



## ФИЗИКА

УДК 530.18

### СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПО ВРЕМЕННЫМ РЯДАМ

Б.П. Безручко, Д.А. Смирнов\*

Саратовский государственный университет,  
кафедра электроники, колебаний и волн

E-mail: bbp@sgu.ru

\*Саратовское отделение Института радиотехники и электроники РАН

E-mail: smirnovda@info.sgu.ru

Математическое моделирование по дискретным последовательностям экспериментальных данных (временным рядам) – активно развивающееся направление математической статистики и нелинейной динамики. Оно начиналось с аппроксимации множества экспериментальных точек на плоскости гладкой линией, а сейчас такие эмпирические модели имеют вид сложных дифференциальных и разностных уравнений и способны описывать даже нелинейные колебательно-волновые феномены. Практические приложения эмпирических моделей очень разнообразны – от прогнозов будущего до технической и медицинской диагностики, но процедуры их получения трудно укладываются в формальную схему.

В статье дан обзор узловых проблем построения динамических моделей по хаотическим рядам и современных подходов к их решению. Разнообразные практические ситуации систематизированы по степени априорной осведомленности исследователя о подходящей структуре модели: «прозрачные», «серые» и «черные ящики». Изложение проводится по материалам публикаций многих научных групп за период 1981–2005 гг. в международных и отечественных изданиях; для иллюстрации подходов использованы в основном оригинальные материалы ученых и их коллег.

#### CONTEMPORARY PROBLEMS IN MODELING FROM TIME SERIES

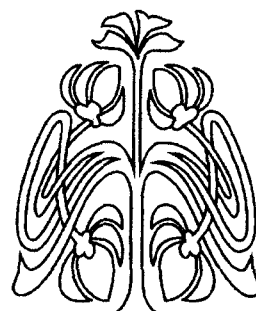
B.P. Bezruchko, D.A. Smirnov

Mathematical modeling from discrete sequences of experimental data (time series) is an actively developing field in mathematical statistics and nonlinear dynamics. It started from approximation of a set of data points on a plane with a smooth curve, while currently such empiric models take the form of sophisticated differential and difference equations and are capable of describing even nonlinear oscillatory and wave phenomena. Practical applications of the empiric models are various ranging from future forecasts to technical and medical diagnostics. However, procedures for their construction are difficult to describe within a cohesive framework.

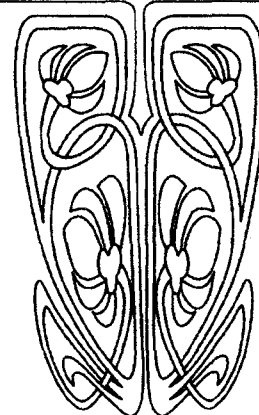
In this article we give an overview of key problems in construction of dynamical models from chaotic series and contemporary approaches to their solution. Various practical situations are described systematically according to the amount of a priori information about appropriate model structure, they are called «transparent», «gray», and «black boxes». We outline results of publications of many scientific groups in international and Russian journals during the period 1981–2005. To illustrate approaches, mainly original results of the authors and their colleagues are used.

#### ВВЕДЕНИЕ

Повсеместное использование аналого-цифровых преобразователей, цифрового представления информации, прогресс вычислительной техники и программного обеспечения стимулируют интерес к методам обработки дискретных последовательностей экспериментальных данных (рядов) и их использованию для моделирования. Построение моделей из «первых принципов» – общих законов природы, таких как законы Ньютона в механике, законы сохранения и т.п., записанных с учетом особенностей объекта [1], – возможно далеко не всегда. На практике типичны ситуации, когда основным источником информации о поведении объекта являются данные измерений скалярной или векторной величины  $\eta$  (наблюдаемой), сделанные в последовательные моменты времени. Такой набор данных



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





называют *временным рядом* и обозначают  $\{\eta_i\}_{i=1}^N \equiv \{\eta_1, \dots, \eta_N\}$ , где  $\eta_i = \eta(t_i)$ ,  $t_i = i\Delta t$ ,  $\Delta t$  – интервал выборки,  $N$  – длина ряда. Создание моделей по экспериментальным временным рядам в математической статистике и теории автоматического управления получило название *идентификации систем* [2], а в нелинейной динамике именуется *реконструкцией динамических систем* [3]. Заметим, что использование слова «реконструкция» полностью адекватно лишь случаю восстановления уравнений по их решениям, при моделировании же реальных систем больше подходят термины «построение» или «конструирование» модели. Но поскольку термин «реконструкция» широко используется, мы также будем его употреблять.

Предшественницами современных задач, решаемых методами реконструкции динамических систем, были задачи аппроксимации и статистического исследования зависимостей между наблюдаемыми величинами, которые рассматривались уже в середине XVIII века (см. [4]). Первоначально наблюдаемые процессы моделировались с помощью явных функций времени  $\eta = f(t)$ , аппроксимирующих множество экспериментальных точек на плоскости  $(\eta, t)$ . Целью моделирования были прогноз будущего развития процесса (достигался путем экстраполяции) или сглаживание наблюдаемых зашумленных данных (использовалась интерполяция). В начале XX века серьезный шаг в развитии методов эмпирического моделирования сложных процессов был сделан в математической статистике, когда было предложено использовать *линейные стохастические* модели авторегрессии – скользящего среднего [5]. Этот подход к моделированию был основным в течение полувека (1920–1970 гг.) и нашел многочисленные приложения, особенно для автоматического управления [2, 6, 7]. Формирование концепции динамического хаоса и развитие вычислительной техники привели к тому, что в последние годы эмпирическое моделирование проводится уже на основе нелинейных разностных и дифференциальных уравнений, в том числе многомерных (см. пионерские работы в этой области [8–21]). Рассматриваемые проблемы актуальны как в фундаментальном, так и в прикладном плане; эмпирические модели востребованы в различных областях науки и практики [22]: в физике, метеорологии, сейсмологии, экономике, медицине, физиологии и др.

*Целью данной статьи* является обзор проблем и методов построения эмпирических моделей по зашумленным *хаотическим* рядам, дополняющий уже известные обзорные

материалы [23–32]. Мы попытались отразить вклад многих коллективов, ведущих исследования в этой области, но для иллюстрации использовали в основном оригинальные результаты работы нашей группы (см. сайт [www.nonlinmod.sgu.ru](http://www.nonlinmod.sgu.ru)). Как правило мы будем говорить о конечномерных моделях в виде разностных уравнений (отображений)

$$x_{n+1} = F(x_n, c) \quad (1)$$

или обыкновенных дифференциальных уравнений

$$dx/dt = F(x, c), \quad (2)$$

где  $x$  –  $D$ -мерный вектор состояния,  $F$  – вектор-функция,  $c$  –  $P$ -мерный вектор параметров,  $n$  – дискретное время,  $t$  – непрерывное время.

Материал излагается по принципу «от простого к сложному» – по мере увеличения априорной неопределенности о структуре модели: от случая, когда известно почти все и остается только вычислить значения параметров в уравнениях (см. параграф 2), до ситуации, когда об объекте, а следовательно, и о форме адекватной модели ничего не известно априори (см. параграф 4). При этом мы опираемся на схему процесса реконструкции, изложенную в параграфе 1. В параграфе 5 представлены некоторые приложения эмпирических моделей.

## 1. СХЕМА ПРОЦЕССА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Несмотря на безграничное число ситуаций, объектов и целей, вносящих в процесс свое специфическое, можно выделить основные этапы моделирования и представить их в виде схемы (рис.1). Работа начинается с рассмотрения известной информации об объекте с учетом поставленной цели (познавательной или практической), с получения и предварительного анализа экспериментальных данных – этап 1, а заканчивается использованием полученной модели в приложении к конкретной задаче. Но этот процесс обычно является итерационным – сопровождается неоднократными повторениями, возвратами в исходную и промежуточные точки схемы, последовательными приближениями к «хорошей» модели.

На этапе 2 формируется структура модели: выбираются тип и число уравнений, задается вид входящих в них функций (компонент функции  $F$ ) и динамических переменных (компонент вектора  $x$ ). В качестве переменных могут использоваться непосредственно наблюдаемые величины, но в общем



случае связь переменных с наблюдаемыми тоже приходится специально задавать:  $\eta = h(x)$ , где функцию  $h$ , связывающую наблюдаемые величины и переменные модели (состояние), называют *измерительной функцией*, в измерениях могут присутствовать и шумы. Этот этап называют также «структурной идентификацией» [32].

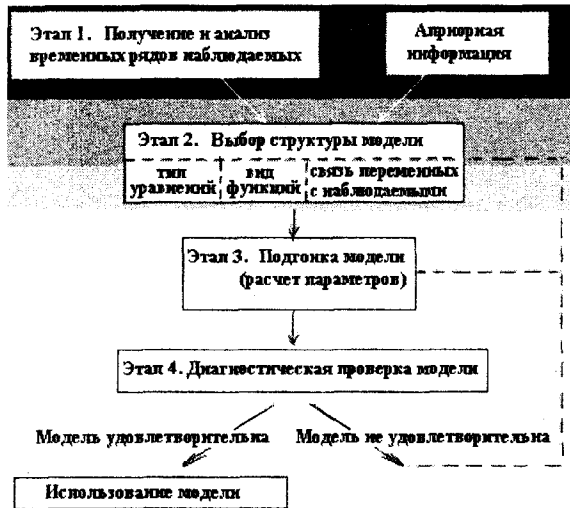


Рис.1. Типовая схема процесса моделирования по временному ряду

На этапе 3 подбираются значения параметров уравнений  $c$ . Часто говорят об *оценке параметров*, или «подгонке» модели; в теории идентификации – это «параметрическая или непараметрическая идентификация» [32]. При оценивании, как правило, проводится поиск экстремального значения некоторой *целевой функции*, например минимизируется сумма квадратов отклонений решений модельных уравнений от наблюдаемых данных.

Наконец, качество модели проверяется с использованием прибереженной для этой цели тестовой части ряда – этап 4. По конечным целям моделирования выделяют два типа задач – «познавательная идентификация» (если целью является получение адекватной модели) и «практическая идентификация» (если есть практическая цель, которую стремятся достичь с помощью построенной модели, например прогноз) [32]. В зависимости от того, какая из постановок имеет место, проводится либо проверка *адекватности* (верификация) модели в отношении интересующих исследователя свойств объекта, либо проверка *эффективности* модели для достижения поставленной цели. Если модель признана удовлетворительной (адекватной или эффективной), то полученная конструкция берется в дело, если неудовлетворительной – то возвращается на доработку на любой из этапов схемы (см. рис.1).

Фон, на котором изображена схема, меняется от черного («тьма незнания») до белого, отражая степень априорной неопределенности, с которой приходится сталкиваться при моделировании. Наименее благоприятна для моделирования ситуация, получившая название «черного ящика», когда информация о структуре возможной адекватной модели отсутствует и начинать приходится с самого верха описанной схемы. Чем больше известно о том, как должна выглядеть модель, тем вероятнее успех: «ящик» становится «серым» и даже «прозрачным». От решения проблем, встречающихся на нижних ярусах схемы, уклониться невозможно, с ними неизбежно сталкивается исследователь, преодолевший этап структурной идентификации. Поэтому начнем рассмотрение возникающих при реконструкции проблем с наиболее простой ситуации, когда о модели известно все, кроме конкретных значений ее параметров, на рис.1 ей соответствует белый фон.

## 2. СИТУАЦИЯ ПОЛНОЙ ОПРЕДЕЛЕННОСТИ – ЗАДАЧИ О «ПРОЗРАЧНОМ ЯЩИКЕ»

Рассмотрим ситуацию, когда структура (вид и число уравнений, вид функций  $F$ ) модели исследуемого объекта полностью известна. Задача состоит только в *оценке неизвестных параметров*  $c = (c_1, \dots, c_p)$  по наблюдаемым данным. Такая постановка весьма востребована, встречается в различных приложениях, и поэтому привлекает серьезное внимание. Здесь можно выделить две основные проблемы, волнующие исследователей:

- 1) получение оценок параметров с необходимой точностью; это особенно важно, если по условиям эксперимента параметры не могут быть измерены непосредственно, т.е. процедура моделирования выступает в роли «измерительного прибора» [33–40];
- 2) оценивание параметров в ситуации дефицита данных, когда по имеющемуся ряду наблюдаемой  $\eta$  (возможно, векторной) не удастся сформировать ряды всех динамических переменных модели  $x_k$ ,  $k = 1, \dots, D$ , т.е. некоторые переменные являются «скрытыми» [16, 21, 41].

Рассмотрим эти проблемы поочередно на показательных примерах.

### 2.1. Оценки параметров и их точность

Проиллюстрируем варианты постановки задачи и методик ее решения на примере оценки параметра эталонного нелинейного отображения по временному ряду, представляющему собой его зашумленное решение. В качестве объекта используем квадратичное



отображение в хаотическом режиме, считая неизвестным его единственный параметр  $c$ :

$$x_{n+1} = 1 - cx_n^2 + \xi_n, \quad \eta_n = x_n + \zeta_n, \quad (3)$$

где  $\xi_n, \zeta_n$  – случайные процессы, первый из которых называют «динамическим» шумом (влияет на динамику), а второй – «измерительным» шумом (влияет только на данные наблюдения).

В отсутствие шумов ( $\xi_n \equiv \zeta_n \equiv 0$ )  $\eta_n = x_n$ , и все экспериментальные точки на плоскости  $x_n, x_{n+1}$  лежат точно на параболе

(рис. 2, а). Процедура определения  $c$  выливается в решение алгебраического уравнения для неизвестного параметра, решение имеет вид  $\hat{c} = (1 - x_{n+1})/x_n^2$ . Крышечкой здесь и далее будем обозначать величины, рассчитанные по временному ряду. Причем для расчета достаточно использовать любые два измерения  $x_n, x_{n+1}$  с  $x_n \neq 0$ . В результате модель совпадает с объектом с точностью до погрешностей вычислений, т.е. является практически идеальной.

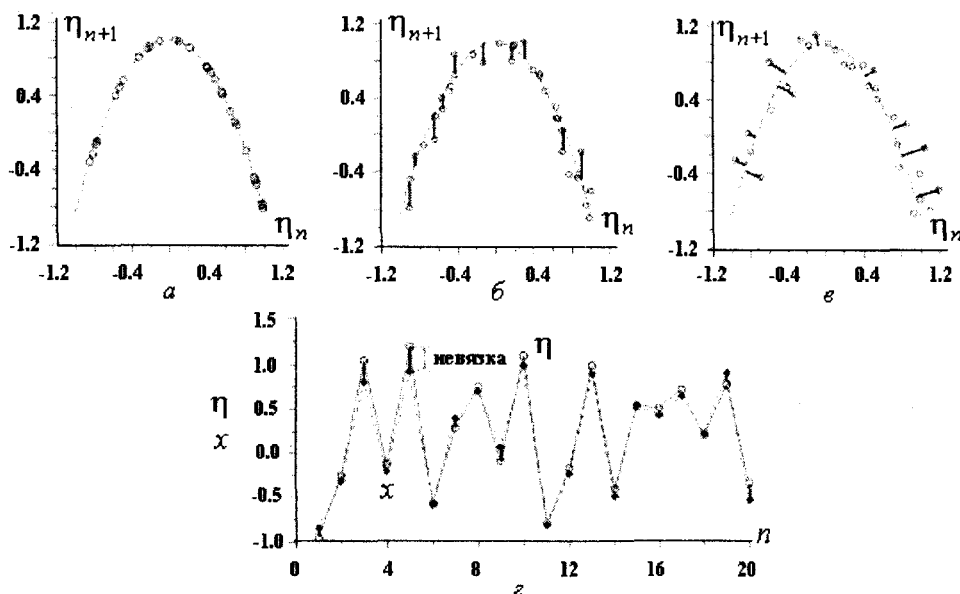


Рис.2. Оценка параметров на примере квадратичного отображения (3) при  $c = 1.85$ : а – нет шума, кружки – наблюдаемые значения, пунктир – исходная параболa; б – есть динамический шум, кружки – наблюдаемые значения, пунктир – модельная параболa, полученная минимизацией среднего квадрата вертикальных расстояний (некоторые показаны жирными линиями); в – гауссовский измерительный шум, кружки – наблюдаемые значения, пунктир – модельная параболa, полученная минимизацией среднего квадрата ортогональных расстояний; г – гауссовский измерительный шум, кружки – наблюдаемые значения, ромбики – реализация модели, наиболее близкая к наблюдаемому ряду в смысле наименьших квадратов (б)

Наличие шума в динамике или измерениях меняет ситуацию – вместо точного решения приходится ограничиться *статистическими оценками*. Существует множество методов оценивания [42]. Рассмотрим некоторые из них.

### 2.1.1. Метод максимального правдоподобия

Метод максимального правдоподобия (ММП) является наиболее эффективным при достаточно общих условиях [42], так что именно его часто объявляют в качестве используемого метода. Однако, как правило,

делаются дополнительные предположения о свойствах шумов и объекта, так что ММП приводится к одной из версий метода наименьших квадратов (МНК).

Начнем с более простой для оценивания ситуации, когда в системе (3) есть только динамический шум ( $\eta_n = x_n$ ), который представляет собой последовательность независимых случайных величин, имеющих одинаковую функцию плотности распределения вероятностей  $p_\xi(x)$ . МП оценкой параметра является значение  $c$ , максимизирующее



функцию правдоподобия (логарифмическую), т.е. условную плотность вероятности появления имеющегося временного ряда наблюдаемой  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$  при заданном  $c$ :

$$\begin{aligned} \ln L(c) &\equiv \ln p(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N | c) \approx \\ &\approx \sum_{n=1}^{N-1} \ln p_{\xi}(\eta_{n+1} - F(\eta_n, c)). \end{aligned} \quad (4)$$

Для применения метода необходимо знать априори закон распределения  $p_{\xi}(x)$ , что редко имеет место. Чаще всего рассматривают нормально распределенный шум, для чего есть теоретические (центральная предельная теорема) и практические (успешные результаты) основания. Для нормального шума ММП (см. формулу (4)) сводится к «обычному» методу наименьших квадратов.

#### 2.1.2. Динамический шум: обычный метод наименьших квадратов

Метод наименьших квадратов (МНК) является самым популярным методом оценивания в силу относительной простоты численной реализации имеющегося богатого запаса теоретических сведений о свойствах НК оценок и вполне удовлетворительных практических результатов. Обычный МНК состоит в минимизации суммы квадратов отклонений:

$$S(c) = \sum_{n=2}^N (\eta_n - F(\eta_{n-1}, c))^2 \rightarrow \min. \quad (5)$$

Графически это означает, что на плоскости  $(\eta_n, \eta_{n-1})$  проводится кривая заданной формы так, чтобы минимизировать сумму квадратов вертикальных расстояний от экспериментальных точек до этой кривой (рис. 2, б). Подчеркнем, что МНК часто дает приемлемую точность оценок, даже если шум не гауссовский, т.е. имеет самостоятельное значение.

