

УДК 537.226.5

М.А. Марценюк, М.А. Фуфачев

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ КИРАЛЬНОСТИ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ

M.A. Martsenyuk, M.A. Fufachev

Perm State National Research University,
15 Bukireva St., Perm, 614990, Russia.

PARAMETRIZATION OF CHIRALITY AND OPTICAL ACTIVITY OF NANOCOMPOSITES

В работе введены скалярные параметры χ_1, χ_2, χ_3 , позволяющие оценить киральность агрегатов из диэлектрических частиц. Киральные агрегаты разделены на три класса в зависимости от симметрии и по признаку нулевых значений параметров. Для анализа связи между киральностью и оптической активностью рассмотрены гармонические деформации агрегатов, при этом обнаружены интересные эффекты. Предложенная параметризация может быть использована для описания стереоселективного взаимодействия между киральными частицами.

ИСКУССТВЕННЫЕ ГИРОТРОПНЫЕ СРЕДЫ. КИРАЛЬНОСТЬ СРЕДЫ. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ КИРАЛЬНОСТИ. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

The scalar parameters to assess the chirality of aggregates of dielectric particles have been introduced. The chiral aggregates were classified into three parts by characters of symmetry and zero-value of parameters. To analyze the relationship between chirality and optical activity the harmonic deformation units were considered bringing out effects of interest. The parametrization proposed can be used to describe the interaction between the stereoselectivity of chiral particles.

ARTIFICIAL GYROTROPIC MATERIALS. CHIRALITY OF MEDIUM. PARAMETRIZATION OF CHIRALITY. OPTICAL ACTIVITY. STEREOSELECTIVE INTERACTION.

Одной из загадок природы на сегодняшний день является наличие в составе всех живых объектов только левых энантиомеров аминокислот и только правых сахаров. Такая «избирательность» ставит чрезвычайно интересный вопрос о связи киральности объектов (геометрическая характеристика, присущая системам, которые при отражении в плоском зеркале не совпадают друг с другом ни при каких поворотах и перемещениях) с их физическими свойствами. Например, встает вопрос о связи киральности с естественной оптической активностью (ЕОА), а именно различием в реакции структуры на свет с разной поляризацией. Указанной активностью обладают многие объекты живой природы, ее также можно

создать искусственно, конструируя среду особым образом [1 – 3]. К новым объектам изучения относятся киральные нанометакомпозиты [4, 5]. Оптические свойства этих структур исследуют такие области оптики, как нанооптика и наноплазмоника; понимание связи между ЕОА и киральностью может быть использовано также в различных биохимических приложениях.

Часто ЕОА связывают с киральностью, и, действительно, условием существования естественной оптической активности является отсутствие центра симметрии у молекулы или структурной единицы нанокompозита. Однако, как известно [6], для групп низкой симметрии C_s, C_{2v}, S_4 и D_{2d} естественная оптическая активность возможна



и при наличии плоскости симметрии или зеркально-поворотной оси. Таким образом, наблюдаемость ЕОА не обязательно предполагает существование кристалла/молекулы в двух энантиоморфных формах, т. е. зеркальные отражения объекта могут совпадать друг с другом, и, следовательно, киральность не является определяющим признаком наличия ЕОА.

В статье [7] был предложен способ формирования нанокиральной среды по заданной группе симметрии методом орбит, а также реализован численный метод расчета угла вращения плоскости поляризации (УВПП), выражаемого через тензор гирации среды. Основная идея метода состоит в том, что в окрестности данной точки оптически активной среды под действием внешнего электрического поля волны возникает неоднородное распределение диполей, которое можно описать при помощи аксиального тороидного момента \mathbf{G} [8]. Тензор гирации оказывается пропорциональным перекрестной диполь-тороидной поляризуемости среды, которую можно найти, вычисляя наведенный тороидный момент распределения диполей при наложении однородного внешнего поля. Как показано ниже, методы, развитые в статье [7], остаются справедливыми и для сред с симметрией C_s , C_{2v} , S_4 и D_{2d} .

Представляет интерес введение параметризации киральности среды и ее сопоставление с физическими параметрами. Как и в работе [7], далее мы считаем, что локальное окружение данной точки среды представляет собой агрегат, образованный частицами, каждая из которых характеризуется симметричным тензором поляризации $\lambda_{ik}^{(a)}$, где a — номер частицы, i, k — декартовы индексы. Далее для наглядности мы считаем, что каждый из тензоров $\lambda_{ik}^{(a)}$ может быть интерпретирован геометрически как тензорный эллипсоид

$$(\lambda_{ik}^{(a)})^{-1} x_i x_k = 1.$$

Совокупность (агрегат) этих эллипсоидов определяет диэлектрические свойства в окрестности точки среды. В качестве параметров киральности вводятся тензорные моменты распределения эллипсоидов, об-

разующих агрегат. Как оказалось, можно выделить три класса киральных агрегатов в зависимости от их симметрии. На примере малых гармонических деформаций рассмотрено изменение параметров киральности и оптической активности среды. Показано, что поскольку растяжение и сжатие неодинаково влияют на киральность агрегата, колебания УВПП становятся негармоническими, содержащими вторую гармонику.

