

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 Электрооптические параметры водородного мостика в комплексах $B...HF$ ($B = HF, H_2O, (CH_3)_2NCHO$)
Юхневич Г.В., Цой О.Ю.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 7 Универсальные методы решения модельных уравнений при габаритном расчете оптических систем
Иванов А.В.

ИКОНИКА – НАУКА ОБ ИЗОБРАЖЕНИИ

- 12 Алгоритмы автоматической обработки и анализа аэрокосмических снимков
Андреев В.С., Губкин А.Ф., Ильяшенко А.С., Кадыков А.Б., Лапина Н.Н., Луцив В.Р., Малышев И.А., Новикова Т.А., Потапов А.С.
- 31 Контраст и его роль в обобщенной оценке качества изображения
Филимонов Р.П.
- 39 Методы, форматы и технологии воспроизведения стереоскопических видеоизображений
Гребенюк К.А., Петров В.В.
- 48 Выбор модели пространственного преобразования изображений по критерию минимальной длины описания
Потапов А.С.

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 54 Исследование термостабильности солнечного лимбографа при его работе в режиме наблюдения за звездами на борту российского сегмента МКС
Абдусаматов Х.И., Ханков С.И.
- 58 Технологические условия оптимизации характеристик голограммных дифракционных решеток на слоях селенида мышьяка
Вандюков Е.А., Знаменский М.Ю., Саттаров Ф.А.
- 63 Прибор для определения спектров диффузного отражения древесины различных пород
Анчуков В.А., Горбунов Г.Г., Гулидов С.С., Илясов Ю.В., Лаппо А.П., Полушкин Ю.И., Серегин Ал.Г., Серегин Ар.Г., Смирнов А.П., Таганов О.К.

- 69 **Формирование радиальной и азимутальной поляризации светового излучения**
Конойко А.И., Жданович С.Н.
- 73 **Погрешность измерения минимальной разрешаемой разности температур тепловизионного канала**
Трестман М.М., Камашева Н.М.

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 76 **Влияние цветовой температуры источника света на цветовые параметры интерференционных фильтров**
Азаматов М.Х., Гайнутдинов И.С., Михайлов А.В., Сабиров Р.С., Сафин Р.Г.
- 79 **Фоторефрактивное рассеяние излучения гелий-неонового лазера в кристаллах ниобата лития**
Сюй А.В., Строганов В.И., Лихтин В.В.
- 82 **Оптические свойства металлических слоев в системах диэлектрик /металл/ диэлектрик**
Афанасьев К.Н., Бондарь Е.А., Седова М.В., Шадрин Л.П.

ИНФОРМАЦИЯ

- 87 **Коллективная монография “Оптика наноструктур”**
- 88 **Международная научно-техническая конференция Fundamentals of Laser Assisted Micro & Nanotechnologies (Основы лазерных микро- и нанотехнологий) (FLAMN-07)**

Сдано в набор 05.03.07. Подписано в печать 00.00.06. Формат бумаги 60×84/8.

Бумага офсетная № 1. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Заказ № 00. Отпечатано в ООО «ЦТТ». Тираж 300 экз. Цена подписная.

Адрес типографии: 199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 16.

Качество графических материалов соответствует представленным оригиналам.

Научный редактор **Н.Ф. Соболева**

Корректор **Т.Л. Широкова**

УДК 541.571.9+541.65+543.422+532.74

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНОГО МОСТИКА В КОМПЛЕКСАХ В...HF (В = HF, H₂O, (CH₃)₂NCHO)

© 2007 г. Г. В. Юхневич, доктор физ.-мат. наук; О. Ю. Цой

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: gvyukhn@igic.ras.ru

Методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) рассчитаны молекулярные ассоциаты с разной энтальпией образования: HF...HF, H₂O...HF и (CH₃)₂NCHO...HF. Проведен анализ вычисленных значений дипольных моментов мостиков O(F)...HF и их производных по координатам ковалентной и водородной связей, позволивший существенно упростить выражения для интенсивностей валентного и трансляционного колебаний комплексов В...HF. На основе полученных результатов предложен способ решения электрооптической обратной спектральной задачи для гетеродимеров, содержащих молекулы HF.

Коды OCIS: 020.0020.