Техническая проблема при применении ММП и МНК состоит лишь в том, что «рельеф» оптимизируемых функций может оказаться сложным и содержать множество локальных экстремумов. Это имеет место для задачи (5), если зависимость  $F$  от  $c$  нелинейна. Тогда задача оптимизации решается итерационным путем, начиная с некоторой стартовой догадки для искомых параметров. Будет ли найден глобальный экстремум – зависит от «удачности» стартовой догадки, ее

близости к истинному значению параметра. Для рассмотренного примера (3) зависимость  $F$  от  $c$  линейна, поэтому функция  $S$  квадратична по  $c$  и имеет единственный глобальный минимум, который легко отыскивается путем решения линейного алгебраического уравнения. В этой простоте решения задачи на наименьшие квадраты состоит причина того, что исследователи часто предпочитают модели с линейной зависимостью от параметров (см. параграф 4).

Ошибка оценки  $\hat{c}$  уменьшается с ростом длины ряда. А именно в данной постановке ММП и обычный МНК дают асимптотически несмещенные состоятельные оценки, т.е. ошибка оценки стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Можно показать, что дисперсия оценки (средний квадрат случайной ошибки) убывает пропорционально  $N^{-1}$ .

#### 2.1.3. Измерительный шум: полный МНК и другие подходы

Рассмотрим теперь случай только измерительного шума ( $\eta_n = x_n + \zeta_n$ ). Задача оценивания здесь усложняется: обычный МНК (см. выражение (5)) дает смещенные оценки при сколь угодно длинном ряде, поскольку он рассчитан на другую ситуацию – только с динамическим шумом. Однако он прост в реализации, так что если измерительный шум невелик (до 1% от среднеквадратичного отклонения сигнала), то приемлемы и обычные НК оценки [32].

Повысить точность оценок при больших шумах отчасти удается при использовании так называемого полного МНК [31], когда минимизируется сумма квадратов ортогональных расстояний (рис. 2, в). Но это только полумера, так как смещенность оценок полностью не устраняется. Выход состоит в том, чтобы «честно» записать функцию правдоподобия для новой ситуации с учетом способа вхождения шумов. При этом в число оцениваемых величин нужно включить и начальное состояние модели  $x_1$ . При нормальном шуме задача сведется к варианту МНК, при котором реализация модели подбирается как можно более близкой к наблюдаемому ряду (рис. 2, г):

$$S(c, x_1) = \sum_{n=0}^{N-1} (\eta_n - F^{(n)}(x_1, c))^2 \rightarrow \min, \quad (6)$$

где  $F^{(n)}$  –  $n$ -я итерация отображения  $x_{n+1} = F(x_n, c)$ .



Поскольку траектория хаотической системы очень чувствительна к начальным условиям и параметрам, то дисперсия оценок в данном случае убывает очень быстро (иногда даже экспоненциально) с ростом  $N$  [37, 38], но при условии, что всегда удается находить глобальный минимум (6). При большом  $N$  график функции  $S$  становится сильно изрезанным, так что найти глобальный минимум практически невозможно (рис. 3, а), так как требуется слишком удачно задание стартовых догадок для  $c$  и  $x_1$ . Об асимптотических свойствах оценок тоже говорить трудно, так как в пределе  $N \rightarrow \infty$  целевая функция становится негладкой. Поэтому разрабатываются модификации ММП в приложении к данной задаче [34–36, 38–40].

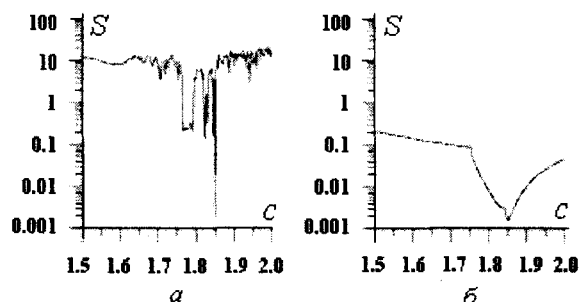


Рис.3. Целевые функции для квадратичного отображения (3) при  $N = 20$ ,  $c = 1.85$ ,  $x_1 = 0.3$ : а – целевая функция для итераций в прямом времени (6), б – целевая функция для итераций в обратном времени (7)

Так, предлагалось делить исходный ряд на сегменты небольшой длины  $L$ , по каждому из которых можно найти минимум (6), и усреднять полученные оценки (кусочный метод). Это практически целесообразный подход, но итоговая оценка может оставаться асимптотически смещенной, а ее дисперсия убывает опять только как  $N^{-1}$ . (Некоторые варианты улучшения свойств оценок описаны в п. 2.2.) Здесь мы отметим только специальный вариант МНК, предложенный в [39] для случая одномерных отображений. Он основан на использовании того свойства, что единственный ляпуновский показатель одномерного хаотического отображения в обратном времени становится отрицательным и траектория отображения не столь чувствительна к параметрам и «начальному» условию. Поэтому минимизируется величина

$$S(c, x_1) = \sum_{n=0}^{N-1} (\eta_{N-n} - F^{(-n)}(x_N, c))^2 \rightarrow \min, \quad (7)$$

где  $F^{(-n)}$  –  $n$ -я итерация отображения  $x_{n+1} = F(x_n, c)$  в обратном времени. Для сколь угодно длинного ряда график целевой функции выглядит достаточно плавным (рис. 3, б) и найти глобальный минимум несложно. При малых и умеренных шумах (до 5–15%) погрешности метода (7) оказываются меньше, чем для упомянутого кусочного метода. Причем для малых шумов он дает асимптотически несмещенные оценки, и дисперсия убывает в типичном случае, как  $N^{-2}$ , что обусловлено близкими возвратами траектории в окрестность экстремума функции  $F$  [40].

## 2.2. Скрытые переменные

Когда уровень измерительного шума значителен, переменную состояния  $x$  часто считают «скрытой», так как ее значения, строго говоря, не известны. «Еще более скрытыми» являются переменные, даже зашумленные значения которых нельзя ни непосредственно измерить, ни вычислить из рядов наблюдаемых величин, что часто имеет место на практике. В этом случае получение оценок параметров гораздо более проблематично, чем в задачах, рассмотренных в п. 2.1. Зато если удастся эту процедуру провести успешно, то как ее побочный продукт появляется дополнительная возможность – получить временные ряды скрытых переменных. Тогда процедура моделирования опять выступает как измерительный прибор, но уже в отношении динамических переменных.

Методики мы проиллюстрируем на примере оценки параметров обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) без динамического шума. Объект – классическая хаотическая система (система Лоренца):

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= c_1(x_2 - x_1), \\ \dot{x}_2 &= -x_2 + x_1(c_3 - x_3), \\ \dot{x}_3 &= -c_2x_3 + x_1x_2, \end{aligned} \quad (8)$$

с параметрами  $c_1 = 10, c_2 = 8/3, c_3 = 46$ . Наблюдается только зашумленная реализация величины  $x_1$ :  $\eta_n = x_1(t_n) + \zeta_n$ .

Все методики оценки основаны так или иначе на идее типа (6), т.е. подбираются та-



кое начальное состояние модели и ее параметры, чтобы ее реализация была близка к наблюдаемому ряду в смысле наименьших квадратов. Непосредственное решение задачи в форме (6) носит название «метод начального условия» [43]. Как уже было сказано, он не применим для длинных хаотических рядов. Деление ряда на сегменты ухудшает точность оценок, а итерации в обратном времени в случае многомерной диссипативной системы не пригодны.

Отчасти обойти трудности и использовать более или менее длинные ряды позволяет алгоритм Бока [8, 21], который называют еще методом множественной стрельбы, так как он от решения задачи Коши для получения траектории модели переходит к решению набора краевых задач. Идея состоит в том, чтобы разбить исходный ряд на сегменты длиной  $L$  и рассматривать начальные условия на каждом из них как дополнительные оцениваемые величины. Решаются задачи оптимизации (см. выражение (6)) на каждом сегменте, причем значения параметров модели  $c$  одинаковы для всех сегментов, и еще накладываются дополнительные условия «сшивания» сегментов траектории модели, чтобы в итоге получить непрерывную траекторию на всем интервале наблюдения. Таким образом, число свободных оцениваемых параметров остается тем же, что и в методе начального состояния, но промежуточные значения искомого величин могут проходить в процессе работы итерационного метода минимизации через области, соответствующие разрывной траектории модели и потому запрещенные для метода начального состояния. Это обеспечивает большую гибкость алгоритма Бока. На рис. 4 представлен пример применения методов начального условия и множественной стрельбы для хаотической реализации системы Лоренца. Метод множественной стрельбы находит в этом случае глобальный минимум, тогда как метод начального условия останавливается в локальном. Но заметим, что метод множественной стрельбы не гарантирует нахождение именно глобального минимума, а только смягчает требования к удачности стартовых догадок для искомого величин. Для еще более длинного ряда и он станет неэффективным, так как требование

близости хаотической траектории модели к наблюдаемому на длинном интервале приведет вновь к слишком жестким требованиям к «удачности» стартовых догадок для параметров и скрытых переменных.

Как показано в [44], еще больше снизить остроту проблемы можно, если допустить разрывность итоговой траектории модели в некоторые моменты времени на интервале наблюдения. При этом увеличивается число независимых оцениваемых величин, что ведет к росту дисперсии оценок, но зато растет и вероятность отыскания глобального минимума целевой функции. Эта модификация позволяет использовать сколь угодно длинные хаотические ряды, а расплата состоит в том, что иногда модель с неадекватной структурой может быть признана «хорошей» за счет способности воспроизвести короткий участок ряда. Поэтому требуется осторожный выбор числа и размера сегментов непрерывности траектории модели. Отметим также дополнительную трудность ситуации со скрытыми переменными: кроме удачных стартовых догадок для параметров очень важно найти и удачные стартовые догадки для скрытых переменных в отличие от чрезмерно оптимистичных ранних утверждений [21]. Часто приходится действовать наугад, но полезную информацию можно получить и из предварительного изучения свойств модели [44].

В заключение упомянем, что существуют и развиваются способы оценки параметров и скрытых переменных, пригодные в случае одновременного наличия динамического и измерительного шумов. Они основаны на байесовском подходе [45–47] и использовании модифицированного фильтра Калмана [48]. На эту широкую область исследований мы обращаем внимание читателя, но рассмотреть здесь не имеем возможности.

Верификация моделей в рассмотренных задачах о прозрачном ящике проводится по двум основным критериям: 1) анализ остатков (невязок) модели, т.е. проверка их соответствия предполагаемым свойствам шумов [6]; 2) расчет динамических, геометрических, топологических характеристик аттрактора модели и их сравнение с соответствующими свойствами объекта [26].

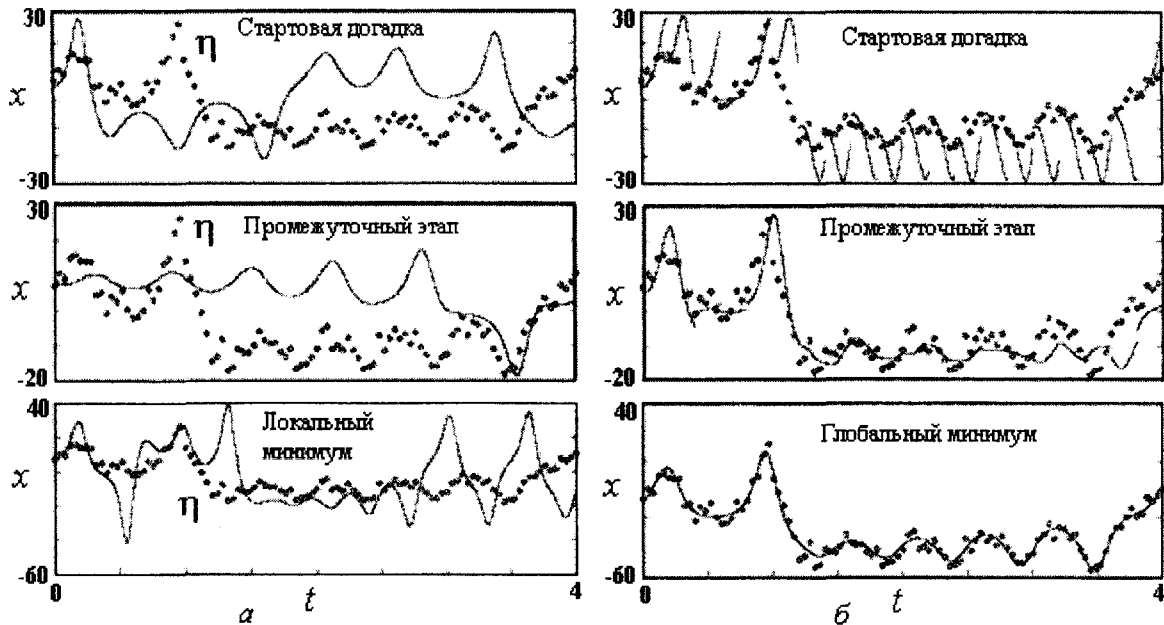


Рис.4. Оценка параметров по хаотической реализации координаты  $x = x_1$  (длиной 100 точек с выборочным интервалом 0.04) системы Лоренца при наличии нормально распределенного измерительного шума со стандартным отклонением 0.2 от стандартного отклонения сигнала (значения параметров взяты из [43]):  $a$  – метод начального состояния; представлены наблюдаемая реализация – ромбики – и реализация соответствующей координаты модели; процесс подгонки сходится к локальному минимуму, где траектория модели и значения оценок параметров сильно отличаются от истинных;  $b$  – метод множественной стрельбы; процесс подгонки сходится к глобальному минимуму, где траектория модели и значения оценок параметров близки к истинным

### 2.3. Что дают удачные попытки моделирования и какая польза от неудачных?

Успешная реализация описанных методов обещает получение оценок не только искомого параметра, но и рядов скрытых переменных, а также сулит ряд соблазнительных приложений: проверку адекватности заложенных в модель представлений, «измерение» величин, недоступных прибору экспериментатора, восстановление утерянных или искаженных участков временной зависимости измеряемой величины. Но и неудачные попытки дают полезную информацию. Прокомментируем это подробнее.

На практике никогда не встречается в чистом виде задача о прозрачном ящике. Исследователь только субъективно может верить в то, что пробная структура модели адекватна объекту. Поэтому и результат моделирования может оказаться отрицательным, т.е. невозможно получить адекватную модель с заданной структурой. Тогда исследователю придется признать несправедливость его представлений о механизмах протекания процесса и вернуться к этапу выбора структуры модели. Если есть несколько альтернативных математических конструкций, то ре-

зультаты моделирования по рядам могут выявить из них наиболее адекватную. Иными словами, процедура моделирования даст возможность опровергнуть или подтвердить (может быть, уточнить) содержательные представления об исследуемом объекте.

Впечатляющий пример такого моделирования и содержательного вывода о механизме биохимического сигнального процесса в клетках продемонстрирован в работе [49]. В [50] подтверждена справедливость модельных представлений о работе газового лазера и получены не измеряемые непосредственно параметры скоростей перехода между энергетическими уровнями в зависимости от тока накачки. Однако несмотря на эти примеры практических успехов, задача очень часто может оказаться технически неразрешимой: чем больше скрытых переменных и неизвестных параметров, тем меньше шансов на успех и хуже свойства получаемых оценок.

### 3. ЧАСТИЧНАЯ АПРИОРНАЯ ОСВЕДОМЛЕННОСТЬ – ЗАДАЧИ О «СЕРОМ ЯЩИКЕ»

На наш взгляд, одно из самых перспективных направлений развития методов реконструкции соответствует ситуации «серого





ящика», когда о структуре модели известно почти все за исключением некоторых компонент функции  $F$  в (1) или (2). Эти функции, в общем случае нелинейные, часто могут быть легко интерпретированы физически как некоторые эквивалентные характеристики элементов исследуемого объекта. Поэтому и такую постановку задачи можно назвать задачей о восстановлении эквивалентных характеристик.

Функциональная форма характеристик неизвестна (иначе это была бы просто оценка параметров, рассмотренная выше), поэтому нужно подбирать некоторые *аппроксимирующие* их функции. В этом пункте мы ограничимся рассмотрением аппроксимации функций одной переменной. Этот случай более нагляден и несравненно проще аппроксимации функций многих переменных, рассмотренной в параграфе 4. Мы будем рассматривать преимущественно ОДУ, так как модельные уравнения с физическим смыслом записываются как правило в такой форме. Но первую иллюстрацию для наглядности и связи с предыдущим случаем приведем на отображении.

### 3.1. Аппроксимация и проблема переобучения модели

Пусть объект – одномерное отображение  $x_{n+1} = F(x_n)$  и вид функции  $F$  неизвестен. Наблюдается сама переменная  $x$ :  $\eta_n = x_n$ . В этом случае задача сводится к тому, чтобы подобрать некоторую модельную функцию  $f(x, c)$  и ее параметры  $c$  так, чтобы она аппроксимировала  $F$  наилучшим образом. Для расчета параметров используют обычный МНК (5), только интерпретация результатов отличается. Теперь речь идет не об оценках и шумах, а об аппроксимации и ее среднеквадратичной погрешности. Каждый отдельный параметр модели теперь не имеет своего физического смысла, а смысл имеет только вся построенная модельная функция  $f(x, \hat{c})$ .

Ключевой вопрос – как выбрать форму модельной функции  $f$ ? Можно подбирать ее интуитивно, глядя на экспериментальные точки на плоскости  $(\eta_n, \eta_{n+1})$ . Но этот путь возможен далеко не всегда. Так, он практически исключен, если неизвестная функция – лишь компонента многомерной модели. Более распространенный путь – использование

некоторых функциональных базисов для аппроксимации. Например, теоремы Вейерштрасса гласят, что любая непрерывная функция может быть сколь угодно точно равномерно приближена алгебраическим или тригонометрическим многочленом. Алгебраические многочлены  $f(x, c) = c_1 + c_2 x + \dots + c_{K+1} x^K$  в случае гладких одномерных зависимостей являются одним из наиболее эффективных вариантов аппроксимации, поэтому иллюстрацию проведем на их примере.