Киральные наноагрегаты привлекают внимание исследователей в связи с возможностью управления излучением киральных молекул с помощью взаимодействующих с ними киральных наночастиц, что в перспективе дает возможность оптического разделения рацемических смесей биомолекул [9]. Поэтому представляет интерес оценить в рамках представленной выше модели взаимодействие киральных агрегатов между собой. Геометрическое взаимодействие киральных молекул называют стереоселективным, поскольку взаимодействие правых и левых изомеров молекул между собой не совпадают друг с другом. Точно так же электромагнитное взаимодействие поляризованных киральных агрегатов зависит от того, какие стереоизомеры молекулы взаимодействуют между собой.

В следующем разделе описывается способ расчета псевдотензорных моментов тензорного поля, параметризация киральности и метод расчета тензора гирации при помощи тороидной поляризуемости (подробно описан в работе [7]).

Параметризация киральности

Представим агрегат как тензорное поле $\lambda_{ik}(\mathbf{r}_a)$, т. е. считаем, что к каждой точке среды \mathbf{r}_a ($a = 1, 2, \dots, M$) привязан симметричный бесследовый декартов тензор $\lambda_{ik}(\mathbf{r}_a)$. Скалярная часть этого тензора не дает вклада в псевдотензорные моменты и поэтому здесь не учитывается. Введем моменты распределения $\lambda_{ik}(\mathbf{r}_a)$, которые представляют собой суммы вида

$$Q_{i_1 i_2 \dots i_p k_1 k_2}^{(p)} = \sum_{a=1}^M x_{a_1} x_{a_2} \dots x_{a_p} \lambda_{ik}(\mathbf{r}_a) = \\ = x_{a_1} x_{a_2} \dots x_{a_p} \overline{\lambda_{ik}(\mathbf{r}_a)}, \quad (1)$$

где для краткости суммирование по всем точкам обозначено чертой над выражением, стоящим под знаком суммы.

Как известно, любой тензор может быть разложен на неприводимые части, которыми только и следует оперировать. Напомним, что неприводимым называется тензор, симметричный и бесследовый по любой паре своих индексов. Число независимых компонент неприводимого тензора l -го ранга равно $2l + 1$. В дальнейшем будем называть число сомножителей x_{a_i} в слагаемых суммы (1) порядком p мультипольного момента $Q^{(p,l)}$, а число декартовых индексов неприводимой части тензора — его рангом l .

Рассмотрим подробнее выражение (1) для мультипольных моментов низких порядков, когда $p = 0, 1$ и 2 .

В нулевом порядке ($p = 0$) имеется один мультипольный параметр — тензор 2-го ранга $Q_{ik}^{(0,2)}$. Формула для его вычисления имеет вид

$$Q_{ik}^{(0,2)} = \overline{\lambda_{ik}}.$$

В первом порядке ($p = 1$) существует уже три тензорных параметра:

$$Q_i^{(1,1)} = \overline{\lambda_{ik} x_k}; \quad Q_{ik}^{(1,2)} = \overline{\langle \lambda_{ij} x_{j_2} e_{i_1 j_2 k} \rangle^{(2)}}; \quad (2)$$

$$Q_{ikj}^{(1,3)} = \overline{\langle \lambda_{ij} x_k \rangle^{(2)}},$$

где символами

$$\overline{\langle \lambda_{ij} x_{j_2} e_{i_1 j_2 k} \rangle^{(2)}}; \quad \overline{\langle \lambda_{ij} x_k \rangle^{(3)}}$$

обозначены неприводимые тензоры 2-го и 3-го рангов соответственно, образованные из компонент тензоров, стоящих в угловых скобках.

Операция приведения включает в себя симметризацию по всем свободным индексам и вычитание свертки. Из трех перечисленных тензоров в этом порядке аксиальным является только тензор 2-го ранга $Q_{ik}^{(1,2)}$, который в подробной записи имеет следующий вид:

$$Q_{ik}^{(1,2)} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N (e_{ijn} x_{aj} \lambda_{nk}(\mathbf{r}_a) + e_{kjn} x_{aj} \lambda_{ni}(\mathbf{r}_a)). \quad (3)$$

Во втором порядке ($p = 2$) существует уже шесть тензорных параметров $Q_{ik}^{(2,l)}$. Они получаются путем комбинирования

тензоров $\lambda_{ik}^{(2)}$ с неприводимыми тензорами

$$x^{(2,0)} = \frac{1}{3} r^2, \quad x_{ik}^{(2,2)} = x_i x_k - \frac{1}{3} r^2 \delta_{ik}.$$

Могут быть образованы следующие мультиполи:

$$Q^{(2,2)} = \overline{x^{(2,0)} \lambda^{(2)}}; \quad Q^{(2,l)} = \overline{\langle x^{(2,2)} \lambda^{(2)} \rangle^{(l)}},$$

где для краткости опущены декартовы индексы.

