колита и эрозивно-язвенной формы КПЛ [4]. Описано злокачественное перерождение КПЛ, что послужило поводом для причисления его к преинвазивным заболеваниям с частотой малигнизации от 6 до 16% [5, 6]. Почти у 90% больных с пересаженными органами в момент отторжения трансплантата могут появляться высыпания КПЛ [7]. В связи с этим заболевание привлекает к себе внимание не только дерматологов и стоматологов, но и иммунологов, терапевтов, трансплантологов, онкологов.

По современным представлениям, КПЛ является специфическим типом клеточно-опосредуемой реактивности кожи и слизистой оболочки к ряду определенных антигенов (вирусы, лекарственные препараты, собственные метаболиты, абберантные клетки и другие), при которой в результате иммунных нарушений осуществляется агрессия Th1-лимфоцитов по отношению к клеткам базального слоя эпидермиса с образованием дегенеративно-измененных кератиноцитов.



Эти кератиноциты могут служить стимулом для нарушения иммунобиологического надзора и становиться «трансплантатом» против собственных иммунокомпетентных клеток, т.е. возникает ситуация «реакция хозяин против хозяина» [7–9].

Лечение КПЛ до сих пор остается трудной задачей, поскольку течение дерматоза длительное, иногда хроническое, рецидивирующее, часто возникающее на фоне соматических заболеваний. В терапии данного дерматоза применяются противовоспалительные средства, антибиотики, седативные, антигистаминные препараты, витамины, энзимы, иммуномодуляторы, ретиноиды, иммуносупрессивные препараты – глюкокортикоиды, циклоспорин, сандимун Неорал. В настоящее время из методов немедикаментозного лечения заслуживает внимания фототерапия (субэритемные дозы УФО): УФБ-излучение (узкополосная средневолновая терапия с длиной волны 311нм); УФА-излучение (фотохимиотерапии (ПУВА) с длиной волны 365нм, в основе которой лежит фотохимическая реакция между молекулами фотосенсибилизаторов (пувален, бероксан, псорален, аммифурин, оксорален ультра), возбужденных длинноволновым УФО, и молекулами-мишенями – нуклеиновыми кислотами, белками и липидами). Ультрафиолетовые лучи оказывают влияние на продукцию цитокинов, обладающих иммуносупрессивным действием, на экспрессию молекул на клеточной поверхности и индукцию апоптоза клеток, что, возможно, объясняет терапевтический эффект ультрафиолетового излучения [10, 11].

Цель исследования: сравнительная оценка клинической эффективности различных методов фототерапии больных красным плоским лишаем, влияние фототерапии на иммунный ответ.

Материалы и методы исследования

В Клинике кожных и венерических болезней Саратовского государственного медицинского университета под наблюдением находилось 26 больных с диссеминированными формами КПЛ (с типичными проявлениями на коже и слизистых оболочках). Им проводились иммунологические исследования: регистрация соотношения лимфоцитов, находящихся в различных фазах клеточного цикла по содержанию в них ДНК с использованием проточного цитофлуориметра 1СР22 фирмы «РНУНЕ». Расчет клеток, отдельно в каждой фазе клеточного цикла, проводили с помощью математической модели. Кроме того, изучали состояние хроматина ядер и лизосомаль-

ного аппарата иммунокомпетентных клеток, используя флюорохром акридиновый оранжевый [12, 13].

Исследования показали, что для КПЛ характерно появление в крови повышенного количества лимфоцитов с активированным ядерным хроматином, что свидетельствует об интенсивной клеточной иммунной реакции. При регистрации соотношения лимфоцитов было обнаружено, что в крови этой категории больных циркулирует большое количество иммунокомпетентных клеток, находящихся в фазе синтеза ДНК (S-фаза), в постсинтетическом периоде интерфазы и собственно в митозе (более чем в 2 раза выше нормы). Таким образом, в периферическом кровотоке циркулирует избыточное количество (более 1%) молодых малодифференцированных лимфоцитов, что свидетельствует о наличии реакции «трансплантат против хозяина». Следовательно, при КПЛ в роли «трансплантата», вероятно, выступают собственные клетки, в том числе и иммунокомпетентные, возникшие в результате нарушения иммунобиологического надзора, т.е. имеется ситуация «хозяин против хозяина».

Для проведения фототерапии больные были разделены на две группы. Первую группу составили 14 пациентов, которые получали общую ПУВА-терапию с применением фотосенсибилизатора оксоралена (в дозе 0.6 мг на 1 кг массы тела за два часа до облучения) на аппарате Waldmann UVA 7001K 2006 года выпуска с длиной волны 365 нм. Подбор начальной дозы осуществлялся в зависимости от типа кожи и предварительно определенной дозы фототоксичности (МДФ), она составляла около 1 Дж/см² с увеличением в ходе каждого третьего сеанса на 0.5–1.0 Дж/см². Курс лечения состоял из 15 сеансов, которые проводили 4 раза в неделю с двухдневным перерывом. Время облучения постепенно увеличивалось с 1 до 12 минут, общая кумулятивная доза – 39.5–64 Дж/см². Вторую группу сформировали 12 больных, получающих средневолновую узкополосную ультрафиолетовую (УФБ) терапию на аппарате Waldmann UVB 7001 K с использованием ламп F 85/100W TL-01 с диапазоном волн 310–315 нм и максимальной эмиссией на длине волны 311 нм (фирма «Herbert Waldmann GmbH and Co», Германия). Начальная доза излучения в зависимости от типа кожи составляла 0.01–0.05 Дж/см², с повышением на 0.05 Дж/см² с каждой последующей процедурой. При появлении слабой эритемы дозу УФ-излучения не повышали. Курс лечения составлял 15 процедур, 5 раз в неделю, с общей кумулятивной дозой 1–1.5 Дж/см² (таблица).



Параметры фототерапии больных КПЛ

Параметры процедур	Группы больных	
	ПУВА-терапия (n = 14)	УФБ(311 нм)-терапия (n = 12)
Длина волны, нм	365	311
Количество процедур	15	15
Дозы облучения, Дж/ см ² начальная	1	0.01–0.05
максимальная	6–7.5	0.7–0.8
курсовая	39.5–64	1–1.15

Результаты

У больных, получавших ПУВА-терапию, улучшение наступало после 3–4 процедур с полным клиническим разрешением у 12 человек. Больные, получающие средневолновую узкополосную ультрафиолетовую терапию, отметили улучшение только после 7–8 процедур с разрешением патологического процесса лишь у 5 человек.

При сравнении этих двух видов фототерапии можно сделать вывод, что ПУВА-терапия является более эффективным методом лечения. Фотоиммунологический эффект светолечения обусловлен глубиной проникновения ультрафиолетовых лучей. УФБ-лучи оказывают действие в основном на эпидермальные кератиноциты и клетки Лангерганса, а УФА-лучи (ПУВА) реализуют супрессивное воздействие на иммунокомпетентные клетки в более глубоких отделах – в сосочковом слое дермы. Это приводит к исчезновению поверхностного лимфоцитарного инфильтрата в дерме, столь характерного для патоморфологии КПЛ, нормализации клеточного состава в эпидермисе, что и отражает динамика клинической картины – разрешение патологического процесса на коже или значительное улучшение. Кроме того, в результате проведенной терапии отмечалась нормализация иммунологических показателей в периферической крови, в том числе значительное уменьшение количества малодифференцированных лимфоцитов именно у этой группы больных.

В заключение можно сделать вывод, что назначение общей фотохимиотерапии (ПУВА) больным диссеминированными формами КПЛ патогенетически обосновано и наиболее эффективно по сравнению с фототерапией узкополосными средневолновыми ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 311 нм.

Список литературы

1. Анисимова Т. В., Бутков Ю. С. Особенности реологических свойств крови у больных красным плоским

лишаем // Российский журнал кожных и венерических болезней. 2003. Вып. 5. С. 39–41.

2. Бутков Ю. С., Фролов А. А., Смольяникова В. А. Клиническая и патогистоморфологическая характеристика некоторых форм красного плоского лишая // Российский журнал кожных и венерических болезней. 2000. Вып. 6. С. 11–18.
3. Бутков Ю. С. Клиническая и патогистоморфологическая характеристика некоторых форм красного плоского лишая в процессе лечения // Российский журнал кожных и венерических болезней. 2000. Вып. 3. С. 1–18.
4. Машикеллейсон А. Л., Васильковская Г. П., Муретова Н. Б. Роль заболеваний пищеварительной системы в патогенезе красного плоского лишая // Стоматология. 1980. Вып. 4. С. 23–25.
5. Васильковская Г. Л., Абрамова Е. И. Развитие рака на очагах красного плоского лишая слизистой оболочки полости рта и красной каймы губ // Стоматология. 1981. Вып. 3. С. 46.
6. Абрамова Е. И., Любомирова И. М. Озлокачествление красного плоского лишая // Стоматология. 1997. Вып. 1. С. 25–26.
7. Ломакин М. С. Иммунобиологический надзор. М., 1990. 230 с.
8. Долгих В. Т. Опухолевый рост. М., 2001. 79 с.
9. Слесаренко Н. А. Красный плоский лишай (современные иммунологические и биохимические аспекты) и методы патогенетической терапии : автореф. дис. ... д-ра мед. наук. М., 1995. 32 с.
10. Jampel R. M., Farmer E. R., Vogelsang G. B. PUVA therapy for chronic cutaneous graft-vs-host disease // Arch. Dermatol. 1991. Vol. 127. P.1673–1678.
11. Kersch M., Volkenandt M., Meurer M., Lehmann P., Plewig G., Röcken M. Treatment of localised scleroderma with PUVA bath photochemotherapy // Lancet. 1994. Vol. 343, № 8907. P. 1233.
12. Саянина Л. В., Анисимова Т. И., Кравцов А. Л., Ледванов М. Ю. Определение синтезирующих ДНК и делящихся лимфоидных клеток методом проточной цитофлуориметрии : метод. рекомендации. Саратов, 1989. 18 с.
13. Кравцов А. Л., Наумов А. В., Коровкин С. А. Использование двухцветной флуориметрии в потоке для быстрого обнаружения и количественной оценки изменений функциональной активности лейкоцитов иммуногенеза при чуме // Микробиология, биология, специфическая профилактика карантинных инфекций. Саратов, 1990. С. 65–74.



УДК 539.193/194;535/33/34

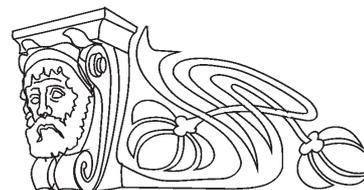
ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Д. Элькин¹, Е. А. Эрман², Д. М. Нуралиева²

¹Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru

²Астраханский государственный университет



В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний мономера и димера транс- и цис-изомеров акриловой кислоты. Рассмотрено влияние ангармонических резонансных эффектов и межмолекулярного взаимодействия на положение и интенсивность колебательных полос в спектрах ИК и КР.

Ключевые слова: акриловая кислота, колебательные спектры, структурно-динамические модели, межмолекулярное взаимодействие.

Rotational Isomeric and Vibrational Spectra of Monomers and Dimers for Acrylic Acid

M. D. Elkin, E. A. Erman, D. M. Nuralieva

In frame of method DFT/b3LYP modelling calculation of geometrical structure and vibrational spectra for monomers and dimers of trans- and cis- isomers of acrylic acid are carried out. The influence of anharmonic resonance effects and intermolecular interaction on state and intensities of bands in IR and Raman spectra are researched.

Key words: acrylic acid, vibrational spectra, structural-dynamic models, intermolecular interaction.

Введение

Акриловая кислота ($H_2C=CHCOOH$) – простейший представитель класса карбоновых кислот. Два положения карбоксильной группы ($COOH$) относительно этиленового скелета (C_2H_3C) говорят о наличии транс- и цис- изомеров соединения, легко образующего димеры с водородными связями, что характерно для всех представителей класса карбоновых кислот.

Известно, что соединения, содержащие карбоксильный ($X-COOH$) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Вопрос об интерпретации колебательных спектров димеров карбоновых кислот в диапазоне выше 2600 см^{-1} даже простейших представителей класса карбоновых кислот до настоящего времени остается открытым [1, 2].

Теоретическая интерпретация полос указанного диапазона на основании неэмпирических квантовых расчетов с учетом ангармонизма колебаний, проведенная в работах [3–8] для ряда

димеров муравьиной, уксусной кислот, малоновой, гликоликовой и бензойной кислот, показала, что выбор базиса неэмпирических квантовых методов существенно влияет на результаты предсказательных расчетов колебательных состояний валентных колебаний связей OH . Подробности изложены в диссертации [9], где предлагается методика предсказательных расчетов колебательных состояний димеров карбоновых кислот в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [10].

Вопросы спектральной идентификации мономеров и димеров акриловой кислоты поднимались неоднократно. Сошлемся на публикацию [11], где предпринята попытка теоретической и экспериментальной интерпретации колебательных спектров вращательных изомеров соединения. Однако задача интерпретации полос интересующего нас спектрального диапазона ($\sim 2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) авторами не рассматривалась. Этот вопрос был предметом исследования в работе [12], где авторами предложена параметрическая модель построения контуров полос, основанная на преобразованиях Фурье.

В данной работе на примере акриловой кислоты предлагается методика предсказательных расчетов колебательных состояний мономеров и димеров карбоновых кислот, основанная на использовании ангармонических параметров адиабатического потенциала соединений, полученных из неэмпирических квантовых расчетов в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний

Оптимизация геометрии мономеров и димеров акриловой кислоты в рамках метода функционала плотности приводит к следующим значениям длин валентных связей и валентных углов. Для мономеров: $R_{OH} = 1.08\text{ \AA}$; $R_{C=C} = 1.33\text{ \AA}$; $R_{CC} = 1.48\text{ \AA}$; $A_{HCH} = 117.5^\circ$; $A_{CCC} = 124.4^\circ$ (120.7°); $A_{HCC} = 113.6^\circ$ (116.9°). Остальные валентные углы этиленового остова



падают в диапазон 121.2–121.9°. Для карбоксильного фрагмента: $R_{OH} = 0.97 \text{ \AA}$; $R_{C=O} = 1.21 \text{ \AA}$; $R_{CO} = 1.36 \text{ \AA}$; $A_{COH} = 106.7^\circ (106.9)$; $A_{OCO} = 122.4^\circ (122.6)$; $A_{CCO} = 113.5^\circ (111.2)$, в скобках приведены данные для цис-изомера. При образовании димера изменяются геометрические параметры карбоксильных групп. Длина связи $R_{C=O}$ и R_{OH} увеличивается $\sim 0.03 \text{ \AA}$. На столько же уменьшается длина связи R_{CO} . Как мы видим, на величины $\sim 2^\circ$ и 4° увеличивается значение углов A_{COH} и A_{OCO} соответственно.

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u, \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^a – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры

Длина водородной связи попадает в интервал 1.67–1.68 Å. Выбор базиса сказывается на третьем знаке мантиссы для значений длин связей и втором для валентных углов. Иными словами, оценка геометрии акриловой кислоты может быть осуществлена в любом базисе метода функционала плотности DFT/B/3LYP, что совпадает с выводами работ [3–9].

Модельное квантовое уравнение для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения имеет вид [13]:

разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний:

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}). \quad (2)$$

Второе слагаемое выражения (2) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармо-

ническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = 1/2\chi_{sr}$.

Выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} для модельного гамильтониана (1), полученные путем контактного преобразования [14], имеют вид [13]:

$$\begin{aligned} X_{ss} &= 1/4\{6F_{ssss} - 15(F_{sss})^2/v_s - \Sigma(F_{ssr})^2/v_r(8v_s^2 - 3v_r^2)/(4v_s^2 - v_r^2)\}, \\ X_{sr} &= 1/4\{F_{ssrr} - 6(F_{sss}F_{srr}/v_s) - 4F_{ssr}^2v_s/(4v_s^2 - v_r^2)\} - (F_{ssk} - (F_{rrk})^2/v_k) - \\ &- F_{srk}v_k(v_k^2 - v_s^2 - v_r^2) / [(v_s + v_r + v_k)(v_s + v_r - v_k)(v_s - v_r + v_k)(v_s - v_r - v_k)]\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Резонансные знаменатели для ангармонических постоянных в выражении (3) ограничивают область их применения. По умолчанию в технологии «Gaussian-03» значение энергетической щели между резонирующими

колебательными состояниями должно превышать 10 см^{-1} . В противном случае, схема (3) в алгоритме, заложенном в технологии «Gaussian-03», заменится на схему учета резонансов Ферми [15]:

$$2E = (v_s + v_r + v_k) \pm (F_{srk}^2(1 + \delta_{rk})/2 + ((v - v_r - v_k)^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Подробно данный вопрос обсуждался в публикациях [16,17], где предложена методика учета ангармонических резонансов в кислородосодержащих соединениях при использовании технологии «Gaussian-03».

Если пользоваться обычной схемой теории возмущения, то величину ангармонического сдвига фундаментальных полос в первом порядке теории возмущения будут задавать квартичные силовые постоянные. Кубические силовые постоянные будут определять ангармонические поправки следующих порядков, а также рас-

хождение резонирующих колебательных состояний (4).

Результаты модельных расчетов колебательных состояний мономеров и димеров акриловой кислоты в ангармоническом приближении теории молекул приведены в табл. 1, 2. Мономеры обладают симметрией C_s , димеры – C_{2h} . Для димеров имеет место правило альтернативного запрета. Симметричные колебания проявляются в спектрах КР, антисимметричные в спектрах ИК. В табл. 2 по этой причине выделен один столбец под расчетные значения интенсивностей.