Итак, любая гладкая функция может быть сколь угодно точно приближена многочленом достаточно высокого порядка  $K$  (порядок многочлена связан с числом параметров как  $K = P-1$ ). Какой порядок многочлена выбрать на практике, располагая рядом длины  $N$ , т.е.  $N-1$  точкой на плоскости  $(\eta_n, \eta_{n+1})$ ? Плохо выбирать слишком маленький порядок многочлена, при котором он не может воспроизвести характер наблюдаемой зависимости (рис. 5, а, тонкая линия). Плохо выбирать и слишком большой порядок: при  $K = N$  график многочлена пройдет точно через все экспериментальные точки на плоскости  $(\eta_n, \eta_{n+1})$ , но плохо предскажет добавочные будущие наблюдения (тестовые). В последнем случае говорят о том, что модель *переобучена* [51]. Она *не обобщает* информацию, а только воспроизводит наблюдаемые точки (рис. 5, а, жирная линия).

На практике проводят аппроксимацию при различных порядках многочлена, начиная с самых малых и последовательно их увеличивая. Останавливаются тогда, когда модель дает более или менее удовлетворительное описание динамики объекта и/или результаты практически не меняются с ростом порядка многочлена. Это довольно субъективный критерий, но в конечном итоге он единственный разумный, так как любой автоматический способ подбора порядка многочлена ориентирован на специальное хорошо формализованное практическое требование к модели и не обязательно отбирает самую адекватную модель. Такие автоматические методы разработаны в теории информации. Они получены из разных соображений, но формально сводятся к тому, что надо минимизировать целевую функцию

$$\Phi(P) = \text{Ошибка модели} + \text{размер модели} \rightarrow \min. \quad (9)$$

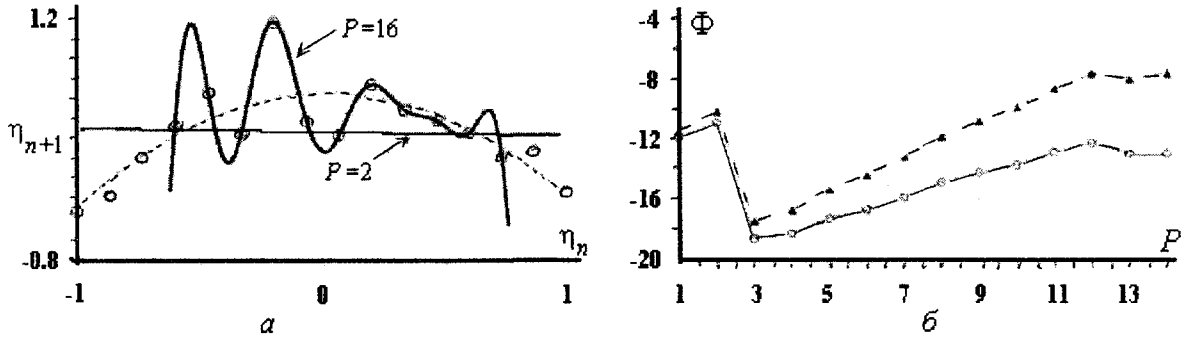


Рис. 5. Графики модельных многочленов различных порядков  $K = P - 1$ : а – квадратичное отображение, наблюдаемые точки показаны кружками, пунктиром показан график для  $K = 2$ , тонкой линией –  $K = 1$ , жирной линией –  $K = 15$ ; б – зависимость различных целевых функций (9) от размера модели: кружки – критерий Акаике, треугольники – критерий Шварца. Обе показывают в этом случае оптимальное значение  $P = 3$ , т.е. соответствующее порядку многочлена  $K = 2$ , что совпадает с истинным порядком

Ошибка модели определяется в зависимости от среднего квадрата погрешности аппроксимации  $\varepsilon^2 = S/(N - 1)$ , а размер модели – возрастающая функция числа параметров. Тогда при малом порядке многочлена слишком велико первое слагаемое, при большом порядке многочлена слишком велико становится второе. Для промежуточного значения как правило наблюдается минимум целевой функции, что и соответствует оптимальному размеру модели. Целевая функция

$$\Phi(P) = \frac{N}{2} \ln \varepsilon^2(\hat{c}) + P \text{ называется критерием}$$

Акаике [52],  $\Phi(P) = \frac{N}{2} \ln \varepsilon^2(\hat{c}) + \frac{\ln N}{2} P$  – критерием Шварца [53],  $\Phi(P) = \ln \varepsilon^2(\hat{c}) + P$  – энтропией модели [9]. Более громоздка формула для такой целевой функции, как *длина описания* [54]. Минимизация длины описания – самый популярный в настоящее время подход, полученный из соображений оптимального сжатия информации (критерий Шварца является асимптотическим выражением для критерия минимальной длины описания). На рис. 5, б показан пример выбора порядка многочлена модели для аппроксимации квадратичной функции по реализации квадратичного отображения (3).

Если аппроксимирующая функция задается с помощью единой формулы во всем диапазоне изменений аргумента, как в случае многочлена, то аппроксимацию (и модель) называют *глобальной* [14]. Альтернативным и часто не менее эффективным является *ло-*

*кальный* (кусочный) подход, когда аппроксимирующая функция задается некоторой (чаще простой) формулой, но со своим набором параметров для каждой небольшой области значений аргумента [11, 14]. Наиболее популярные примеры – кусочно-постоянные и кусочно-линейные аппроксимации и кубические сплайны. Локальные модели лучше описывают менее гладкие зависимости с изломами и разрывами. Но они более чувствительны к действию шума, чем глобальные с не очень большим числом параметров. Поэтому локальные модели лучше при большом объеме данных и низком уровне шумов для сколь угодно сложной нелинейности, а глобальные модели имеют преимущества при меньшем объеме данных и более высоком уровне шума для систем с не очень сложной нелинейностью.

### 3.2. Оптимизация структуры модельных уравнений

Соображения по выбору оптимального размера модели (числа параметров) часто необходимо дополнить методиками поиска оптимальной модели заданного размера. Действительно, в методе, описанном выше, порядок многочлена повышается, начиная с 0, и останавливается на некотором значении  $K$ , т.е. слагаемые добавляются в наперед заданном порядке. Поэтому итоговая модель обязательно будет содержать все степени  $x$  до  $K$  включительно. Но некоторые из низких степеней могут быть лишними и их лучше бы из модели исключить. Для того чтобы реализовать более гибкий подбор структуры модели, предлагались различные способы, основан-



ные как на последовательном избирательном усложнении модели [55], так и на ее упрощении, начиная с самой сложной [56–58]. Мы опишем здесь второй вариант на примере подхода, изложенного в [59].

Одним из эффективных принципов идентификации лишних слагаемых модельной функции является наблюдение за их поведением при реконструкции по различным участкам временного ряда – по точкам, лежащим в отличающихся областях фазового пространства. Наиболее естественно это делается с использованием временных рядов переходных процессов. Полезность переходных процессов для проверки адекватности структуры модели была отмечена в [9, 60, 61]. Параметры адекватной глобальной модели стационарной системы не должны зависеть от того, по каким участкам ее временного ряда ведет-

ся реконструкция. А параметры при «лишних» слагаемых могут претерпевать в зависимости от выбора участка заметные изменения (см. рис. 6, а).

В работе [59] была предложена процедура улучшения структуры модели, основанная на последовательном удалении слагаемых, коэффициенты при которых наиболее нестабильны при изменении  $m$ . О степени стабильности (надежности) какого-либо коэффициента можно судить по величине отношения его среднего значения к его стандартному отклонению при усреднении по разным участкам временного ряда. Следует прекратить исключение слагаемых, когда качество описания моделью объекта в широкой области фазового пространства начинает ухудшаться (рис. 6, б).

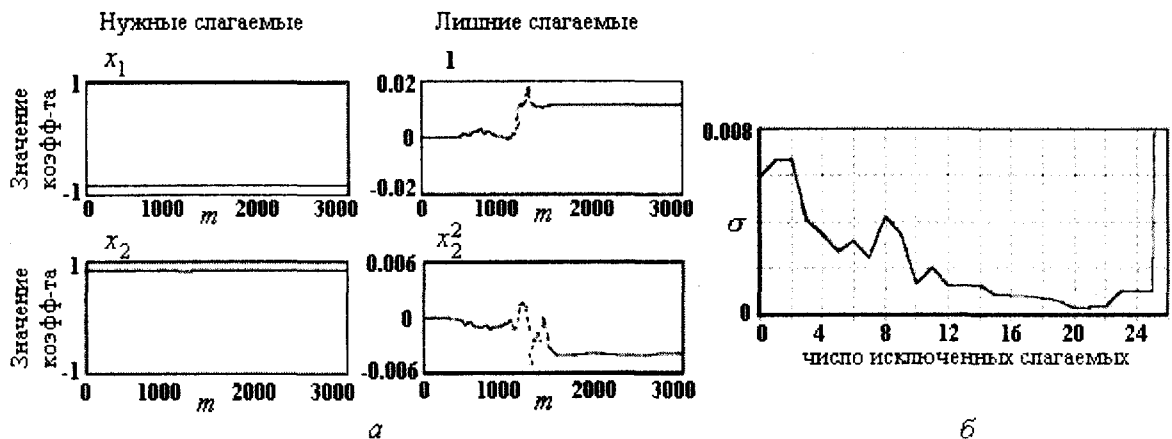


Рис.6. Результаты реконструкции уравнения осциллятора Ван дер Поля – Тола  $d^2x/dt^2 = (1-x^2)dx/dt - 1 + e^{-x}$  по скалярному ряду переменной  $x$  в виде  $d^2x/dt^2 = f(x, dx/dt, c)$  с алгебраическим многочленом от двух переменных  $f$ : а – зависимость некоторых коэффициентов (при указанных рядом слагаемых полинома) модели от положения окна реконструкции; б – зависимость ошибки аппроксимации в широкой области фазового пространства от числа исключенных слагаемых

### 3.3. Специфические подходы к выбору структуры модели

Неопределенность в выборе структуры модели может быть уменьшена за счет использования априорной информации о свойствах системы или предварительного анализа рядов наблюдаемых. Речь идет об анализе всеми доступными методами, как классическими (спектральный и корреляционный анализ, восстановление фазовых портретов, распределений и т.п.), так и специфическими. Проиллюстрируем сказанное на важных

примерах реконструкции систем с запаздыванием и неавтономных систем.

#### 3.3.1. Восстановление характеристик систем с запаздыванием

Методы построения моделей систем с запаздыванием активно развиваются в последнее время [62–73]. Несмотря на то что это системы бесконечномерные, для их моделирования пригодны многие изложенные ранее методы практически без изменений или с не-



которыми техническими осложнениями, например метод множественной стрельбы [70]. Хотя при использовании универсальных подходов есть и некоторые принципиальные отличия [66], которые мы не комментируем подробнее.

Здесь мы приведем пример, когда моделирование системы с запаздыванием попадает под раздел «серый ящик» и может быть проведено с помощью очень похожих подходов. Речь пойдет о системах вида

$$\varepsilon \dot{x}(t) = -x(t) + F(x(t - \tau_0)), \quad (10)$$

где наблюдается скалярная переменная  $x$ , возможно зашумленная.

В принципе можно просто решать задачу на МНК вида

$$\sum_n (\dot{x}(t_n) - \alpha x(t_n) - f(x(t_n - \tau), c))^2 \rightarrow \min,$$

рассматривая время задержки  $\tau$  как дополнительный неизвестный параметр [65, 68]. Рассмотрим априорные предпосылки и технологию реконструкции систем с запаздыванием,

представленные в [71–73], где особенности расположения экстремумов во временных реализациях наблюдаемых колебаний (рис. 7) выявляются при анализе временного ряда наблюдаемой и используются как диагностический признак принадлежности объекта к системам этого класса. Статистический анализ временных интервалов, разделяющих экстремумы во временных реализациях различных модельных и реальных систем с запаздыванием, позволяет установить, что зависимость числа  $N$  пар экстремумов временной реализации, удаленных друг от друга на время  $\tau$ , от величины  $\tau$ , имеет четкий минимум при времени, соответствующем времени запаздывания системы, рис. 7, б. Далее, при найденной оценке  $\hat{\tau} \approx \tau_0$  можно найти оценку параметра инерционности  $\varepsilon$  и аппроксимировать нелинейную функцию  $F$  с помощью обычного МНК или схожих методик, но не использующих на первом этапе параметризацию для аппроксимации  $F$ .

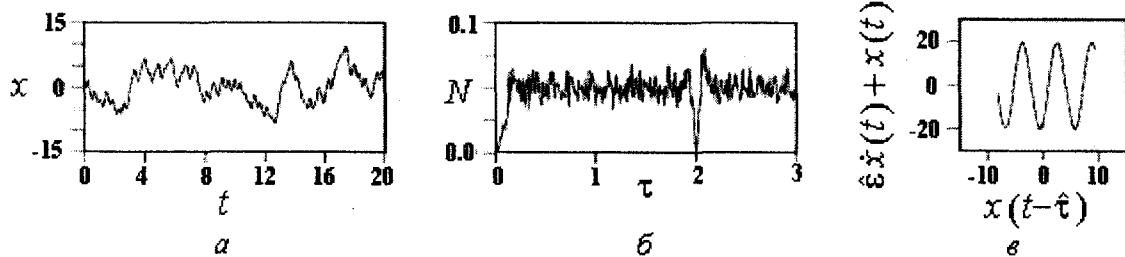


Рис. 7. Восстановление характеристик системы с запаздыванием: а – временная реализация уравнения Икеды (11); б – число пар экстремумов  $N(\tau)$ , нормированное на общее число экстремумов ряда,  $N_{\min}(\tau) = N(2.0)$ ; в – восстановленная нелинейная функция. Численные эксперименты с добавлением шума показывают возможность реконструкции при уровнях шума до 20% от уровня сигнала

Предложенный статистический подход к определению времени задержки может быть распространен на системы с запаздыванием более высокого порядка, а также на системы с несколькими различными временами задержки [72]. Он экономичен по отношению к машинному времени и использует для восстановления нелинейной функции все точки временного ряда, что позволяет по коротким временным рядам восстанавливать нелинейную функцию  $F$  даже в случаях слаборазвитого хаоса, и не критичен к присутствию шума в наблюдаемой [73]. На рис. 7, в в качестве примера приведены результаты реконструкции по хаотической временной реализации рис. 7, а уравнения Икеды, описывающе-

го динамику пассивного оптического резонатора:

$$\varepsilon \dot{x}(t) = -x(t) + \mu \sin(x(t - \tau_0) - x_0). \quad (11)$$

### 3.3.2. Реконструкция неавтономных систем (регулярное воздействие)

Широкий класс объектов, для которых возможно легко учесть априорную информацию об их свойствах, – объекты, находящиеся под регулярным (периодическим или квазипериодическим) воздействием. Часто информацию о наличии воздействия можно получить из анализа спектра мощности наблюдаемого ряда, который для таких систем обнаруживает дискретные составляющие. В



этом случае в уравнения модели включаются описывающие воздействие функции, явно зависящие от времени. Например, если воздействие гармоническое и аддитивное, целесообразна модель в виде [74, 75]

$$d^D x/dt^D = f(x, dx/dt, \dots, d^{D-1}x/dt^{D-1}, c) + a \cos \omega t + b \sin \omega t, \quad (12)$$

где  $f$  – алгебраический многочлен, а число переменных  $D$  на 2 меньше, чем у соответствующей ей стандартной формы (см. параграф 4).

В случае произвольного регулярного воздействия (сложного периодического и квазипериодического) удобно представление:

$$d^D x/dt^D = f(x, dx/dt, \dots, d^{D-1}x/dt^{D-1}, c) + g(t, c), \quad (13)$$

где функция  $g(t)$  описывает воздействие и также содержит неизвестные параметры. Она может иметь вид тригонометрического многочлена [76]:

$$g(t) = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{K_i} c_{i,j} \cos(j\omega_i t + \varphi_{i,j}). \quad (14)$$

Причем адекватные модели с тригонометрическими многочленами могут быть получены и при очень большом числе (сотни) используемых гармоник, тогда как при аппроксимации алгебраическими многочленами увеличение размера модели чревато неустойчивостью их траекторий.

Кроме того, зависимость от времени можно вводить и во все коэффициенты многочлена  $f$ , чтобы описать неаддитивное воздействие [75, 77].

Эффективность описанных подходов проверялась на численных примерах реконструкции уравнений по зашумленным хаотическим реализациям эталонных осцилляторов при различных видах воздействия: периодическом импульсном, периодическом с субгармониками, квазипериодическом [74–78] (рис. 8).

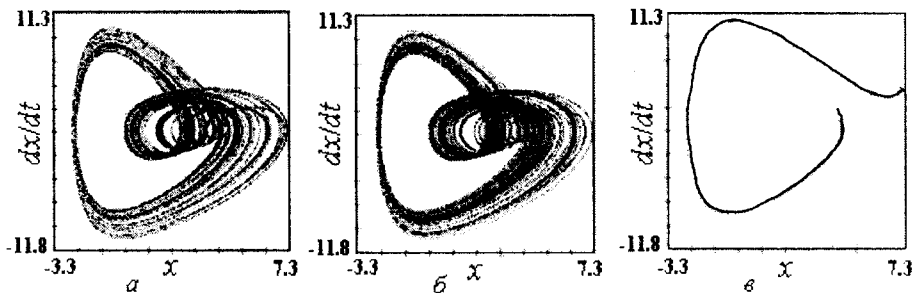


Рис. 8. Реконструкция уравнений нелинейного осциллятора Тода:  $d^2x/dt^2 = -0.45 dx/dt + (5 + 4 \cos t)(e^{-x} - 1) + 7 \sin t$ :  $a$  – аттрактор объекта,  $b$  – аттрактор модели типа (12) с  $D = 2$ ,  $K = 9$ , но гармонической зависимостью от времени во всех коэффициентах многочлена,  $v$  – фазовая орбита стандартной модели (16), (17),  $D = 4$ ,  $K = 6$

#### 4. РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРИ ПОЛНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ – «ЧЕРНЫЙ ЯЩИК»

Если о структуре модели заранее ничего не известно, остается надеяться на универсальные конструкции. Они, как правило, содержат очень много параметров, что не позволяет воспользоваться большинством из представленных в параграфе 2 методов. Например, трудности со скрытыми переменными в таком случае непреодолимы, поэтому временные ряды всех динамических переменных модели должны быть измерены или получены по наблюдаемым. Далее приходится строить многомерную модель вида (1) или

(2), где в качестве функции многих переменных  $f$  выбрана одна из универсальных конструкций с множеством неизвестных параметров. Оценку множества параметров реально проводить только обычным МНК, при этом для упрощения желательно, чтобы функция  $f$  зависела от параметров линейно. Очень много усилий исследователей ушло на поиск универсальных подходов к решению такой задачи.