Поступила в редакцию 22.11.2006.

Введение

Молекула фтористого водорода в силу своей миниатюрности и весьма большой протонодонорной способности оказывается очень удобным объектом для изучения природы межмолекулярных взаимодействий [1–4]. В то же время фтористый водород имеет широкое практическое применение в качестве фторирующего реагента, катализатора и растворителя [5]. Вследствие этих причин спектральные исследования бинарных систем со фтористым водородом, начатые более полувека назад [6, 7], продолжают до сих пор [8, 9]. В таких исследованиях неизменно отмечается, что по мере усиления Н-связи в само- и гетероассоциатах происходят низкочастотное смещение максимума полосы валентного колебания молекулы фтористого водорода (ν_{HF}) и увеличение ее интенсивности (A_{HF}).

Указанные изменения спектра молекулы HF могут быть использованы для получения сведений о строении димеров В...HF (здесь В – молекула – акцептор протона) и в первую очередь о силовых постоянных связей мостика O(F)...HF. В то же время для получения каких-либо сведений об электрооптических параметрах (ЭОП) этих связей данных об изменении ν_{HF} и A_{HF} недостаточно. Дело в том, что, в отличие от динамических свойств связей, их электрооптические свойства даже приблизительно не могут быть описаны в диагональном приближении. Вследствие этого дефицит уравнений при решении электрооптических обратных спектральных задач (ОСЗ) оказывается еще большим, чем при

решении динамических ОСЗ. Компенсирующих такой дефицит априорных сведений об электрооптических параметрах комплексов В...HF или о соотношении этих ЭОП в литературе нет. Более того, пока не измерены интенсивности полос трансляционных колебаний (A_{T}) комплексов В...HF, необходимые для нахождения ЭОП не только водородной, но и ковалентной связей мостика. Знаки же ЭОП в принципе не могут быть найдены из значений A_{HF} и A_{T} , поскольку величины ЭОП входят в выражения для этих интенсивностей во второй степени.

В настоящей работе предпринята попытка найти способ, позволяющий, зная интенсивности валентного и трансляционного колебаний мостика O(F)...H, решать электрооптические ОСЗ для комплексов В...HF. Разработка этого способа проводилась на основании валентно-оптической теории колебаний молекул [10] и результатов квантово-химических расчетов. Необходимые данные были получены путем обобщения результатов расчета дипольных моментов и их производных по координатам ковалентной и водородной связей, выполненного для трех бинарных ассоциатов разной прочности: HF...HF, H₂O...HF и (CH₃)₂NCHO...HF.

Методика расчета

Расчет проводился с помощью пакета программ GAUSSIAN-98 [11] с использованием теории функционала плотности с трехпараметрическим потенциалом B3LYP в базисе 6-31++G(d,p), заряды на атомах определялись по Малликену. Каждый ЭОП

вычислялся как отношение разности значений дипольного момента рассматриваемой связи в равновесной и деформированной конфигурациях ассоциата к разности значений длины связи, вызвавшей изменение этого дипольного момента. Величина отклонения длины ковалентной связи от ее равновесного значения варьировалась от $-0,08$ до $+0,08$ Å, а менее жесткой водородной связи – от $-0,8$ до $+0,8$ Å.

В общем случае интенсивность i -го колебания любого ассоциата, состоящего из N атомов [10], может быть представлена в виде

$$A_i = \frac{\pi g}{3} \left(\sum_j \sum_k^{3N-6} \mathbf{e}_k \frac{\partial \mu_k}{\partial q_{ij}} q_{ij} + \sum_j \sum_k^{3N-6} \mu_k \frac{\partial \mathbf{e}_k}{\partial q_{ij}} q_{ij} \right)^2,$$

$$\begin{cases} A_{\text{HF}} = \frac{\pi}{3} \left(\mathbf{e}_{\text{HF}} \frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{HF}}} q_{\text{HF}} + \mathbf{e}_{\text{O...H}} \frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{HF}}} q_{\text{HF}} + \mathbf{e}_{\text{HF}} \frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{O...H}}} q_{\text{O...H}} + \mathbf{e}_{\text{O...H}} \frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{O...H}}} q_{\text{O...H}} \right)^2, \\ A_{\text{T}} = \frac{\pi}{3} \left(\mathbf{e}_{\text{HF}} \frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{O...H}}} q_{\text{O...H}} + \mathbf{e}_{\text{O...H}} \frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{O...H}}} q_{\text{O...H}} \right)^2. \end{cases} \quad (1)$$

Формально интенсивности валентного и трансляционного колебаний являются функциями четырех ЭОП обеих связей мостика O(F)...HF . Однако, как будет показано ниже, результаты проведенного расчета позволяют существенно упростить выражения (1).