В последнем из представленных выражений угловые скобки, как и ранее, обозначают выделение неприводимой части l -го ранга из тензора, стоящего в угловых скобках. При этом тензорный индекс l , согласно известному правилу треугольника, может принять пять значений: $l = 0, 1, 2, 3, 4$. Из шести тензорных параметров аксиальными будут только вектор

$$Q^{(2,1)} = \overline{\langle x^{(2,2)} \lambda^{(2)} \rangle^{(1)}}$$

и тензор 3-го ранга

$$Q^{(2,3)} = \overline{\langle x^{(2,2)} \lambda^{(2)} \rangle^{(3)}},$$

которые могут использоваться для параметризации степени киральности заданного распределения. В дальнейшем нас будет интересовать векторный параметр, который мы представим в более подробной записи как

$$Q_i^{(2,1)} = \overline{e_{ijk} x_j \lambda_{km} x_m},$$

или с учетом принятых выше обозначений как

$$Q_i^{(2,1)} = \sum_{a=1}^N e_{ijk} x_{aj} \lambda_{km}(\mathbf{r}_a) x_{am}. \quad (4)$$

Для получения аксиальных скаляров образуем свертки полученных псевдотензоров $Q_{ik}^{(1,2)}$, $Q_i^{(1,1)}$ с полярными тензорами $Q_{ik}^{(0,2)}$, $Q_i^{(2,1)}$:

$$\chi_1 = Q_{ik}^{(1,2)} Q_{ki}^{(0,2)}; \quad \chi_2 = Q_i^{(1,1)} Q_i^{(2,1)}. \quad (5)$$

Оказывается, что параметр χ_1 характеризует некоторую закрученность агрегата, а параметр χ_2 — направленную (стреловидную) киральность, причем с плоским «оперением» (рис. 1).

Однако выяснилось, что для частиц, обладающих симметрией высшего порядка, а именно для частиц групп T и O , параметры

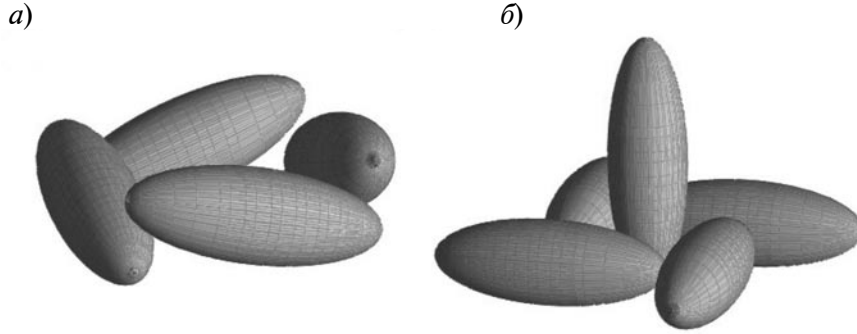


Рис. 1. Схематические изображения киральных агрегатов с различными параметрами: *a* – $\chi_1 \neq 0, \chi_2 = 0$; *b* – $\chi_1 = 0, \chi_2 \neq 0$

χ_1 и χ_2 равны нулю. Это вполне логично, так как эти частицы не обладают ни закрученностью, ни стреловидностью. Ближайшие отличные от нуля псевдоскаляры для таких частиц можно получить, сворачивая друг с другом аксиальный и полярный тензоры 4-го ранга (группы *T* и *O* допускают такие тензоры). Построим аксиальный и полярный тензоры 4-го ранга:

$$Q_{ijkp}^{(2,4)} = \lambda_{ij} \left(x_i x_j - \frac{1}{3} r \delta_{ij} \right), \quad (6)$$

$$Q_{ijkp}^{(4,4)} = \lambda_{il} x_k x_p x_m e_{lmj}.$$

Свернув их неприводимые части (обозначены волнистой линией) друг с другом, получим третий скалярный параметр киральности:

$$\chi_3 = \tilde{Q}_{ijkp}^{(2,4)} \tilde{Q}_{ijkp}^{(4,4)}. \quad (7)$$

Этот параметр наиболее интересен, так как характеризует киральность, вносящую одинаковый вклад в ЕОА во всех направлениях, т. е. имеющую одинаковые углы вращения плоскости поляризации. Такую киральность мы назвали скалярной.