##### 4.1. Универсальные структуры модельных уравнений

Теоретическим обоснованием подходов к получению недостающих переменных состояния модели по скалярной временной ре-



лизации являются теоремы Такенса [79, 80]. Одна из них утверждает, что для почти любой динамической системы вида (1) или (2) с достаточно гладкими функциями в правых частях ее движение на многообразии размерности  $m$  может быть эквивалентно описано в терминах векторов задержанных значений произвольной (типичной) наблюдаемой величины  $\eta = h(x)$ . Эквивалентное описание достигается с гарантией, если размерность этих векторов  $D > 2m$ . Образ исходного многообразия в новом фазовом пространстве называют «вложением», а само пространство часто называется пространством вложения. Строгие формулировки и обсуждение теорем Такенса приведены в [79–81].

Итак, векторами состояния могут служить векторы  $(\eta_n, \eta_{n+\tau}, \eta_{n+2\tau}, \dots, \eta_{n+(D-1)\tau})$ , где  $\tau$  – временная задержка. Такой подход очень популярен, так как не требует никаких преобразований ряда. Обычно он используется при построении модельных отображений вида

$$\eta_n = f(\eta_{n-\tau}, \eta_{n-2\tau}, \dots, \eta_{n-D\tau}, c). \quad (15)$$

Теоретически величина задержки  $\tau$  может быть любой, но на практике часто нежелательны как слишком малые задержки, чтобы избежать сильной корреляции компонент вектора состояния, так и слишком большие – может слишком усложниться структура аттрактора. Потому оптимальными считаются  $\tau$ , соответствующие четверти основного периода колебаний или первому нулю автокорреляционной функции [24, 82], первому минимуму функции взаимной информации [83] или обобщенного корреляционного интеграла [84]. Предлагались также неравномерное вложение (временные интервалы между компонентами вектора состояния не одинаковы) [85] и переменное вложение (когда набор временных задержек и даже размерность вектора зависят от его положения в пространстве состояний) [86]. Поскольку априори неизвестно значение  $m$ , то неизвестно какую именно размерность модели следует выбрать. Для этого есть некоторые оценки: метод ложных ближайших соседей [87], корреляционная размерность [88], метод главных компонент [89], метод хорошо приспособленного базиса [90]. Однако обычно приходится пе-

ребирать разные значения размерности, начиная с малых и постепенно их увеличивая, пока не будет достигнута удовлетворительная модель или насыщение результатов. Поэтому подбор размерности и даже временных задержек может становиться частью единого целого процесса моделирования, а не отдельной замкнутой первой стадией.

Предложены различные варианты выбора вида функции  $f$  в (15). Уже упоминавшиеся алгебраические многочлены плохо работают на практике при аппроксимации функций уже двух переменных [14, 30, 55, 91–93], а при данной постановке задачи нередко приходится использовать значения  $D$  в интервале 5–10. Поэтому алгебраические многочлены почти не нашли практического применения. Они относятся к способам *слабой аппроксимации*, так как число их параметров и ошибки сильно растут с ростом размерности аргумента. К слабой аппроксимации относятся также тригонометрические многочлены и вейвлеты.

Много усилий исследователей было потрачено на поиск методов сильной аппроксимации. К ним относятся, в частности, локальные методы [11, 14, 15, 19, 23, 94–100]. Сильная глобальная аппроксимация достигается с помощью радиальных, цилиндрических и эллиптических базисных функций [19, 20, 55, 101–103] и искусственных нейронных сетей [12, 78, 104–106]. Мы на них подробно не останавливаемся, но отметим, что эти конструкции также содержат много параметров и для них особенно актуален вопрос выбора размера модели и оптимизации ее структуры (см. параграф 3.2).

Второй вариант теоремы Такенса говорит о динамических системах с непрерывным временем и с еще более гладкими функциями в правых частях. Для них вложение можно осуществить в пространство последовательных производных наблюдаемой, т.е. вектор состояния может служить вектор  $(\eta, d\eta/dt, \dots, d^{D-1}\eta/dt^{D-1})$ . Прочие условия – те же. Этот подход не содержит параметра  $\tau$ , но на практике реализуется труднее, так как при наличии даже небольших шумов расчет производной высокого порядка – крайне сложная задача. Иногда ее можно решить с помощью фильтрации, например фильтра Савицки – Голзя [107], но при достаточно



больших шумах трудности непреодолимы. На практике реально использовать значения  $D = 2-3$ , в редких случаях успехи наблюдались при  $D = 5$ . В сочетании с такими векторами состояния, как правило, строят модельные ОДУ:

$$d^D \eta / dt^D = f(\eta, d\eta/dt, \dots, d^{D-1} \eta / dt^{D-1}, c). \quad (16)$$

О выборе аппроксимирующей функции можно сказать все то же самое, что было сказано выше для модели (15). Но при использовании производных есть больше оснований ожидать гладкости зависимости (16) и поэтому больше шансов на успех использования алгебраических многочленов. Еще одна мотивация для использования алгебраических многочленов в том, что можно надеяться придать параметрам модели физический смысл. Редко используются ОДУ с нейронными сетями и т.п. [103], поскольку если уж использовать такие сложные конструкции, то разумнее сразу строить модельные отображения, уходя от необходимости численного дифференцирования наблюдаемого ряда, а затем интегрирования модельных ОДУ при исследовании динамики модели. Таким образом,  $f$  имеет следующий вид:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_D, c) = \sum_{l_1, l_2, \dots, l_D=0}^K c_{l_1, l_2, \dots, l_D} \prod_{j=1}^D x_j^{l_j}, \quad \sum_{j=1}^D l_j \leq K. \quad (17)$$

Структура (16) с алгебраическим многочленом (17) или дробно-рациональной функцией в правой части была даже названа *стандартной* [108], поскольку теоретически к такому виду (при достаточно больших  $D$  и  $K$ ) может быть приведена любая гладкая система. Такие стандартные модели часто использовались на практике [108–119].

Значения коэффициентов оцениваются в обоих случаях обычным МНК, т.е. путем минимизации отклонений левой части уравнений (15), (16) от правой. Это справедливо только при малости измерительного шума и не очень ясно, что можно улучшить, если шум не мал, поэтому практических успехов методов остается считанное число.

Успешные результаты моделирования в виде (15) можно найти в [96, 99, 101, 102, 106]. Известные нам успехи моделирования в виде (16) носят еще более редкий характер [109–112, 114]. Как правило, структура (16) с

алгебраическим многочленом в правой части приводит к очень громоздким уравнениям с расходящимися решениями и особенно неэффективна в случае функций многих переменных, что отмечено во многих работах, например [91, 93, 103]. Подчеркнем в заключение, что описанные подходы обоснованы, строго говоря, только при отсутствии динамического и измерительного шумов. Их обобщение на эти случаи затруднительно и достигнуто только отчасти [120].

#### 4.2. Выбор динамических переменных

Как уже сказано, координаты векторов  $x$  могут быть получены по наблюдаемой  $\eta$  разными методами. Ряд «левых частей» модельных уравнений  $\{y(t_i)\}$  обычно получают из ряда переменных  $\{x(t_i)\}$ : для ОДУ (2) – численным дифференцированием ряда  $\{x(t_i)\}$ , а для отображений (1) – сдвигом ряда  $\{x(t_i)\}$  по времени. Неудачный выбор динамических переменных может затруднить аппроксимацию зависимости  $y(x)$  гладкой функцией или сделать ее вовсе невозможной, если связь  $y$  с  $x$  окажется неоднозначной.

Методов получения переменных много. Имея только скалярный временной ряд, можно использовать метод последовательных производных или метод временных задержек. Причем для каждого из них имеются некоторые подстраиваемые параметры, значения которые можно подбирать. Кроме этого есть методы взвешенного суммирования [80, 121] и интегрирования [122, 123], целесообразные для сильно неоднородных сигналов. Можно получать фазу сигнала как дополнительную переменную с помощью концепции аналитического сигнала, реализуемой через преобразование Гильберта [124] или комплексное вейвлет-преобразование [125]. Кроме того, можно использовать комбинации любых методов, например: часть переменных получить методом задержек, часть – интегрированием, часть – дифференцированием. Комбинированные подходы применяются на практике [121] и тоже находят обоснование в теоремах Такенса.

Мы уже перечислили много вариантов выбора динамических переменных модели. Если же наблюдается не одна величина, а не-



сколько, характеризующих один и тот же процесс, то по каждой из компонент наблюдаемого вектора можно восстанавливать динамические переменные с помощью любой комбинации описанных методов и число вариантов с огромной скоростью возрастает (см. также [126]). Возможно, что некоторые из наблюдаемых величин лучше исключить и не использовать при моделировании. Например, может оказаться, что лучшую модель можно получить, используя последовательные производные одной из компонент и игнорируя прочие, так как для этих последовательных производных легче подобрать вид функций в модели.

Учитывая важность этапа выбора переменных [127, 128] и множество возможностей на этом этапе, актуальной можно считать задачу поиска наилучшего (или хотя бы «одного из хороших») набора динамических переменных. В [129] предложена следующая процедура выбора более перспективного для глобального моделирования набора переменных. Область  $V$ , внутри которой содержится

множество векторов  $\{x(t)\}$ , разбивается на одинаковые «гиперкубические» ячейки со стороной  $\delta$  (рис. 9, а). Из них выбираются все ячейки, содержащие больше одного вектора каждая:  $s_1, \dots, s_M$ . Разность между максимальным и минимальным значениями  $y$  в пределах ячейки  $s_k$  назовем *локальным разбросом* и обозначим как  $\varepsilon_k$ . Величина максимального локального разброса  $\varepsilon_{\max} = \max_{1 \leq k \leq M} \varepsilon_k$ , и график  $\varepsilon_{\max}(\delta)$  используют в качестве *основных* характеристик исследуемой зависимости  $y(x)$ . Пригодность рассматриваемых величин  $x$  и  $y$  для глобального моделирования оценивается из следующих соображений. Для построения глобальной модели переменные нужно выбирать так, чтобы график  $\varepsilon_{\max}(\delta)$  стремился к началу координат плавно, без изломов, причем с небольшим наклоном (рис. 9, б, кривая 1), для каждой из аппроксимируемых зависимостей. Подробности и примеры приведены в [130, 131].

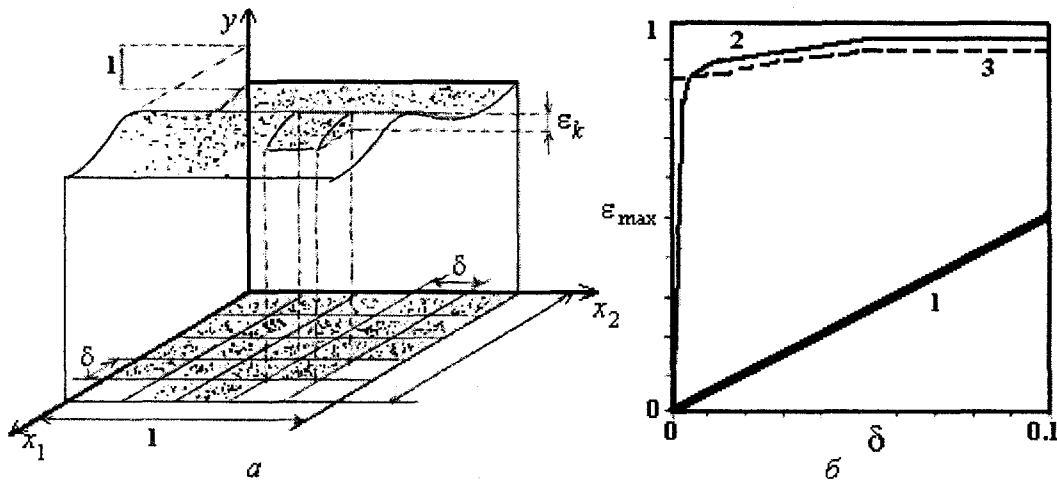


Рис. 9. Методика тестирования переменных: а – иллюстрация методики проверки зависимости  $y(x)$  на однозначность и непрерывность в случае  $D = 2$ ; б – графики  $\varepsilon_{\max}(\delta)$  для различных вариантов выбора переменных: 1 – лучший случай (плавная однозначная зависимость  $y$  от  $x$ ); 2 – зависимость с областью быстрого изменения, 3 – худший случай (нет однозначности)

#### 5. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Пожалуй, самым известным применением является использование моделей для *прогноза* будущего по наблюдаемому временному ряду. Это действительно наиболее интригующая задача, она рассматривается, например, в [6, 11–15, 19, 20, 22, 81, 94–100, 102, 104–106, 132–134]. У всех на слуху прогнозы

погоды и климата, землетрясений, курсов акций и валют и пр. Для предсказания перечисленных очень сложных процессов эмпирические модели оказываются полезными пока только в редких случаях (из-за «проклятия размерности» – возрастающих трудностей моделирования при увеличении размерности исследуемого движения, нехватки данных, влияния шумов), но в более простых и





определенных ситуациях вероятность успеха возрастает.

Построенные по временному ряду адекватные модели позволяют *улучшить понимание* механизмов, управляющих наблюдаемым процессом [9]. Речь идет о том, что положительный результат реконструкции модели (хорошее ее качество) может быть истолкован как одно из доказательств правильности физических соображений, заложенных в ее структуру. Это самодостаточная фундаментальная ценность, которая может привести впоследствии к разнообразным практическим приложениям.

Далее мы рассмотрим среди вариантов полезных приложений задачи выделения квазистационарных участков в нестационарном сигнале и определения направленности связи между осцилляторами. Другие известные нам прикладные результаты мы лишь перечислим.

#### 5.1. Сегментация нестационарных временных рядов и выделение моментов изменений

С позиций теории случайных процессов *нестационарность* процесса означает изменение его многомерных функций распределения на интервале наблюдения. На практике большинство процессов нестационарны, особенно в биологии, геофизике или экономике. Нестационарность приводит к значительным трудностям для моделирования, едва ли не столь же большим, как «проклятие размерности». В то же время сам характер нестационарности может представлять интерес при исследовании объекта.

Под *динамической нестационарностью* понимают ситуацию, когда исходный объект (процесс) может быть описан дифференциальными или разностными уравнениями, но с *переменными* параметрами [135, 136]. Одна из причин, по которой понятие динамической нестационарности может быть практически востребовано, – это возможность более точного обнаружения момента изменения параметров системы, чем по статистическим характеристикам. Если при изменении параметров существовавший динамический режим системы потерял устойчивость, система может еще некоторое время оставаться в прежней области фазового пространства. Статистические свойства наблюдаемого ряда при этом сильно не меняются. Однако со временем обязательно установится другой динамический режим, и может быть важно

как можно раньше обнаружить грядущее изменение.

Основная идея исследования подобных процессов состоит в разделении исходного ряда на  $M$  сегментов длиной  $L \leq N_{st}$ , на которых система признается стационарной. Затем проводится статистическое оценивание или реконструкция уравнений по каждому из этих сегментов отдельно. Статистические тесты основаны на расчете некоторых статистик (эмпирических моментов, спектров мощности и т.п.) в каждом сегменте  $N_j$  и последующем сравнении этих сегментов по близости значений этих статистик. Вводится расстояние  $d$  между сегментами и составляется матрица расстояний  $d_{mn} = d(N_m, N_n)$ . По величине этих расстояний судят о стационарности процесса. Часто используют следующие характеристики.

1. Сравнение эмпирических вероятностных распределений по критерию  $\chi^2$  [137]. Для его вычисления диапазон значений наблюдаемой, принимаемых ей на всем временном ряде, разбивается на  $H$  ячеек. Рассчитывается количество точек, попавших в каждую ячейку из каждого из двух сравниваемых сегментов; отличие распределений вычисляется

$$d_{ij}^2 = \chi^2 = \sum_{i=1}^H \frac{(n_{1i} - n_{2i})^2}{n_{1i} + n_{2i}},$$

где  $n_{1i}$  и  $n_{2i}$  – количество точек, попавших в  $i$ -ю ячейку из первого и второго сегмента ряда, соответственно. Эта статистическая мера может показывать нестационарность при постоянстве оператора эволюции в случае переходных процессов.

2. Сравнение по близости/отличию эмпирических моделей – построение глобальных моделей с векторами параметров  $\hat{c}_i, \hat{c}_j$  и введение расстояния между сегментами как евклидова расстояния между векторами параметров [138]:  $d_{ij}^2 = \sum_{n=1}^P (\hat{c}_{i,n} - \hat{c}_{j,n})^2$ .

Результаты анализа ряда (рис. 10, а) удобно отображать на так называемой «диаграмме возвратов» (рис. 10, б), где по осям отложены начальные точки участков ряда  $(i, j)$ , а величины мер идентичности участков показаны в шкале серого цвета. Белый цвет соответствует сильно различающимся сегментам ряда (большому расстоянию), черный цвет – практически одинаково-



вым (нулевым расстояниям). Проиллюстрируем возможности этих мер, используя в качестве объекта исследования одномерное отображение

$$x_{n+1} = c(n) \cos(x_n). \quad (18)$$

Наблюдается величина  $x$ , наблюдаемый ряд имеет длину 2000 точек.

В момент  $n = 1000$  параметр  $c$  меняет значение 2.1, которому соответствует хаотический аттрактор в фазовом пространстве, на 2.11735, при котором устанавливается режим периода 7. Однако новый режим устанавливается после достаточно длительного (около 400 итераций) переходного процесса, так что большинство статистических свойств, например среднее и дисперсия, меняются только к моменту  $n = 1400$  (рис. 10, а). На рис. 10, б показана диаграмма возвратов, полученная на основе меры «хи-квадрат», а на рис. 10, в, г – на основе параметров менее и более совершенных моделей. Видно, что статистическая мера обнаруживает произошедшие в системе изменения с опозданием, по сравнению с хорошей динамической моделью. Рис. 10, в, г показывает, что методы, направленные на обнаружение динамической нестационарности, правильно работают только при достаточно высоком качестве модели. Примеры использования динамического подхода для выделения участков стационарности внутричерепной электроэнцефалограммы пациента с височной эпилепсией представлены в [139]. Схожие задачи рассмотрены в [92, 140, 141].

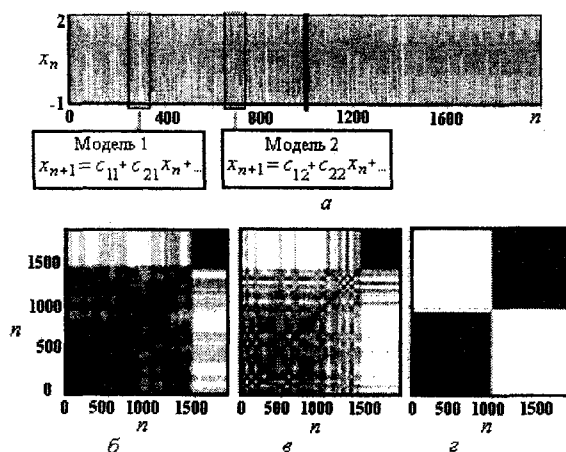


Рис. 10. Анализ нестационарности. а – временная реализация отображения (18); б–г – результаты ее исследования на стационарность: б – статистический критерий «хи-квадрат», в – параметры одномерных эмпирических моделей (1) с алгебраическим многочленом  $f$  порядка  $K = 2$ , г  $K = 6$

### 5.2. Определение «направленности» взаимодействия между системами

Из параметров эмпирических моделей может быть извлечена и другая полезная информация. В [142] предложен подход к решению важной во многих областях практики задачи – определению направления взаимодействия между колебательными системами по их временным рядам, – основанный на построении модельных уравнений фазовой динамики.

