



УДК 539.193/194; 535/33.34

ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРАХ УРАЦИЛА

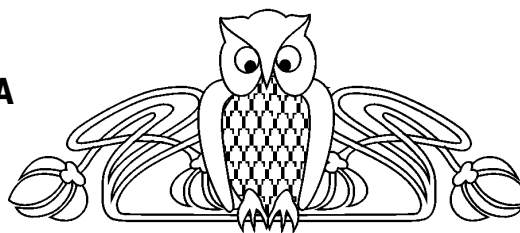
М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова*, О.Н. Гречухина**

Саратовский государственный университет,
кафедра прикладной оптики и спектроскопии

*Саратовский государственный технический университет

**Астраханский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru



Выполнены модельные расчеты колебательных спектров возможных димеров урацила в рамках метода функционала плотности. На основании *ab initio* квантовых расчетов геометрических параметров и адиабатического потенциала предложен механизм межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: колебательные спектры, ангармоническое приближение, адиабатический потенциал.

The Display of Intermolecular Interaction in Uracil Dimers

M.D. El'kin, E.A. Jalmukhambetova, O.N. Grechuhina

The model calculations of possible uracil dimers vibration spectra by density functional method done. The intermolecular interaction mechanism have been by using *ab initio* quantum calculations of geometrical parameters and adiabatic potentials proposed.

Keywords: vibrational spectra, anharmonic approximation, adiabatic potentials.

Введение

Использование колебательной спектроскопии как эффективного метода изучения механизма межмолекулярного взаимодействия наглядно продемонстрировано в известной монографии [1] на примере димеров муравьиной и уксусной кислот, для которых имеется обширный набор экспериментальных данных по колебательным состояниям изотопозамещенных аналогов. Теоретической основой исследования являлся единственный на тот период времени подход, основанный на решении обратных колебательных задач, достоинство и недостатки которого подробно исследованы в диссертации [2].

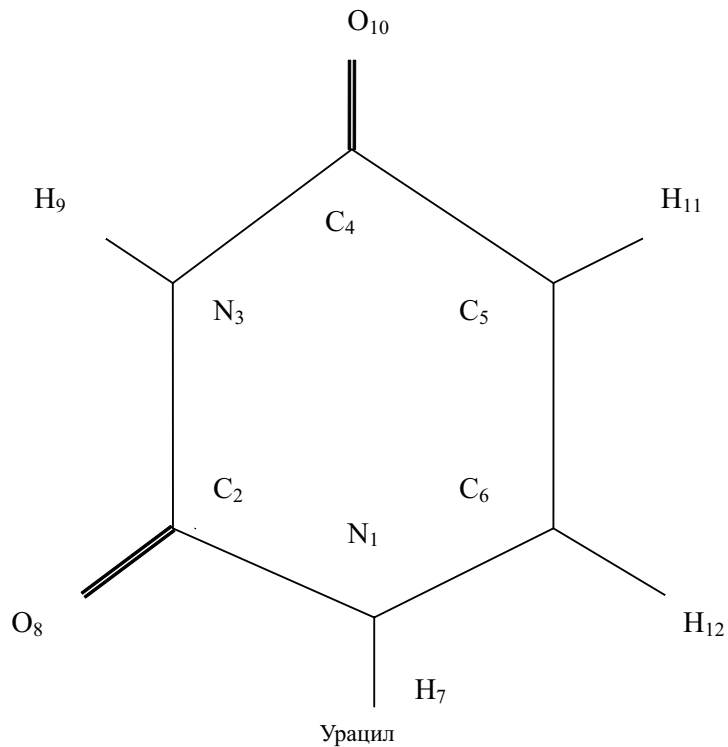
Неэмпирические квантовые расчеты колебательных состояний димеров муравьиной и уксусной кислот, проведенные в работе [3], показали, что механизм межмолекулярного взаимодействия в указанных соединениях определяется водородной связью между концевыми атомами кислорода и водорода мономеров, а для идентификации соединений по их колебательным спектрам следует учитывать ангармонизм колебаний. Данное исследование позволило выделить группу неэмпирических квантовых методов, в рамках которых подтверждается механизм межмолекулярного взаимодействия в исследуемых соединениях.