Опишем кратко алгоритм расчета параметров оптической активности агрегатов. Согласно квазистатической теории [6], пространственная дисперсия обусловлена тем, что индукция электрического поля **D** зависит не только от значения напряженности электрического поля **E** в точке, но и от поля в ее окрестности. В слабо неоднородном поле имеем:

$$D_i = \varepsilon_{ik}^{(0)} E_k + \gamma_{ikl} \frac{\partial E_k}{\partial x_l}, \quad (8)$$

где $\varepsilon_{ik}^{(0)}$ – тензор диэлектрической проницаемости; γ_{ikl} – тензор 3-го ранга; $\gamma_{ikl} = e_{ikm} g_{ml}$ (g_{ml} – тензор гирации, через который непосредственно выражается угол вращения плоскости поляризации).

Как следует из выражения (8), в неоднородном электрическом поле диэлектрическая киральная среда поляризуется не только однородным полем, но и его вихрем:

$$P_i = \varepsilon_{ik}^{pp} E_k + \varepsilon_{ij}^{pg} (\text{rot } \mathbf{E})_j, \quad (9)$$

где ε^{pp} – тензор дипольной поляризуемости, ответственной за поляризацию агрегата однородной составляющей поля; ε^{pg} – тензор «перекрестной» диполь-тороидной поляризуемости, который отвечает за поляризацию агрегата вихрем поля.

Можно показать, что транспонированный тензор $\varepsilon^{gp} = (\varepsilon^{pg})^T$ определяет возникновение аксиального тороидного момента

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2} \sum_a \mathbf{r}_a \times \mathbf{p}_a$$

[8, 10 – 11] в приложенном поле

$$G_i = \varepsilon_{ik}^{gp} E_k + \varepsilon_{ij}^{gg} (\text{rot } \mathbf{E})_j, \quad (10)$$

где ε^{gp} – тензор тороидной поляризуемости в однородном, а ε^{gg} – в вихревом полях.

На рис. 2 показан пример перекрестной поляризации кирального агрегата.

Отметим, что в литературе обычно вместо аксиального тороидного момента **G** вводится магнитный момент агрегата **M** [12], а вместо выражения $\text{rot } \mathbf{E}$ – магнитное поле **H**, которые связаны друг с другом соответствующими соотношениями:

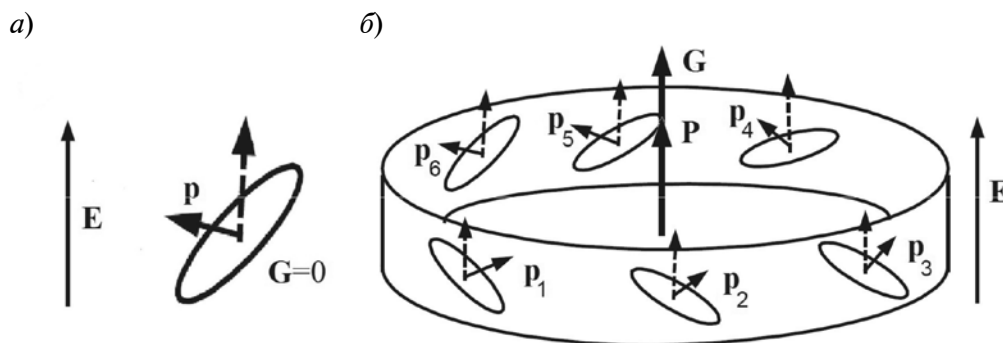


Рис. 2. Приобретение дипольного (\mathbf{p}) и тороидного (\mathbf{G}) моментов эллипсоидом (а) и киральным агрегатом группы C_6 (б) в однородном электрическом поле \mathbf{E}

$$\mathbf{M}^{eff} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{G}}, \quad \text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}.$$

В поле периодической волны имеем следующие соотношения:

$$\dot{\mathbf{G}} = -i\omega \mathbf{G}, \quad \dot{\mathbf{H}} = -i\omega \mathbf{H}.$$

Поэтому вместо выражений (9), (10) можно записать:

$$P_i = \varepsilon_{ik}^{pp} E_k + \frac{i\omega}{c} \varepsilon_{ik}^{pg} H_k; \quad (11)$$

$$M_i^{eff} = -\frac{i\omega}{c} \varepsilon_{ik}^{gp} E_k - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ik}^{gg} H_k.$$

Отметим, что в этих соотношениях отражена только часть возможных эффектов взаимодействия агрегата с полем. Для охвата полной картины, кроме моментов \mathbf{P} , \mathbf{G} и полей \mathbf{E} , $\text{rot} \mathbf{E}$, необходимо учесть магнитные эффекты, описываемые моментами \mathbf{M} , \mathbf{T} (полярный тороидный момент), и поля \mathbf{H} , $\text{rot} \mathbf{H}$. Обычно магнитные эффекты не учитываются (см., однако, работу [13]).

Тороидный момент \mathbf{G} системы вычисляется по распределению дипольных моментов \mathbf{p}_a ($a = 1, 2, \dots$), возникающих при наложении на агрегат внешнего поля. Зная тороидный момент \mathbf{G} и внешнее поле \mathbf{E} , можно вычислить тензор восприимчивости ε^{gp} , который связан с нужным нам тензором ε^{pg} соотношением $\varepsilon^{pg} = (\varepsilon^{gp})^T$.