По имеющимся временным рядам от первой и второй систем,  $x(t)$  и  $y(t)$ , рассчитываются реализации фаз этих сигналов,  $\phi_x(t)$  и  $\phi_y(t)$ , с помощью известных методов [124, 125]. Модель строится в виде достаточно простой и в то же время универсальной системы стохастических разностных уравнений, адекватно отражающей свойства широкого круга колебательных процессов в случае, когда системы имеют ярко выраженные основные ритмы колебаний:

$$\phi_{x,y}(t + \tau) = f_{x,y}(\phi_x(t), \phi_y(t), c_{x,y}), \quad (19)$$

где  $f_{x,y}$  – тригонометрические многочлены невысокого порядка:

$$f_{x,y}(\phi_x, \phi_y) = a_0 + \sum_{m,n} (a_{m,n}^{(x,y)} \cos(m\phi_x + n\phi_y) + b_{m,n}^{(x,y)} \sin(m\phi_x + n\phi_y)). \quad (20)$$

Коэффициенты оценивают обычным МНК. По полученным оценкам  $\hat{a}_{m,n}^{(x,y)}, \hat{b}_{m,n}^{(x,y)}$  рассчитываются оценки силы воздействия систем друг на друга. Степень влияния  $\hat{c}_{y \rightarrow x}^2$  системы  $y$  на систему  $x$  определяется крутизной зависимости функции  $f_x$  от фазы  $\phi_y$  и аналогично для  $\hat{c}_{x \rightarrow y}^2$ :

$$\hat{c}_{y \rightarrow x, x \rightarrow y}^2 = \frac{1}{2\pi^2} \times \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left( \frac{\partial f_{x,y}(\phi_x, \phi_y, \hat{a}_{m,n}, \hat{b}_{m,n})}{\partial \phi_{y,x}} \right)^2 d\phi_x d\phi_y. \quad (21)$$

Нормированный индекс направленности связи есть



$$d^{(x \rightarrow y)} = \frac{\hat{c}_{x \rightarrow y} - \hat{c}_{y \rightarrow x}}{\hat{c}_{x \rightarrow y} + \hat{c}_{y \rightarrow x}}. \quad (22)$$

Он принимает значения от -1 до 1 (так как величины воздействия положительны по способу их расчета), положителен, если сильнее действует система  $x$  на систему  $y$ , отрицателен в противоположном случае, равен 1 по модулю при однонаправленной связи, нулю при симметричной связи.

Чувствительность методики к слабой связи была показана в численных экспериментах. Но условием ее применимости при существенных уровнях динамического шума в исходной системе является большая длина тренировочного ряда (порядка 10000 характерных периодов [142–145]). Она уже дала интересные результаты при исследовании сложного реального процесса – взаимодействия между сердечно-сосудистой и дыхательной системами человека [143].

Но применение этой методики на практике сталкивается с существенными трудностями, когда исследуемые временные ряды нестационарны. Так, важно выявлять взаимодействие между областями мозга по электроэнцефалограммам (например, для локализации эпилептического фокуса – очага патологии), но интервал их квазистационарного поведения – не более 100 характерных периодов для любых физиологически выделяемых ритмов. Этого слишком мало для получения надежных результатов. При анализе нестационарных рядов приходится делить их на относительно короткие сегменты и рассчи-

тывать направление связи отдельно для каждого сегмента. Попытка применить без модификаций предложенную методику к таким коротким рядам приводит к получению смещенных оценок, причины чего показаны в [145], где введены поправки к оценкам  $\hat{c}_{x \rightarrow y}^2$  и  $\hat{c}_{y \rightarrow x}^2$ . Для характеристики направленности связи использована другая величина  $\hat{\delta} = \hat{c}_{x \rightarrow y}^2 - \hat{c}_{y \rightarrow x}^2$ . Разработаны также приближенные формулы для 95%-ных доверительных интервалов, которые позволяют отслеживать значимость полученных по отдельной реализации результатов. Применение методики для анализа эпилептических ЭЭГ представлено на рис. 11, где серым шлейфом показаны доверительные интервалы. Перед эпилептическим припадком выявляется усиление воздействия неокортекса (очага патологии) на гиппокамп. Этот результат позволяет рассчитывать на то, что методика окажется полезной для локализации эпилептического фокуса [146]. Но для выводов требуется проверка на большом ансамбле данных, эта работа проводится нашей группой в настоящее время.

Приведенные результаты представляют интерес для фундаментальных физиологических исследований. Кроме того, описанная методика может, предположительно, найти применение при решении задач не только медицинской, но и технической диагностики. Сопоставление описанного метода анализа связанности с другими проведено в [147].

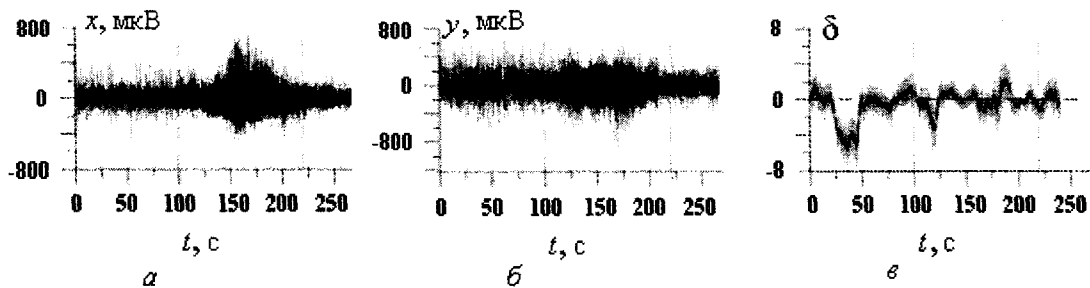


Рис.11. Внутречерепные ЭЭГ:  $a$  – гиппокамп,  $b$  – неокортекс (рядом с ним находится эпилептический фокус);  $v$  – индекс направленности связи с 95%-ным доверительным интервалом (серый шлейф). Пунктиром отмечены начало и конец эпилептического припадка. Индекс  $\delta$  значимо меньше нуля (влияние неокортекса на гиппокамп) перед припадком

### 5.3. Другие приложения

Отметим также некоторые другие полезные приложения методов реконструкции: прогноз бифуркаций слабонеавтономных

систем [148–151], многоканальная конфиденциальная передача информации [152–156], восстановление сигнала внешнего воздействия по хаотическому ряду координаты неав-



тономной системы [157], классификация сигналов [158–160], управление техническими объектами [114], расчет статистических характеристик аттракторов по коротким временным рядам [91, 92], тестирование на нелинейность и детерминизм [94, 161], адаптивная фильтрация шума [46, 162–172]. Одно из весьма интересных – уже упоминавшееся восстановление характеристик нелинейных элементов электрических цепей и других систем с помощью процедуры моделирования по временному ряду в постановке «серого ящика», включая режимы больших амплитуд и хаоса, когда эти характеристики могут быть недоступны измерению с помощью обычных средств. Подход успешно реализован для исследования динамических характеристик конденсатора с сегнетоэлектриком [173], полупроводниковых диодов [174–176], волоконно-оптических систем [177].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическое моделирование, по видимому, всегда останется в значительной степени искусством, но могут быть выделены некоторые общие принципы и частные рецепты (технологические приемы), позволяющие повысить шансы на получение «хорошей» модели. Ряд таких соображений, относящихся к ситуации моделирования по временным рядам, изложен в данной работе. Кроме того, мы попытались систематизировать многие имеющиеся в данной области результаты, опираясь на схему, представленную на рис. 1, разные элементы которой были проиллюстрированы на примерах различных постановок задач (от «прозрачного» до «черного» ящика). Причем подробнее обсуждались оригинальные методики. Все они апробированы на численных примерах реконструкции по зашумленным решениям эталонных уравнений. Многие из описанных методик применялись нами для исследования реальных систем: нелинейных электрических цепей, климатических процессов, функциональных систем живых организмов.

Мы практически не коснулись вопросов моделирования распределенных систем в виде дифференциальных уравнений в частных производных и других конструкций, хотя этой задаче в последнее время уделяется пристальное внимание [57, 178–182]. Также мы

почти не затрагивали вопросы построения стохастических модельных уравнений [48, 183]. Без особых подробностей изложены и многие методы построения конечномерных моделей. Однако мы попытались компенсировать эти пробелы многочисленными ссылками на работы с конкретным материалом для интересующегося читателя. Поэтому наша статья является лишь «экскурсом в...», а не исчерпывающим изложением, наверное, вечного вопроса о возможностях математического моделирования объектов и явлений природы.

Выражаем искреннюю благодарность нашим коллегам, совместно с которыми получено большинство результатов, использованных в данном обзоре в качестве иллюстраций: Е.П. Селезеву, В.И. Пономаренко, М.Д. Прохорову, Т.В. Диканеву, М.Б. Бодрову, И.В. Сысоеву, А.С. Караваеву, В.С. Власкину, Р. Веннбергу, Х.-Л. Пересу Веласкесу.

*Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-02-16305), CRDF (проект REC-006), Министерства образования и науки РФ, программы Президента РФ (проект МК-1067.2004.2), Фонда содействия отечественной науке.*

#### Библиографический список

1. Моисеев Н.Н. Математические задачи системного анализа. М., 1981.
2. Льюнг Л. Идентификация систем. Теория для пользователя. М., 1991.
3. Chaos and Its Reconstructions / Eds. Gouesbet G., Meunier-Guttin-Cluzel S., Menard O. N. Y.: Nova Science Publ., 2003, P. 1–160.
4. Гнеденко Б.В. Очерк по истории теории вероятностей. М., 2001.
5. Yule G.U. On a method of investigating periodicities in disturbed series, with special reference to wolfer's sunspot numbers // Phil. Trans. R. Soc. A London, 1927. V. 226. P. 267–298.
6. Бокс Дж., Дженкинс Т. Анализ временных рядов. Прогноз и управление. М., 1974.
7. Пугачев В.С., Силицын И.Н. Стохастические дифференциальные системы. М., 1985.
8. Bock H.G. Numerical treatment of inverse problems in chemical reaction kinetics // Modelling of Chemical Reaction Systems / Eds. K.H. Ebert, P. Deuffhard, W. Jaeger. N. Y., 1981. V. 18. P. 102–125.
9. Crutchfield J.P., McNamara B.S. Equations of motion from a data series // Complex Systems. 1987. V. 1. P. 417–452.
10. Cremers J., Hubler A. Construction of differential equations from experimental data // Z. Naturforschung A. 1987. V. 42. P. 797–802.



11. Farmer J.D., Sidorowich J.J. Predicting chaotic time series // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 845–848.
12. Nonlinear signal processing using neural networks: prediction and system modelling // Lapedes A., Farber R.M. Los Alamos technical report LA-UR 2662, 1987.
13. Broomhead D.S., Lowe D. Multivariable functional interpolation and adaptive networks // Complex systems. 1988. V. 2. P. 321–355.
14. Casdagli M. Nonlinear prediction of chaotic time series // Physica D. 1989. V. 35. P. 335–356.
15. Abarbanel H.D.I., Brown R., Kadtko J.B. Prediction and system identification in chaotic nonlinear systems: time series with broadband spectra // Phys. Lett. A. 1989. V. 138. P. 401–408.
16. Breeden J.L., Hubler A. Reconstructing equations of motion from experimental data with unobserved variables // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 5817–5826.
17. Mees A.I. Dynamical systems and tessellations: Detecting determinism in data // Intern. J. Bifurcation and Chaos. 1991. V. 1. P. 777–794.
18. Gouesbet G. Reconstruction of the vector fields of continuous dynamical systems from scalar time series // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. P. 5321–5331.
19. Giona M., Lentini F., Cimagalli V. Functional reconstruction and local prediction of chaotic time series // Phys. Rev. E. 1991. V. 44. P. 3496–3502.
20. Smith L.A. Identification and prediction of low-dimensional dynamics // Physica D. 1992. V. 58. P. 50–76.
21. Baake E., Baake M., Bock H.J., Briggs K.M. Fitting ordinary differential equations to chaotic data // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 5524–5529.
22. Пределы предсказуемости / Под ред. Ю.А. Кравцова. М., 1997.
23. Kantz H., Schreiber T. Nonlinear time series analysis. Cambridge: Cambridge University Press, 1997 (chap. 12, p. 202–222).
24. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. М., 2000 (гл. 11 – 14, с. 239 – 311).
25. Rapp P.E., Schmah T.I., Mees A.I. Models of knowing and the investigation of dynamical systems // Physica D. 1999. V. 132. P. 133–149.
26. Gouesbet G., Meunier-Guttin-Cluzel S., Ménard O. Global reconstructions of equations of motion from data series, and validation techniques, a review // Chaos and Its Reconstructions. N. Y.: Nova Science Publ., 2003. P. 1–160.
27. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е. Нелинейная динамика хаотических и стохастических систем. Саратов, 1999 (гл. 9, с. 251 – 287).
28. Павлов А.Н., Янсон Н.Б., Анищенко В.С. Реконструкция динамических систем // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44, вып. 9. С. 1075–1092.
29. Аносов О.Л., Бутковский О.Я., Кравцов Ю.А. Восстановление динамических систем по хаотическим временным рядам (краткий обзор) // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2000. Т. 8, № 1. С. 29–51.
30. Bezruchko B.P., Seleznev Ye.P., Ponomarenko V.I. et al. Special approaches to global reconstruction of equations from time series // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2002. Т. 10, № 3. С. 137–158.
31. Shalizi C.R. Methods and Techniques of Complex Systems Science: An Overview // arXiv: nlin. AO/0307015. V. 3, 15 July 2003.
32. Гунсберг К.С., Басанов Д.М. Идентификация и задачи управления // Идентификация систем и задачи управления: Пленарн. докл. IV Междунар. конф. М., 2005. С. 56–63.
33. Jaeger L., Kanrz H. Unbiased reconstruction of the dynamics underlying a noisy chaotic time series // Chaos. 1996. V. 6. P. 440–450.
34. McSharry P.E., Smith L.A. Better Nonlinear Models from Noisy Data: Attractors with Maximum Likelihood // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 4285–4288.
35. Бутковский О.Я., Кравцов Ю.А., Лозунов М.Ю. Анализ погрешности восстановления параметров нелинейного отображения по зашумленным хаотическим временным рядам // Изв. вузов. Радиофизика. 2002. Т. 45, № 1. С. 55–66.
36. Judd K. Chaotic time series reconstruction by the Bayesian paradigm: Right results by wrong methods? // Phys. Rev. E. 2003. V. 67, 026212.
37. Horbelt W., Timmer J. Asymptotic scaling laws for precision of parameter estimates in dynamical systems // Phys. Lett. A. 2003. V. 310. P. 269–280.
38. Pisarenko V.F., Sornette D. On statistical methods of parameter estimation for deterministically chaotic time series // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. 036122.
39. Смирнов Д.А., Власкин В.С., Пономаренко В.И. Метод оценки параметров одномерных отображений по хаотическим временным рядам // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып. 3. С. 18–26.
40. Smirnov D.A., Vlaskin V.S., Ponomarenko V.I. Estimation of parameters in one-dimensional maps from noisy chaotic time series // Phys. Lett. A. 2005. V. 336. P. 448–458.
41. Parlitz U. Estimating model parameters from time series by auto-synchronization // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1232–1235.
42. Ибрагимов И.А., Хасьминский Р.З. Асимптотическая теория оценивания. М., 1979.
43. Horbelt W. Maximum likelihood estimation in dynamical systems: PhD thesis, University of Freiburg, 2001. <http://webber.physik.uni-freiburg.de/~horbelt/diss/>.
44. Безручко Б.П., Смирнов Д.А., Сысоев И.В. Оценка параметров динамических систем по хаотическим временным рядам при наличии скрытых переменных // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2004. Т. 12, № 6.
45. Meyer R., Christensen N. Bayesian reconstruction of chaotic dynamical systems // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 3535–3542.
46. Davies M.F. Noise reduction schemes for chaotic time series // Physica D. 1994. V. 79. P. 174–192.
47. Bremer C.L., Kaplan D.T. Markov chain Monte Carlo estimation of nonlinear dynamics from time series // Physica D. 2001. V. 160. P. 116–126.
48. Sitz A., Schwartz U., Kurths J., Voss H.U. Estimation of parameters and unobserved components for nonlinear systems from noisy time series // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. 016210.
49. Swameye I., Muller T.G., Timmer J. et al. Identification of nucleocytoplasmic cycling as a remote sensor in cellular signaling by databased modeling // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2003. V. 100. P. 1028–1033.