По указанной схеме в работе [4] осуществлен анализ колебательных состояний таутомерных форм димеров пурина. Полученные результаты подтверждают работоспособность предложенной методики анализа межмолекулярного взаимодействия. В соответствии с экспериментальными данными механизм взаимодействия между атомом азота сопряженного и атомом водорода пятичленного цикла следует отнести к типу водородной связи. Квантовые расчеты этот механизм подтверждают.

В данной работе методика анализа межмолекулярного взаимодействия применена к важному классу шестичленных циклических соединений – урацилу как простейшему представителю пиримидиновых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот. Цель – моделирование колебательных спектров возможных димеров урацила, выяснение механизма межмолекулярного взаимодействия на основании неэмпирических квантовых расчетов геометрических параметров и адиабатического потенциала в рамках метода функционала плотности DET/B3LYP с базисами 6-31G (d), 6-31G (d, p), 6-311G (d), 6-311G (d, p).

Базовая молекула – урацил ($C_4N_2O_2H_4$) – имеет симметрию Cs (плоскость симметрии совпадает с плоскостью кольца), атомы азота кольца и атомы кислорода (связи C – O) находятся в метаположении. Предполагается, что межмолекулярное взаимодействие в димерах осуществляется атомами водорода и кислорода мономеров.

Интерпретации колебательных спектров урацила посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Достаточно сослаться на обзор в [5]. Однако теоретическая часть подавляющего большинства исследований указанных соединений ограничена рамками гармонического приближения теории молекулярных колебаний и классического подхода при анализе адиабатического потенциала, связанного с решением обратных задач [1,2]. В рамках указанного классического подхода авторы работы [5] показали, что в поликристаллическом со-



стоянии урацил образует водородные связи двух типов – с участием групп N-H ($C_4=O\dots NH_1$) и группы C-H ($C_2=O\dots HC_5$). Варьированию при этом подвергались как валентные, так и деформационные силовые постоянные мономера, в том числе и силовые постоянные шестичленного остова. Оценка интенсивностей осуществлялась по валентно-оптической схеме, применимость которой к циклическим соединениям ставилась под сомнение авторами этой схемы [6].

Возникающие на этом пути трудности устраняет методика прямых неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала, доведенная до уровня сервисных программ [7]. Для урацила, его галоидо- и метилзамещенных соединений такой подход апробирован в работах [8,9], где теоретическая интерпретация колебательных спектров проведена в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Полученные результаты подтверждают надежность неэмпирических методов функционала плотности в предсказательных расчетах колебательных спектров данного класса соединений. Они позволяют оценить системы гармонических силовых постоянных азациклических шестичленных соединений без обременительных условий, связанных с решением обратных задач.

Модельный гамильтониан, выбранный для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения, имеет следующий вид [9]

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left\{ \left[P_s^2 + \left(\omega_s \tilde{Q}^s \right)^2 \right] + \left[P_s G_r^{ss'} \tilde{Q}^r P_{s'} + F_{srt} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \right] + \left[P_s G_{rt}^{ss'} \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t P_{s'} + F_{srtv} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \tilde{Q}^v \right] \right\}, \quad (1)$$

где P_s – соответствующие им операторы импульсов; \tilde{Q}^s – криволинейные колебательные координаты, линейно связанные с естественными колебательными координатами; F_{srt} – кубические, F_{srtv} – квартичные силовые постоянные. Явный вид постоянных кинематической ангармоничности $G_r^{ss'}$ и $G_{rt}^{ss'}$ приведен в монографии [10].

Решение уравнения (1) дает известное выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = \omega_s (v_s + g_s / 2) + \chi_{sr} (v_s + 1/2)(v_r + 1/2)(1 + 1/2 \delta_{sr}), \quad (2)$$

где ω_s (см^{-1}) – частоты гармонических колебаний, v_s – квантовые числа колебательного состояния, χ_{sr} (см^{-1}) – поправки ангармонического приближения. Везде предполагается суммирование по индексам s, r, t, v .