Для расчета моментов \mathbf{p}_a ($a = 1, 2, \dots$) использовался так называемый метод дискретной дипольной аппроксимации (ДДА). Суть метода состоит в том, что мы пред-

ставляем агрегат в виде системы диполей – точек дипольной аппроксимации (ТДА). При наложении внешнего (в общем случае неоднородного) электрического поля \mathbf{E}_a^{ext} каждая ТДА приобретает дипольный момент \mathbf{p}_a , который зависит также и от поля, наведенного соседними ТДА. Таким образом, необходимо решить следующую систему линейных уравнений относительно \mathbf{p}_a :

$$\mathbf{p}_A = \bar{\bar{\lambda}}_A \cdot \left(\mathbf{E}_A^{ext} + \sum_{B \neq A} \frac{3(\mathbf{r}_{AB} \mathbf{p}_B) \mathbf{r}_{AB} - \mathbf{p}_B r_{AB}^2}{r_{AB}^5} \right), \quad (12)$$

$$A, B = 1, \dots, N,$$

где \mathbf{E}_a^{ext} – внешнее поле в точке A ; $\bar{\bar{\lambda}}_A$ – тензор поляризуемости A -й ТДА; r_{AB} – расстояние от A -й до B -й ТДА, N – количество ТДА.

После решения системы (12) будет найдена совокупность диполей \mathbf{p}_A ($A = 1, 2, \dots, N$), аппроксимирующих данную систему физических частиц, на основе которой можно вычислить необходимые интегральные характеристики системы.

С помощью простых преобразований (см. работу [7]) можно выразить тензор гирации g_{mi} через тензор диполь-тороидной поляризуемости ε^{pg} :

$$g_{ij} = 8\pi \left(\varepsilon_{ij}^{pg} - \frac{1}{2} \varepsilon_{kk}^{pg} \delta_{ij} \right). \quad (13)$$

Таким образом, мы имеем несколько рассчитываемых величин. С одной стороны, это набор геометрических псевдотен-



зорных параметров $Q^{(p,l)}$ и псевдоскаляров χ_1, χ_2, χ_3 , а с другой – тензор гирации g_{ij} , по которому можно судить об оптической активности исследуемых агрегатов.

Примеры вычисления параметров киральности и тензора гирации агрегатов заданной симметрии

В литературе имеются сведения о том, какие из групп симметрии допускают ЕОА [6]. Также известно, какие из ком-

понент симметричной части тензора гирации останутся для них ненулевыми. Таких групп 15:

$$C_1, C_2, C_s, C_{2v}, D_2, C_3, C_4, C_6, D_3, D_4, D_6, S_4, D_{2d}, T, O.$$

В табл. 1. представлены примеры рассмотренных нами агрегатов. Каждый агрегат получается путем размножения затравочного эллипсоида λ_a с помощью всех операций группы (орбита эллипсоида по

Таблица 1

Изображения фигур симметрии для групп, допускающих оптическую активность, и агрегаты, соответствующие этим группам

Группа	Образ	Частица	Группа	Образ	Частица
C_2			C_s		
C_{2v}			D_2		
C_6			D_6		
S_4			D_{2d}		
T			O		

Таблица 2

Тензоры гирации и параметры киральности для всех точечных групп симметрии, предполагающих наличие оптической активности

Группа	Тензор гирации g	Псевдотензорный момент $Q^{(1,2)}$	χ_1	χ_2	χ_3
C_2	$\begin{pmatrix} 0,278 & 0,952 & 0 \\ 0,952 & -1,36 & 0 \\ 0 & 0 & 0,896 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1,028 & 0 \\ 1,028 & -1,125 & 0 \\ 0 & 0 & 1,125 \end{pmatrix}$	-4,243	-8,485	2,27
C_s	$\begin{pmatrix} 0 & 0,943 & 1,101 \\ 0,943 & 0 & 0 \\ 1,101 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1,028 & 1,191 \\ 1,028 & 0 & 0 \\ 1,191 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	0	0
C_{2v}	$\begin{pmatrix} 0,982 & 0 & 0 \\ 0 & -0,982 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1,125 & 0 & 0 \\ 0 & -1,125 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	0	0
D_2	$\begin{pmatrix} -6,252 & 0 & 0 \\ 0 & 1,394 & 0 \\ 0 & 0 & 4,437 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -6,658 & 0 & 0 \\ 0 & 1,885 & 0 \\ 0 & 0 & 4,773 \end{pmatrix}$	25,711	0	0,174
C_6	$\begin{pmatrix} -3,089 & 0 & 0 \\ 0 & -3,089 & 0 \\ 0 & 0 & 3,042 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1,266 & 0 & 0 \\ 0 & -1,266 & 0 \\ 0 & 0 & 2,531 \end{pmatrix}$	11,747	-37,2	0,007
D_6	$\begin{pmatrix} -19,412 & 0 & 0 \\ 0 & -19,412 & 0 \\ 0 & 0 & -5,913 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3,375 & 0 & 0 \\ 0 & -3,375 & 0 \\ 0 & 0 & 6,75 \end{pmatrix}$	62,648	0	-2,467
S_4	$\begin{pmatrix} 1,072 & 1,763 & 0 \\ 1,763 & -1,072 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1,125 & 2,057 & 0 \\ 2,057 & -1,125 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	0	0
D_{2d}	$\begin{pmatrix} -5,98 & 0 & 0 \\ 0 & 5,98 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -7,276 & 0 & 0 \\ 0 & 7,276 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	0	0
T	$\begin{pmatrix} -0,521 & 0 & 0 \\ 0 & -0,521 & 0 \\ 0 & 0 & -0,521 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	0	-1,637
O	$\begin{pmatrix} 8,643 & 0 & 0 \\ 0 & 8,643 & 0 \\ 0 & 0 & 8,643 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0	0	19,889