50. Horbelt W., Timmer J., Büchner M.J. et al. Identifying physical properties of a CO<sub>2</sub> laser by dynamical modeling of measured time series // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. 016222.
51. Ванник В.Н. Восстановление зависимостей по эмпирическим данным. М., 1979.
52. Akaike H. A new look at the statistical identification model // *IEEE Trans. Automatic Control*. 1974. V. 19. P. 716–723.
53. Schwartz G. Estimating the order of a model // *Annu. Stat.* 1978. V. 6. P. 461–464.
54. Rissanen J. Stochastic complexity in statistical inquiry. Singapore, 1989. V. 15.
55. Judd K., Mees A.I. On selecting models for nonlinear time series // *Physica D*. 1995. V. 82. P. 426–444.
56. Aguirre L.A., Freitas U.S., Letellier C., Maquet J. Structure–selection techniques applied to continuous-time nonlinear models // *Physica D*. 2001. V. 158. P. 1–18.
57. Voss H.U. Analysing nonlinear dynamical systems with nonparametric regression // *Nonlinear dynamics and statistics* / Ed. by A. Mess. Boston, 2001. P. 413–434.
58. Cimponeriu L., Rosenblum M., Pikovsky A. Estimation of delay in coupling from time series // *Phys. Rev. E*. 2004. V. 70. 046213.
59. Bezruchko B.P., Dikanev T.V., Smirnov D.A. Role of transient processes for reconstruction of model equations from time series // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. 036210.
60. Безручко Б.П., Диканев Т.В., Смирнов Д.А. Глобальная реконструкция модельных уравнений по реализации переходного процесса // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2001. Т. 9, № 3. С. 3–12.
61. Янсон Н.Б., Павлов А.Н., Капитаниак Т., Анищенко В.С. Глобальная реконструкция по нестационарным данным // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25, вып. 10. С. 74–81.
62. Büchner M.J., Popp M., Meyer Th. et al. Recovery of scalar time-delay systems from time series // *Phys. Lett. A*. 1996. V. 211. P. 345–349.
63. M.J. Büchner, M. Popp, Th. Meyer et al. Tool to recover scalar time-delay systems from experimental time series // *Phys. Rev. E*. 1996. V. 54. P. 3082–3085.
64. Büchner M.J., Meyer Th., Kittel A., Parisi J. Recovery of the time-evolution equation of time-delay systems from time series // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 56. P. 5083–5089.
65. Hegger R., Büchner M.J., Kantz H., Giaquinta A. Identifying and modelling delay feedback systems // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 558–561.
66. Büchner M.J., Ciofini M., Giaquinta A. et al. Reconstruction of systems with delayed feedback: (I) Theory // *Eur. Phys. J. D*. 2000. V. 10. P. 165–176.
67. Büchner M.J., Ciofini M., Giaquinta A. et al. Reconstruction of systems with delayed feedback: (II) Applications // *Eur. Phys. J. D*. 2000. V. 10. P. 177–185.
68. Voss H.U., Kurths J. Reconstruction of non-linear time delay models from data by the use of optimal transformations // *Phys. Lett. A*. 1997. V. 234. P. 336–344.
69. Voss H.U., Kurths J. Reconstruction of nonlinear time delay models from optical data // *Chaos, Solitons and Fractals*. 1999. V. 10. P. 805–809.
70. Horbelt W., Timmer J., Voss H.U. Parameter estimation in nonlinear delayed feedback systems from noisy data // *Phys. Lett. A*. 2002. V. 299. P. 513–521.
71. Bezruchko B.P., Karavaev A.S., Ponomarenko V.I., Prokhorov M.D. Reconstruction of time-delay systems from chaotic time series // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. 056216.
72. Пономаренко В.И., Прохоров М.Д. Реконструкция уравнений систем с двумя временами запаздывания по временным рядам // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30, вып. 22. С. 23–30.
73. Пономаренко В.И., Прохоров М.Д., Карваев А.С., Безручко Б.П. Определение параметров систем с запаздывающей обратной связью по хаотическим временным реализациям // *ЖЭТФ* 2005. Т. 127, вып. 3. С. 515–527.
74. Безручко Б.П., Селезнев Е.П., Смирнов Д.А. Реконструкция уравнений неавтономного нелинейного осциллятора по временному ряду: модели, эксперимент // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 1999. Т. 7, № 1. С. 49–67.
75. Безручко Б.П., Смирнов Д.А. Метод восстановления уравнений с гармоническим внешним воздействием по временному ряду // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2001. Т. 9, № 2. С. 27–38.
76. Безручко Б.П., Селезнев Е.П., Смирнов Д.А., Сысоев И.В. Реконструкция моделей неавтономных систем с дискретным спектром воздействия // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29, вып. 19. С. 69–76.
77. Bezruchko B.P., Smirnov D.A. Constructing nonautonomous differential equations from a time series // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 63. 016207.
78. Bezruchko B., Smirnov D., Dikanev T., Sysoev I. Construction of dynamical model equations for nonautonomous systems from time series (peculiarities and special techniques) // *Chaos and Its Reconstructions*. N. Y.: Nova Science Publ., 2003. P. 215–243.
79. Takens F. Detecting strange attractors in turbulence // *Lecture Notes in Mathematics: Dynamical Systems and Turbulence* / Eds. D. Rang, L.S. Young, 1981. V. 898. P. 366–381.
80. Sauer T., Yorke J.A., Casdagli M. Embedology // *J. Stat. Phys.* 1991. V. 65, № 3–4. P. 579–616.
81. Макаренко Н.Г. Эмбедология и нейропрогноз // *Нейроинформатика-2003: Тр. V Всерос. науч.-техн. конф.* М., 2003. Ч. 1. С. 86–148.
82. Gibson J.F., Farmer J.D., Casdagli M., Eubank S. An analytic approach to practical state space reconstruction // *Physica D*. 1992. V. 57. P. 1–30.
83. Fraser A.M., Swinney H.L. Independent coordinates for strange attractors from mutual information // *Phys. Rev. A*. 1986. V. 33. P. 1131–1140.
84. Liebert W., Schuster H.G. Proper choice the of time delay for the analysis of chaotic time series // *Phys. Lett. A*. 1989. V. 142. P. 107–111.
85. Eckmann J.P., Ruelle D. Ergodic theory of chaos and strange attractors // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57, № 3. P. 617–656.
86. Judd K., Mees A.I. Embedding as a modeling problem // *Physica D*. 1998. V. 120. P. 273–286.
87. Kennel M.B., Brown R., Abarbanel H.D.I. Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction // *Phys. Rev. A*. 1992. V. 45. P. 3403–3411.
88. Grassberger P., Procaccia I. Measuring the strangeness of strange attractors // *Physica D*. 1983. V. 9. P. 189–208.
89. Broomhead D.S., King G.P. Extracting qualitative dynamics from experimental data // *Physica D*. 1986. V. 20. P. 217–236.
90. Ланда П.С., Розенблюм М.Г. Сравнение методов конструирования фазового пространства и определения размерности аттрактора по экспериментальным данным // *ЖТФ*. 1989. Т. 59, № 11. С. 1–8.



91. Павлов А.Н., Янсон Н.Б., Анищенко В.С. Применение статистических методов при решении задачи глобальной реконструкции // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, вып. 8. С. 7–13.
92. Павлов А.Н., Янсон Н.Б., Капитаниак Т., Анищенко В.С. Реконструкция динамических систем по сигналам малой длительности // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, вып. 11. С. 7–13.
93. Dikanev T., Smirnov D., Ponomarenko V., Bezruchko B. Three subproblems of global model reconstruction from time series and their peculiarities // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2003. Т. 11, № 3. С. 165–178.
94. Casdagli M., Weigend A.S. Exploring the continuum between deterministic and stochastic modeling // Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past / Eds. N.A. Gerschenfeld, A.S. Weigend. N.Y.: Addison-Wesley, SFI Studies in the Science of Complexity: Proceedings, 1993. V. XV. P. 347–366.
95. Jimenez J., Moreno J.A., Ruggeri G.J. Forecasting on chaotic time series: a local optimal linear-reconstruction method // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 3553–3558.
96. Sauer T. Time series prediction by using delay coordinate embedding // Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past / Eds. N.A. Gerschenfeld, A.S. Weigend. N.Y.: Addison-Wesley, SFI Studies in the Science of Complexity: Proceedings, 1993. V. XV. P. 175–193.
97. Kostelich E.J., Lathrop D.P. Time series prediction by using the method of analogues // Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past / Eds. N.A. Gerschenfeld, A.S. Weigend. N.Y.: Addison-Wesley, SFI Studies in the Science of Complexity: Proceedings, 1993. V. XV. P. 283–295.
98. Smith L.A. Does a meeting in Santa Fe imply chaos? // Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past / Eds. N.A. Gerschenfeld, A.S. Weigend. N.Y.: Addison-Wesley, SFI Studies in the Science of Complexity: Proceedings, 1993. V. XV. P. 323–343.
99. Kugiumtzis D., Lingjaerde O.C., Christophersen N. Regularized local linear prediction of chaotic time series // Physica D. 1998. V. 112. P. 344–360.
100. Schroer C., Sauer T., Ott E., Yorke J. Predicting chaos most of the time from embeddings with self-intersections // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1410–1413.
101. Small M., Judd K. Comparisons of new nonlinear modeling techniques with applications to infant respiration // Physica D. 1998. V. 117. P. 283–298.
102. Judd K., Small M. Towards long-term prediction // Physica D. 2000. V. 136. P. 31–44.
103. Small M., Judd K., Mees A. Modelling continuous processes from data // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. 046704.
104. Weigend A., Huberman B., Rumelhart D. Predicting the future: a connectionist approach // Intern. J. Neur. Comput. 1990. V. 1. P. 193–209.
105. Gerschenfeld N.A., Weigend A.S. (eds.) The future of time series: learning and understanding // Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past, N.Y.: Addison-Wesley, SFI Studies in the Science of Complexity: Proceedings, 1993. V. XV. P. 1–70.
106. Wan E.A. Time series prediction by using a connectionist network with internal delay lines // Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past / Eds. N.A. Gerschenfeld, A.S. Weigend. N.Y.: Addison-Wesley, SFI Studies in the Science of Complexity: Proceedings, 1993. V. XV. P. 195–217.
107. Press H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
108. Gouesbet G., Letellier C. Global vector-field approximation by using a multivariate polynomial  $L_2$  approximation on nets // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 4955–4972.
109. Letellier C., Sceller L. Le, Dutertre P. et al. Topological characterization and global vector field reconstruction of an experimental electrochemical system // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 7016–7027.
110. Letellier C., Sceller L. Le, Maréchal E. et al. Global vector field reconstruction from a chaotic experimental signal in copper electrodisolution // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 4262–4266.
111. Letellier C., Sceller L. Le, Gouesbet G. et al. Recovering deterministic behavior from experimental time series in mixing reactor // AIChE J. 1997. V. 43, № 9. P. 2194–2202.
112. Letellier C., Maquet J., Labro H. et al. Analyzing chaotic behavior in a Belousov-Zhabotinsky reaction by using a global vector field reconstruction // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 10265–10273.
113. Грибков Д.А., Грибкова В.В., Кравцов Ю.А. и др. Восстановление структуры динамической системы по временным рядам // Радиотехника и электроника. 1994. Т. 39, вып. 2. С. 269–277.
114. Грибков Д.А., Грибкова В.В., Кравцов Ю.А. и др. Построение по экспериментальным данным модели систем стабилизации резонансной частоты и температуры секции линейного ускорителя электронов // Вестн. Моск. ун-та, 1994. Сер. 3. Т. 35, № 1. С. 96–98.
115. Янсон Н.Б., Анищенко В.С. Моделирование динамических систем по экспериментальным данным // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1995. Т. 3, № 3. С. 112–121.
116. Янсон Н.Б., Павлов А.Н., Баланов А.Г., Анищенко В.С. Задача реконструкции математической модели применительно к электрокардиограмме // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, вып. 16. С. 57–62.
117. Павлов А.Н., Янсон Н.Б. Применение методики реконструкции математической модели к электрокардиограмме // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5, № 1. С. 93–108.
118. Анищенко В.С., Янсон Н.Б., Павлов А.Н. Может ли режим работы сердца здорового человека быть регулярным? // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42, вып. 8. С. 1005–1010.
119. Янсон Н.Б. Реконструкция динамических систем по экспериментальным данным: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов, 1997.
120. Stark J., Broomhead D.S., Davies M., Huke J. Takens embedding theorem for forced and stochastic systems // Nonlinear Analysis. Theory, Methods, and Applications. Proc. of 2nd Congress on Nonlinear Analysis. Elsevier Science Ltd., 1997. V. 30, № 8. P. 5303–5314.
121. Brown R., Rulkov N.F., Tracy E.R. Modeling and synchronizing chaotic systems from time-series data // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 3784–3800.
122. Анищенко В.С., Янсон Н.Б., Павлов А.Н. Об одном методе восстановления неоднородных аттракторов // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, вып. 7. С. 1–6.
123. Janson N.B., Pavlov A.N., Anishchenko V.S. One method for restoring inhomogeneous attractors // Intern. J. of Bifurcations and Chaos. 1998. V. 8, № 4. P. 825–833.



124. *Gabor D.* // J. IEEE (London). 1946. V. 93. P. 429.
125. *Lachaux J.P., Rodriguez E., M. Quyen Le van et al.* // Intern. J. Bifurcation Chaos. 2000. V. 10. P. 2429.
126. *Cao L., Mees A.I., Judd K.* Dynamics from multivariate time series // *Physica D*. 1998. V. 121. P. 75–88.
127. *Letellier C., Macquet J., Sceller L. Le et al.* On the non-equivalence of observables in phase space reconstructions from recorded time series // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1998. V. 31. P. 7913–7927.
128. *Letellier C., Aguirre L.A.* Investigating nonlinear dynamics from time series: The influence of symmetries and the choice of observables // *Chaos*. 2002. V. 12. P. 549–558.
129. *Smirnov D.A., Bezruchko B.P., Seleznev Ye.P.* Choice of dynamical variables for global reconstruction of model equations from time series // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 65. 026205.
130. *Смирнов Д.А.* Выбор переменных и структуры уравнений при динамическом моделировании по хаотическим временным рядам (неавтономные системы): Дис. ... канд. физ.-мат. наук, Саратов, 2001.
131. *Безручко Б.П., Диканев Т.В., Смирнов Д.А.* Тестирование на однозначность и непрерывность при глобальной реконструкции модельных уравнений по временным рядам // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2002. Т. 10, № 4. С. 69–81.
132. *Nonlinear Modeling and Forecasting, SFI Studies in the Sciences of Complexity: Proc./ Eds. M. Casdagli, S. Eubank.* N.Y.: Addison-Wesley, 1992. V. XII.
133. *Time Series Prediction: Forecasting the Future and Understanding the Past, SFI Studies in the Science of Complexity: Proc. / Eds. N.A. Gerschenfeld, A.S. Weigend.* N.Y.: Addison-Wesley, 1993. V. XV.
134. *Anosov O.L., Butkovskii O.Ya., Kravtsov Yu.A., Protopopescu V.A.* Predictability of linear and nonlinear autoregressive models // *Physics of Vibrations*. 1999. V. 7, № 2. P. 61–75.
135. *Schreiber T.* Detecting and Analyzing Nonstationarity in a Time Series Using Nonlinear Cross Predictions // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 843–846.
136. *Schreiber T.* Interdisciplinary application of nonlinear time series methods // *Physics Reports*. 1999. V. 308. P. 3082.
137. *Hively L.M., Gaily P.C., Protopopescu V.A.* Detecting dynamical change in nonlinear time series // *Phys. Lett. A*. 1999. V. 258. P. 103–114.
138. *Gribkov D., Gribkova V.* Learning dynamics from nonstationary time series: analysis of electroencephalograms // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 61. P. 6538–6545.
139. *Dikanev T., Smirnov D., Wennberg R. et al.* EEG nonstationarity during intracranially recorded seizures: statistical and dynamical analysis // *Clinical Neurophysiology*. 2005. V. 116. P. 1796–1807.
140. *Аносов О.Л., Бутковский О.Я., Исакевич В.В., Кравцов Ю.А.* Выявление нестационарностей из случайноподобных сигналов динамической природы // *Радиотехника и электроника*. 1995. Т. 40, № 2. С. 255.
141. *Аносов О.Л., Бутковский О.Я., Кравцов Ю.А.* Минимаксная процедура идентификации хаотических систем по наблюдаемой временной последовательности // *Радиотехника и электроника*. 1997. Т. 42, вып. 3. С. 313–319.
142. *Rosenblum M.G., Pikovsky A.S.* Detecting direction of coupling in interacting oscillator // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. R045202.
143. *Rosenblum M.G., Cimponeriu L., Bezerianos A. et al.* Identification of coupling direction: Application to cardiorespiratory interaction // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 65. 041909.
144. *Bezruchko B., Ponomarenko V., Rosenblum M.G., Pikovsky A.S.* Characterizing direction of coupling from experimental observations // *Chaos*. 2003. V. 13. P. 179–184.
145. *Smirnov D., Bezruchko B.* Estimation of interaction strength and direction from short and noisy time series // *Phys. Rev. E*. 2003. V. 68. 046209.
146. *Smirnov D.A., Bodrov M.B., Velazquez J.L. Perez et al.* Estimation of coupling between oscillators from short time series via phase dynamics modeling: limitations and application to EEG data // *Chaos*. 2005. V. 15. 024102.
147. *Smirnov D.A., Andrzejak R.G.* Detection of weak directional coupling: phase dynamics approach versus state space approach // *Phys. Rev. E*. 2005 (in press).
148. *Фейгин А.М., Мольков Я.И., Мухин Д.Н., Лоскутов Е.М.* Прогноз качественного поведения динамической системы по хаотическому временному ряду // *Изв. вузов. Радиофизика*. 2001. Т. 44, №5–6. С. 376–399.
149. *Feigin A.M., Molkov Y.I., Mukhin D.N., Loskutov E.M.* Investigation of nonlinear dynamical properties by the observed complex behavior as a basis for construction of the dynamical models of atmospheric photochemical systems // *Faraday Discussions*. 2002. V. 120. P. 105–123.
150. *Фейгин А.М.* Нелинейно-динамические модели атмосферных фотохимических систем: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Н. Новгород, 2002.
151. *Мольков Я.И., Фейгин А.М.* Прогноз качественного поведения динамической системы по хаотическому временному ряду // *Нелинейные волны'2002*. Н. Новгород, 2003. С. 34–53.
152. *Anishchenko V.S., Pavlov A.N.* Global reconstruction in application to multichannel communication // *Phys. Rev. E*. 1998. V. 57. P. 2455–2457.
153. *Анищенко В.С., Павлов А.Н., Янсон Н.Б.* Реконструкция динамических систем в приложении к решению задачи защиты информации // *ЖТФ*. 1998. Т. 68, № 12. С. 1–8.
154. *Павлов А.Н.* Реконструкция динамических систем и ее приложения: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов, 1998.
155. *Ponomarenko V.I., Prokhorov M.D.* Extracting information masked by the chaotic signal of a time-delay system // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 66. 026215.
156. *Пonomarenko В.И., Прохоров М.Д.* Кодирование и извлечение информации, замаскированной хаотическим сигналом системы с запаздыванием // *Радиотехника и электроника*. 2004. Т. 49, № 9. С. 1098–1104.
157. *Грибков Д.А., Грибкова В.В., Кузнецов Ю.И.* Восстановление внешнего воздействия по реализации одной переменной автостохастической системы // *Вестн. Моск. ун-та*. 1995. Сер. 3. Т. 36, № 1. С. 76–78.