Таблица 1

Интерпретация колебательных состояний мономеров акриловой кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}} [11]$	Транс-изомер					Цис-изомер				
		ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Тип симметрии A'											
ν_{OH}	3552с	3744	3557	3528	47	100	3735	3549	3519	45	115
ρ		3242	3094	3096	6.2	52	3241	3093	3098	5.1	51
ρ		3194	3049	3052	3.2	91	3191	3047	3055	4.3	93
ρ		3151	3009	3003	7.2	80	3149	3007	3001	6.3	68
$\nu_{\text{C=O}}$	1752ос	1814	1752	1781	337	48	1814	1752	1782	255	9.3
$\nu_{\text{C=C}}$	1625сл	1691	1636	1663	13	19	1701	1645	1677	32	41
α, β	1411с	1455	1410	1427	25	18	1452	1408	1418	76	11
$\beta_{\text{COH}}, \nu_{\text{CO}}$	1334сл	1373	1332	1324	35	1.3	1372	1331	1366	10	5.4
β		1319	1279	1291	1.9	12	1304	1265	1261	2.2	9.4
$\beta_{\text{COH}}, \nu_{\text{CO}}$	1191ср	1224	1188	1172	199	13	1173	1139	1137	367	3.0
β	1021ср	1041	1012	1026	90	2.1	1084	1054	1067	24	4.1
ν_{CC}	828сл	836	815	820	7.5	5.3	842	820	825	11	7.0
$\gamma_{\text{OCO}}, \beta_{\text{CC}}$	584сл	590	576	580	44	1.0	627	612	627	21	2.3
$\beta_{\text{CC=O}}$	525сл	534	522	526	7.3	3.1	495	484	488	22	1.4
β_{CCC}		283	277	286	0.8	1.5	275	269	277	1.9	1.7
Тип симметрии A''											
$\chi_{\text{C=C}}$	989	1033	1005	1008	24	0.1	1026	998	1002	32	0.1
ρ_{CH_2}	974ср	994	968	982	36	0.7	1000	973	985	20	0.7
$\rho_{\text{C=O}}, \rho_{\text{OH}}$	818ср	839	817	824	47	3.5	833	812	820	52	3.1
ρ_{OH}		626	611	584	103	10	676	659	633	95	11
$\rho_{\text{C=O}}$	480сл	485	474	474	13	3.1	489	477	475	22	2.3
χ_{CC}	95	113	111	119	0.1	5.1	127	125	122	1.4	5.1

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль , в спектрах КР в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$ Качественная оценка интенсивности полос в ИК спектрах: с – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

Квантовые расчеты подтверждают предложенную в работе [11] интерпретацию вращательных изомеров акриловой кислоты. Для идентификации изомеров можно использовать интенсивные в ИК спектре полосы в диапазоне $1140\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, интерпретированные как колебания карбоксильного фрагмента, а также полосы, интерпретированные как деформационное колебание угла OSO карбоксильного фрагмента (γ_{OCO}).

Влиянием ангармонических резонансов можно пренебречь. Учет ангармонического смещения полос в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка хорошо согласуется с результатами процедуры масштабирования частот нормальных колебаний, предложенной в [9]. Ангармонизму в большей степени подвержено валентное колебание связи OH . Об этом свидетельствуют приведенные в табл. 3 значения кубических и квартичных силовых постоянных соответствующего нормального колебания. Выбор атомного базиса для предсказательной оценки параметров адиабати-

ческого потенциала не имеет принципиального значения. Этот факт наглядно проиллюстрирован данными, приведенными в табл. 3.

Образование димеров акриловой кислоты приводит к существенному смещению полос, интерпретированных как валентные колебания связей OH (ν_{OH}), в длинноволновую часть спектра. Согласно квантовым расчетам, гармоническое приближение для указанных полос указывает на интервал $3090\text{--}3280 \text{ см}^{-1}$. В этот интервал попадают и валентные колебания связей OH этиленового остова. Учет ангармонизма колебаний указывает на диапазон $2710\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$. Такое расхождение расчетных значений, приведенных в табл. 2 для указанных колебаний, связано с модельными расчетами в разных атомных базисах. Общим является тот факт, что частоты валентных колебаний связей OH в димерах акриловой кислоты более чем 150 см^{-1} ниже частот валентных колебаний связей CH . На порядок возрастает интенсивность полос по сравнению с мономерами.



Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний димеров акриловой кислоты

Форма колеб.	Транс -изомер						Цис- изомер					
	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт
	Тип симметрии AG											
ν_{OH}	3078	2723	501	3192	2862	623	3104	2716	570	3198	2776	634
$\nu_{\text{C=O}}$	1721	1669	221	1744	1679	291	1698	1654	9.6	1733	1680	13
$\nu_{\text{C=C}}$	1665	1638	1.7	1688	1641	7.9	1686	1643	155	1714	1670	227
$\beta_{\text{COH}}, \nu_{\text{CO}}$	1478	1451	8.1	1522	1476	16	1475	1432	17	1513	1460	30
β, α	1430	1405	49	1449	1413	56	1431	1396	40	1448	1411	59
$\beta_{\text{COH}}, \nu_{\text{CO}}$	1319	1293	11	1341	1306	25	1329	1301	13	1342	1312	17
β, α	1308	1297	32	1321	1299	65	1261	1237	18	1283	1255	21
α_{OCO}	627	620	2.2	631	624	2.5	647	643	1.8	650	644	2.6
$\beta_{\text{CC=O}}$	552	544	4.1	553	545	6.3	522	513	7.3	523	514	10
Тип симметрии AU												
ρ	1026	1014	45	1035	1015	60	1023	1002	43	1031	1006	63
ρ	999	986	69	1007	986	117	1002	984	41	1016	993	113
ρ_{OH}	930	939	153	994	940	270	957	958	152	1006	988	269
$\rho_{\text{C=O}}$	824	817	8.1	836	824	21	825	817	25	837	826	32
Тип симметрии BG												
ρ	1026	1012	0.3	1035	1013	1.0	1023	1003	0.2	1031	1006	0.5
ρ	999	986	1.8	1007	986	6.6	1002	984	1.8	1016	993	7.4
ρ_{OH}	879	891	0.3	948	891	0.6	908	913	0.4	964	956	1.1
$\rho_{\text{C=O}}$	824	818	4.4	835	825	11	825	818	4.5	833	840	11
Тип симметрии BU												
ν_{OH}	3185	2871	2746	3273	2943	3408	3204	2874	3091	3274	2899	3897
$\nu_{\text{C=O}}$	1750	1738	772	1781	1748	893	1746	1707	529	1780	1742	640
$\nu_{\text{C=C}}$	1677	1653	78	1700	1667	148	1684	1645	201	1711	1669	232
$\beta_{\text{OH}}, \nu_{\text{CO}}$	1471	1437	177	1497	1458	210	1466	1423	197	1491	1448	250
β, α	1422	1394	2.2	1438	1403	22	1421	1385	9.8	1436	1399	81
$\beta_{\text{OH}}, \nu_{\text{CO}}$	1325	1299	367	1348	1313	460	1331	1303	151	1343	1313	263
β, α	1307	1295	27	1320	1297	108	1270	1247	340	1289	1263	521
β	1063	1056	48	1071	1059	65	1083	1068	14	1091	1075	15
β, ν_{CC}	875	867	17	886	873	22	877	866	19	886	874	24
α_{OCO}	639	635	19	647	641	24	655	658	46	660	658	48
$\beta_{\text{CC=O}}$	559	552	57	562	553	70	534	530	22	539	533	26
β_{CCC}	334	335	41	343	337	50	336	339	52	344	342	63

В реальном эксперименте для димеров карбоновых кислот наблюдается широкая и сильная полоса в диапазоне $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, разделение которой на отдельные контуры зачастую затруднено. Проведенные модельные расчеты дают основание к применению неэмпирических квантовых методов для достоверного решения указанной задачи разделения контуров.

Отметим также, что в ряде базисов квантовые расчеты указывают на наличие резонансов Ферми между фундаментальным состоянием, интерпретированным как колебание связи OH в димере, и обертоном состоянием, интерпретированном как сумма частот валентного колебания связи C=O и

деформационного колебания β_{COH} карбоксильного фрагмента. Подробно ситуация рассмотрена в [9]. О влиянии базиса неэмпирического расчета на предсказательные оценки параметров адиабатического потенциала и ангармонические постоянные, связанные с нормальным колебанием, отнесенным к связям OH можно судить по данным, представленным в табл. 3. Качественная оценка сохраняется, количественное расхождение сказывается на ширине интервала предсказательных расчетов, что и иллюстрирует табл. 2.

Димеризация существенно сказывается на частотах неплоских деформационных колебаний связей OH (ρ_{OH}). В мономере это колебание



Таблица 3

Влияние атомного базиса на ангармонические параметры карбоксильной группы в мономере и димере акриловой кислоты

Параметры	6-31G(d)	6-311G(d)	6-31G(d)	311+G(d,p)
	Транс-димер		Цис-димер	
K_{q_s, q_s, q_s}	2105	2088	2088	2105
K_{p_a, p_a, q_s}	-735	-758	-739	-745
K_{p_s, p_s, q_s}	-799	-821	-799	-805
K_{q_a, q_a, q_s}	1758	1994	1849	1957
K_{q_s, q_s, q_s, q_s}	855	810	886	904
K_{p_a, p_a, q_s, q_s}	-564	-572	-557	-548
K_{p_s, p_s, q_s, q_s}	-616	-625	-603	-593
K_{q_a, q_a, q_s, q_s}	765	820	831	886
K_{p_a, p_a, q_a, q_a}	-487	-561	-509	-525
K_{p_s, p_s, q_a, q_a}	-533	-613	-553	-570
K_{q_a, q_a, q_a, q_a}	663	805	761	845
χ_{ss}	-300	-270	-278	-324
χ_s	-53	-52	-49	-64
χ_{aa}	-183	-221	-192	-246
χ_a	-130	-107	-112	-84
	Транс-изомер		Цис-изомер	
$K_{q, q, q}$	-2567	-2622	-2565	-2564
$K_{p, p, q}$	1790	1819	1547	1649
$K_{q, q, q, q}$	1519	1520	1521	1486
$K_{p, p, q, q}$	-1676	-1700	-1454	-1495
χ_{11}	-184	-196	-184	-180
χ_1	-22	-20	-20	-16

Примечание. q_s , q_a – симметричная и ассиметричная нормальные координаты фундаментальных колебаний, интерпретированных как валентные колебания связей ОН; p_s , p_a – симметричная и ассиметричная нормальные координаты фундаментальных колебаний, интерпретированных как неплоские деформационные колебания связей ОН. Размерность всех величин см^{-1} .

располагается в диапазоне $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$. В димере попадает в интервал $870\text{--}980\text{ см}^{-1}$. Этот факт имеет место для димеров класса карбоновых кислот [6–11].

Согласно данным, приведенным в табл. 2, идентифицировать транс-форму димера можно по дублету полос в диапазоне $1640\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, интерпретированных как колебания связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. В спектре КР первая полоса имеет сильную интенсивность, вторая – слабую. Для цис-формы димера ситуация обратная. Идентификация димеров по остальным полосам затруднена ввиду близкого расположения одинаково интерпретированных полос и их слабой интенсивности.

Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов геометрической и электронной структуры акриловой кислоты дают основание рекомендовать метод функционала плотности DFT/b3LYP для

построения структурно-динамических моделей соединений класса карбоновых кислот, оценки параметров адиабатического потенциала, интерпретации колебательных спектров, выявления признаков спектральной идентификации соединений.

Список литературы

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. 550 с.
2. Flakus H. T., Tyl A. Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals // Chemical Physics. 2007. Vol. 336. P. 36–50.
3. Matanovic L., Doslic N. Theoretical modeling of formic acid dimer infrared spectrum. Shaping the O-H stretch bond // Chemical Physics. 2007. Vol. 338. P. 121–126.
4. Olbert-Majrat A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices // Chemical Physics Letters. 2009. Vol. 468. P. 176–183.



5. Durlak P., Latajka Z. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers // Chemical Physics Letters. 2009. Vol. 477. P. 249–264.
6. Гречухина О. Н., Шальнова Т. А., Элькин П. М. Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты // Проблемы оптической физики и биофотоники : материалы 12-й междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. Саратов, 2009. С. 197–201.
7. Элькин Л. М., Лихтер А. М., Гречухина О. Н. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2009. № 1 (5). С. 52–58.
8. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Колесникова О. В. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2009. № 1(37). Вып. 1. С. 76–81.
9. Гречухина О. Н. Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот : дис.... канд. физ.-мат. наук. Астрахань, 2009. 156 с.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg, 2003. 302 p.
11. Charles S., Cullen F. C., Owen N. L., Williams O. A. Infrared spectrum and rotational isomerism of acrylic acid // J. Mol. Structure. 1987. Vol. 157. P. 17–29.
12. Benmalti M., Chamma D., Blaise P., Heri-Rousseau O. Theoretical interpretation of infrared lineshape of gaseous propynoic and acrylic acid dimers // J. Mol. Structure. 2006. Vol. 785. P. 27–31.
13. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов, 2002. 564 с.
14. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Physik. 1953. Vol. 37. P. 173–313.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949. 647 с.
16. Эрман Е. А., Элькин П. М., Гречухина О. Н. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2009. № 2 (39), вып. 2. С. 108–114.
17. Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гречухина О. Н. Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2009. Сер. Физика. Т. 9, вып. 1. С. 24–30.

УДК 539.193/194.535/33/34

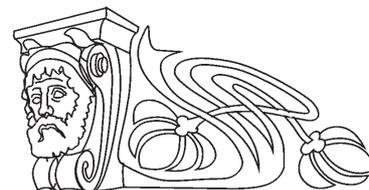
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ТРИНИТРОФЕНОЛА

П. М. Элькин¹, И. М. Уманский², Е. А. Джалмухамбетова³, О. М. Алыкова³

¹Энгельсский технологический институт
Саратовского государственного технического университета
E-mail: Pashaelkin@yandex.ru

²Саратовский государственный социально-экономический университет

³Астраханский государственный университет



На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры тринитрофенола предложена интерпретация колебательных состояний соединения.

Ключевые слова: тринитрофенол, адиабатический потенциал, колебательные состояния, внутримолекулярное взаимодействие.

Interpretation of Vibrational State for Trinitrophenol Isomers and Conformers

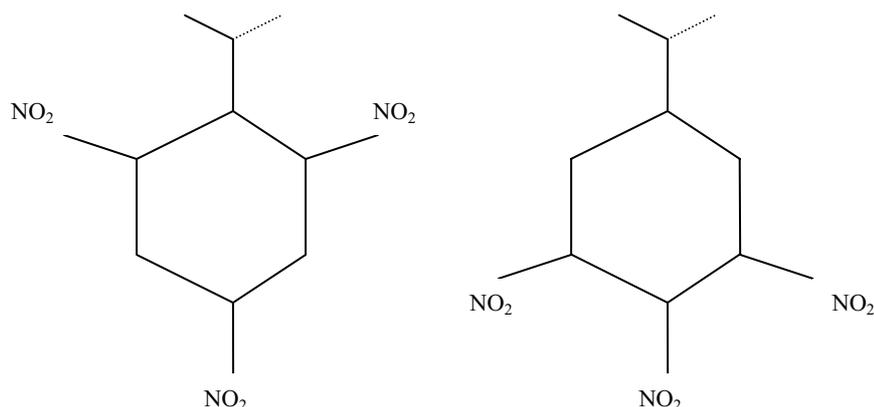
P. M. Elkin, I. M. Umansky,
E. A. Djalmuhambetova, O. M. Alykova

On the base of modeling calculations of geometric and electronic structure for trinitrophenol the interpretation of vibrational spectra are proposed.

Key words: trinitrophenol, adiabatic potential, vibrational state, intermolecular interaction.

Введение

Тринитрофенол (мелинит, пикриновая кислота – $C_6H_3N_3O_7$) – бризантное взрывчатое вещество, близкое по взрывчатым характеристикам к нитротолуолу (рисунок). При этом по умолчанию речь идет о 1,3,5- тринитротолуоле (1,3,5-ТНТ) и тринитрофеноле (1,3,5-ТНФ), хотя возможны и иные изомеры. В отличие от ТНТ, изомеры ТНФ могут иметь конформеры, связанные с двумя положениями фрагмента СОН, разделенными потенциальным барьером. Для фенила и ряда гидроксифенилов исследования, связанные с оптимизацией модельных конформеров и оценкой параметров адиабатического потенциала, представлены, например, в публикации [1].



Молекулярные диаграммы 1,3,5- и 1,2,6-ТНФ

В данной статье представлены результаты моделирования параметров адиабатического потенциала и интерпретации фундаментальных колебательных состояний изомеров ТНТ и возможных конформеров для каждого изомера.

Модельные расчеты геометрии и частот колебаний

Расчеты параметров адиабатического потенциала осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [2] с базисами 6-311G, 6-311G**, 6-311+G**. Отметим, что для 1,3,5- (2,4,6-) изомера такие исследования представлены, например, в работах [3, 4], однако авторы ограничились рассмотрением задачи лишь в рамках гармонического приближения теории молекулярных колебаний.