группе). Затравочный эллипсоид можно задать при помощи следующих параметров: длин полуосей a , b , c и углов ориентации относительно главной системы координат — углов Эйлера. В расчетах для всех эллипсоидов было принято, что

$$a : b : c = 3 : 2 : 1, \alpha = 0^\circ, \beta = \gamma = 30^\circ.$$

В табл. 2 приведены симметричные части тензоров гирации g_{ik} , псевдотензорные моменты $Q_{ij}^{(1,2)}$ и параметры киральности χ_1 , χ_2 , χ_3 для всех групп, показанных в табл. 1. Следует отметить, что для групп C_s , C_{2v} , S_4 и D_{2d} скалярные параметры киральности равны нулю, что вполне логично, так как эти частицы не имеют двух энантиоморфных форм, однако псевдотензор $Q_{ij}^{(1,2)}$ отличен от нуля, и он может служить для них геометрической мерой оптической активности.

Из табл. 2 видно, что все агрегаты можно разделить на три класса по виду их киральности:

1) $\chi_1 \neq 0$, $\chi_2 \neq 0$, $\chi_3 \neq 0$ — киральные агрегаты с одноосной симметрией, определяемой группами C_2 , C_3 , C_4 , C_6 ;

2) $\chi_1 \neq 0$, $\chi_2 = 0$, $\chi_3 \neq 0$ — киральные агрегаты с двухосной симметрией, определяемой группами D_2 , D_3 , D_4 , D_6 ;

3) $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0$, $\chi_3 \neq 0$ — агрегаты кубической симметрии T , O .

Некиральные агрегаты групп C_s , C_{2v} , S_4 , D_{2d} , обладающие оптической активностью, имеют все псевдоскаляры равными нулю: $\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = 0$, но у них отличен от нуля псевдотензор второго ранга $Q^{(1,2)}$.

Анализируя вид тензора гирации, можно заметить, что все некиральные агрегаты вращают плоскость поляризации, если только волновой вектор проходящей сквозь них волны направлен не вдоль осей или плоскостей симметрии группы.

Изменение оптической активности при пространственной деформации среды

С помощью введенных параметров можно количественно отслеживать изменения киральности при тех или иных воздействиях на агрегаты. В качестве примера рассмотрим влияние линейных деформаций

(сжатие, растяжение) на оптическую активность композита. Управляя деформацией, можно менять угол вращения плоскости поляризации волны, проходящей через композит, для осуществления модуляции сигнала. Такую систему можно применить в волноводах различного вида, в том числе и в оптоволокне. Рассмотрим два простейших вида деформации на примере кирального агрегата симметрии O . Группа O обладает высокой симметрией, и для данной группы УВПП не зависит от направления волны относительно осей агрегата. Проследим, как меняется киральность и УВПП в зависимости от деформации.

В качестве характеристики УВПП воспользуемся тремя параметрами, введенными в статье [7] для характеристики тензора гирации: ξ , η и ζ . Параметр изотропии ξ характеризует вклад в указанный угол вращения как не зависящий от направления волнового вектора; параметр эллиптичности η — как зависящий только от угла θ_k ; параметр асимметрии ζ характеризует зависимость угла вращения плоскости поляризации от двух углов: θ_k и φ_k — азимутального и полярного системы координат, расположенной по главным осям тензора гирации соответственно.

Изначально для недеформированного агрегата с симметрией O ненулевыми являются только параметры ξ и χ_3 . Подвергнем агрегат периодической по времени деформации всестороннего сжатия, которая выражается как

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 1 + \sigma \sin(\omega t) & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \sigma \sin(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \sigma \sin(\omega t) \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где σ , ωt — параметр и переменная, характеризующие амплитуду сжатия/растяжения и его фазу.