Результаты и обсуждение

Из результатов расчета следует, что при образовании молекулой фтористого водорода H -связи с акцепторами протона HF , H_2O и $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ее дипольный момент ($1,75$ D), направленный от атома фтора к атому водорода, увеличивается до $1,98$, $2,25$ и $2,42$ D соответственно. Это увеличение происходит как за счет роста длины ковалентной связи HF ($\Delta r_{\text{HF}} = 0,002, 0,021$ и $0,035$ Å), что согласуется с результатами работы [1], так и за счет увеличения положительного заряда на атоме водорода этой связи ($\Delta Q_{\text{H}} = 0,050, 0,075$ и $0,110$ заряда электрона). Одновременно становятся больше и дипольные моменты водородных связей. Расчет показал, что они всегда направлены от атома водорода молекулы HF к атому кислорода или фтора протоноакцепторной молекулы. Таким образом, единичные векторы $\mathbf{e}_{\text{HF}}$ и $\mathbf{e}_{\text{O...H}}$ во всех рассмотренных ассоциатах практически совпадают, поэтому в системе уравнений (1) они могут быть вынесены за скобки. Из совпадения этих векторов также следует, что сумма про-

где g – степень вырождения, j и k – индексы естественной координаты и связи ассоциата соответственно, M – число связей, q_{ij} – естественные координаты i -го нормального колебания, а $\mathbf{e}_k$ и μ_k – соответственно направляющий вектор k -ой связи и ее дипольный момент.

Для решения поставленной в настоящей работе задачи мы ограничимся рассмотрением только связей мостика O(F)...HF . При валентных (ν_{HF}) и трансляционных (ν_{T}) колебаниях таких мостиков повороты их связей оказываются настолько незначительными, что в первом приближении ими можно пренебречь. В результате этого выражения для интенсивностей рассматриваемых колебаний принимают вид

изводных от дипольных моментов обеих связей мостика O...HF по одной и той же координате $(\partial \mu_{\text{HF}} / \partial q_j + \partial \mu_{\text{O...H}} / \partial q_j)$ равна производной от дипольного момента мостика по данной координате $(\partial \mu_{\text{O...H}} / \partial q_j)$. Вследствие высокой характеристичности колебания ν_{HF} по форме для него с хорошей точностью выполняется соотношение $q_{\text{HF}} = -q_{\text{O...H}}$. Это позволяет в выражении для A_{HF} вынести за скобку координату q_{HF} . В результате таких преобразований система уравнений (1) принимает вид

$$\begin{cases} A_{\text{HF}} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{\partial \mu_{\text{O...HF}}}{\partial q_{\text{HF}}} - \frac{\partial \mu_{\text{O...HF}}}{\partial q_{\text{O...H}}} \right)^2 q_{\text{HF}}^2, \\ A_{\text{T}} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{\partial \mu_{\text{O...HF}}}{\partial q_{\text{O...H}}} \right)^2 q_{\text{O...H}}^2. \end{cases}$$

Значения производных $\partial \mu_{\text{HF}} / \partial q_{\text{HF}}$ и $\partial \mu_{\text{O...H}} / \partial q_{\text{HF}}$, вычисленные при разных амплитудах смещения атома F, представлены в табл. 1. Видно, что во всех рассмотренных комплексах B...HF величина $\partial \mu_{\text{HF}} / \partial q_{\text{HF}}$ существенно больше значения $\partial \mu_{\text{O...H}} / \partial q_{\text{HF}}$, при этом знаки обеих производных во всех случаях положительны. Производные $\partial \mu_{\text{HF}} / \partial q_{\text{O...H}}$ и $\partial \mu_{\text{O...H}} / \partial q_{\text{O...H}}$, рассчитанные для тех же комплексов, несколько меньше по модулю и всегда отрицательны (табл. 2).