Во всех исходных моделях изомеров предполагалась плоская структура углеродного кольца. Конформеры определяются взаимным расположением гидроксильного фрагмента относительно нумерации положений заместителей (см. рисунок). Рассмотрены изомеры с симметрией C_s (плоскости фрагментов NO_2 и фенольного кольца совпадают или перпендикулярны) и изомеры с симметрией C_1 , полученные изменением угла между фрагментом COH и фенольным циклом. Такой подход дает возможность выявить изомеры, в которых может иметь место внутримолекулярное взаимодействие между фрагментами NO_2 и COH .

Результаты оптимизации геометрических параметров изомеров ТНФ позволили установить следующие общие закономерности. Для изомеров симметрии C_s не воспроизводятся частоты крутильных колебаний фрагментов $C-NO_2$ (отрицательные значения по модулю $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ для плоской и $\sim 90 \text{ см}^{-1}$ для неплоской исходной конфигурации изомеров, получаемой поворотом нитрогруппы вокруг связи CN на угол $\pi/2$).

Понижение симметрии до группы C_1 в исходной конформации за счет нарушения общей компланарности атомов гидроксильного фрагмента и углеродного кольца воспроизводит все крутильные колебания нитрогрупп (в диапазоне $40\text{--}80 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, приближение свободного вращения нитрогрупп, принятое в классической молекулярной динамике [5], правомочно. При этом значение угла между плоскостью кольца и плоскостью фрагмента COH не превышает величины $\sim 7^\circ$. Такой результат дает основание констатировать наличие высокого потенциального барьера между двумя положениями гидроксильного фрагмента относительно плоскости бензольного кольца, что полностью согласуется с выводами работы [1].

Для изомеров симметрии C_1 некомпланарность атомов бензольного остова $C_6H_2N_3O_6$ не превышает величины $\sim 0.15 \text{ \AA}$, а углеродного остова – 0.08 \AA . Изменения длин связей углеродного кольца по сравнению с их значениями в бензоле не превышает величины $\sim 0.02 \text{ \AA}$. Отклонение валентных углов кольца от значения в 120° не превышает значения $\sim 5.5^\circ$. При этом, согласно расчетам, сумма трех смежных углов остова $C_6H_2N_3$ попадает в интервал $359^\circ\text{--}360^\circ$.

Как следует из табл. 1, зависимостью оптимизированных значений длин валентных связей и валентных углов для NO_2 и COH фрагментов от выбора исходной модели (C_s или C_1) можно пренебречь.

Результаты расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей в спектрах ИК и КР для возможных изомеров ТНФ позволяют сделать вывод, что в диапазоне выше 700 см^{-1} выбор конкретного изомера модели симметрии C_s или C_1 не сказывается на интерпретации колебаний.



Таблица 1

Диапазоны изменения геометрических параметров нитро- и гидроксифрагментов в изомерах ТНФ

Изомеры	Q_{OH}	β_{COH}	Q_{NO}	Q_{CN}	γ_{ONO}	Q_{O-H}
1,3,5	0.99	107.1	1.21–1.22	1.47–1.48	123.6–126.2	1.67
1,2,6	0.96	111.1	1.21–1.22	1.49	126.2–127.9	–
1,2,3	0.97–0.98	108.9–110.9	1.21–1.24	1.47–1.50	123.7–128.4	1.72
1,2,5	0.97–0.98	110.1–110.9	1.21–1.22	1.48–1.49	125.9–126.9	1.76
2,3,5	0.98	108.4–108.6	1.21–1.24	1.46–1.49	123.7–127.7	1.74–1.75
2,3,6	0.96–0.98	109.1–11.2	1.21–1.24	1.46–1.49	124.4–127.9	1.78

Более того, полосы, связанные с валентными (Q_{NO}) и плоскими деформационными (γ_{ONO}) колебаниями нитрогрупп, следует считать характеристическими по частоте и интенсивности

в спектрах ИК (табл. 2, 3). Для гидроксильного фрагмента таковыми свойствами обладают полосы, интерпретированные как валентные (Q_{OH}) и крутильные (χ_{OH}) колебания связи ОН (табл. 4).

Таблица 2

Интерпретация колебаний нитрофрагментов в 1,3,5- и 1.2.6-изомерах тринитрофенола

Форма колебан.	$\nu_{\text{экс}} [6]$	1,3,5-ТНФ(-921.1943)				1,2,6-ТНФ(-921.1676)			
		ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Q_{NO}	1617	1653	1600	300	1.5	1664	1610	190	6,6
Q_{NO}	1557	1633	1580	156	16	1645	1592	250	2.1
Q_{NO}, Q	1533	1592	1541	33	39	1633	1580	402	22
Q_{NO}	1350	1379	1337	104	156	1398	1356	160	59
Q_{NO}	–	1362	1322	380	114	1379	1337	41	48
Q_{NO}, β, Q_{CN}	–	1301	1263	154	148	1375	1333	320	18
γ_{ONO}	917 [7]	924	899	73	4.8	936	911	73	4.2
γ_{ONO}	–	851	829	2.5	16	863	841	45	9.5
γ_{ONO}, γ	–	838	817	0.9	9.7	828	807	9.1	5.2

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК и КР в км/моль , в спектрах КР в Å/а.е.м.

Таблица 3

Интерпретация колебаний нитрофрагментов в конформерах изомеров ТНФ

Форма колеб.	1,2,3-			1,2,5			2,3,5			2,3,6		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР									
Конформер 1 (-921.1625; .1708; .1753; .1841)												
Q_{NO}, Q	1618	224	6.5	1599	120	34	1592	284	8.5	1598	83	7.1
	1593	335	3.1	1589	321	18	1577	217	27	1589	417	12
	1570	44	46	1566	202	47	1558	111	26	1560	197	29
Q_{NO}	1352	114	33	1356	20	127	1352	67	66	1349	102	53
	1334	4,8	79	1336	227	62	1339	164	47	1338	264	90
	1322	427	91	1328	224	49	1311	302	26	1315	183	6.3
γ_{ONO}	905	57	7.9	864	71	3.4	898	81	1.0	917	42	4.8
	838	39	17	832	31	13	832	37	9,4	845	61	11
	813	32	5.7	808	33	6.2	816	58	11	812	44	6.2
Конформер 2 (-921.1762; .1882; .1808; .1742)												
Q_{NO}, Q	1611	323	7.9	1600	83	83	1605	282	8.6	1606	298	9.8
	1593	303	1.8	1588	564	564	1596	165	15	1600	64	19
	1581	81	48	1552	49	49	1555	22	34	1574	361	56
Q_{NO}	1359	166	58	1358	192	61	1355	138	53	1363	80	38
	1345	119	2.5	1333	203	135	1335	144	90	1337	275	83
	1331	288	105	1304	326	66	1299	294	56	1331	220	35
γ_{ONO}	905	41	3.7	866	51	2.7	896	87	6.5	916	44	7.1
	832	20	9.9	853	23	20	833	25	7.1	837	73	5.1
	812	74	6.1	809	36	4.6	815	61	11	812	54	7.4



Таблица 4

Интерпретация колебаний гидроксильного фрагмента в изомерах ТНФ

Изомеры	Q_{OH}				χ_{OH}			
	ν_r	$\nu_{анг}$	ИК	КР	ν_r	$\nu_{анг}$	ИК	КР
1,3,5	3344	3101	408	136	825	803	87	1.1
1,2,6*	3788	3598	82	126	397	388	130	2.5
1,2,3_1	3468	3303	251	103	744	726	158	5.2
1,2,3_2	3788	3597	98	154	385	377	122	2.1
1,2,5_1	3774	3584	88	137	423	413	112	2.5
1,2,5_2	3472	3306	263	119	757	738	107	1.0
2,3,5_1	3464	3299	239	90	727	709	135	1.0
2,3,5_2	3485	3318	249	98	725	707	70	0.4
2,3,6_1	3521	3352	193	74	711	693	150	1.8
2,3,6_2	3797	3606	91	109	346	338	125	1.9

*Экспериментальные данные взяты из работы [1] – 3615 см⁻¹.

Для конформеров тех изомеров, нитро-группы которых соседствуют с гидроксильным фрагментом, имеет место проявление внутримолекулярного взаимодействия. Механизм такого взаимодействия – водородная связь. На это указывают оптимизированные значения длин связей $Q_{O...H}$ (см. табл. 1) и характер смещения полос, интерпретированных как валентное и крутильное колебание связи ОН гидроксильного фрагмента (см. табл. 4). Первая полоса смещается в длинноволновый диапазон, вторая – в коротковолновый диапазон на величину ~ 400 см⁻¹. Обе полосы интенсивны в ИК спектрах и могут быть использованы для

идентификации конформеров в изомерах ТНФ.

При применении процедуры масштабирования [5] гармонических частот с параметрами из работы [1] ангармонический сдвиг полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи ОН, в длинноволновый диапазон оценивается величиной ~ 150 см⁻¹. Однако в модельных расчетах для 1,3,5-изомера ТНФ в ангармоническом приближении указанное смещение достигает величины ~ 320 см⁻¹.

Согласно методике, предложенной в [7], доминирующий вклад в ангармоническое смещение полос вносят два первых слагаемых диагональной ангармонической константы:

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/\nu_s + 1/32(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r))(1 - \delta_{sr}). \quad (1)$$

Здесь ν_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹; F_{srt} и F_{srut} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (\nu_s \pm \nu_r \pm \nu_t)^{-1}$ – резонансные функции.

Используя полученные в рамках метода DFT/b3LYP [2] расчетные значения кубической и квартичной силовой постоянной связи ОН ($F_{QQQ} \sim 2780$ см⁻¹, $F_{QQQQ} \sim 1650$ см⁻¹), получим оценку ангармонического смещения соответствующей полосы: ~ 300 см⁻¹.

В табл. 5 дана теоретическая интерпретация характеристических колебаний бензольного остова в изомерах ТНФ. Констатируем хорошее совпадение с экспериментальными данными из монографии [8] для указанных колебаний в тетразамещенных бензола (C₆H₂X₄).

Отметим характер поведения полос, отнесенных к деформационным колебаниям угла $A_{COH}(\beta_{OH})$ гидроксильного фрагмента (табл. 6).

Для изомеров, где отсутствует внутримолекулярное взаимодействие, соответствующие полосы располагаются в диапазоне 1150–1220 см⁻¹. При наличии внутримолекулярного взаимодействия полосы сдвигаются в коротковолновый диапазон (~ 1370 – 1430 см⁻¹). Имеет место смешивание форм этих нормальных колебаний связей ОН с формами деформационных колебаний связей СН бензольного остова. Полосы обладают заметной интенсивностью в ИК спектрах изомеров.

В диапазоне ниже 700 см⁻¹ проявляются деформационные колебания углов $A_{CCN}(\beta_{CN})$ и $A_{CNO}(\beta_{CN})$ нитрогрупп, неплоские деформационные колебания связей СН (ρ_{CN}) и связей СС бензольного остова (χ [8]). Интенсивности соответствующих полос малы, формы колебаний смешаны. Использование их для идентификации изомеров затруднительно. По этой причине данные по ним не приводятся.



Таблица 5

Интерпретация колебаний углеродного цикла (Q,β,γ) в изомерах ТНФ

Изомеры	$\nu_{\text{эксп}}^*$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,3,5	1632	1678	1624	262	11	1545	1609	1557	43	68
1,2,6		1673	1619	1,2	13		1621	1569	91	21
1,2,3_1		1667	1613	268	9,2		1597	1546	57	26
1,2,3_2		1661	1607	116	18		1612	1560	99	19
1,2,5_1		1671	1616	193	27		1615	1563	69	45
1,2,5_2		1678	1623	194	30		1615	1563	48	27
2,3,5_1		1677	1622	174	3.1		1619	1567	85	74
2,3,5_2		1674	1619	69	12		1621	1569	297	69
2,3,6_1		1678	1624	23	15		1621	1569	156	58
2,3,6_2		1673	1618	25	4.1		1619	1567	98	39

*Экспериментальные данные взяты из монографии [7].

Таблица 6

Интерпретация интенсивных полос в изомерах ТНФ

Изомеры	Форма	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,3,5	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1470	1424	214	2,7	Q, β	1351	1311	206	17
1,2,6	Q	1378	1336	106	16	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1204	1170	144	6,1
Конформер 1						Конформер 2				
1,2,3	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1466	1421	143	5.4	Q_{CO}, β	1333	1293	168	36
	$\beta_{\text{ОН}}, Q$	1274	1237	296	41	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1192	1158	100	32
1,2,5	$Q, \beta_{\text{ОН}}$	1392	1350	313	4.1	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1478	1432	135	4.7
	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1294	1256	128	11	$Q, \beta, \beta_{\text{ОН}}$	1317	1278	124	4.8
2,3,5	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1206	1171	119	34	$\beta, \beta_{\text{НО}}$	1234	1198	102	34
	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1466	1421	184	1.2	Q_{CO}, β	1489	1442	113	2.9
	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1411	1368	132	31	$\beta_{\text{ОН}}$	1413	1370	72	28
	β, Q_{NO}	1311	1272	153	125	$Q, \beta_{\text{ОН}}, \beta$	1314	1275	221	2.6
2,3,6	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1288	1250	117	12	$Q_{\text{CO}}, \beta_{\text{ОН}}$	1285	1247	61	169
	β, Q_{CO}, Q	1485	1439	114	1.0	$Q, \beta_{\text{ОН}}$	1384	1342	133	127
	$\gamma, Q_{\text{CO}}, \beta$	1300	1262	115	89	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1257	1221	93	1.2
	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1291	1253	252	51	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1175	1141	129	19

Выбор базиса квантового расчета не имеет принципиального значения для теоретической интерпретации колебательных состояний изомеров ТНФ. Сдвиг в диапазоне выше 700 см^{-1} полос оценивается величиной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$, качественная оценка их интенсивностей сохраняется.

Согласно оценкам расчетных значений электронной энергии (в атомных единицах) для изомеров симметрии C_1 , приведенных в скобках (см. табл. 2, 3), энергетически доминирующим следует считать изомер 1,3,5-ТНФ, который принято называть тринитрофенолом.

Заключение

Результаты проведенного теоретического исследования конформационной структуры и параметров адиабатического потенциала конформеров возможных изомеров тринитрофенола дают основания полагать, что метод функционала плот-

ности DFT/b3LYP позволяет осуществлять достоверные предсказательные расчеты колебательных состояний нитрозамещенных шестичленных циклических соединений. Выбор базиса расчета для построения структурно-динамических моделей данного класса соединений принципиального значения не имеет.

Наиболее интенсивные полосы, интерпретируемые как проявление валентных колебаний нитрогрупп, проявляются в двух спектральных диапазонах свыше $1250\text{--}1400$ и $1550\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$. Наличие соседних заместителей на проявление в спектрах указанных колебаний существенного влияния не оказывает.

Использование гармонического приближения и процедуры масштабирования для оценки ангармонического смещения полос в высокочастотном диапазоне спектра (свыше 2500 см^{-1}) допустимо



только при отсутствии внутримолекулярного взаимодействия между нитрогруппой и возможным заместителем. Для ТНФ таким заместителем является гидроксильная группа.

Список литературы

1. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н., Гордеев И. И., Гайсина А. Р. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2(14). С. 55–61.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg, 2003. 302 p.
3. Xian-Hong L., Xian-Zhon Z. Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 2,4,6- trinitrophenol // Computational and Theoretical Chemistry. 2011. Vol. 963, № 1. P. 34–39.
4. Gui-xiang Wang, Xue-Dong Gong, Yan Lin, He-Ming Xian. Theoretical study on the vibrational spectra and thermodynamic properties for the nitro derivatives of phenols // Spectrochim. Acta. 2009. Vol. 74, № 2. P. 569–574.
5. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 4. С. 680–689.
6. Kleza V., Bekesiene S. Theoretical investigation of electronic structure and vibrational spectra of conformers of trinitrotoluene and trinitrophenol // Acta physica Polonia A. 2011. Vol. 119, № 2. P. 198–193.
7. Элькин М. Д., Бабков Л.М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2011. Сер. Физика. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.

УДК: 536

ОТ ПРИНЦИПА ЛАНДАУЭРА К КОМПЬЮТЕРУ ЛАНДАУЭРА

Ю. Н. Зайко

Поволжский институт управления им. П. А. Столыпина – филиал РАНХ и ГС при Президенте РФ, Саратов
E-mail: zyrnick@rambler.ru



В статье обсуждаются вопросы применимости принципа Ландауэра к классическим компьютерам. Показано, что это связано, в основном, с предположением об изотермичности работы переключательных ячеек (регистров процессора). Как следует из предыдущих работ автора, это условие для классических компьютеров не выполняется. Сравнение с данными по CISC-процессорам подтверждает, что процессоры работают в условиях, далеких от изотермичности. Высказано предположение, что, обеспечив изотермические условия работы за счет интенсивного отвода тепла с площади кристалла и очищая регистры памяти перед каждым вычислительным циклом, можно создать принципиально новый классический компьютер (компьютер Ландауэра?), способный справляться с задачами неполиномиальной сложности за полиномиальное время.

Ключевые слова: компьютер, регистры, память, процессор, принцип Ландауэра, NP-полные задачи.

From the Principle of Landauer to the Computer of Landauer

Yu. N. Zayko

In this article questions of the Landauer's principle application to classical computers are discussed. It is shown that this is connected mainly with the assumption of isothermal condition of switch cells' (processor's registers) working. It leads from previous author's works

that this is not true for classical computers. Comparison with data for CISC-processors confirms that processors are working at conditions far from isothermal ones. It is supposed that if one provides isothermal conditions due to intensive heat evacuation from crystal area and cleaning memory registers before every calculation cycle principally new classical computer (Landauer's computer) could be created. This computer could solve non-polynomial problems in polynomial time.