Данная деформация не нарушает симметрии объекта, соответственно меняться будут только те параметры, которые изначально (для недеформированного объекта) не равны нулю, а именно — ξ и χ_3 . На рис. 3 представлены графики зависимостей ξ и χ_3 от фазы ωt для $\sigma = 0, 1$, нормированные на единицу.

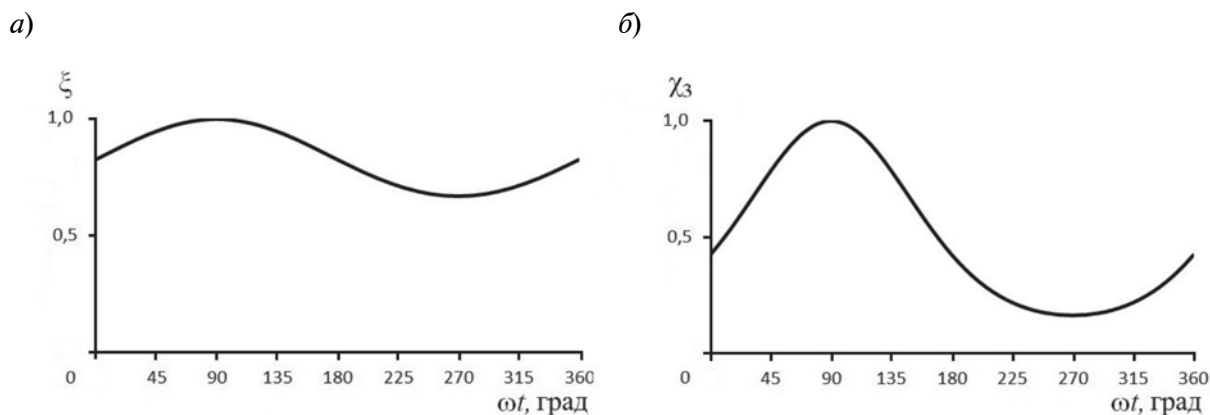


Рис. 3. Зависимости параметров изотропии (а) и киральности (б) от фазы деформации

Из графиков видно, что при объемной деформации агрегата, изменении всех его геометрических параметров на одинаковую величину, можно добиться увеличения (уменьшения) его киральности, и, как следствие, — его оптической активности.

Далее рассмотрим деформацию, которая меняет симметрию объекта (линейная деформация):

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \sigma \sin(\omega t) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Мы рассматривали деформацию вдоль оси четвертого порядка (проходящую через центры противоположных граней). Графики зависимостей параметров УВПП и параметров киральности от фазы деформации представлены на рис. 4. В данном случае с увеличением деформации симметрия агрегата изменяется: он приобретает форму объекта D_4 .

Из графиков видно, что с увеличением деформации агрегат перестает быть изотропным в отношении вращения плоскости поляризации и параметры η , ζ вносят

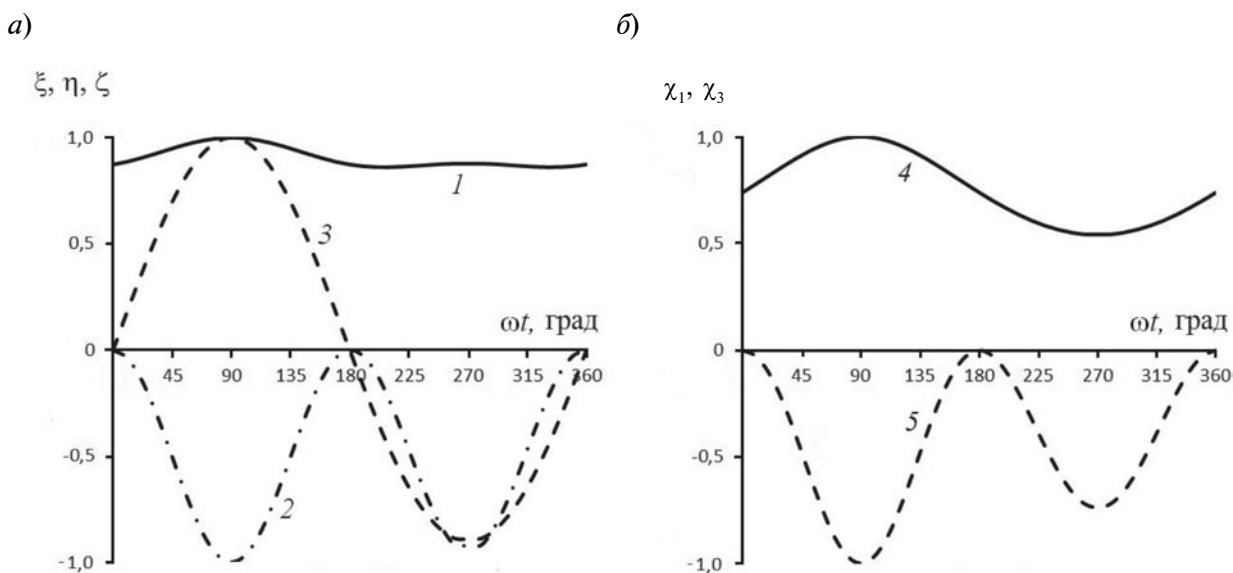


Рис. 4. Зависимости параметров УВПП (а) и киральности (б) от фазы деформации; 1, 2, 3 — параметры ξ , η , ζ ; 4, 5 — χ_1 , χ_3



дополнительный вклад в УВПП. Появление киральности другого вида служит причиной появления второй гармоники в сигнале, модулируемом растяжениями: из графиков видно, что при растяжении киральность увеличивается в большей степени, чем при сжатии.