Анализ моделей

При проведении модельных расчетов предполагалось наличие водородной связи между атомом



кислорода одного мономера и водорода другого. Формально таких моделей восемь (каждый из двух атомов кислорода одного мономера образует водородную связь с каждым из четырех атомов водорода второго мономера). Исходное значение длины водородной связи O---H полагалось равным 1.9 Å, углы между водородной и валентными связями CH и NH – 178°. Расчеты осуществлены как для плоской конформации димера (симметрия Cs), так и для случая, когда плоскости мономеров перпендикулярны. Квантовые расчеты (оптимизация геометрии) указали на девять возможных плоских моделей димеров урацила, в которых присутствуют две водородные связи O_i---H_j'. Для этих моделей в табл. 1 приведены вычисленные значения геометрических параметров (штрихованная нумерация атомов

относится ко второму мономеру). Налицо различие в длинах водородной связи в зависимости от принадлежности атома водорода валентной связи NH (1.79–1.89 Å) или CH (2.21–2.24 Å). Существенно изменяются углы CO---H'(N) (122.9–129.6°) и CO---H'(C) (119.4–129.3°) по сравнению с исходным его значением 178°. Уменьшается по сравнению с исходным и значение угла N'H'-O (до 172.3°) и CH'---O (до 160.2°). Однако такие изменения в геометрии фрагментов не могут существенным образом сказаться на значениях частот фундаментальных колебаний фрагментов димера. Однако следует отметить, что влияние базиса более существенно, чем учет поляризационных эффектов (табл. 2). Различие в электронной энергии E (a e) сказывается на третьем знаке мантиссы.

Таблица 1
Оптимизированные геометрические параметры связей O...H в моделях симметричных димеров урацила

Базис	311_d_p	311_d	31_d_p	31_d
Модель	7-8'_8-7'			
E (a e)	-829.89	-829.88	-829.68	-829.66
R _{OH}	1.79	1.82	1.77	1.80
β _{COH}	125.5	125.7	123.1	122.9
β _{OHN}	174.8	174.5	176.9	177.1
Модель	10-9'_9-10'			
E (a e)	-829.89	-829.87	-829.67	-829.65
R _{OH}	1.85	1.87	1.82	1.84
β _{COH}	131.8	132.2	129.5	129.6
β _{OHN}	170.5	170.2	172.7	172.7
Модель	9-8'_8-9'			
E (a e)	-829.89	-829.87	-829.67	-829.65
R _{OH}	1.88	1.90	1.86	1.87
β _{COH}	131.4	131.7	129.1	129.0
β _{OHN}	168.1	167.7	170.4	170.4

Таблица 2

Оптимизированные геометрические параметры связей O...H в моделях несимметричных димеров урацила

Базис	311_d_p	311_d	31_d_p	31_d	Базис	311_d_p	311_d	31_d_p	31_d
Модель	7-8'_8-9'				Модель	10-7'_11-8'			
E (a e)	-829.89	-829.87	-829.68	-829.66		-829.89	-829.87	-829.67	-829.65
R _(8,9)	1.87	1.89	1.85	1.87	R _(7,10)	1.83	1.84	1.82	1.83
R _(7,8)	1.81	1.83	1.79	1.81	R _(8,11)	2.22	2.23	2.21	2.21
A _(1,7,8)	173.5	173.2	175.8	175.9	A _(1,7,10)	175.9	176.1	174.00	173.80
A _(7,8,2)	127.8	128.1	125.2	125.1	A _(2,8,11)	124.7	124.7	122.84	122.68
A _(2,8,9)	129.0	125.6	125.4	125.5	A _(7,10,4)	124.8	124.7	122.67	122.30
A _(8,9,3)	169.7	169.3	171.8	171.8	A _(8,11,5)	161.4	161.54	163.20	163.57
Модель	9-8'_10_9'				Модель	10-11'_9-10'			
E (a e)	-829.88	-829.87	-829.67	-829.65		-829.88	-829.87	-829.67	-829.65
R _(10,13)	1.87	1.88	1.85	1.86	R _(9,10)	1.89	1.90	1.87	1.88