Key words: computer, registers, memory, processor, Landauer's principle, NP-complete problem.

Введение

В 1961 г. Р. Ландауэр сформулировал свой знаменитый принцип [1], согласно которому все операции с битами информации, за исключением операции стирания информации, могут, в принципе, протекать со сколь угодно малыми затратами энергии, если скорость их сколь угодно мала. Операция стирания бита требует минимальных затрат энергии $kT \ln 2$ Дж/бит (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура термостата, в котором находится вычисляющая или измерительная система). Это утверждение сформулировано в предположениях:



1) стирание информации, записанной в бинарных ячейках памяти рассматриваемой системы, требует установки всех ячеек в состояние «1»;

2) вычисления выполняются при постоянной температуре ячеек.

Оба эти условия кажутся независимыми. При их нарушении принцип Ландауэра (ПЛ) не выполняется, хотя бы частично. Прежде чем приступить к его обсуждению, отметим, что за прошедшие годы ПЛ неоднократно становился предметом рассмотрения в многочисленных работах, посвященных как его теоретическому обоснованию (см., например, [2]), так и экспериментальному подтверждению [3]. (Этот результат следует рассматривать скорее как экспериментальное подтверждение возможности создания компьютера Ландауэра.)

Настоящая статья посвящена обоснованию тезиса о неприменимости ПЛ к современным классическим (т.е. не квантовым) компьютерам и обсуждению свойств компьютера, для которого справедлив ПЛ, в частности возможности его использования для решения проблемы $P = NP$ [4].

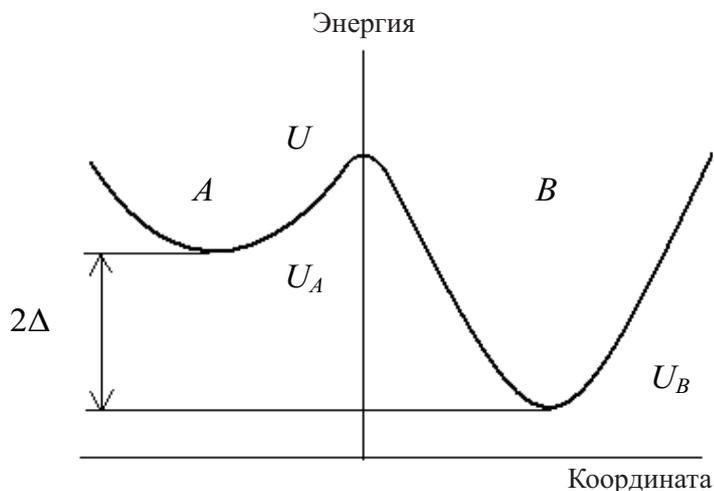
1. «Установка в "1"»

Обсуждению этого шага вычислений посвящено много работ. Например, в работе [2] рассмотрена упрощенная четырехшаговая модель для описания измерительного цикла, которая восходит к работе [5]. Та же модель может быть применена и для описания вычислительного процесса. В ней явно фигурирует «установка в "1"» на одном из шагов вычислительного цикла, что и приводит к выделению энтропии на шаге, соответствующем стиранию информации в ячейке. Авторы [2] рассматривают свой результат как обоснование ПЛ. Однако, как показано в работе [6], видоизменение

модели, связанное с удалением этапа «установка в "1"», приводит к тому, что выделение энтропии будет происходить не при стирании, а при записи информации в память. На эту особенность указывал и Ч. Беннетт [7]. Если применять рассуждения Ландауэра для описания работы классических компьютеров, то устранение этапа «установка в "1"» вполне обоснованно, так как при записи информации в ячейки памяти их прежнее содержимое не удаляется, а запись ведется поверх старой информации. Кроме того, «установка в "1"», выполняемая для всех ячеек памяти одновременно, трактуется очищение памяти как коллективный процесс, что не свойственно классическим компьютерам, где каждая ячейка памяти может заполняться информацией и очищаться индивидуально. Надо оговориться, что «установка в "1"» может применяться и в классических компьютерах для надежного уничтожения информации (именно так работает утилита WIPEINFO из пакета Norton Utilities). Таким образом, видоизменение первого условия несильно меняет формулировку ПЛ и мало сказывается на его выполнимости.

2. Постоянство температуры переключающих ячеек

Это условие более существенно, и, как будет показано ниже, его выполнение (или невыполнение) влияет на выполнимость ПЛ радикально. Требование изотермичности вычислений позволило Ландауэру провести анализ динамики бистабильной ячейки без учета динамики энтропии системы. Напомним постановку задачи [1]. Р. Ландауэр [1] рассматривал модель переключающей ячейки в виде симметричной бистабильной потенциальной ямы по информационной степени свободы (рисунок).



Модель переключающей ячейки Р. Ландауэра



Статистический ансамбль ячеек характеризуется числом членов ансамбля n_A и n_B в ямах A и

B соответственно. Поведение n_A и n_B описывается уравнениями баланса [1]:

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= -\nu n_A \cdot \exp\left(-\frac{U-U_A}{kT}\right) + \nu n_B \cdot \exp\left(-\frac{U-U_B}{kT}\right), \\ \frac{dn_B}{dt} &= \nu n_A \cdot \exp\left(-\frac{U-U_A}{kT}\right) - \nu n_B \cdot \exp\left(-\frac{U-U_B}{kT}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь t – время, T – температура термостата, ν – частота перехода между членами ансамбля, U , U_A и U_B – энергии максимума межъямного барьера и минимумов каждой из ям. Разность $\Delta = \frac{1}{2}(U_A - U_B)$ представляет собой половину энергии, рассеиваемой в процессе переключения и доставляемой некоторой внешней силой, управляющей переключением. В симметричном равновесном состоянии, которое не несет информации $U_A = U_B$ и $n_A = n_B$. (Это состояние выбирается в качестве основного, что согласо-

уется с устранением этапа «установка в “1”».) При переключении, сопровождающем запись информации, $U_A \neq U_B$ и $n_A \neq n_B$. В результате переключения система выходит из симметричного состояния и релаксирует к новому равновесному распределению

$$n_A = n_B \cdot \exp\left(\frac{U_B - U_A}{kT}\right) \quad (2)$$

по закону $\sim \exp(-\lambda t)$ за время τ , где $\tau^{-1} = \lambda$, λ – характеристическое число уравнения (1):

$$\lambda = \nu \cdot \exp\left(-\frac{U-U_A}{kT}\right) + \nu \cdot \exp\left(-\frac{U-U_B}{kT}\right). \quad (3)$$

Путем несложных преобразований можно показать [1], что

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot ch\left(\frac{\Delta}{kT}\right); \frac{1}{\tau_0} = 2\nu \cdot \exp\left(-\frac{U-U_0}{kT}\right); U_0 = \frac{1}{2} \cdot (U_A + U_B), \quad (4)$$

где τ_0 имеет смысл времени жизни информации, τ – время переключения, а $ch(\Delta/kT)$ определяет число переключений, т.е. длину программы, выраженную в тактах процессора. При условии $\Delta \gg kT$, выполнение которого обычно предполагается, число это велико, что и является залогом полезности вычислительных устройств описываемого типа.

Как показано в [8], рассуждения Р. Ландауэра нельзя применить к классическим компьютерам по двум причинам.

1. Экспоненциальная зависимость частоты процессора от величины диссипируемой энергии позволяет в принципе предположить возможность, варьируя ее, получить экспоненциальный рост производительности компьютеров и использовать их для решения задач с неполиномиальной сложностью. Эта возможность обсуждается ниже, но для компьютеров совершенно другого типа, отличных от классических.

2. В модели Ландауэра отсутствует параметр, имеющий смысл числа частиц (электронов) на переключающую ячейку, который, как показано

ниже, и, что самое главное, как подтверждает практика [9], определяет величину частоты переключения (тактовой частоты)¹.

Чтобы усовершенствовать модель Ландауэра, уравнения (1) дополним уравнением для энтропии S и решим получившуюся систему совместно. Это уравнение имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{2\Delta}{T \cdot \tau(T)}, \quad (5)$$

где $\tau(T)$ – время переключения, зависящее от температуры, а $2\Delta/T$ – энтропия, производимая за один такт вычисления. Решение, полученное в [8], приводит к зависимости $T(t)$, которая определяется уравнением

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) &= \exp\left(\frac{E}{kT_0}\right) - \alpha \cdot t, \\ E = U - U_A, \quad \alpha &= \frac{2\nu E \Delta}{ckT_0^2}, \quad T_0 = T(0). \end{aligned} \quad (6)$$

¹ Роль такого параметра могло бы играть полное число $n_A + n_B$ членов ансамбля, не зависящее от времени, в соответствии с (1), которое в модели Ландауэра, однако, не связано с частотой переключения.



Для частоты переключения $f = \alpha$ (тактовой частоты процессора) получаем выражение:

$$f = \nu \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{E}{kT} \cdot \frac{2\Delta}{kT}, \quad N = \frac{c}{k}, T \equiv T_0, \quad (7)$$

где N имеет смысл числа частиц (электронов) на переключающую ячейку (транзистор), c – конечная теплоёмкость ячейки, что подтверждается данными по CISC-процессорам [8, 9].

Другим следствием из полученного решения является то, что выделение энтропии ΔS в пределах одной ячейки за один такт вычисления равно:

$$\Delta S_{Kt} = \frac{c\Delta T}{T_0} \approx c \frac{kT_0}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right), \quad (8)$$

где $\Delta T = T - T_0$ – изменение температуры ячейки за один такт. При условии $kT_0 \ll E$ величина ΔS_{Kt} сколь угодно мала, тогда как в согласии с принципом Ландауэра она должна быть равна $\Delta S_{Jl} = Nk \ln 2$.

Такая разница результатов обусловлена тем, что принцип Ландауэра сформулирован и «доказан» в предположениях, весьма далеких от условий, в которых работают реальные вычислительные устройства.

3. Компьютер Ландауэра

Как показано выше, справедливость ПЛ в основном связана с изотермичностью переключающих ячеек. Это требует интенсивного отвода тепла от кристалла микропроцессора. По мнению специалистов, это направление увеличения тактовой частоты процессоров бесперспективно [9]. Например, уже процессор Pentium 4E с тактовой частотой 3.8 ГГц потреблял мощность порядка 160 Вт при силе тока более 100 А на площади кристалла 1.2 см². Поэтому компания Intel отказалась от своих планов поднять в ближайшие годы тактовую частоту микропроцессоров до 20 ГГц (что согласуется с расчетами по формуле (7)), а их производительность было решено увеличивать за счет распараллеливания вычислений, используя многоядерные процессоры.

Из всего изложенного ясно, что для классических компьютеров ПЛ не выполняется. Тем не менее, если бы удалось решить проблему отвода тепла от кристаллов малой площади, обеспечив работу микропроцессора в изотермических условиях, это сулило бы весьма заманчивые пер-

спективы. Такой компьютер позволил бы решать задачи неполиномиальной сложности, не дожидаясь создания практически работающего квантового компьютера. Тогда решение проблемы $P = NP$ [4] пришло бы не со стороны изобретения новых эффективных классических алгоритмов, а со стороны открытия новых технологий, позволяющих создать компьютер совершенно нового типа. В качестве подходящего алгоритма можно использовать любой классический переборный алгоритм, решающий задачу из NP класса за неполиномиальное число шагов, оцениваемое, например, как $\sim e^M$, M – размерность задачи. В программу следовало бы включить команды, очищающие регистры процессора перед каждой записью новой информации. Это увеличило бы число шагов алгоритма степенным образом и не отразилось бы значительно на оценке их общего числа. Тогда, для выполнения получившегося алгоритма на компьютере Ландауэра за приемлемое, т.е. не экспоненциально большое время, величина диссипации энергии при переключении ячейки в соответствии с (4) должна удовлетворять условию $\Delta/kT > M$.

Заключение

Отметим ряд особенностей, отличающих компьютер Ландауэра от классических компьютеров с точки зрения физики их работы. Для последних выполняется соотношение $Nf = \text{const}$, что, как следует из (7), обусловлено постоянством ряда физических параметров: E , Δ , и др. Это, в свою очередь, накладывает ряд ограничений возможностей классических компьютеров, одним из которых является их малая эффективность при решении задач неполиномиальной сложности. Повышать производительность, увеличивая тактовую частоту f за счет уменьшения числа примесей в основаниях транзисторов N , уже невозможно, как это было сказано выше, да и выигрыш был бы невелик.

Компьютер Ландауэра использует для повышения тактовой частоты другие возможности, связанные с энергетическими параметрами электронных состояний в примесях, обеспечивая ее экспоненциальный рост. В конечном счете, рост вычислительных возможностей компьютера Ландауэра по сравнению с классическими компьютерами связан с тем, что он оперирует по сравнению с последними значительно большими объемами информации за счет наличия

² На каком этапе происходит выделение энтропии, зависит от определения основного состояния, не несущего информацию.



окружения, куда сбрасывается энтропия, образовавшаяся при вычислениях: $\Delta S_{\text{Л}} \gg \Delta S_{\text{Кл}}$. Другим положительным фактором является очищение его регистров перед началом нового вычислительного цикла. Это позволяет обрабатывать за один такт информацию порядка одного бита, в то время как классические компьютеры за один такт обрабатывают значительно меньший объем информации³. В то же время он отличается и от квантового компьютера, поскольку число электронов на переключающую ячейку $N \gg 1$.

Если внимательно разобраться, то окажется, что условия 1 и 2, в которых ПЛ справедлив, не независимы одно от другого. Компьютер Ландауэра, выполняющий при работе оба из них, действительно обладал бы производительностью, позволяющей ему справиться с задачами, принадлежащими к NP классу. При этом вопрос отвода тепла, выделяющегося при вычислениях, все равно требовал бы каких-то новых технологических решений⁴.

³ Последнее вытекает из определения бита как количества информации, содержащегося в ответе на вопрос, допускающий только два ответа – «да» или «нет», при условии, что оба ответа равновероятны [10]. Именно последнее и обеспечивает очищение регистров процессора.

⁴ В работах Р. Ландауэра и других авторов [1, 7] этот вопрос не решен. Говорится, что это тепло выделяется «где-то еще», очевидно за пределами вычислительной системы. Кроме того, совершенно не ясно как это тепло (и связанная с ним энтропия) туда попадает.

Список литературы

1. Landauer R. Irreversibility and Heat Generation in the Computing Process // IBM J. Res. Develop. 1961. Vol. 5. P. 183–191. (Ландауэр Р. Необратимость и выделение тепла в процессе вычислений // Квантовый компьютер и квантовые вычисления. Ижевск : РХД, 1999. С. 9–32.)
2. Leff H. S., Rex A. F. Entropy of Measurement and Erasure : Szilard's Membrane Model Revisited // Amer. J. Phys. 1994. Vol. 63. P. 994–1000.
3. Berut A., Arakelyan A., Petrocyan A., Ciliberto S., Dillenscheider R., Lutz E. Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics // Nature. 2012. Vol. 483. P. 187–189.
4. Cook S. The complexity of theorem-proving procedures // Conference Record of Third Annual ACM Symposium on Theory of Computing. ACM, New York, N.Y., 1971. P. 151–158.
5. Szilard L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen // Z. Phys. 1929. Bd. 53. S. 840–856.
6. Зайко Ю. Н. Об обоснованности принципа Ландауэра // Распространение и обработка информации. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co KG. Saarbrücken, Germany, 2012. 98 с.
7. Bennett C. H. The Thermodynamics of Computation – a Review // Intern. J. Theor Phys. 1982. Vol. 21. P. 905–940.
8. Зайко Ю. Н. Оценка вычислительной способности классических компьютеров // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 18. С. 66.
9. Бройдо В. Л., Ильина О. П. Вычислительные системы, сети и телекоммуникации. 4-е изд. СПб. : Питер, 2011. 560 с.
10. А. Реньи. Дневник. Записки студента по теории информации // Трилогии о математике / пер. с венг. ; под ред. Б. В. Гнеденко. М. : Мир, 1980. 376 с.

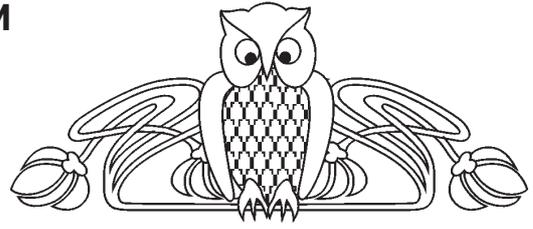


УДК 532.5

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХЖИДКОСТНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕЧЕНИЙ В ТРУБАХ КРУГЛОГО СЕЧЕНИЯ

Ю. Н. Зайко

Поволжский институт управления им. П. А. Столыпина –
филиал РАНХ и ГС при Президенте РФ, Саратов
E-mail: zyrnick@rambler.ru



В статье развивается двухжидкостная модель для описания течений в трубах круглого поперечного сечения. Показано, что эта модель позволяет объяснить экспериментальный факт, заключающийся в резком возрастании критического числа Рейнольдса (примерно на два порядка), при котором происходит переход к турбулентности по сравнению с трубами других сечений. Характерной особенностью модели является система вихрей, отделяющая основной поток от стенок трубы. Для расчета параметров потока использована электромагнитная аналогия, позволяющая рассчитать скорость потока по формулам для бесконечно длинного соленоида.