Для проверки правомерности примененного способа оценки значений ЭОП, представленных

Таблица 1. Производные от дипольных моментов связей ($D/\text{\AA}$) мостиков В...HF по координате длины ковалентной связи, при различных ее изменениях ($\Delta r_{\text{HF}}, \text{\AA}$)

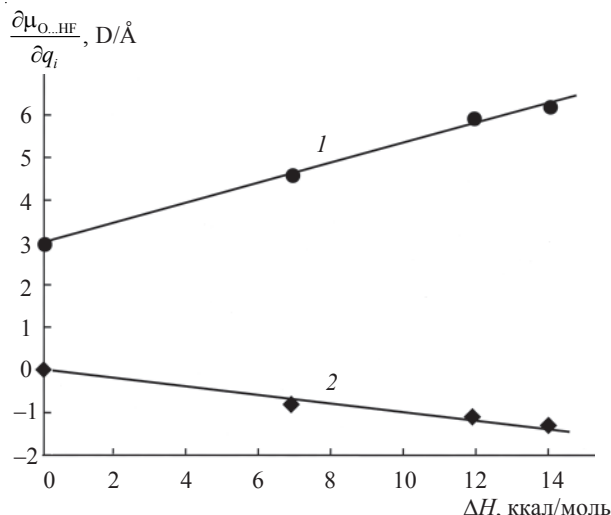
Δr_{HF}	HF...HF		H ₂ O...HF		ДМФА...HF	
	$\frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{HF}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{F...H}}}{\partial q_{\text{HF}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{HF}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{HF}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{HF}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{HF}}}$
-0,08	4,04	0,63	3,99	1,20	4,13	1,11
-0,06	3,51	0,58	3,94	1,30	4,09	1,11
-0,04	3,37	0,63	3,85	1,20	4,09	1,35
-0,02	3,13	0,72	3,85	1,20	4,09	1,44
-0,01	3,37	0,96	3,85	1,44	4,33	1,44
0,01	2,88	0,00	3,85	1,44	3,37	1,44
0,02	3,85	0,72	3,85	1,44	3,61	1,44
0,04	3,37	0,48	3,61	1,68	3,61	1,35
0,06	3,27	0,72	3,61	1,54	3,51	1,35
0,08	3,32	0,67	3,56	1,49	3,51	1,49

Таблица 2. Производные от дипольных моментов связей ($D/\text{\AA}$) мостиков В...HF по координате длины водородной связи при различных ее изменениях ($\Delta r_{\text{O(F)...H}}, \text{\AA}$)

$\Delta r_{\text{O(F)...HF}}$	HF...HF		H ₂ O...HF		ДМФА...HF	
	$\frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{F...H}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{F...H}}}{\partial q_{\text{F...H}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{O...H}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{O...H}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{HF}}}{\partial q_{\text{O...H}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{O...H}}}{\partial q_{\text{O...H}}}$
-0,08	-1,11	-0,63	-0,94	-1,11	-0,67	-1,15
-0,06	-1,06	-0,14	-1,14	-0,55	-1,15	-0,58
-0,04	-0,87	-0,14	-1,19	-0,13	-1,35	-0,14
-0,02	-0,67	-0,19	-1,11	0,00	-1,39	0,14
-0,01	-0,48	-0,19	-1,01	0,00	-1,30	0,00
0,01	-0,38	-0,29	-0,77	0,00	-1,11	0,05
0,02	-0,34	-0,29	-0,72	-0,07	-1,01	-0,10
0,04	-0,24	-0,24	-0,55	-0,14	-0,77	-0,24
0,06	-0,10	-0,14	-0,43	-0,13	-0,58	-0,29
0,08	-0,19	-0,14	-0,36	-0,12	-0,48	-0,29

в табл. 1 и 2, была выполнена еще одна серия расчетов. Вычислялось изменение дипольного момента водородного мостика, происходящее при смещении центрального атома водорода относительно неподвижных концевых атомов О и F. Результаты расчета, проведенного для всех комплексов при различных смещениях атома Н (от -0,08 до +0,08 Å), с точностью 3–4% согласуются со значениями $\partial \mu_{\text{O...HF}}/\partial q_{\text{HF}}$ и $\partial \mu_{\text{O...HF}}/\partial q_{\text{O...H}}$ полученными ранее.