Окончание табл. 2

Базис	311_d_p	311_d	31_d_p	31_d	Базис	311_d_p	311_d	31_d_p	31_d
R _(9,20)	1.86	1.89	1.84	1.86	R _(10,11')	2.21	2.22	2.18	2.19
β _(10,9,3')	168.6	168.22	171.0	170.8	A _(3,9,10')	177.8	177.7	179.5	179.6
A _(4,10,9')	133.3	133.74	130.8	130.9	A _(4,10,11')	131.6	131.7	129.1	129.2
A _(9,8,2)	133.3	130.50	130.8	130.9	A _(9,10',4)	129.5	129.5	126.8	126.7
A _(3,9',8)	168.6	169.69	171.0	170.8	A _(10,11',5')	158.6	158.5	160.9	161.0
Модель	10-7' 9-8'				Модель	8-11' 9-10'			
E (a e)	-829.89	-829.87	-829.67	-829.65		-829.88	-829.87	-829.67	-829.65
R _(10,13)	1.78	1.81	1.76	1.79	R _(8,11')	2.23	2.24	2.21	2.22
R _(9,20)	1.85	1.88	1.83	1.85	R _(9,10')	1.89	1.91	1.88	1.89
A _(3,9,8)	171.4	171.1	173.5	173.7	A _(2,8,11')	129.5	129.78	127.2	127.2
A _(9,8,2)	127.5	127.7	125.1	125.0	A _(3,9,10')	176.1	175.82	178.7	178.5
A _(4,10,7)	129.4	122.6	122.6	122.7	A _(9,10',4)	131.0	131.14	128.3	128.3
A _(10',7,1')	174.5	174.1	176.7	176.7	A _(8,11',5')	157.9	157.81	160.1	160.1

Примечание. E (a e) – рассчитанные значения энергии электронной подсистемы димеров в атомных единицах.

При теоретическом анализе колебательных состояний димеров урацила предполагалось, что дублеты, щель между которыми не превышает ($\Delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$) рассматриваются как одна полоса с суммарной интенсивностью. Это соответствует негласно принятому требованию к точности расчета частот фундаментальных колебаний, достаточной для спектральной идентификации соединений [11] и удобно при теоретическом анализе колебательных состояний димеров и их спектральной идентификации, поскольку для большинства фундаментальных колебаний мономеров расщепление на дуплеты не превышает указанной щели Δ .

При использовании неэмпирических квантовых методов расчета колебательных спектров в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний для шестичленных циклических соединений и их замещенных для большинства полос удается добиться величины $\Delta \sim 20 \text{ см}^{-1}$. Для исследуемого нами класса соединений этого вполне достаточно, что и подтверждается в работах [3,8]. Отметим, что в указанных работах использовался один базис – 6-31G (**). В данной работе, как указано выше, использовались четыре базиса, из которых мы выбрали 6-311G (**) для сопоставления димеров урацила с мономерами. Корреляция частот фундаментальных колебаний и интенсивностей в ИК и КР спектрах для разных методов представлена в табл. 3.

Все возможные модели димеров урацила удобно разделить на три группы: модели, имеющие центр симметрии ($\text{H}_7\text{-O}_8$; $\text{O}_8\text{-H}_7$; $\text{O}_{10}\text{-H}_9$; $\text{H}_9\text{-O}_{10}$; $\text{O}_8\text{-H}_9$; $\text{H}_9\text{-O}_8$), модели, имеющие симметрию C_s ($\text{O}_{10}\text{-H}_7$; $\text{H}_9\text{-O}_8$; $\text{O}_8\text{-H}_9$; $\text{H}_7\text{-O}_8$; $\text{H}_9\text{-O}_8$; $\text{O}_{10}\text{-H}_9$), и модели, в которых межмолекулярное

взаимодействие осуществляется через связи $\text{NH} \dots \text{OС}$ и $\text{СН} \dots \text{OС}$ ($\text{O}_{10}\text{-H}_7$; $\text{H}_{11}\text{-O}_8$; $\text{O}_{10}\text{-H}_{11}$; $\text{H}_9\text{-O}_{10}$; $\text{O}_8\text{-H}_{11}$; $\text{H}_9\text{-O}_{10}$).

Общим для всех моделей димеров урацила является существенное понижение частоты колебания связи NH ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$), примыкающей к водородной связи и сильное, на порядок, увеличение интенсивности ИК полос. Резко возрастают частоты неплоских деформационных колебаний этих связей. Такое поведение полос при переходе от мономера к димерам характерно для водородных связей.