Ключевые слова: двухжидкостная модель, турбулентность, вихрь, соленоид, ламинаризация

Application of Two-fluid Model for Flow Treating in Pipes of Circle Profile

Yu. N. Zayko

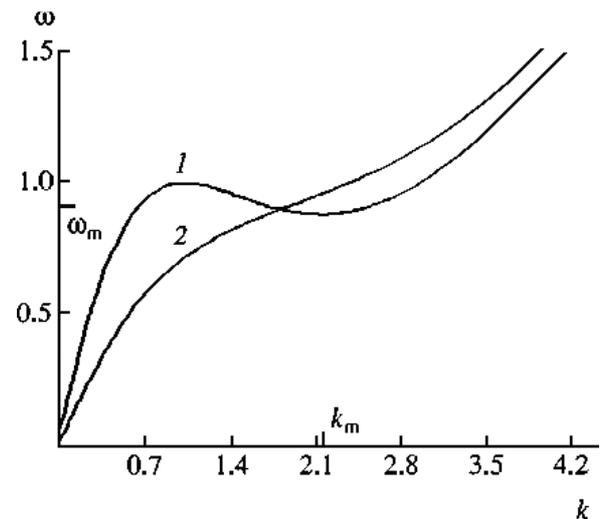
Two-liquid model for description of flows in tubes of circle profile is presented. This model explains well-known experimental fact which consists of growth (approximately in 2 degrees) of critical Reynolds number at which transfer to turbulent regime takes place in comparison with tubes of other profiles. A special characteristic of this model is a set of vortices which separates flow from walls of tube. An electromagnetic analogy with infinitely long solenoid is used for determination of flows' parameters.

Key words: two-fluid model, turbulence, vortex, solenoid, laminarization.

Введение

Двухжидкостная модель была предложена Л. Д. Ландау для описания сверхтекучего поведения гелия-II в капиллярах при температурах, близких к абсолютному нулю [1]. В работе [2] эта модель была использована для объяснения свойств потоков жидкости (воды) в трубах круглого сечения с упругими стенками при температурах ~ 300 К. Само течение исследовалось в рамках модели локального реагирования (ЛР) [3] с учетом взаимодействия волн давления и скорости в жидкости и упругих волн в стенках трубы [4] без учета сжимаемости жидкости. Основанием для использования двухжидкостной

модели послужило то, что спектр волн $\omega = \omega(k)$ (ω – частота, k – волновое число) в системе «жидкость + стенка» при определенных условиях выглядит так же, как и спектр элементарных возбуждений в жидком гелии-II – он имеет фоновый характер при малых значениях волнового числа k , а при некотором конечном k_m имеет типичный ротонный минимум [1] (рисунок).



Дисперсионное уравнение $\omega = \omega(k)$ для течения воды в стальной трубе с цилиндрической жесткостью $R = 5.8 \times 10^{-3}$ [2]: 1 – течение со звуковой скоростью $V_0 = 1$ ($k_m = 2.145$, $\omega_m = \omega_m(k_m) = 0.88$, $\omega''_m(k_m) = 0.376$); 2 – течение с дозвуковой скоростью $V_0 = 10^{-3}$

Напомним основные уравнения модели [4]:

$$\begin{aligned} A_t + (Av)_x &= 0, \\ v_t + vv_x + p_x &= 0, \\ A_{tt} + RA_{xxx} + A - p &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь A – площадь поперечного сечения трубы, нормированная на πa^2 (a – равновесный радиус сечения трубы), v – продольная (вдоль оси x) скорость жидкости, p – давление жидкости, R – цилиндрическая жесткость трубы. Течение предполагается одномерным. Стенка трубы



представляется цилиндрической оболочкой [5]. Расстояние, время и давление обезразмериваются в (1) с помощью единиц времени T , длины L и давления P :

$$T = \sqrt{\frac{\rho a^2}{E}}, L = \sqrt{\frac{\rho a h}{2\rho_0}}, P = \frac{Eh}{2a}, \quad (2)$$

где ρ_0 и ρ – плотность жидкости и материала стенки трубы, h – толщина стенки трубы, E – модуль Юнга материала стенки [3].

Двухжидкостная модель позволяет описать явление, напоминающее сверхтекучесть в гелии-II, но при комнатных температурах – высокотемпературную сверхтекучесть [2]. Как показано в [2], течение становится сверхтекучим при выполнении условия Ландау [1],

$$V_0 < \min\{\omega/k\}, \quad (3)$$

благодаря тому, что отталкивание одноименных флуктуаций скорости жидкости ослабляется за счет экранирования, возникающего из-за взаимодействия волн в жидкости и упругих волн в стенках трубы (V_0 – скорость невозмущенного потока). Согласно расчетам [2] плотность нормальной компоненты на два порядка ниже плотности «сверхтекучей»¹ компоненты при выбранных условиях. Это позволяет объяснить известный, но не получивший ранее объяснения факт – увеличение критического числа Рейнольдса, или, что то же, уменьшение на два порядка значения вязкости, при котором наступает переход от ламинарного течения к турбулентному именно в трубах круглого сечения [6]. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию двухжидкостной модели в рамках указанной задачи.

1. Структура «сверхтекучего» потока

В работе [2] показано, что для течения воды в стальной трубе радиусом $a = 0.1$ м и толщиной стенки $h = 5 \cdot 10^{-3}$ м при температуре $T = 300$ К отношение плотностей ρ_n – нормальной, т.е. вязкой, компоненты жидкости и ρ_s – «сверхтекучей» компоненты $\rho_n/\rho_s \sim 10^{-2}$. Поэтому, как показано в [2], можно пренебречь в уравнениях (1) давлением нормальной компоненты по сравнению с давлением «сверхтекучей» компоненты жидкости и рассматривать их как уравнения движения «сверхтекучей» компоненты. Она же и будет в основном определять структуру потока.

¹ Термин «сверхтекучий» взят в кавычки, чтобы не возникло путаницы с явлением сверхтекучести в жидком гелии II при температурах, близких к абсолютному нулю.

Главной особенностью потока жидкости в условиях рассматриваемой задачи является затягивание перехода к турбулентности по сравнению с задачей, в которой не учитываются волны в стенках трубы [4]. Это связано с тем, что энергия потока передается не мелкомасштабным флуктуациям скорости жидкости, что и приводило бы к развитию турбулентности, а тратится на возбуждение волн изгиба в стенке трубы [4]. Другой особенностью является уплощение поперечного профиля скорости потока по сравнению с параболическим Пуазейлевским [6], что отмечалось на эксперименте. Для ее объяснения можно предположить, что в потоке жидкости образуется устойчивая структура, промежуточная между основным потоком и стенкой, которая отбирает энергию мелкомасштабных флуктуаций, не давая им развиваться в объеме жидкости. Роль такой структуры в нашей модели играет соосная система вихрей (в пределе вихревых нитей), выстилающая стенку трубы и не дающая основному потоку соприкоснуться с ней. С одной стороны, такая структура играет роль своеобразной «смазки», снижая сопротивление потоку, оказываемое стенкой. С другой стороны, эта структура принимает участие в формировании скорости основного потока, делая его поперечный профиль однородным, в отличие от параболического Пуазейлевского профиля, характерного для вязкого течения. Это соображение можно подкрепить электромагнитной аналогией, известной в теории вихрей [7]. Действительно, для вихревой нити произвольной, в частности, круговой, формы выражение для распределения скоростей имеет вид

$$\vec{V} = \frac{\sigma}{2} \int \frac{d\vec{l} \times \vec{R}}{R^3}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi} \oint \vec{V} \cdot d\vec{s},$$

где интегрирование в первом интеграле выполняется вдоль нити, \vec{R} – радиус-вектор, направленный от элемента нити $d\vec{l}$ к точке, в которой вычисляется скорость, а во втором интеграле – вдоль замкнутого контура, охватывающего нить, при этом σ определяет циркуляцию скорости вдоль этого контура. Как отмечается в [7], эта формула – полный аналог формулы Био-Савара для магнитного поля \vec{H} линейного тока \vec{J} . Эти задачи связаны заменой $\vec{H} \rightarrow \vec{V}$, $J/c \rightarrow \sigma/2$. Согласно этой аналогии суммарное поле скоростей, создаваемых всеми вихревыми нитями, выстилающими поверхность достаточно длинной трубы, получается из



поля бесконечно длинного соленоида с помощью указанной замены. Распределение поля скоростей V жидкости, как и магнитного поля соленоида, однородно по поперечному сечению. Эта аналогия позволяет вычислить скорость потока жидкости в трубе, применяя формулу для магнитного поля H бесконечно длинного соленоида [8]:

$$H = \frac{4\pi}{c} nJ, \quad (5)$$

где n – число витков на единицу длины соленоида. Делая указанные выше замены, получим выражение для поперечного размера (толщины) вихря: $d = 1/n = 2\pi\sigma/V$.

Покажем, что условие неизменности течения при изменении площади поперечного сечения трубы, т.е., по сути, условие устойчивости течения, позволяет выразить σ через основные параметры модели². Для этого потребуем, чтобы изменение скорости вихря с изменением его радиуса было таким же, как изменение скорости потока жидкости в трубе с изменением радиуса трубы. Вычислим $\delta V/\delta a$ по формуле (4) и приравняем аналогичному выражению, полученному из уравнений модели ЛР [3]. Из (4) получим $\delta V/\delta a = \pi\sigma/a^2$. Из уравнений модели ЛР в линейном приближении получим $\delta V/\delta a = (2Eh/\rho_0 a^5)^{1/2}$, откуда найдем выражение для $\sigma = 1/\pi \cdot (2aEh/\rho_0)^{1/2}$. Это выражение, так же как и известное выражение для циркуляции скорости около вихревой нити в жидком гелии-II, зависит только от неизменных параметров задачи. Сравнивая его с полученным ранее выражением $\sigma = d \cdot V/2\pi$, находим выражение для толщины вихря:

$$d = \frac{2}{V} \sqrt{\frac{2ahE}{\rho_0}}, \quad (6)$$

что с учетом неизменности входящих параметров приводит к выражению $d = \text{const}/V$, которое легко может быть подвергнуто опытной проверке.

2. Обсуждение результатов

Приведенные выше соображения позволяют объяснить, почему в трубах некруглого сечения не наблюдается отмеченного затягивания перехода к турбулентности. Действительно, как следует из формулы (4) для распределения скоростей, только вихрь круговой формы движется как целое, не меняя формы [1]. Любое отклонение формы вихря от круговой приведет к тому, что различные точки

вихря будут двигаться с различными скоростями, что повлечет дальнейшую деформацию и разрушение вихря. Иными словами, существование устойчивой структуры, отбирающей энергию у основного потока и не дающей развиваться турбулентному течению в трубах некругового сечения, невозможно.

Взаимодействие волн в потоке жидкости с волнами в стенках трубопровода используется в технике [9] при конструировании насосов. Это же явление может быть использовано и при конструировании расходомеров [10], не требующих контакта с потоком.

Из других задач, в которых может найти применение данная модель, можно назвать задачу об обтекании тела цилиндрической формы потоком жидкости. Образование системы вихрей вокруг тела способствует ламинаризации основного потока и приводит к снижению сопротивления движению и может быть использовано, например, при решении так называемого «парадокса» Грея [11], отмеченного при объяснении больших скоростей движения морских животных (дельфинов)³.

Большой интерес представляет сравнение изложенных результатов с экспериментом [12, гл. 4 «Вихри» (76); гл. 5 «Неустойчивость» (102, 118, 120); гл. 6 «Турбулентность» (167)⁴]. Ввиду отсутствия экспериментов, которые можно было бы напрямую сравнить с результатами статьи, приходится ограничиться имеющимся материалом. Это позволяет сделать следующие выводы, находящиеся в качественном согласии с результатами настоящей работы, а также работ [2, 4]:

1) опыты по развитию турбулентных режимов в потоках жидкости и газа, вытекающих из цилиндрического сопла, подтверждают наличие промежуточного этапа, связанного с образованием вихревой структуры – затягивание перехода к турбулентному режиму [4]⁵;

2) поперечный размер вихревых колец растет вниз по потоку, т.е. там, где скорость основного истекающего потока уменьшается вследствие торможения его во внешней среде – качественное подтверждение формулы (6).

³ В настоящее время «парадокс» Грея объясняется особым строением кожи дельфина, приводящим к ламинаризации обтекающего потока. *Carpenter P. W., Davis C., Lucey A. D. Hydrodynamics and Compliant Walls : Does the Dolphin Have a Secret? // Current Science. 2000. Vol. 79, № 6, P. 758–765.*

⁴ В круглых скобках указаны номера иллюстраций.

⁵ Следует сказать, что условия ранее проводившихся экспериментов не позволяли наблюдать устойчивой во всем пространстве вихревой структуры.



Список литературы

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. 5-е изд. М. : Физматлит, 2005. 616 с.
2. Зайко Ю. Н. Модель течения жидкости в сосуде с упругими стенками // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 24. С. 15–19.
3. Лэм Дж. Л. Введение в теорию солитонов / пер. с англ. под ред. В. Е. Захарова. М. : Мир, 1983. 294 с.
4. Зайко Ю. Н. Распространение волн в жидкости, протекающей в сосуде с упругими стенками // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, вып. 16. С. 27–31.
5. Вольмир А. С. Нелинейная динамика пластинок и оболочек. М. : Наука, 1972. 432 с.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 6. Гидродинамика. 5-е изд. М. : Физматлит, 2006. 736 с.
7. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 9. Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. М. : Физматлит, 2004. 496 с.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. 4-е изд. М. : Физматлит, 2003. 656 с.
9. Устройство для транспортировки по трубопроводу жидкообразной среды : пат. 2125012 по заявке 96119628/28. Рос. Федерация / Сагов М. С. ; заявитель и патентообладатель Сагов М. С. ; заявл. 27.09.1996; опубл. 20.01.1999, Реф. рос. патент. документы за 1994–2007 гг. – 3 с. : ил.
10. Способ измерения и контроля параметров потока жидкости или газа в сосуде с упругими стенками : пат. 2169350 по заявке 99112370/28 Рос. Федерация / Зайко Ю. Н. ; заявитель и патентообладатель Зайко Ю. Н.; заявл. 15.06.1999; опубл. 20.04.2001, Реф. рос. патент. документы за 1994–2007 гг. – 5 с. : ил.
11. Gray J. Studies of Animal Locomotion // J. of Exp. Biol. 1933. Vol. 10. P. 88–103.
12. Ван-Дайк М. Альбом течений жидкости и газа / пер. с англ. под ред. Г. И. Баренблатта и В. П. Шидловского. М. : Мир, 1986. (URL: <http://www.imec.msu.ru/content/nio/VanDaik>).

УДК 616.314+ 616.311.2 : 615.831(045)

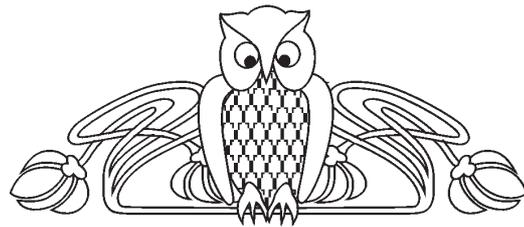
ФОТОАКТИВИРУЕМАЯ ДЕЗИНФЕКЦИЯ В КОМПЛЕКСНОМ ЛЕЧЕНИИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ ПАТОЛОГИИ

Д. Е. Суетенков, О. А. Изгарёва,
Т. Л. Харитоновна, Е. А. Гриценко

Саратовский государственный медицинский
университет им. В. И. Разумовского
E-mail: shmosy@mail.ru

Приведены результаты лечебно-профилактических мероприятий у детей дошкольного возраста с воспалительными заболеваниями пародонта, включающих в себя уроки гигиены полости рта, контролируруемую чистку зубов и использование аппарата «Fotosan». После предварительного анализа состояния полости рта (индекс гигиены полости рта (ИГ), папиллярно-маргинально-альвеолярный индекс (РМА)) дети группы исследования были разделены на две подгруппы, в одной из которых продолжалась контролируемая чистка зубов, в другой она сочеталась с использованием фотоактивируемой дезинфекции. После применения фотоактивируемой дезинфекции анализ динамики позволил установить снижение индекса РМА у дошкольников на 92%. Снижение индекса РМА в группе без применения фотоактивируемой дезинфекции было незначительным, и к концу наших исследований в данной группе он уменьшился в среднем на 12%. Методика «Fotosan» у детей может использоваться в качестве профилактики прогрессирования и обострений заболеваний пародонта.

Ключевые слова: фотоактивируемая дезинфекция, фотодинамическая терапия, заболевания пародонта.



Photoactivated Disinfection in Treatment of Dental Pathology

Д. Е. Суетенков, О. А. Изгарёва,
Т. Л. Харитоновна, Е. А. Гриценко

The results of treatment and prevention in preschool children with inflammatory periodontal diseases. incorporating the lessons of oral hygiene, controlled cleaning of teeth and use of the device «Fotosan». After a preliminary analysis of the oral cavity (OHI-S, PMA), the children of the study were divided into two subgroups, one of which lasted for controlled cleaning of teeth, in the other - combined with the use of photoactivated disinfection. After application of photoactivated disinfection dynamics analysis allowed us to establish the PMA index decreased in preschool children by 92%. The use of photoactivated disinfection «Fotosan» children allowed to achieve the desired results on our prevention program, and can be used in the prevention of exacerbations and progression of periodontal disease.