По мере увеличения энтальпии образования комплекса В...HF абсолютные значения производных $\partial \mu_{\text{O...HF}}/\partial q_{\text{HF}}$ и $\partial \mu_{\text{O...HF}}/\partial q_{\text{O...H}}$, имеющих противоположные знаки, линейно возрастают (см. рисунок). Отсюда следует, что при усилении водородной свя-



Зависимость производных $\partial \mu_{\text{O...HF}}/\partial q_{\text{HF}}$ (1) и $\partial \mu_{\text{O...HF}}/\partial q_{\text{O...H}}$ (2) от энтальпии образования комплекса В...HF.

зи интенсивность колебания ν_{HF} повышается за счет роста обеих этих производных.

Заключение

В настоящей работе проведен анализ значений дипольных моментов мостиков О(F)...HF и их производных по координатам ковалентной и водородной связей, позволивший существенно упростить выражения для интенсивностей валентного и трансляционного колебаний комплексов В...HF. На основе полученных результатов предложен способ решения электрооптической ОСЗ для гетеродимеров, содержащих молекулы фтористого водорода. Аналогичный подход, по-видимому, может быть применен и для нахождения из экспериментальных значений интенсивностей колебательных полос ЭОП водородных мостиков, образуемых другими протонодонорными молекулами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 04-03-33073.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bulanin M.O., Bulychev V.P., Tokhadze K.G. The Lengthening of the H–X Bond in B...H–X Van Der Waals Complexes // J. Molec. Struct. 1989. V. 200. P. 33–40.
2. Huiskens F., Tarakanova E.G., Vigasin A.A., Yurkneevich G.V. Vibrational Frequency Shifts and Thermodynamic Stabilities of (HF)_n Isomers (n = 4–8) // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 245. P. 319–325.
3. Shenderovich I.G., Smirnov S.N., Denisov G.S., Gindin V.A., Golubev N.S., Dunger A., Reibke R., Kirpekar S., Malkina O., Limbach H. Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen Bonded Clusters Between F⁻ and (HF)_n:

- Experiment and Theory // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. V. 102. № 3. P. 422–428.
4. *Quack M., Stohner J., Suhm M.A.* Analytical Three-body Interaction Potentials and Hydrogen Bond Dynamics of Hydrogen Fluoride Aggregates, $(\text{HF})_n$, $n \geq 3$ // *J. Mol. Struct.* 2001. V. 599. P. 381–425.
5. *Olah G.A., Welch J.T., Vankar Y.D., Nojima M., Kerekes I., Olah J.A.* Synthetic Methods and Reactions. Pyridinium Poly(hydrogen Fluoride) (30% Pyridine-70% Hydrogen Fluoride): a Convenient Reagent for Organic Fluorination Reactions // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. № 22. P. 3872–3881.
6. *Adams R.M., Katz J.J.* Infrared Spectral Studies of Hydrogen Bonding Phenomena in Solutions Containing Hydrogen Fluoride // *J. Mol. Spectrosc.* 1957. V. 1. № 2. P. 306–332.
7. *Couzi M., Le Calve J., Huong P.V., Lascombe J.* Etude spectroscopique des complexes moleculaires entre les fluorures d'hydrogene et de deuterium et divers accepteurs de proton en phase gazeuse // *J. Mol. Struct.* 1970. V. 5. № 5. P. 363–373.
8. *Bulychev V.P., Grigoriev I.M., Gromova E.I., Tokhadze K.G.* Study of the ν_1 Band Shape of the $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{DF}$, and $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ Complexes in the Gas Phase // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 2266–2278.
9. *Сушко Н.И., Суховерхов В.Ф., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* ИК-спектры растворов фтористого водорода в $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и CH_3CN при мольном соотношении компонентов 0:1–10:1 // *Оптический журнал*. 2006. Т. 73. № 8. С. 27–31.
10. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 699 с.
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith M.A., Al-Laham A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* GAUSSIAN 98 (Revision A.1). Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.