Для первой группы димеров имеет место правило альтернативного запрета в ИК и КР спектрах для каждой полосы (для каждой линии дуплета) из-за наличия центра симметрии. Для поликристаллического состояния лучшее согласие с экспериментом дают модели $\text{H}_7\text{-O}_8$; $\text{O}_8\text{-H}_7$ и $\text{O}_8\text{-H}_9$; $\text{H}_9\text{-O}_8$. Для второй группы димеров такое согласие имеет место для модели $\text{O}_8\text{-H}_9$; $\text{H}_7\text{-O}_8$. В низкочастотной части спектра (ниже 600 см^{-1}) по сравнению с урацилом резко возрастает интенсивность ИК полос. По форме их следует отнести к плоским деформационным колебаниям связей CO и деформационным колебаниям шестичленного цикла. Поведение частот и интенсивностей плоских деформационных колебаний связей NH определяется моделью. При этом для связи № 1 H_7 имеет место увеличение частоты колебания, для связи № 3 H_9 наоборот. Эти полосы можно использовать для спектральной идентификации второй группы димеров урацила (четыре полосы с $\Delta > 10 \text{ см}^{-1}$), поскольку ширина щели между соседними полосами превышает 30 см^{-1} (табл. 3б). Для третьей группы моделей в области деформационных колебаний связей NH таких полос с $\Delta > 10 \text{ см}^{-1}$ всего три (табл. 3в).



Таблица 3а

Корреляция колебаний в симметричных (NH...O) димерах урацила

Форма колеб.	Мономер урацила			Поликристал	Симметричные димеры урацила					
	νэкс [5]	ν _m	ИК		H ₇ -O _{8'} ; O ₈ -H ₇		O ₁₀ -H _{9'} ; H ₉ -O _{10'}		O ₈ -H _{9'} ; H ₉ -O _{8'}	
					νэкс [5]	ν _m	ИК	ν _m	ИК	ν _m
q _{NH}	3468(s)	3479	99.1		3424	118.	3461	200	3462	194
q _{NH}	3435(ms)	3435	60.7	3210	3127	3146	3150	2236	3199	1764.
q _{NH}	—	—	—	—	3084	0.42	3116	5.36	3171	0.18
q _{CH}	3084	3105	0.59	3110	3093	1.51	3097	4.53	3092	1.08
q _{CH}	3076	3080	3.93	3080	3059	14.9	3054	10.7	3056	11.4
q _{CO}	1761(vs)	1765	599	1718(vs)	1736	505	1767	1117	1735	791
q _{CO}	1704(vs)	1729	625	1681(s)	1710	2824	1690	1758	1721	1973
β _{H7}	1477(m)	1460	86.5	1460(s)	1513	88.3	1467	152	1454	164
β _{H9}	1405(ms)	1381	5.39	1421(s)	1399	252	1437	42.4	1428	12.9
γ,β _{CO}	558(w)	548	3.82	566(m)	564	9.69	551	3.98	558	39.8
γ,β _{CO}	538(w)	530	7.83	534(w)	540	77.9	540	49.3	532	68.2
γ,β _{CO}	517(m)	515	19.4	—	515	98.1	519	69.8	519	23.8
γ,β _{CO}	393(m)	388	20.5	—	396	59.9	399	98.2	396	81.9
ρ _{NH}	—	689	72.3	—	861	187	911	182	889	196
ρ _{NH}	—	—	—	—	817	0.01	882	0.12	863	0.01
ρ _{NH}	—	568	44.7	—	672	88.3	570	118	562	122

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в спектрах ИК в Км/моль.

Таблица 3б

Корреляция колебаний в несимметричных (NH...O) димерах урацила

Форма колеб.	O ₁₀ -H _{7'} ; H ₉ -O _{8'}		O ₈ -H _{9'} ; H ₇ -O _{8'}		H ₉ -O _{8'} ; O ₁₀ -H _{9'}	
	ν _m	ИК	ν _m	ИК	ν _m	ИК
q _{NH}	3458	106	3465	97.5	3462	196
Q _{NH}	3425	57.4	3424	58.5	3179	1929
q _{NH}	3135	2622	3167	2370	3148	37.6
q _{NH}	3095	116	3130	23.5	—	—
Q _{CH}	3095	5.60	3094	1.00	3095	2.15
q _{CH}	3075	12.5	3057	11.3	3055	11.1
q _{CO}	1773	540	1737	888	1767	489
q _{CO}	1734	313	—	—	1733	300
q _{CO}	1718	1458	1714	2104	1722	1386
q _{CO}	1679	782	—	—	1692	634
β _{H7'}	1510	69.2	1507	61.4	—	—
β _{H7}	1471	69.6	1450	68.1	1459	159
β _{H9}	1440	33.3	1434	16.5	1431	30.9
β _{H9'}	1372	15.8	1372	26.4	—	—
β _{O8}	558	7.19	561	43.4	554	29.8
γ	541	58.6	535	50.9	536	58.3
β _{O10}	517	89.2	517	62.1	518	39.1
γ	398	1.71	401	70.4	397	89.4
ρ _{NH}	896	153.48	890	145.99	899	185.31
ρ _{NH}	838	28.70	818	30.33	870	4.29
ρ _{NH}	669	43.26	669	42.59	—	—
ρ _{NH}	580	59.15	557	62.77	565	120.77