Key words: photoactivated disinfection, photodynamic therapy, periodontal disease.



Введение

Среди заболеваний полости рта в детском возрасте наряду с кариесом зубов широко распространены заболевания пародонта. Среди этиологических факторов развития пародонтопатий на первом месте стоит микробная контаминация в результате передачи пародонтопатогенной микрофлоры от родителей к ребенку, вредных привычек, неудовлетворительной гигиены полости рта, как следствие несовершенных мануальных навыков, слабого гигиенического воспитания, отсутствия качественного контроля за проведением гигиенических процедур со стороны родителей, патологии зубо-челюстной системы. Значительно реже встречаются заболевания пародонта, вызванные травмами, нарушением целостности зубочелюстной системы и подростковыми изменениями эндокринного статуса. Исходя из принципов приоритетности этиологического лечения, первым и главным этапом терапии пародонтопатий является микробная деконтаминация, которая включает мотивацию пациента, коррекцию личной гигиены, удаление зубных отложений (профессиональная гигиена, кюретаж), применение антисептических и антибактериальных средств. Только после успешного завершения этого этапа становится возможным последующее патогенетическое лечение в виде мероприятий, направленных на купирование воспаления, улучшение трофики и оксигенации тканей: применение противовоспалительных и гипосенсибилизирующих лекарственных средств, препаратов, улучшающих микроциркуляцию и реологические свойства крови, биостимуляторов, физиотерапия, пластическое восстановление разрушенных структурных элементов периодонта, ортопедическое лечение [1].

Несмотря на внушительный арсенал антисептических средств и препаратов для антибиотикотерапии, добиться стойкой ремиссии мешает устойчивость микроорганизмов к действию антибиотиков вследствие частого и нерационального использования антибактериальных препаратов при лечении различных заболеваний, а также высокий приспособительный потенциал пародонтопатогенных штаммов. Кроме того, доказано, что применение ряда антибиотиков (например, метициллина) способствует развитию перекрестной устойчивости к антисептикам и триклозану [2].

Некоторые микроорганизмы локализуются в мягких тканях, что исключает их элиминацию путем механического воздействия или антисеп-

тической обработки. В последующем именно они служат причиной быстрой реколонизации поверхности зуба.

Причинами неэффективной антибиотикотерапии могут быть:

- недостаточная концентрация антибактериальных препаратов в десневой жидкости и микробной бляшке, которая зачастую оказывается ниже минимальной ингибирующей концентрации микроорганизма-мишени;
- присутствие зубной бляшки, матрица которой защищает бактериальные клетки от действия антибиотиков;
- общее снижение иммунитета у большей части населения вследствие действия стрессорных факторов, неблагоприятных условий окружающей среды и соматических заболеваний [3].

Новый метод лечения пародонтопатий

В связи с этим становится очевидным необходимость использования новых способов и методик антимикробного действия. Благодаря разработке специальных мягких лазеров, не нагревающих ткани при проведении терапии, и созданию нетоксичных фотосенсибилизаторов – препаратов, способных накапливаться в мембранах патологически измененных клеток и интенсивно выделять кислород под действием лазерного света, стало возможным проведение фотодинамической терапии (ФДТ) заболеваний пародонта. Примером комплекса, используемого для этой цели, является «Fotosan». В качестве источника света используется лазерная установка, излучающая свет определённой длины волны, в диапазоне 625–635 нм и высокой интенсивности. Второй важный компонент фотодинамической реакции – толуидин синий (Toluidine Blue O). Это фотосенсибилизатор, химическое соединение, молекула которого под действием света видимой части спектра способна переходить в возбужденное (триpletное) состояние, а при возврате в основное передавать полученную энергию другим соединениям. Поглощение молекулами фотосенсибилизатора квантов света в присутствии кислорода приводит к фотохимической реакции, в результате которой молекулярный триpletный кислород превращается в синглетный, а также образуется большое количество высокоактивных радикалов. Фотосенсибилизатор способен избирательно накапливаться в энергодефицитных клетках (опухолевых, микробных, поврежденных), что обуславливает возможность



использования фотодинамической реакции для их уничтожения. В результате этой реакции происходит не только уничтожение пародонтопатогенной микрофлоры в тканях пародонта, но и формирование фотокоагуляционной пленки, которая предохраняет ткань от повторного внедрения болезнетворных микроорганизмов.

Пародонт в области очага воспаления становится условно стерильным, повышается местный иммунитет, блокируется цитокинез, ингибируется активность коллагеназы и остеокластов, возобновляется остеобластический процесс и происходит постепенное восстановление нормальной зубодесневой выстилки.

Кроме того, фотоактивируемая дезинфекция (ФАД) повышает уровень капиллярного кровотока, его интенсивность, что свидетельствует о нормализации трофики тканей пародонта; в лечении воспалительных заболеваний пародонта повышает уровень оксигенации тканей десны, что приводит к нормализации кислородного метаболизма в тканях, некоторые авторы говорят об ускорении сроков регенерации тканей, и иммуномоделирующем воздействии ФАД [4]. Эффективность ФДТ не зависит от спектра чувствительности микроорганизмов к антибиотикам. Более того, метод в равной степени губителен для бактерий, простейших, грибов и вирусов. Поскольку повреждающее действие фотохимического процесса обусловлено свободнорадикальными реакциями, развитие микробной устойчивости к ФДТ практически исключено. Кроме того, фотосенсибилизаторы, в отличие от антибиотиков, не обладают токсическим и мутагенным действием, которое зачастую способствует селекции резистентных штаммов. Бактерицидное действие носит локальный характер и лимитируется зоной лазерного облучения сенсибилизированных тканей. При этом удается избежать характерного для антибиотиков и антисептиков поражения нормальной микрофлоры в зонах, не подлежащих лечению. ФДТ одинаково эффективна при острой и хронической инфекции, а также при некоторых видах бациллоносительства [5–8].

Применение фотоактивируемой дезинфекции «Fotosan» у детей проводилось с целью повысить эффективность лечения воспалительных заболеваний полости рта, успешно воздействовать на микробные резистентные штаммы патогенных микроорганизмов, не вызывая при этом дисбактериоза и негативного влияния на макроорганизм при наличии сопутствующих общесоматических заболеваний пациентов. Кроме того, дети воспри-

нимают эту процедуру в виде игры, что облегчает процесс лечения и делает его интересным.

Целью исследования было обосновать применение метода фотоактивируемой дезинфекции «Fotosan» в комплексе лечебно-профилактических мероприятий у дошкольников с воспалительными заболеваниями пародонта.

Материалы и методы

Под нашим наблюдением в течение 1,5 лет находились дошкольники МДОУ № 196 компенсирующего вида. Обследовано 116 детей 4–6 лет (65 мальчиков, 51 девочка). Сформирована группа из 58 практически здоровых детей. На первом этапе исследования была проведена комплексная оценка стоматологического статуса, включавшая осмотр, оценку гигиенического состояния полости рта (определение гигиенических индексов Фёдорова–Володкиной), оценку интенсивности кариеса (индекс кпу), гингивита (индекс РМА).

Так как среди методов снижения распространенности и интенсивности заболеваний пародонта основным традиционно является первичная профилактика, направленная на улучшение гигиенического состояния полости рта, МДОУ № 196 г. Саратова была предложена программа, состоящая из образовательной части по стоматологическому просвещению и комплекса профилактических мероприятий: занятия с элементами инструктажа для педагогов; лекции и занятия-практикумы для родителей; уроки гигиены для дошкольников, проведённые в игровой форме; практические занятия с детьми по обучающей программе; обязательная ежедневная контролируемая чистка зубов детей после обеда перед дневным сном.

После предварительного анализа результатов дети группы исследования были разделены на 2 подгруппы, в одной из которых продолжалась контролируемая чистка зубов, в другой она сочеталась с использованием фотоактивируемой дезинфекции.

Результаты

Комплексная оценка стоматологического статуса у детей позволила установить плохой уровень гигиены. Среднее значение ИГ у детей составило 2,5. Распространённость зубо-челюстных аномалий – 34,6%.

В группе были зарегистрированы воспалительные заболевания краевого пародонта, распространённость которых составила 31% при



среднем индексе РМА $18.6 \pm 1.4\%$, Показатели соответствовали средней степени гингивита. По истечении полугода контролируемой чистки зубов детьми средний показатель уровня гигиены в группе оказался 1.2 ± 0.4 , что соответствует хорошему гигиеническому состоянию ротовой полости. Является статистически значимым и снижение индекса РМА, значение которого уменьшилось на 32.5% от первоначального показателя в группе.

Проведение фотоактивируемой дезинфекции осуществляли по следующему алгоритму:

- 1) проведение профессиональной гигиены полости рта;
- 2) внесение фотосенсибилизатора на слизистую оболочку полости рта на 5–7 минут;
- 3) удаление излишков индикатора;
- 4) отсвечивание в течение 10 с посегментно с использованием скругленной насадки, плотно прижатой к слизистой оболочке.

После применения фотоактивируемой дезинфекции анализ динамики позволил установить снижение показателя ИГ в группе исследования до показателя, соответствующего хорошему уровню гигиены (1.1 ± 0.05). Наряду с улучшением гигиенического состояния полости рта, в течение 7 дней наблюдалось снижение индекса РМА у дошкольников на 92%.

Средний показатель уровня гигиены в группе без применения фотоактивируемой дезинфекции оказался 1.7 ± 0.8 (удовлетворительное гигиеническое состояние). Снижение индекса РМА было незначительным, и к концу наших исследований в данной группе он уменьшился в среднем на 12%.

Таким образом, добиться сходного с группой сравнения уровня гигиены полости рта удалось только при увеличении сроков контролируемой чистки зубов детьми в группе исследования.

Адекватная гигиена полости рта дошкольниками в группе позволяет добиться незначительного снижения индекса РМА, поэтому им необходимы дополнительные методы профилактики воспалительных заболеваний пародонта.

С помощью однократного применения фотоактивируемой дезинфекции мы добились зна-

чительного улучшения индекса РМА у детей в короткие сроки, что облегчает процесс лечения детей младшего школьного возраста.

Выводы

Метод фотоактивируемой дезинфекции «Fotosan» в комплексе профилактических мероприятий подтвердил свою эффективность в качестве альтернативного метода лечения воспалительных заболеваний пародонта.

Применение фотоактивируемой дезинфекции у детей с низким уровнем гигиены и аномалиями зубо-челюстной системы повысило эффективность профилактической программы в целом и профилактики прогрессирования и обострений заболеваний пародонта в частности.

Список литературы

1. Булкина Н. В., Ерокина Н. Л., Поспелов А. Н., Суетенков Д. Е. Комплексное лечение и профилактика заболеваний пародонта. Саратов : Изд-во Саратов. гос. мед. ун-та, 2003. 48 с.
2. Cookson B. D., Farrelly H. P., Stapleton R. P. G., Garvey M. R., Price M. R. Transferable resistance to triclosan in MRSA // Lancet. 1991. Vol. 337. P. 1584–1549.
3. Ценов Л. М., Николаев А. И., Михеева Е. А. Диагностика, лечение и профилактика заболеваний пародонта. 3-е изд., испр. и доп. М. : МЕДпресс-информ, 2008. 270 с.
4. Коробоев У. М., Толстых М. П., Дуванский В. А. Изучение антибактериальной активности ФДТ на заживление ран // Лазерная медицина. 2001. Т. 5, вып. 2. С. 23–27.
5. Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов : учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Дрофа, 2006. 470 с.
6. Wilson B. C. Photodynamic therapy/diagnostics : principles, practice and advances // Handbook of Photonics for Biomedical Science / ed. V. V. Tuchin. L. : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. Chap. 25. P. 649–686.
7. Красновский А. А. Фотодинамическое действие и синглетный кислород // Биофизика. 2004. Т. 49(2). С. 305–322.
8. Huang Y.-Y., Chen A. C.-H., Hamblin M. R. Advances in low-intensity laser and phototherapy, Chapter 26 in Handbook of Photonics for Biomedical Science / ed. V. V. Tuchin. London : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. Chap. 26. P. 687–716.



УДК 001.8(031)

КОММУНИКАТИВНАЯ ФУНКЦИЯ АВТОРЕФЕРАТА И УРОВЕНЬ ЛИНГВО-ДИСЦИПЛИНАРНОЙ КОМПЕТЕНЦИИ ДИССЕРТАНТА

В. М. Аникин, Б. Н. Пойзнер¹

Саратовский государственный университет

¹Томский государственный университет

E-mail: AnikinVM@info.sgu.ru

Даются рекомендации по написанию автореферата диссертации, реализация которых способствует повышению значимости его информационной и коммуникативной функции.

Ключевые слова: автореферат диссертации, информационная, коммуникативная, персонально-репрезентативная функции.

Communicative Function of Thesis and Professional Grade of Dissertator

V. M. Anikin, B. N. Poizner

Some recommendations for writing dissertation thesis, that increase its information and communication meaning are suggested.

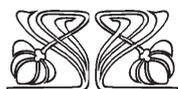
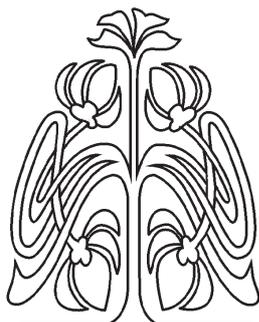
Key word: thesis, dissertation, information, communication and presentation functions.

Введение

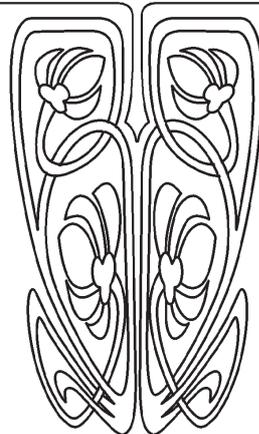
Автореферат диссертации – достаточно многофункциональное произведение [1–5], основными содержательными атрибутами которого являются информационная и коммуникативная функции. В последнее время информационный и коммуникативный статус авторефератов диссертаций заметно возрос в связи с их размещением в сети Интернет. Представление в сети обязательно и дополняет рассылку печатных экземпляров автореферата диссертации по адресам, утвержденным диссертационными советами. Распространение автореферата – это специфический канал профессиональной коммуникации. Автореферат выступает посредником между его автором (производителем знаний) и специалистами (потребителями этих знаний), способствует формированию научных контактов. Собственно, большинство функций автореферата как специфического текста ориентировано на интенсификацию и экстенсификацию научных связей, по каналам которых распространяется новое знание.

Какими же качествами, максимально способствующими реализации информационной и коммуникативной функций, должен обладать текст автореферата? Постановка этого вопроса остается оправданной и сегодня, поскольку официальные документы в форме положений о порядке присуждения ученых степеней и о диссертационном совете, стандарте на структуру и оформление диссертации и автореферата [6–8], которыми руководствуются соискатели ученых степеней и диссертационные советы, содержат самые общие рекомендации по структуре и содержанию авторефератов, и их написание основано во многом на традициях, сложившихся в научной среде.

Разъяснение вопросов, связанных с представлением результатов диссертации, остается актуальным не только для соискателей, но и для научных руководителей и экспертов – членов диссертационных



МЕТОДИЧЕСКИЙ
ОТДЕЛ





советов. Для соискателей полезны методические материалы, истолковывающие формальные нормы действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», методологию изложения нового знания и, наконец, снимающие психологические барьеры перед «бюрократическим» аспектом защиты диссертации. Для научных руководителей (консультантов) и экспертов целесообразны согласованные обоснованные подходы к оценке диссертационных работ.

Конечно, представления о том, как должен выглядеть «образцовый» автореферат, могут обладать вариативностью. Ситуация «несогласия» может возникнуть при обсуждении содержания едва ли не любого рекомендательного текста. Так, вспоминая свою эпопею по разработке рекомендаций по сочинению математических текстов, Питер Халмош так описал парадоксальную ситуацию, возникшую в результате обсуждения его труда коллегами-математиками: «*Критические замечания были великолепны; резкие, честные и конструктивные, они противоречили друг другу*» [9].

В данной статье даются рекомендации по написанию автореферата диссертации, реализация которых способствует повышению значимости его информационной и коммуникативной функции. Речь, прежде всего, пойдет об особенностях языка автореферата как научного произведения особого рода и методически правильной формулировке аспектных характеристик автореферата.

Язык автореферата как отражение лингво-дисциплинарной компетенции диссертанта

Специфика истинной научной работы заключается в том, что автор, представляя *новое знание*, «принуждается» к речи о том, о чем до него никто еще не говорил, и быть понятым. В этой связи можно говорить о *персонально-репрезентативной* функции автореферата, что предъявляет определенные требования в первую очередь к языку автореферата. Выдающийся историк науки В. П. Зубов отмечал: «*Научность всегда сводится к словесному изложению, а не к предмету, то есть к обоснованию, доказательству, включению в систему. Таким образом, наука есть лишь один из видов человеческого языка – наиболее гибкий в смысле передачи и распространения и наиболее захватывающий разные слои людей и разные национальности благодаря своей абстрактно-безличной форме, но всё же не исключительно единственный, так сказать, универсальный, все прочие превосходящий язык*» [10]. Иллюстрацией к сказанному может служить высказывание

А. Эйнштейна: «*Ни один математик не мыслит формулами*» [11, с. 254].