В представленной работе нами введены псевдотензорные параметры, с помощью которых можно охарактеризовать величину киральности частицы. Были рассмотрены все группы симметрии, предполагающие наличие оптической активности, и для каждой из них были рассчитаны параметры киральности, в соответствии с которыми все группы были разделены на классы по признаку киральности. Показано, что оптическая активность и киральность связаны между собой, но не определяют друг друга. Наконец, были рассмотрены деформации частицы высокой группы симметрии O и показано, как меняются киральность

и оптическая активность в зависимости от величины деформации.

Анализ проделанных расчетов позволяет заключить, что модуляция сигнала киральным нанокомпозитом осуществима путем деформации объекта, которой можно управлять, используя пьезоэлемент. Более того, модулированный сигнал может иметь несколько гармоник, а следовательно и несколько каналов передачи данных.

Следует также отметить, что введенные нами параметры киральности удобно применять для описания стереоселективного взаимодействия между киральными агрегатами либо между киральными молекулами. Добавим, что естественно описывать взаимодействие между агрегатами диэлектрических частиц с помощью введенных выше моментов агрегата: электрическим дипольным \mathbf{p} и аксиальным тороидным \mathbf{G} . В дальнейшем предполагается обсудить эти вопросы более подробно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Borreddy, S.R.** Advances in nanocomposites [Электронный ресурс] / S.R. Borreddy, ed. // In-Tech, 2011. – www.intech.com/books. – 980 p.
2. **Schwartz, M.** Encyclopedia of smart materials [Text] / M. Schwartz, ed. – Wiley, 2002. – 1073 p.
3. **Серова, В.Н.** Полимерные оптические материалы [Текст] / В.Н. Серова. –СПб.: Изд-во «Научные основы и технологии», 2011.–384 с.
4. **Новотный, Л.** Основы нанооптики [Текст] / Л. Новотный, Б. Хехт. –М.: Физматлит, 2009. –484 с.
5. **Климов, В.В.** Наноплазмоника [Текст] / В.В. Климов. –М.: Физматлит, 2010. –480 с.
6. **Ландау, Л.Д.** Электродинамика сплошных сред [Текст]: 3-е изд., испр. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1992.– 532 с.
7. **Марценюк, М.А.,** Формирование среды с искусственной оптической активностью [Текст] / М.А. Марценюк, М.А. Фуфачев // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 1 (141). – С. 6–92.
8. **Дубовик, В.М.** Аксиальные тороидные моменты в электродинамике и физике твердого тела [Текст] / В.М. Дубовик, Л.А. Тосунян, В.В. Тугушев // ЖЭТФ.– 1986.– Т. 90. – С. 590–605.
9. **Климов, В.В.** Управление излучением киральных молекул с помощью киральных нанометачастиц [Текст] / В.В. Климов, Д.В. Гузатов // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 1130 – 1135.
10. **Азанов, С.В.** Расчет тороидной поляризации киральных молекул в однородном поле [Текст] / С.В. Азанов, М.А. Марценюк, И.Н. Сурков // Вестник Пермского ун-та. Физика.– 1999.– Вып. 5.– С. 16–21.
11. **Dubovik, V.M.** Material equations for electromagnetism with toroidal polarizations [Text] / V.M. Dubovik, M.A. Martseyuk, B. Saha // Phys. Rev. E.– 2000.– Vol. 61.– № 6.– P. 7087–7097.
12. **Barron, L.D.** Molecular light scattering and optical activity [Text]: 2nd ed. / L.D. Barron. –Cambridge: Cambridge Univ. Press. –2004. –443 p.
13. **Dong, Z-G.** Optical toroidal dipolar response by an asymmetric double-bar metamaterial [Text] / Z.-G. Dong, J. Zhu, J. Rho, [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012.–Vol. 101. –P. 144105-1–144105-4 (View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4757613>).

МАРЦЕНЮК Михаил Андреевич — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой компьютерных систем и телекоммуникаций Пермского государственного национального исследовательского университета.

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15
mrcn@psu.ru

ФУФАЧЕВ Михаил Андреевич — аспирант кафедры компьютерных систем и телекоммуникаций Пермского государственного национального исследовательского университета.

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15
iwantgroup@mail.ru