158. *Kadtke J.* Classification of highly noisy signals using global dynamical models // *Phys. Lett. A.* 1995. V. 203. P. 196–202.
159. *Kadtke J., Kremlivsky M.* Estimating statistics for detecting determinism using global dynamical models // *Phys. Lett. A.* 1997. V. 229. P. 97–106.
160. *Kremlivsky M., Kadtke J., Inchiosa M., Moore P.* Characterization of dolphin acoustic echo-location data using a dynamical classification method // *Intern. J. of Bifurcations and Chaos.* 1998. V. 8. P. 813–824.
161. *Small M., Judd K., Mees A.I.* Testing time series for nonlinearity // *Statistics and Computing.* 2001. V. 11. P. 257–268.
162. *Kostelich E.J., Yorke J.A.* Noise reduction in dynamical systems // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. P. 1649–1652.
163. *Kostelich E.J., Yorke J.A.* Noise reduction: finding the simplest dynamical system consistent with data // *Physica D.* 1990. V. 41. P. 183–196.
164. *Hammel S.M.* A noise reduction for chaotic systems // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 148. P. 421–428.
165. *Schreiber T., Grassberger P.* A simple noise reduction method for real data // *Phys. Lett. A.* 1991. V. 160. P. 411–418.
166. *Farmer J.D., Sidorowich J.J.* Optimal shadowing and noise reduction // *Physica D.* 1991. V. 47. P. 373–392.
167. *Kostelich E.J.* Problems in estimating dynamics from data // *Physica D.* 1992. V. 58. P. 138.
168. *Davies M.E.* Noise reduction by gradient descent // *Intern. J. Bif. Chaos.* 1992. V. 3. P. 113–118.
169. *Sauer T.* A noise reduction method for signals from nonlinear systems // *Physica D.* 1992. V. 58. P. 193–201.
170. *Kostelich E.J., Schreiber T.* Noise reduction in chaotic time series data: a survey of common methods // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. P. 1752–1763.
171. *Dawson S., Grebogi C., Sauer T., Yorke J.A.* Obstructions to shadowing when a Lyapunov exponent fluctuates about zero // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 1927–1930.
172. *Davies M.E.* Noise reduction schemes for chaotic time series // *Physica D.* 1994. V. 79. P. 174–192.
173. *Hegger R., Kantz H., Schmuser F. et al.* Dynamical properties of a ferroelectric capacitors observed through nonlinear time series analysis // *Chaos.* 1998. V. 8. P. 727–754.
174. *Timmer J., Rust H., Horbelt W., Voss H.U.* Parametric, nonparametric and parametric modelling of a chaotic circuit time series // *Phys. Lett. A.* 2000. V. 274. P. 123–130.
175. *Bezruchko B.P., Seleznev Ye.P., Smirnov D.A.* On the possibility of constructing a bifurcational diagram from an experimental time series // *Proc. Intern. Symp. NOLTA Dresden, Germany, 2000.* V. 2. P. 775–778.
176. *Sysoev I.V., Smirnov D.A., Seleznev Ye.P., Bezruchko B.P.* Reconstruction of nonlinear characteristics and equivalent parameters from experimental time series // *Proc. 2nd IEEE Intern. Conf. on Circuits and Systems for Commun. Moscow, Russia, 2004.* P. 140.
177. *Voss H.U., Schwache A., Kurths J., Mitschke F.* Equations of motion from chaotic data: A driven optical fiber ring resonator // *Phys. Lett. A.* 1999. V. 256. P. 47–54.
178. *Parlitz U., Mayer-Kress G.* Predicting low-dimensional spatiotemporal dynamics using discrete wavelet transforms // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 51. P. R2709–R2711.
179. *Voss H.U., Bünner M., Abel M.* Identification of continuous, spatiotemporal systems // *Phys. Rev. E.* 1998. V. 57. P. 2820–2823.
180. *Bär M., Hegger R., Kantz H.* Fitting partial differential equations to space-time dynamics // *Phys. Rev. E.* 1999. V. 59. P. 337–343.
181. *Parlitz U., Merkwirth C.* Prediction of spatiotemporal time series based on reconstructed local states // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 1890–1893.
182. *Sitz A., Kurths J., Voss H.U.* Identification of nonlinear spatiotemporal systems via partitioned filtering // *Phys. Rev. E.* 2003. V. 68. 016202.
183. *Timmer J.* Parameter estimation in nonlinear stochastic differential equations // *Chaos, Solitons and Fractals.* 2000. V. 11. P. 2571–2578.



УДК 537.86

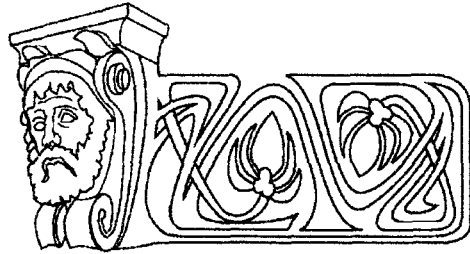
## СОЛИТОНЫ И КЛАСТЕРЫ В ОДНОМЕРНЫХ АНСАМБЛЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ

А.П.Четвериков, В.Эбелинг\*, М.Г.Веларде\*\*

Саратовский государственный университет,  
кафедра радиофизики и нелинейной динамики  
E-mail: Chetverikovap@info.sgu.ru

\*Университет им. А.Гумбольдта, Берлин,  
кафедра статистической физики и нелинейной динамики  
E-mail: Ebeling@physik.hu-berlin.de

\*\*Институт междисциплинарных исследований  
университета Мадрида  
E-mail: Mvelarde@pluri.ucm.es



Представлен краткий обзор результатов исследований динамики одномерных ансамблей взаимодействующих броуновских частиц, пассивных и активных. Описаны свойства частиц и потенциалов взаимодействия Ферми–Паста–Улама, Тоды, Леннарда–Джонса, Морзе. Приведены уравнения Ланжевена для частиц ансамбля и дана интерпретация структурных и термодинамических характеристик, которые могут быть рассчитаны на основе результатов численного интегрирования уравнений. Рассмотрено возбуждение фононов, кноидальных волн и солитонов в плотных ансамблях частиц и кластерах в ансамблях малой плотности.

### SOLITONS AND CLUSTERS IN ONE-DIMENSIONAL ENSEMBLES OF INTERACTING BROWNIAN PARTICLES

A.P.Chetverikov, W.Ebeling, M.G. Velarde

The survey of the studies results of 1D ensembles dynamics of interacting Brownian particles is presented. Properties of both particles and the Fermi–Pasta–Ulam, Toda, Lennard–Jones, Morse interaction potentials are described. The Langevin equations are exhibited and structures and thermodynamic characteristics which may be extracted from data of a numerical integration of the equations are described. Excitations of phonons, cnoidal waves and solitons in dense ensembles and clusters in ensembles of low density are considered.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из интенсивно развивающихся направлений исследований в современной науке является изучение коллективного поведения ансамблей, состоящих из взаимодействующих элементов различной природы. Такие ансамбли во множестве существуют в физике, химии, биологии, в социальных системах. Их свойства весьма разнообразны и зависят как от свойств элементов ансамблей, так и от характера связей между ними.

Среди наиболее простых систем такого типа известны ансамбли точечных частиц, взаимодействующих между собой посредством потенциальных сил и находящихся под влиянием внешней среды подобно броуновским частицам (см., например, [1]). Возник-

нув первоначально как простые модели молекулярных систем, в последнее время они активно используются для исследования свойств биологических объектов, а также таких физических и химических систем, в исследованиях которых они ранее не использовались. Это связано с расширением понятия «броуновские частицы» за счет добавления дополнительных внутренних свойств самим частицам и силам взаимодействия между ними [2–6].

Настоящая статья представляет собой краткий обзор некоторых результатов современных исследований свойств малых ансамблей одномерных точечных частиц, классических и активных, выполненных с участием авторов.

Статья составлена следующим образом. В параграфе 1 обсуждаются индивидуальные свойства броуновских частиц и сил взаимодействия между ними, приводятся описывающие их уравнения. В параграфе 2 рассматриваются микроскопические и макроскопические свойства малых плотных и неплотных ансамблей классических (пассивных) молекулярных частиц. Параграф 3 посвящен изложению результатов изучения свойств аналогичных ансамблей активных броуновских частиц. В заключении обобщаются основные данные о динамике систем взаимодействующих броуновских частиц.

### 1. СВОЙСТВА БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ И ПОТЕНЦИАЛОВ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Традиционно под броуновскими понимают частицы пренебрежимо малых размеров, которые движутся под действием стохастической внешней силы и силы трения [1]. Эти две силы имитируют влияние внешней среды на движение малых частиц, взвешен-



ных в жидкости или газе. Частицы могут взаимодействовать между собой, причем при малом расстоянии между ними преобладают силы отталкивания, а при больших – притяжения. Если силы взаимодействия преобладают над влиянием внешней среды, то частицы формируют плотные, относительно упорядоченные ансамбли – решетки или, при малой средней плотности ансамблей, упорядоченные агрегаты конечных размеров – кластеры [3–4, 7]. Первые служат теоретической моделью для изучения свойств, например кристаллических твердых тел. Кластерные модели используются для исследования свойств жидкостей и фазовых превращений вещества, а также динамики химических и биологических молекул. Варьируя плотность ансамблей частиц, интенсивность внешней силы и величину диссипации, можно изучать поведение подобных ансамблей при различных условиях, от практически неупорядоченного в ансамблях малой плотности при большой температуре (амплитуде стохастической силы) до абсолютно упорядоченного в плотных ансамблях при малой температуре.

Помимо обычных (называемых также классическими, пассивными, молекулярными) броуновских частиц, которые при движении теряют энергию во внешней среде за счет силы трения  $F^d = -\gamma_0 v$ , где  $\gamma_0 = \text{const} > 0$  – коэффициент трения,  $v$  – скорость частицы, в последнее время рассматриваются активные броуновские частицы [5, 6]. Активные частицы могут не только терять энергию во внешней среде, но и извлекать из нее энергию. Более подробно их свойства рассматриваются в параграфе 3, а для формулировки уравнений, описывающих эволюцию ансамблей частиц, достаточно знать, что в общем случае коэффициент трения частицы  $\gamma$  может быть функцией скорости,  $\gamma = \gamma(v)$ , причем иметь различный знак.

Реальные молекулярные частицы движутся в трехмерном пространстве и соответствующие уравнения движения являются векторными, либо движение каждой частицы описывается тремя скалярными уравнениями. Однако для упрощения анализа рассматриваются также двумерные модели и даже самые простые – одномерные. В последнем случае, как правило, используется дополнительное ограничение на движение частиц, предполагающее, что каждая из них может взаимодействовать лишь с двумя соседними. В настоящей работе рассматриваются только одномерные ансамбли частиц, движение каждой из которых описывается в общем слу-

чае стохастическим уравнением движения Ланжевена [1, 8]:

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i^{\text{int}} + F_i^d + F_i^{\text{st}}, \quad (1)$$

где  $F_i^{\text{int}} = -\partial U_i / \partial r_i$  – потенциальная сила взаимодействия частиц ( $U_i$  – потенциал взаимодействия  $i$ -й частицы с двумя соседними,  $r_i$  – координата  $i$ -й частицы),  $F_i^d = -\gamma(v_i)v_i$  – сила трения,  $F_i^{\text{st}} = (2D)^{1/2} \xi_i(t)$  – стохастическая сила с интенсивностью  $D$ ,  $m$  – масса частицы, которая в дальнейшем полагается равной 1, функция  $\xi_i(t)$  описывает нормированный (гауссов) процесс, для которого

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(t) \rangle &= 0, \\ \langle \xi_i(t') \xi_j(t) \rangle &= \delta_{ij} \delta(t' - t). \end{aligned} \quad (2)$$

Потенциалы взаимодействия броуновских частиц имеют форму потенциальных ям, поскольку при малых расстояниях частицы отталкиваются, а при больших – притягиваются (у реальных молекулярных частиц первое происходит в результате перекрытия атомных оболочек, второе – вследствие поляризации) (рис. 1). Поэтому две частицы образуют устойчивую пару – димер – с характерным равновесным расстоянием  $\sigma$  между ними, если относительная кинетическая энергия частиц не превышает глубины потенциальной ямы. При малых колебаниях частиц около положения равновесия потенциал взаимодействия можно считать параболическим, а колебания – линейными. При увеличении амплитуды колебаний проявляются нелинейные свойства потенциала. Если амплитуды колебаний относительно небольшие, нелинейный потенциал как функция отклонения от равновесного расстояния может быть представлен в виде разложений с точностью до кубического (квадратичного в силе) или четвертой степени члена, т.е. в форме потенциала Ферми–Паста–Улама. Широко также используется потенциал Тоды (см. рис. 1)

$$U(x) = (a/b) \left[ e^{-b\sigma(x-1)} + b\sigma(x-1) - 0.5 \right] \quad (3)$$

с бесконечно глубокой потенциальной ямой (здесь  $b$  – коэффициент упругости связи, величина  $ab/m$  определяет частоту  $\omega_0$  линейных колебаний частицы с массой  $m$  вблизи дна потенциальной ямы,  $x = \Delta r / \sigma$  – нормированное расстояние между взаимодействующими частицами). С его помощью удалось аналитически описать многие нелинейные характеристики коллективного поведения ансамблей



частиц. Однако для изучения процессов разрушения решетки необходимо использовать потенциал с конечной глубиной  $\Delta U$  потенциальной ямы – Леннарда–Джонса

$$U(x) = \varepsilon_0 [1/x^{12} - 2/x^6], \Delta U = \varepsilon_0 \quad (4)$$

или Морзе

$$U(x) = (a/2b) [e^{-2a(x-1)} - 1]^2 - a/2b, \Delta U = a/2b. \quad (5)$$

Последний особенно удобен, поскольку при большой плотности он асимптотически стремится к потенциалу Тоды, что дает возможность широко применять результаты многочисленных исследований систем с потенциалом Тоды, а при малых хорошо аппроксимирует свойства наиболее близкого к реальному потенциала Леннарда–Джонса. В настоящей работе в основном рассматриваются системы с потенциалами Тоды и Морзе, хотя часть приведенных данных относится к ансамблям с потенциалом Леннарда–Джонса и Ферми–Паста–Улама.

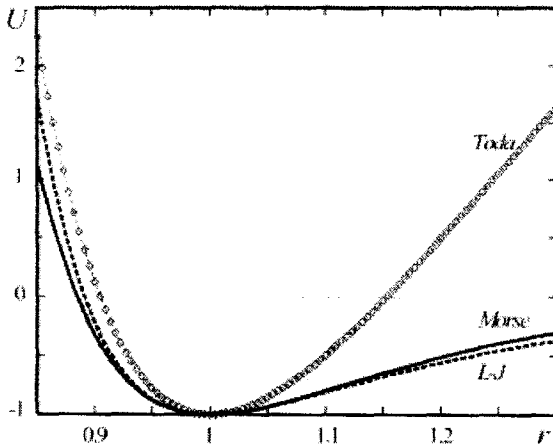


Рис. 1. Потенциалы Тоды, Морзе и Леннарда–Джонса. Значения параметров потенциалов выбраны таким образом, чтобы минимумы всех трех потенциалов находились в точке  $x=1$ , а глубина потенциальной ямы для потенциалов Морзе и Леннарда–Джонса была одинаковой и равной 1

Для анализа различных свойств ансамблей используются как макроскопические (усредненные), так и микроскопические (структурные) характеристики, значения которых вычисляются на основе данных о траекториях частиц. К характеристикам первого вида относятся усредненные кинетическая ( $T_{kin}$ ), потенциальная ( $U$ ) и полная ( $E$ ) энергии ансамбля, давление ( $P$ ) и энтропия ( $S$ ), удельная теплоемкость ( $c_v$ ). Второй класс характери-

стик включает в себя динамический структурный фактор ( $SDF$ ), функцию  $P(l)$  вероятности возбуждения кластера определенного размера  $l$ , различные спектральные характеристики. Поскольку интегрирование уравнений движения и расчет значений характеристик на основе данных о траекториях частиц производится численно, рассмотрим подробнее аспекты численного моделирования динамики ансамблей броуновских частиц.

Уравнения Ланжевена (1), переписанные в безразмерных переменных,

$$\frac{dv_i}{d\tau} = -\frac{\partial U_i}{\partial x_i} - \gamma(v_i)v_i + \sqrt{2D}\xi_i(\tau), \quad (6)$$

решаются методом Рунге–Кутты четвертого порядка, адаптированным для решения стохастических дифференциальных уравнений [9]. Здесь  $x_i = r/\sigma$  – безразмерная координата  $i$ -й из  $N$  частиц ансамбля,  $\tau = \omega_0 t$  – безразмерное время,  $v_i = dx/dt$  – безразмерная скорость частицы. В качестве единицы энергии используется величина  $\varepsilon = m\omega_0^2 \sigma^2$ , а температуры –  $\varepsilon/k_B$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Температура для классических частиц вводится на основании флуктуационно-диссипативной теоремы соотношением Эйнштейна:

$$T = D / \gamma_0, \quad (7)$$

т.е. при заданном  $\gamma_0$  пропорциональна величине  $D$  [1]. Для активных частиц соотношение Эйнштейна, строго говоря, не применимо, поэтому, говоря о температуре активных частиц, подразумевают просто величину  $D$ .

При решении используются периодические граничные условия

$$x_{i+N} = x_i + Nr_{av} / \sigma, \quad (8)$$

где  $r_{av}$  – среднее расстояние между частицами, причем отношение  $x_{av} = r_{av}/\sigma$  определяет степень сжатия/разряжения ансамбля. Поэтому вместо движения частиц в бесконечно длинном, но периодическом ансамбле частиц с плотностью  $n=1/x_{av}$ , можно рассматривать движение  $N$  частиц на кольце соответствующей плотности. Отметим, что в ансамбле с  $x_{av}=1$  и соответственно  $n=1$  частицы располагаются в минимумах потенциала силы взаимодействия, поэтому в дальнейшем условно будем называть ансамбли с  $n \geq 1$  плотными, а с  $n \leq 1$  – неплотными (уточним поня-



тия «плотный» и «неплотный» ансамбли в п. 2.3). При моделировании в начальный момент  $t=0$  частицы обычно предполагаются равномерно распределенными в пространстве,  $x_i(0)=ri$ , и неподвижными,  $v_i(0)=0$ . Процесс моделирования содержит две стадии. На первой стадии ансамбль «нагревается» до установления стационарного состояния, которое для пассивных частиц определяется тем, что средняя кинетическая энергия достигает значения  $T/2$  [11–13], а для активных тем, что средняя энергия системы перестает изменяться. На стационарной стадии рассчитываются значения указанных выше характеристик. При этом на второй стадии ансамбль может быть изолирован от внешней среды присвоением нулевых значений интенсивности стохастической силы  $D$  и коэффициенту трения  $\gamma_0$ . Случайная функция  $\xi(t)$  задается стандартным генератором нормированного гауссова белого шума. Шаг интегрирования обычно выбирается равным 0.001, длительность стационарной стадии процесса варьируется, в зависимости от ситуации, от 50 до 5000.