Язык автореферата *volens nolens* (от лат. волей-неволей) является показателем общей и профессиональной культуры соискателя ученой степени, уровня его владения языком и приемами вербального описания новых результатов. Говоря несколько подробнее, высококачественное представление диссертационной работы требует от представителей естественно-научной отрасли знания не только демонстрации владения русским языком, но и профессионального умения строить вербальные (логические, концептуальные, «физические», смысловые и т.п.), т.е. **нематематические** модели. Эти словесные модели могут предшествовать математическим моделям, выражать их «смысл», обобщать результаты моделирования. Обобщенно говоря, в диссертации и автореферате соискатель призван демонстрировать свой уровень *лингво-дисциплинарной компетенции*.

Новое знание требует порой и особой лексики, и непривычного синтаксиса, когда соискатель должен дать словесное описание изучаемого процесса (явления). И, как говорил с учетом мнения древних английский ученый-астроном XIX столетия Джон Фредерик Гершель, «*нельзя внести точность в рассуждения, если она сначала не введена в определения*» [11, с. 244]. При этом «*прежде чем станешь писать, научись же порядочно мыслить*» (Гораций [11, с. 228]), ибо «*неточность и запутанность выражений свидетельствует только о запутанности мыслей*» (Н. Г. Чернышевский [11, с. 241]).

Некоторых авторов научных работ порой упрекают в излишнем «наукообразии». Здесь необходимо четко разделить два момента: преднамеренное искусственное усиление «значимости» работы посредством использования усложненной и (или) откровенно псевдонаучной терминологии (субъективный фактор) или необходимость введения *новых* средств для отражения добытого знания, что диктуется уже фактором объективным.

Первый из отмеченных моментов не без иронии прокомментировал американский писатель-фантаст Айзек Азимов в книге «*Words of Science*», посвященной этимологии научных терминов и истории связанных с ними открытий: «*Кажется, ученые специально скрывают свои тайны от простых смертных, набрасывая на ... слова, с которыми никогда не встречаешься в обыденной жизни, ... покров таинственности*» [12, с. 9]. Физик же Д. А. Франк-Каменецкий в свое время выразился по этому же поводу более



откровенно и ... рискованно: «*Терминология ради терминологии, по моему глубокому убеждению, распространена в основном в тех науках, содержание которых элементарно. Наоборот, там, где наука достаточно сложна и трудна сама по себе, например в современной физике, даже специальные работы пишутся чаще всего простым языком, без злоупотребления специальными словами*» [11, с. 253]¹. Это утверждение до какой-то степени может служить своеобразным дополнением к высказываниям двух физиков-лауреатов Нобелевской премии – Э. Резерфорда и Л. Д. Ландау. Первый разделял науку на физику и коллекционирование почтовых марок, а второй заметил, что физик стремится сделать сложные вещи простыми, а поэт – простые вещи сложными.

На повышение информационно-коммуникативного статуса научной работы направлены и высказывания академика А. Б. Мигдала: «*Глубокая мысль только выигрывает, если упростить ее выражение. К сожалению, в науке, как и в искусстве, истинная простота дается только мастеру! Простота требует больших усилий*» [11, с. 250]. Или: «*Обычно при написании научных работ и особенно учебников тщательно убираются «леса», которые помогали строить здание. Остается неясным, как данный результат был получен, какие трудности встречались на пути и как они преодолевались. А ведь между тем именно детальное описание хода рассуждений, успехов и отступлений, попыток подхода с разных сторон принесло бы наибольшую пользу начинающим научным работникам*» [11, с. 254].

И об одной технической особенности научных текстов. В них часто используются аббревиатуры для сокращения специальной терминологии; поэтому необходимо своевременно проводить их

расшифровку. Порой же соискатели придумывают собственные сокращения, но в тексте автореферата забывают их расшифровать. Необходимо исключать из текстов авторефератов и диссертаций непоясненные обозначения, узкопрофессиональные термины, некорректные кальки англоязычных терминов, профессиональный жаргон.

Если же оценивать автора научного достижения с философской точки зрения, то при передаче нового знания он воспринимается и представляет себя с различных позиций. Во-первых, он невольно выражает свою эпоху, (суб)культуру, научную школу, творческий коллектив и т.д. [12]. Во-вторых, оформляя словами – небрежно либо продуманно, тускло либо выпукло – сущность своего достижения и его значение, автор использует шанс предъявить коллегам собственную неповторимую натуру. Читатель воспринимает ее и как носителя интеллекта, и как содержательную «языковую личность» (термин лингвиста Ю. Н. Караулова, 1987). Передавая смысл своего достижения, соискатель способен выстраивать логическую цепочку, устанавливать связь (между словами, мыслями, частями высказывания и т.д.), а также устанавливать отношения / взаимоотношения, налаживать контакты с потенциальными читателями, заинтересованными специалистами.

Как корректно сформулировать аспектные характеристики работы

Оптимальным при представлении диссертационной работы признано поаспектное реферирование [1–5]. По этой методике в структуре автореферата выделяются рубрики, характеризующие различные смысловые оттенки работы: рассматриваемая научная проблема, актуальность темы исследования и степень ее разработанности, объект исследования, цель работы и задачи, поставленные в контексте реализации этой цели, метод и методология проведения работы, предмет (и тема) исследования, соответствие научной специальности и отрасли науки, положения и результаты, выносимые на защиту, новизна, обоснованность (степень достоверности) и апробированность данных положений и результатов, их научная и прикладная значимость, характеристика личного вклада, сведения об апробации работы, числе публикаций по теме диссертации, структуре и объеме диссертации и т.п. Аспектные характеристики диссертации являются своего рода «запевными», предшествуют изложению собственно содержания диссертации.

С описанием не всех аспектных характеристик соискатели справляются одинаково удачно.

¹ Характерной иллюстрацией может, например, служить стиль написания книги Г. Мессе «Новая эра в физике» (2-е изд., испр. М. : Атомиздат, 1965. 309 с.). Вот выдержка из предисловия к этой книге: «Развитие физики в течение последних лет шло гигантскими шагами, и ее воздействие на обычную жизнь оказалось очень большим. В предлагаемой книге делается попытка пояснить, как все это происходило и что собственно уже сделано, по возможности не применяя специализированной терминологии. Автор, безусловно, не мог абсолютно отказаться от нее, но все же старался избежать излишнего научного жаргона. Он старался изложить предмет таким образом, чтобы любой серьезно заинтересованный читатель, даже при сравнительно невысоком уровне специального образования, мог понять почти все и даже целиком все содержание книги. Математикой, если не считать самых азбучных рассуждений, автор абсолютно не пользуется, зато широко использует наглядный графический материал. Широкий круг рассмотренных вопросов делает книгу интересной и для читателя, владеющего существенными знаниями в физике».



Начнем с формулировки цели исследования. Под целью исследования понимается идеальный, мысленно предвосхищаемый *результат* исследования. Научное же исследование, по смыслу понятия, способно длиться вечно. Об этом говорят приведённые нами высказывания авторитетов.

Каждое из наших самых прочных убеждений может быть опрокинуто или, во всяком случае, изменено дальнейшими успехами знания. (Томас Генри Гексли (Хаксли))

Наука, по определению, создана, чтобы быть превзойденной. (Пьер Бурдьё)

Наука никогда не является законченной книгой. (Альберт Эйнштейн)

Целеполагание даёт *критерий*, согласно которому в будущем исследование прекращается, прерывается, останавливается. Другими словами, *цель* есть «состояние», «событие», «точка», а *исследование* (буквально: слежение, ходьба по следу) есть «процесс», «занятие», «движение», что со временем приводит к «точке» цели. Тем не менее распространенной ошибкой диссертантов является провозглашение «исследования» в качестве цели работы и (или) вынесение слова «исследовании» в заголовок диссертации (*disser-tatio* с латинского переводится как исследование).

В связи с этим весьма странными кажутся и часто используемые в отзывах на диссертацию и автореферат выражения относительно «законченности» представленной к защите исследовательской работы. Состояние «законченности» научного знания на самом деле «есть только миг, между прошлым и будущим». А диссертация подобна «осциллограмме» процесса роста научного знания.

Более того, согласно принципу авторитетного философа Карла Поппера, критерием научности знания является его фальсифицируемость (опровержимость). Это означает, что на звание научной может претендовать только та теория или гипотеза, которая в принципе может быть подвержена критике в результате дополнительно полученных экспериментальных фактов. Тем самым принцип фальсифицируемости по определению лишает знание свойства законченности. Важная деталь: критерий Поппера формулируется лишь как критерий демаркации (отделения) научной теории от ненаучной, но не должен рассматриваться как критерий истинности или прогностических свойств какой-либо теории.

Итак, исследование по своему содержанию и структуре может характеризоваться комплексностью, цельностью, связностью, логической

стройностью, полнотой раскрытия избранной темы и т.п., но называть его «законченным» означает констатировать исчерпанность некоего мелкокомасштабного вопроса или даже ставить «точку» на всем научном развитии.

Далее, нередко в авторефератах не просматривается качественного различия между такими характеристиками работы, как новизна, защищаемые научные положения, выводы. Апофеозом методической путаницы является двукратное и даже трехкратное использование практически одного и того же пассажа для названных характеристик.

Для корректного отражения близких по смыслу аспектов нужно помнить, что в соответствующих рубриках автореферата должны найти отражение *различные* методы (формы) научного познания, научного знания и умственной деятельности. И языковые средства выражения им отвечают разные: если характеристику научной новизны достаточно представить в виде перечисления «через запятую» результатов, демонстрирующих приоритет соискателя, то выводы и положения облекаются в логическую форму и формулируются в форме суждений (высказываний).

Получение новых результатов сопряжено в основном с научной работой в форме теоретических построений и проведением экспериментов, включая натурное и компьютерное моделирование. Новые результаты – это как «химические элементы», из которых складывается «таблица»-мозаика, установление и уяснение закономерностей которой помогают сформулировать некое глобальное (в контексте тематики диссертации) научное утверждение, отражающее внутренне единство полученных результатов. Другими словами, научные положения (утверждения) и выводы по работе в целом требуют дополнительной специфической формы мыслительного процесса, в том числе основанного на использовании арсенала общенаучных методов (анализа и синтеза, обобщения и абстрагирования, индукции и дедукции и т.д.). В ходе этого мыслительного процесса на базе исходных посылок (суждений) в форме результатов теоретических расчётов и экспериментальных данных осуществляется переход к новым суждениям – умозаключениям (выводам). В этой связи простое перечисление новых результатов в рубрике «Выводы», нередко встречающееся на практике, лишено признаков осмысленной деятельности.

Наибольшую сложность для соискателей «всех уровней» представляет формулировка положений (научных утверждений), выносимых



на защиту. Мы полагаем, что эти положения целесообразно формулировать в виде логических предикатов двух типов. Наиболее распространенной формой представления защищаемого положения является утверждение типа «если A , то B » (логический оператор импликации), раскрывающее причинно-следственные связи, открытые закономерности, сущности. Здесь A – *антецедент* (от лат. *antecedo* – предшествовать) формулирует условия (границы) применимости последующего утверждения B ; B – *консеквент* (от лат. *consequor* – непосредственно, или логически следовать) – соответствующее следствие, представляет обнаруженный соискателем феномен или установленную закономерность, имеющие место при истинности высказывания A .

Если же диссертант открыл объект, ввёл методы исследования и средства описания явления, обоснованно приобретающие статус его научного достижения и требующие фиксации в виде защищаемого положения, то эти новации целесообразно заявить не в форме утверждения типа «если A , то B », а в виде *логической тавтологии*. В математической логике она есть тождественно истинное утверждение, т.е. тождественно истинная формула, пусть даже не содержащая предметных переменных.

Представляемые к защите научные положения – суть, квинтэссенция диссертации. Убедительно демонстрируемая соискателем новизна защищаемого положения обычно служит залогом новизны и других элементов диссертации, без которых данное положение не появилось бы. О новизне положения свидетельствует выражаемый им научный факт, который ранее не был известен миру. Факт этот появляется вследствие выбора соискателем: нового *объекта* исследования либо – что чаще – нового *метода* (теории, расчёта, алгоритма, экспериментальной техники и т.п.) исследования, приложенного к известному объекту, либо новых *условий*, в которых находится известный объект, либо комбинации указанных «новинок» и т.д.

Установленные научные факты могут служить основой для выражения и защиты диссертантом более высоких форм научного знания – новой научной гипотезы, новых понятий (терминов), постановки (в развитие) новой научной проблемы, открытых научных законов и принципов, разработанных научных концепций и теорий, в самых выдающихся случаях оказывающих влияние на научную картину мира.

И наконец, остановимся на формулировке рубрики автореферата «Достоверность результа-

тов». Соискателями часто выписываются некие общие обоснования типа использования «корректного математического аппарата» и «твёрдо установленных законов природы» (например, в форме ссылки на фундаментальные уравнения Максвелла). Этого явно недостаточно. При формулировании данной рубрики нужно, вспоминая весь тернистый путь, пройденный к установлению положения или результата, выносимого на защиту, отразить все методы, приемы и средства, которые были использованы для получения и, в конечном счете, верификации демонстрируемых научных достижений.

Как убедительно выступить при защите диссертации

Материалы автореферата, в концентрированном виде отражая содержание работы, являются хорошей основой для устного выступления соискателя на защите. Подготовка к выступлению на заседании диссертационного совета предполагает предварительное написание текста доклада (он прилагается к аттестационному делу) и разработку электронной презентации. Но зачитывать свой доклад при защите не рекомендуется, хотя документами, регулирующими деятельность диссертационного совета, это не запрещено. Докладчика, боящегося «хоть на одну фразу оторвать глаза от бумаги, под гнетом ... плотно вцепившейся в мозг мысли: “А вдруг забуду, что сказать дальше?”» (В. В. Вересаев), конечно, понять можно – сказываются общее волнение и опасение не уложиться в отведенное время (как правило, 20 мин выступает соискатель кандидатской степени, 40 мин – претендент на докторскую степень). Однако простая читка доклада и всего того, что представлено на слайдах, может создать у членов диссертационного совета весьма негативное впечатление об уровнях подготовки соискателя и владения им излагаемым материалом. Положительный отклик, наоборот, формируется в процессе осмысленного, динамичного, «без бумажки» выступления соискателя и уверенного комментария к представленному им совету зрительному ряду.

Что касается структуры доклада, то нам представляется оптимальной его разбивка на «субсообщения», каждое из которых имеет кульминацией формулирование защищаемого научного положения. Каждое положение должно сопровождаться аргументацией в пользу его научной ценности или прикладного значения, преимуществ предлагаемого метода решения поставленной задачи, достоверности полученных результатов. А введение и заключение к выступлению на защите задают



пару «границ»: на «входе» идут обоснование выбора темы, постановка цели, задач и методов исследования, а на «выходе» очерчиваются цели и задачи нового яруса исследований, к которому можно и нужно приступить *in futurum*, благодаря достижениям соискателя, «закодированным» в защищаемых им научных положениях. Другими словами, на наш взгляд, следует избегать ситуации, когда докладчик «выпаливает» научные положения «чохом» в конце доклада, когда контекст каждого из положений уже вытеснен другими фактами или даже немного забыт!

К вопросам на защите тоже необходимо готовиться заранее. Определенное представление об их содержании соискатель получает уже на предварительных стадиях «обкатки» своей диссертации – на различных научных семинарах, а также при ознакомлении с замечаниями, содержащимися в отзывах ведущей организации и официальных оппонентов. И, прежде всего, диссертант обязан четко отвечать на вопросы, связанные с главными аспектными характеристиками своей работы!

Заключение

Передавая смысл своего достижения, соискатель призван совершить два фундаментальных, по сути, действия (в английском языке описываемых глаголом *to connect*): 1) устанавливать логическую связь (между словами, мыслями, частями высказывания и т.д.) и 2) устанавливать отношения / взаимоотношения, налаживать контакты с потенциальными читателями, заинтересованными специалистами.

Необходимость убедительно и лаконично отразить сущность своей работы и донести её до научного сообщества заставляет соискателя глубже вникать в свой собственный материал, порой открывая в нем новые интересные нюансы и формы представления работы, направления дальнейших исследований:

углублённо рефлексировать над своими индивидуальными творческими техниками;

осознавать *post factum* предпринятые ими интеллектуальные действия, завершившиеся получением научных положений, выносимых на защиту,

убеждаться, что не все из этих действий должным образом вербализованы в диссертации;

артикулировать истоки и проявления ограниченности выносимых на защиту научных положений;

восстанавливать методологические инициативы и «бифуркации», обеспечившие впослед-

ствии оригинальность выносимых на защиту научных положений;

совершенствовать свои языковые компетенции, чтобы точно сконструировать в научных положениях, выносимых на защиту, необходимые утверждения:

обращаться к самокритичной характеристике перспектив, открываемых благодаря научным положениям и другим результатам диссертации.

Аспектные параметры диссертации подлежат обязательному отражению в отзыве ведущей организации, а также обсуждению при публичной защите диссертации как со стороны официальных оппонентов, так и присутствующих на защите членов диссертационного совета. Автореферат внимательно изучается также специалистами, которые дают на него письменные отзывы.

Налаживанием научных контактов через текст автореферата с профессиональным сообществом нередко определяется дальнейшая судьба творческой продукции (*fata libelli*, как говорили древние) и самого диссертанта [14]. Коммуникативный фактор становится тем сильнее, чем явственнее в нашей реальности признаки «общества, основанного на знаниях» [15]. А для его творческих сограждан тем точнее оказывается то определение, которое в эссе о В. В. Набокове предложил литератор Анри Волохонский: «Личность – это её слово» [16, с. 311].