Таблица 3в

Корреляция колебаний в несимметричных (СН...О) димерах урацила

Форма колеб.	O ₁₀ -H ₇ ; H ₁₁ -O ₈ '		O ₁₀ -H ₁₁ ; H ₉ -O ₁₀ '		O ₈ -H ₁₁ ; H ₉ -O ₁₀ '	
	vm	ИК	vm	ИК	vm	ИК
qNH	3457	110	3462	204	3463	195
qNH	3423	118	3422	62.1	3421	63.1
qNH	3163	1613	3170	1113	3180	1065
qCH	3093	0.30	3093	1.08	3093	0.82
qCH	3055	104	3059	117	3069	69.3
qCH	–	–	–	–	3054	29.3
qCO	1770	622	1766	1237	1767	635
qCO	1738	556	–	–	1738	783
qCO	1722	1153	1701	1636	1728	740
qCO	1678	809	–	–	1694	673
βН7	1513	31.2	1460	154	1456	176
βН7'	1463	102.1	–	–	–	–
βН9	–	–	1435	26.4	1432	11.9
βН9'	1372	121.8	1381	1.79	1381	2.53
γ	557	9.98	551	7.60	552	19.9
γ	539	13.4	539	37.7	536	44.2
βO10	515	119	516	70.3	516	54.5
βO8'	390	50.4	392	65.4	392	61.8
ρCH	842	138.13	830	32.36	797	33.48
ρCN	814	7.43	882	120.66	881	121.65
ρCH	710	0.06	715	22.39	730	5.77
ρCN	670	112.40	674	72.03	675	71.63
ρCN	–	–	–	–	554	58.45

Идентифицировать третью группу димеров урацила можно по трем полосам в области 3500 см⁻¹–3150 см⁻¹, которые интерпретируются как колебания связей NH. Самая низкая из них по частоте и очень интенсивная определяет механизм межмолекулярного взаимодействия между димерами. Фрагмент NH...OC в этой группе соответствует водородной связи. Частота колебания связей CH фрагмента СН...OC уменьшается незначительно (~25 см⁻¹–30 см⁻¹) по сравнению с урацилом, однако интенсивность ее существенно возрастает (см. табл. 3в). Механизм межмолекулярного взаимодействия следует отнести к водородной связи. Спектральные характеристики полос, относящихся к валентным колебаниям связей СО в поликристалле, лучше соответствуют расчетным данным для модели O₁₀-H₁₁; H₉-O₁₀'. Это согласуется с выводами статьи [5]. Для модели O₁₀-H₇; H₁₁-O₈' в данной области проявляются четыре интенсивные полосы.

Интересным представляется поведение частот неплоских колебаний связей NH в димерах. Наличие водородной связи приводит к

повышению частоты указанных колебаний до 860–940 см⁻¹ в зависимости от модели димера. Этот факт также можно использовать в задачах спектральной идентификации димера урацила и его фазового состояния.

Выводы

В поликристаллическом состоянии урацила имеет место межмолекулярное взаимодействие типа водородной связи между атомами кислорода одного фрагмента и водорода другого, образующего валентную связь с атомом азота. Имеющееся изменение спектра фундаментальных колебаний касается именно связей NH урацила. По ним можно идентифицировать фазовое состояние исследуемого образца. Изменение интенсивностей характеристических полос колебаний связей СО зависит от модели димера, частота колебания снижается незначительно. От модели димера зависит и спектр остальных фундаментальных частот, однако это изменение представляет лишь теоретический интерес.