Список литературы

1. Аникин В. М., Усанов Д. А. Диссертация в зеркале автореферата : метод. пособие. Рекомендовано Департаментом научных и научно-педагогических кадров Министерства образования и науки РФ в качестве метод. пособия для аспирантов и соискателей ученой степени естеств.-науч. спец. 2-е изд., доп. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2011. 104 с.
2. Аникин В. М., Усанов Д. А. Автореферат диссертации : функции, структура, значимость // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2008. Сер. Физика. Т. 8, вып. 2. С. 61–73.
3. Аникин В.М., Пойзнер Б. Н., Усанов Д. А. Схема по-аспектной характеристики диссертации : правила, рекомендации, примеры // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2009. Т. 17, № 3. С. 137–150.
4. Аникин В. М., Пойзнер Б. Н. Как диссертанту аргументировать достоверность научных положений и результатов, выносимых на защиту // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54, № 6. С. 105–108.
5. Аникин В.М., Пойзнер Б.Н. Эпистемологические упражнения магистранта : формулировка и оценка научных положений в своей диссертации // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 8/3. С. 213–214.
6. Положение о порядке присуждения ученых степеней : утв. постановлением Правительства Рос. Федерации от 30 января 2002 г. № 74 (в редакции Постановления Правительства Рос. Федерации от 20 июня 2011 г.



- № 475) // Собр. законодательства Рос. Федерации. 2011. № 26, ст. 3799. URL: <http://base.garant.ru/55171574/> (дата обращения: 27.03.2013).
7. Положение о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук : утв. приказом Министерства образования и науки Рос. Федерации от 12 декабря 2011 г. № 2817. URL: <http://vak.ed.gov.ru/ru/docs/>; <http://base.garant.ru/70134160/> (дата обращения: 27.03.2013).
8. ГОСТ Р 7.0.11 – 2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. М. : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2012. 12 с.
9. Халмош П. Как писать математические тексты // УМН. 1971. Т. 26, вып. 5 (161). С. 243–269.
10. Зубов В.П. Избранные труды по истории философии и эстетики. 1917–1930. М. : Изд-во «Индрик», 2004. С. 277–278.
11. Слово о науке. Афоризмы. Изречения. Литературные цитаты / сост. В. С. Лихтенштейн. М. : Знание, 1981. 272 с.
12. Азимов А. Язык науки. М. : Мир, 1985. 280 с.
13. Маркова Л. А. Человек и мир в науке и искусстве. М. : Канон+. РООИ «Реабилитация», 2008. С. 334.
14. Пойзнер Б. Н. *Fata libelli* как процесс репликации // Библиофилы России : альманах. М. : Любимая Россия, 2008. Т. 5. С. 33–59.
15. Агацци Э. Идея общества, основанного на знаниях // Вопр. философии. 2012. № 10. С. 3–19.
16. Волохонский А. Собрание произведений : в 3 т. Т. II : Проза / сост., предисл. и примеч. И. Кукуя. М. : Новое лит. обозрение, 2012. 432 с.

PERSONALIA

УДК 621.385.6+519.2

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА А. Ф. ГОЛУБЕНЦЕВА (10.07.1933 – 22.08.2003)

В. М. Аникин

Саратовский государственный университет
E-mail: AnikinVM@info.sgu.ru

Освещаются основные этапы биографии профессора физического факультета Саратовского государственного университета Александра Фёдоровича Голубенцева.

Ключевые слова: физический факультет Саратовского государственного университета, история.

**80th Anniversary of the Birth of Professor A. F. Golubentsev
(10.07.1933 – 22.08.2003)**

V. M. Anikin

Main stages of the biography of Professor Alexander F. Golubentsev are described.

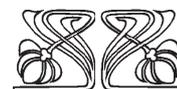
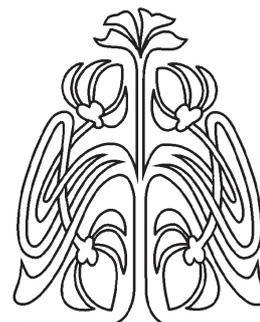
Key words: physical faculty of Saratov State University, history.

10 июля 2003 г. на своем 70-лети Александр Фёдорович Голубенцев произнес врезавшуюся всем в память фразу: «Юбилеи – это вехи на пути юбиляра к смерти». Высказывание это, к сожалению, оказалось пророческим – Александр Фёдорович скоропостижно скончался 22 августа того же года¹. Он был выдающейся фигурой на физическом факультете Саратовского государственного университета, в ученом мире Саратова, специалистом высочайшего класса в области теории флуктуационных процессов. Его уважали за блестящий ум, феноменальную память, удивительную эрудицию в различных областях – математике, физике, литературе, искусстве, истории науки, шахматах, глубокое мировоззрение, тонкий юмор, доброжелательное отношение.

Полная библиография трудов А. Ф. Голубенцева опубликована в специальном выпуске научного сборника «Вопросы прикладной физики» за 2004 год [1]. Там же помещены многочисленные теплые воспоминания о нем его коллег и друзей. Журнал «Радиотехника» в 2005 г. выпустил специальный номер «Ученые России – Александр Фёдорович Голубенцев» [2]. Подробные материалы об А. Ф. Голубенцеве размещены на интернет-странице кафедры компьютерной физики физического факультета Саратовского государственного университета (СГУ).

Еще будучи студентом и аспирантом, Александр Фёдорович отличался неординарными знаниями, самостоятельностью и не-

¹ Некрологи были помещены в местной прессе, журнале «Известия Саратовского университета. Новая серия» (2003. Т. 3, вып. 2. С. 198–199), журнале «Радиотехника и электроника» (2004. Т. 49, № 3. С. 355–356).



ПРИЛОЖЕНИЯ





зависимостью (однокурсники называли его «гением»). Его статья, опубликованная в журнале «Радиотехника и электроника» в 1958 г., стала первой публикацией сотрудников СГУ в этом журнале.

На физическом факультете доктор физико-математических наук профессор А. Ф. Голубенцев проработал около полувека. С 1986 г. заведовал кафедрой вычислительной физики и автоматизации научных исследований. Продолжительный период его творческой жизни (60–80-е годы прошлого столетия) пришелся на период расцвета электронной промышленности в Саратове. Отсюда и тематика его работ – разработка и оптимизация вакуумных электронных приборов сверхвысоких частот. В 70-е годы он стал первопроходцем компьютеризации физического факультета (фотография А. Ф. Голубенцева в первом компьютерном классе физического факультета опубликована на обложке журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика» за 2012 г. (т. 12, вып. 2)).

С начала 90-х годов центром научных интересов А. Ф. Голубенцева стала хаотическая динамика. Его коньком были аналитические вычисления. Увлечшись задачей, он мог вести расчеты сутками напролет. Для него не существовало в обычном понимании отпусков, выходных, так называемого свободного времени. И умер он за рабочим столом...

Под руководством А. Ф. Голубенцева 8 человек, самобытные и талантливые люди, стали кандидатами физико-математических наук, нашли себя в жизни. Можно лишь сожалеть, что в силу разных обстоятельств они после защит диссертаций «разбрелись» по различным вузам, городам и странам. Единый коллектив мог бы внести значительно более заметный и весомый научный вклад в развитие объединявших всех учеников Александра Фёдоровича направления – теорию стохастических и хаотических процессов и ее приложения. Тем не менее, работа в рамках этого направления на кафедре компьютерной физики физического факультета СГУ продолжается, и отдельные ее итоги за последнее десятилетие представлены в монографии [3], докторской и двух кандидатских диссертациях.

А память о замечательном ученом и человеке мы храним и будем хранить всегда.

Список литературы

1. Вопросы прикладной физики : межвуз. науч. сб. Вып. 11. Памяти А. Ф. Голубенцева / под ред. Ю. В. Гуляева, Н. И. Сеницына, В. М. Аникина. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2004. 256 с.
2. Ученые России – Александр Федорович Голубенцев / под ред. Ю. В. Гуляева, Н. И. Сеницына, В. М. Аникина // Радиотехника. 2005. № 4. 96 с.
3. Аникин В. М., Голубенцев А. Ф. Аналитические модели детерминированного хаоса. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. 328 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Алыкова Ольга Михайловна – Астраханский государственный университет, кафедра общей физики, доцент. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Аникин Валерий Михайлович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, физический факультет, декан, заведующий кафедрой компьютерной физики. E-mail: AnikinVM@info.sgu.ru

Афанасьев Михаил Сергеевич – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, старший научный сотрудник. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Бабков Лев Михайлович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, заведующий кафедрой теоретической физики. E-mail: babkov@sgu.ru

Гриценко Елена Андреевна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра стоматологии детского возраста и ортодонтии, ассистент. E-mail: shmosy@mail.ru

Давыдова Надежда Александровна – Институт физики НАН Украины, Киев, старший научный сотрудник. E-mail: davydova@iop.kiev.ua

Джалмухамбетова Елена Аззатулаевна – Астраханский государственный университет, кафедра общей физики, доцент. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Зайко Юрий Николаевич – Поволжская академия государственной службы им. П. А. Столыпина (Саратов), кафедра прикладной информатики и информационных технологий, доцент. E-mail: zyrnick@rambler.ru

Захаревич Андрей Михайлович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур. E-mail: evgenii_seleznev@mail.ru

Иванченко Владимир Афанасьевич – НИИ механики и физики Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, ведущий научный сотрудник. E-mail: mf@sgu.ru

Ивлиева Ирина Валерьевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра прикладной физики, магистрантка. E-mail: babkov@sgu.ru

Изгарева Олеся Александровна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра стоматологии детского возраста и ортодонтии, студентка. E-mail: lesjastomat@mail.ru

Королевич Майя Васильевна – Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, ведущий научный сотрудник. E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

Кузнецов Валентин Евгеньевич – НИИ механики и физики Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, ведущий инженер. E-mail: mf@sgu.ru

Левашов Сергей Александрович – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, инженер. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Митягин Александр Юрьевич – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, главный научный сотрудник. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Моисейкина Елена Александровна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра оптики и биомедицинской физики, студентка. E-mail: moisejkinaelena2007@rambler.ru

Набиев Асаф Энвер Оглы – Азербайджанский государственный педагогический университет, кафедра физики, доцент. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Николаев Владимир Вадимович – НИИ механики и физики Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, старший научный сотрудник. E-mail: mf@sgu.ru

Нуралиева Диана Мухамедзяновна – Астраханский государственный университет, кафедра физики, аспирант. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Пойзнер Борис Николаевич – Томский государственный университет, радиофизический факультет, кафедра квантовой электроники и фотоники, профессор. E-mail: rzng@elefot.tsu.ru

Попова Елена Сергеевна – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, базовая кафедра динамического моделирования и биомедицинской инженерии, аспирант. E-mail: lenochkafnp@yandex.ru

Резникова Мария Анатольевна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра кожных и венерических болезней, аспирант. E-mail: Makr84@yandex.ru

Решетникова Елена Михайловна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра кожных и венерических болезней, ординатор. E-mail: farfalla87@mail.ru

Селезнев Евгений Петрович – Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, заместитель директора по научной работе. E-mail: evgenii_seleznev@mail.ru

Слесаренко Наталия Александровна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского,



кафедра кожных и венерических болезней, заведующая кафедрой. E-mail: naslesar@mail.ru

Суетенков Дмитрий Евгеньевич – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, заведующий кафедрой стоматологии детского возраста и ортодонтии. E-mail: suetenkov@gmail.com

Уманский Игорь Маркович – Саратовский государственный социально-экономический университет, кафедра физики, профессор. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Харитоновна Татьяна Леонидовна – Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, кафедра стоматологии детского возраста и ортодонтии, ассистент. E-mail: харитоновat@mail.ru

Чучева Галина Викторовна – Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ученый секретарь. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Элькин Михайл Давыдович – Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, кафедра прикладной физики, профессор. E-mail: elkinmd.ru

Элькин Павел Михайлович – Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета, кафедра технической физики и информационных технологий, доцент. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Эрман Евгений Анатолиевич – Астраханский государственный университет, кафедра информационных технологий, доцент. E-mail: pashaelkin@yandex.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Afanas'ev Mikhail Sergeevich – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, senior researcher. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Alykova Olga Mihaylovna Astrahan State University, department of general physics, lecturer. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Anikin Valeriy Mikhailovich – Saratov State University, physical department, dean, department of computer physics, head of department. E-mail: AnikinVM@info.sgu.ru

Babkov Lev Mikhailovich – Saratov State University, department of theoretical physics, head of department. E-mail: babkov@sgu.ru

Chucheva Galina Victorovna – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, scientific secretary. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Davydova Nadezda Alexandrovna – Institute of physic NAS Ukraine, Kiev, senior research. E-mail: davydova@iop.kiev.ua

Djalruhambetova Elena Azzatulaevna – Astrahan State University, department of general physics, lecturer. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Elkin Mikhail Davidovich – Saratov State University, professor. E-mail: elkinmd.ru

Elkin Pavel Mihaylovich – Engels Technological Institute (affiliated branch) of Saratov State Technical University, department of technical physics and information technologies, lecturer. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Erman Evgenyi Anatolievich – Astrahan State University, department of information technology, lecturer. E-mail: elkinmd.ru

Gritsenko Elena Andreevna – Saratov State Medical University, postgraduate student. E-mail: shmosy@mail.ru

Ivanchenko Vladimir Afanasjevich – Saratov State University, senior researcher. E-mail: mf@sgu.ru

Ivlieva Irina Valer'evna – Saratov State University, chair of applied physics, magister. E-mail: babkov@sgu.ru

Izgareva Olesja Alexandrovna – Saratov State Medical University, student. E-mail: lesjastomat@mail.ru

Kharitonova Tatiana Leonidovna – Saratov State Medical University, assistant. E-mail: xaritonovat@mail.ru

Korolevich Maiya Vasil'evna – B. I. Stepanov Institute of Physic NAS Belarus, Minck, leader research. E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

Kuznetsov Valentin Evgenievich – Saratov State University, leading engineer. E-mail: mf@sgu.ru

Levashov Sergey Aleksandrovich – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, engineer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Mityagin Alexander Yurievich – Fryazino branch of the Kotel'nikovs Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, chief scientific officer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Moiseykina Elena Alexandrovna – Saratov State University, chair of optics and biomedical physics, student. E-mail: moisejkinaelena2007@rambler.ru

Nabiev Asaf – Azerbaijan State Pedagogical University, lecturer. E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Nikolaev Vladimir Vadimovich – Saratov State University, leading engineer. E-mail: mf@sgu.ru

Nuralieva Diana Muhamedzyanovna – Astrahan State University, department of physics, postgraduate student. E-mail: elkinmd.ru

Poizner Boris Nikolaevich – Tomsk State University, radiophysical faculty, professor. E-mail: pznr@elefot.tsu.ru

Popova Elena Sergeevna – Saratov State University, department of dynamical modeling and bio- medicine engineering, postgraduate student. E-mail: lenochkafnp@yandex.ru

Reshetnikova Elena Mikhailovna – Saratov State Medical University, clinic of skin and venereal diseases, ordinator. E-mail: farfalla87@mail.ru

Reznikova Maria Anatoljevna – Saratov State Medical University, clinic of skin and venereal diseases, postgraduate student. E-mail: Makr84@yandex.ru

Seleznev Evgeny Petrovich – Saratov branch of the Kotel'nikov IRE RAS, vice-director. E-mail: evgenii_seleznev@mail.ru

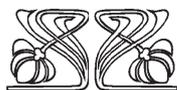
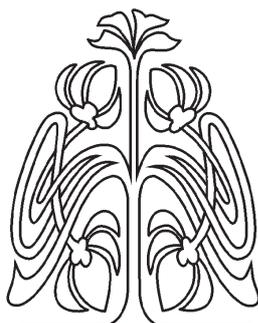
Slesarenko Natalia Alexandrovna – Saratov State Medical University, clinic of skin and venereal diseases, head of department. E-mail: naslesar@mail.ru

Suetenkov Dmitry Evgenievich – Saratov State Medical University, head of department. E-mail: suetenkov@gmail.com

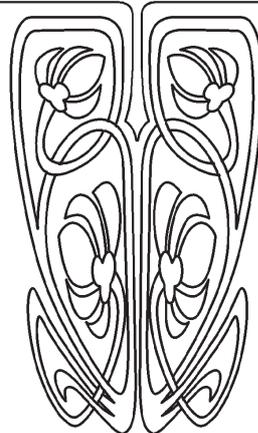
Umansky Igor Markovich – Saratov State Social- Economical University, department of physics, professor. E-mail: pashaelkin@yandex.ru

Zakharevich Andrey Mikhaylovich – Saratov State University, diagnostics of the nanomatireal and structure laboratory manager. E-mail: evgenii_seleznev@mail.ru

Zayko Yuriy Nikolaevich – Stolypin's Volga Regional Academy of State Service, Saratov, chair. of applied informatics and information technologies in control, lecturer. E-mail: zyrmick@rambler.ru



ПРИЛОЖЕНИЯ



Подписка на I полугодие 2014 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013,
раздел 39 «Физико-математические науки. Химические науки».
Журнал выходит 2 раза в год.

Подписка оформляется по заявочным письмам
непосредственно в редакции журнала.

Заявки направлять по адресу:

410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

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

e-mail: tmf@sgu.ru

Каталожная цена одного выпуска 300 руб.