Библиографический список

1. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. 559 с.
2. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений: Дис. ... д-ра физ.-мат.наук. Саратов, 1983. 396 с.
3. Джалмухамбетова Е.А., Коломин В.И., Элькин М.Д. Моделирование геометрической структуры и спектров димеров с водородной связью // Южно-Рос. вестн. геологии, географии и глобальной энергии. 2006. № 7(20). С.117–124.
4. Элькин П.М., Пулин О.В., Джалмухамбетова Е.А. Теоретический анализ таутомерных форм пурина // Журн. прикл. спектр. 2008. Т.75, № 1. С. 23–27.
5. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. Анализ ИК спектров и водородных связей урацила // Журн. структурной химии. 2001. Т. 42, № 4. С. 666–676
6. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебание молекул. М., 1949. Т. 2. 468 с.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 0.3. Revision A.7. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
8. Элькин П.М., Пулин В.Ф., Джалмухамбетова Е.А. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний замещенных урацила // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2005. № 4(9) С. 36–45.
9. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении // Журн. прикл. спектр. 2006. Т. 73, № 4. С. 431–436.
10. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2002. 548 с.
11. Мясоедов Б.Ф., Грибов Л.А., Павлючко А.И. Фрагментарные методы расчета спектров фосфорорганических соединений // Журн. структурной химии. 2006. Т. 47, № 3. С. 449–456.
12. Березин К.В. Квантовомеханические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. Саратов, 2004. 246 с.

УДК 517.9

ВЛИЯНИЕ ЗАДЕРЖКИ В КАНАЛЕ СВЯЗИ НА ПОЛНУЮ СИНХРОНИЗАЦИЮ ХАОСА

В.В. Астахов, С.В. Астахов, Е.И. Неходцева, А.В. Шабунин

Саратовский государственный университет,
кафедра радиофизики и нелинейной динамики
E-mail: astakhov@chaos.ssu.runnet.ru

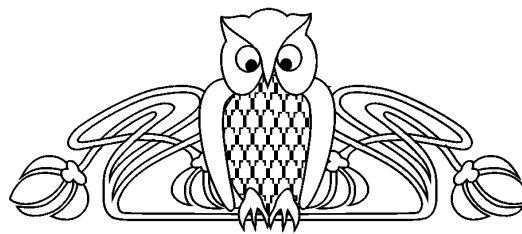
В данной работе рассматривается влияние задержки в канале связи на синхронизацию регулярных и хаотических колебаний как в отображениях с дискретным временем, так и в потоковых системах. Установлено, что в дискретных системах введение задержки препятствует синхронизации хаоса, но допускает синхронизацию периодических и квазипериодических колебаний. В системах с непрерывным временем в режиме хаотического аттрактора введение малой задержки не вносит существенных изменений в динамику, однако увеличение времени задержки ведет к обратному каскаду бифуркаций удвоения периода.

Ключевые слова: синхронизация, синхронизация хаоса, хаос, переход к хаосу, связь с задержкой, кубическое отображение, генератор с инерционной нелинейностью.

Influence of Time-delay in the Coupling Channel on the Complete Synchronization of Chaos

V.V. Astakhov, S.V. Astakhov, E.I. Nekhodtseva,
A.V. Shabunin

In the current work the influence of delay in a coupling channel on the synchronization of regular and chotic oscillations in discrete maps and continuous time systems is studied. It is established that introduction of time delay in a discrete system prevents synchronization of chaos but allows synchronization of periodic and quasiperiodic oscillations. In a continuous time system with chaotic attractor the introduction of a small delay doesn't make essential changes in its dynamics however the increasing of delay leads to the reverse period doubling cascade.



Key words: synchronization, synchronization of chaos, chaos, transition to chaos, delayed coupling, cubic map, oscillator with inertial nonlinearity.

Введение

Исследование явления синхронизации хаоса является актуальной проблемой, имеющей большое фундаментальное и прикладное значение. Для взаимодействующих хаотических систем выделяют следующие виды синхронизации: полную, фазовую, обобщенную синхронизацию, а также синхронизацию с задержкой. Возможность реализации грубых, устойчивых режимов синхронизации хаоса существенным образом зависит от типа и величины связи. Часто для многих задач естествознания является принципиальным учет времени задержки в каналах связи. Установлено, что задержка при взаимодействии систем существенным образом влияет на их динамику [1–3]. Задержка может индуцировать подавление колебаний во взаимодействующих идентичных осцилляторах [1,2] или приводить к возникновению бистабильности между синхронными и несинхронными состояниями [3]. Задержка в