Макроскопические характеристики ансамбля рассчитываются как средние во времени на стационарной стадии процесса моделирования. Для систем с пассивными частицами возможность применения такой процедуры обосновывается эргодичностью изучаемых процессов. Для систем с активными частицами физический смысл некоторых макроскопических характеристик (температура, энтропия) при определении их стандартными способами в настоящее время до конца не ясен. Поэтому они обсуждаются отдельно в п. 3.

## 2. ДИНАМИКА АНСАМБЛЕЙ ПАССИВНЫХ ЧАСТИЦ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОСРЕДСТВОМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СИЛ ТОДЫ И МОРЗЕ

Вследствие того что потенциальные ямы сил связи между частицами имеют в общем случае конечную глубину, коллективная динамика ансамблей частиц сильно зависит от того, могут ли частицы в процессе эволюции покинуть потенциальную яму или нет. Поэтому рассмотрим сначала процессы в двух асимптотических случаях – в плотном ансамбле с потенциалом Тоды [7] и ансамбле малой плотности с потенциалом Морзе [14–17], а затем обсудим эволюцию характеристик

ансамблей при изменении плотности в широких пределах.

### 2.1. Фононы и солитоны в ансамбле частиц с потенциалом Тоды

Будем исследовать изменение динамики плотного,  $n=1$ , ансамбля небольшого,  $N=10$ , числа пассивных частиц, связанных силами с потенциалом Тоды, при увеличении температуры.

Прежде всего напомним известные (см., например, [18]) факты о колебаниях и волновых процессах в цепочке консервативных осцилляторов, в которую изучаемая система превращается, будучи «отсоединенной» от внешней среды ( $D=\gamma_0=0$ ). При малом уровне энергии, «закачанной» в систему в начальный момент времени, в ней возбуждаются фононы, т.е. линейные волны с частотами  $\omega \leq 2\omega_0$ . В системе с периодическими граничными условиями (8) спектр фононов дискретный, т.е. в решетке возбуждаются коллективные структуры с волновыми числами

$$k_{j_0} = (2\pi j / N\alpha), \quad (9)$$

где  $j=\pm 1, \pm 2, \dots, =\pm(N-1)/2$  для нечетных  $N$  и  $j=\pm 1, \pm 2, \dots, =\pm(N/2-1)$  для четных  $N$  соответствуют бегущим направо (+) и налево (-) волнам,  $j=0$  соответствует движению ансамбля как целого, а  $j=N/2$  при четных  $N$  соответствует так называемому оптическому фонону с противофазными колебаниями соседних частиц. Частоты всех фононов определяются дисперсионным соотношением

$$\omega_{j_0} = \text{sign}(j) 2\omega_0 \sin(k_{j_0} \sigma / 2). \quad (10)$$

При увеличении энергии (амплитуды колебаний) проявляются нелинейные свойства потенциала и вместо линейных бегущих волн в цепочке возбуждаются кноидальные волны с более высокими локальными плотностями частиц, с растущими при увеличении энергии скоростью и пространственным периодом. В неограниченной цепочке кноидальные волны асимптотически превращаются в уединенные волны – солитоны. В кольцевой цепочке период нелинейной волны ограничен длиной цепочки, но скорость и локальная плотность частиц также возрастают с увеличением энергии. Поэтому при большой энергии такую волну на кольце можно рассматривать как солитоноподобную структуру или, для простоты, солитон.



Если ансамбль  $N$  частиц помещается во внешнюю среду с температурой  $T$ , то в нем должны возбуждаться все  $N$  степеней свободы с равным распределением энергии между ними. Для идентификации коллективных возбуждений в этом случае используется динамический структурный фактор (SDF) [13]

$$S(\omega, k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{j\omega t} \langle \rho(k, t) \rho(-k, 0) \rangle dt, \quad (11)$$

где  $\rho(x, t) = \sum_i \delta(r - r_i(t))$  и

$$\rho(k, t) = \sum_i e^{-jkx_i(t)} \quad \text{— плотность ансамбля частиц, расположенных в точках с координатами } x_i(t), \text{ и ее пространственный Фурье-компонент соответственно. Как следует из определения, SDF описывает временной спектр возмущений, имеющих определенный пространственный масштаб и форму. Чем тоньше спектральные линии SDF, тем стабильнее возбуждающиеся структуры, чем сильнее отличается спектр от описываемого формулой (10), тем существеннее эти структуры отличаются от периодических линейных волн. (Для последних при } k=k_0 \text{ спектр содержит единственную спектральную линию, определяемую соотношением (10) (рис. 2, а).) По смещению частотных компонент можно судить об изменении скорости распространения волн при изменении температуры (энергии) — одном из основных признаков нелинейных волновых структур.}$$

Результаты моделирования представлены на рис. 2 для  $k=k_{10}=2\pi/Nr_{av}$ , соответствующего наиболее крупномасштабной пространственной структуре, имеющей на цепочке единственный максимум. Наблюдая за эволюцией спектра SDF, можно заключить, что с увеличением температуры линейные структуры сначала превращаются в слабонелинейные. При этом процесс трансформации на этой стадии можно трактовать как взаимодействие, вследствие начавшейся проявляться нелинейности потенциала, почти не изменившихся линейных возмущений. В результате взаимодействия порождаются комбинационные составляющие с частотами, мень-

шими  $\omega_{10}$  (рис. 2, б), и эта стадия процесса происходит одинаково для всех рассматриваемых выше потенциалов. Затем линейные волны (фононы) трансформируются в солитоноподобные структуры, и первым преобразуется самый крупномасштабный фонон, который топологически похож на уединенную волну (рис. 2, в). Об этом можно судить по увеличению скорости  $v$  такой структуры ( $v \sim Nr_{av}/t - \omega$ , где  $t$  — время пробега возмущения вдоль кольцевой цепочки,  $\omega$  — частота основного компонента SDF). Существует диапазон температур, где, как можно предполагать, линейные и солитоноподобные структуры сосуществуют и сильно взаимодействуют друг с другом. Превращением линейных структур в нелинейные волны объясняется уменьшение с температурой удельной теплоемкости  $c_v$ , которая в единицах  $k_B$  определяется формулой

$$c_v = 0.5 \left( 1 + dU/dT_{av} \right) k_B. \quad (12)$$

При малой температуре  $c_v=k_B$ , поскольку у линейных осцилляторов средние значения кинетической и потенциальной энергий равны, при большой —  $c_v \rightarrow 0.5k_B$ , поскольку при возбуждении солитоноподобных структур потенциальная энергия значительно меньше кинетической, и существует промежуточное значение температуры  $T_{tr}$ , при котором  $c_v=0.75k_B$ , т.е. среднему асимптотических низкотемпературного и высокотемпературного значений (рис. 3). Нетрудно видеть, что  $T_{tr}$  лежит внутри температурного диапазона сосуществования линейных (квазилинейных) и солитоноподобных структур. В частности, скорость первого солитона при  $T=T_{tr}$  примерно вдвое превышает скорость звука [12, 13].

Описанная эволюция структурных и макроскопических характеристик наблюдается и в неплотных ансамблях Тоды-частиц, поскольку потенциальная яма потенциала Тоды для частицы, помещенной между двумя частицами, имеет единственный максимум на середине расстояния между частицами. Поэтому такой ансамбль при любой плотности имеет единственное устойчивое состояние с равномерным распределением частиц, что не соответствует действительности. Поэтому исследования поведения ансамблей малой плотности рассмотрим частицы, связанные потенциальными силами Морзе.

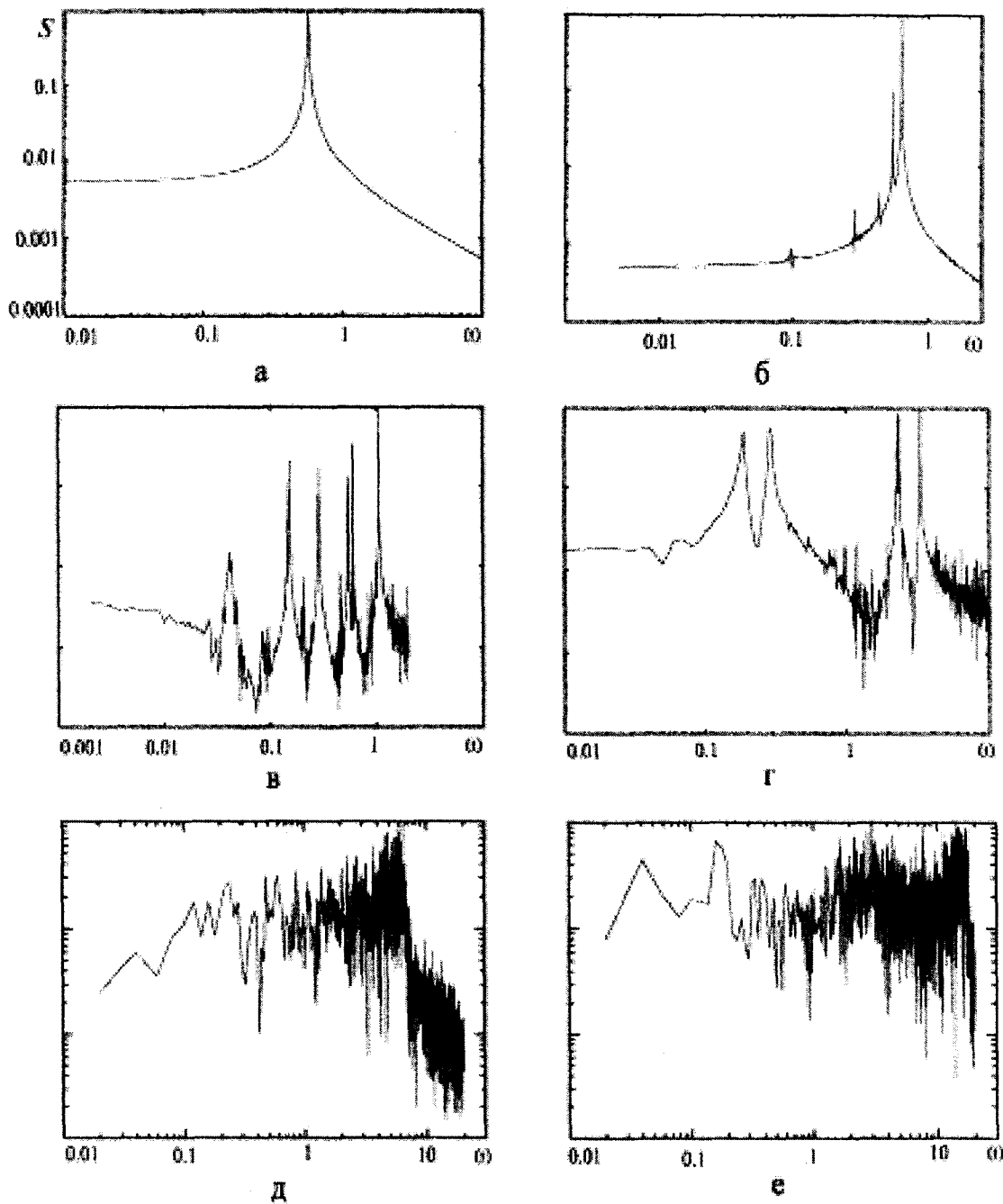


Рис. 2. Динамический структурный фактор  $s=|S(\omega)/S_{max}|$ , где  $S_{max}$  – максимальное значение  $S(\omega)$  в рассматриваемом диапазоне частот для цепочек с  $N=10$ ,  $n=1$ ,  $k=k_{10}=0.628$  и различными потенциалами и значениями температуры:

- a* – цепочка с квадратичным потенциалом и любым из трех потенциалов при очень низкой температуре  $T < 10^{-2} T_{tr}$ ,
- б* – цепочка со слабонелинейным взаимодействием (любым из трех потенциалов при  $T \sim 10^{-1} T_{tr}$ ),
- в* – цепочка с потенциалом Тоды при  $T \approx T_{tr}$ ,
- г* – цепочка с потенциалом Тоды при  $T \approx 10 T_{tr}$ ,
- д* – цепочка с потенциалом Леннарда–Джонса при  $T \approx T_{tr}$ ,
- е* – цепочка с потенциалом Леннарда–Джонса при  $T \approx 10 T_{tr}$

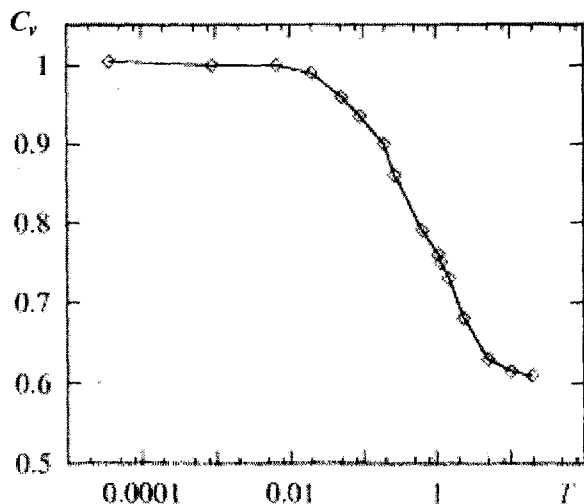


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости цепочки с потенциалом Тоды от температуры.  $N=10$ ,  $n=1$ ,  $\gamma_0=0.001$

## 2.2. Кластеры в ансамблях Морзе с низкой плотностью

Анализ потенциала силы Морзе, действующей на частицу, находящуюся между двумя другими, показывает, что при уменьшении плотности частиц в ансамбле ниже некоторого критического значения  $n_{cl}$  единственный минимум на середине расстояния становится максимумом, и образуются два минимума на расстоянии  $\sigma$  от каждой из частиц [14–17]. Состояние с равномерным распределением частиц становится неустойчивым, и система переходит в кластерное состояние. При плотности значительно меньшей  $n_{cl}$  и малой температуре образуется один кластер<sup>1</sup>, в котором частицы в среднем находятся на расстоянии  $\sigma$  друг от друга. Если рассмотренную выше систему с плотностью  $n=1$  можно трактовать как кристаллическую среду (кристалл), то кластер можно рассматривать как кусочек кристалла. Проанализируем процессы, которые происходят внутри кластера, а также в целом в ансамбле низкой плотности при увеличении температуры.

Если средняя кинетическая энергия частиц в кластере значительно меньше глубины потенциальной ямы, частица не может покинуть кластер, и он будет устойчивым. Его средняя скорость равна 0, но внутри кластера возбуждаются коллективные структуры, по-

добные возникающим в сплошной среде (плотном ансамбле). Разница лишь в том, что концы кластера свободны, поэтому спектр волновых чисел, а соответственно и частот определяется соотношением

$$k_{j0} = (\pi j / N\sigma) \quad (13)$$

вместо (9) для сплошной среды с периодическими граничными условиями.

При увеличении температуры фононы внутри кластера также сначала преобразуются в кноидальные волны, однако уже при температуре  $T \sim 0.1 \epsilon_0 / \epsilon$  частицы начинают покидать кластер, и система переходит в мультикластерное состояние. В качестве его численной характеристики используется функция  $P(l)$  вероятности возбуждения кластеров, содержащих  $l$ -частиц ( $l$ -меров). Отметим, что две соседние частицы считаются принадлежащими различным кластерам, если расстояние между ними превышает некоторое характерное расстояние  $r_{cr}$ , которое определяется из условия, что сила взаимодействия между двумя частицами, удаленными на расстояние, превышающее  $r_{cr}$ , пренебрежимо мала<sup>2</sup>. В частности,  $r_{cr} \approx 1.7\sigma$  при  $a=b=1$ . Таким образом, функция распределения  $P(l)$  показывает, как часто в системе появляется кластер длиной  $l$ . На основании расчетов функции  $P(l)$  выделяются три «фазовых» состояния ансамблей с низкой плотностью: «кристаллическое» с  $P(N)=1$ , «газовое» с  $P(l)$ , имеющей максимум при  $l=1$  и промежуточное («жидкое»), в котором функция распределения имеет больше, чем один максимум. Переход из одного состояния в другое происходит при определенных значениях температуры, которые имеют смысл температур фазовых переходов: «плавления»,  $T_{SL}$ , и «кипения»,  $T_{LG}$  (соответственно  $D_{SL}$  и  $D_{LG}$ ). При  $T \leq T_{SL}$  динамика системы, представляющей один большой кластер («кристалл»), подобна рассмотренной выше в ансамблях большой плотности. Об этом, в частности, свидетельствуют данные расчета динамического структурного фактора (рис. 4, а). Однако вблизи точки  $T_{SL}$  вид SDF кардинальным образом изменяется – он становится подобным 1/шуму (рис. 4, б). Это говорит о том, что происходит фазовый переход, вблизи которого

<sup>1</sup> Если быть более точным и различать отдельные частицы ансамбля, то образуется 1 из  $N$  возможных кластеров, идентифицировать которые можно лишь, например, по номеру частицы, находящейся на левом краю кластера. Это важно, в частности, при подсчете числа состояний системы в процедуре определения энтропии. Но для большинства характеристик совершенно не важно, в каком порядке расположены частицы в кластере.

<sup>2</sup> Строго говоря, такое «геометрическое» определение недостаточно для определения кластера, поскольку не учитывает его энергетические характеристики, от которых зависит время жизни. Например, две встречные частицы на короткое время образуют геометрический димер, не являющийся устойчивым кластером. Однако в ансамблях малой плотности доля таких неустойчивых образований мала, и они практически не влияют на значения характеристик системы.





важны корреляции в любых пространственных и временных масштабах. Отметим, что средняя кинетическая энергия частиц на фазовом переходе «кристалл-жидкость» на порядок меньше, чем глубина потенциальной ямы. Предполагается, что выталкивание концевых частиц единственного кластера при низкой температуре происходит благодаря коллективным возбуждениям в кластере, когда воздействие на частицу соседней частицы происходит когерентным образом. В области высоких температур  $T > T_{Sl}$  с повышением температуры происходит постепенное преобразование спектра SDF от  $1/f$ -типа к виду, наблюдающемуся в «плотных» системах с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе (рис. 4, в). Спектр SDF в них в области тем-

ператур  $T \geq T_{tr}$  соответствует нерегулярным колебаниям, в отличие от систем с потенциалом Тоды. Объясняется это тем, что топологические свойства потенциала Тоды остаются неизменными при любой плотности ансамбля, в то время как в системах с потенциальной ямой конечной глубины при больших смещениях частиц могут образовываться дополнительные потенциальные максимумы (седловые точки). Это приводит к деформации нелинейных структур и расплыванию спектра возмущений.

Процесс распада одного кластера как наиболее упорядоченного состояния на многие кластеры (менее упорядоченные состояния) можно характеризовать зависимостью энтропии системы от температуры. Для рассматриваемой системы энтропия может быть представлена состоящей из двух компонентов. Первый из них,  $S_{id}$ , характеризует ансамбль невзаимодействующих (идеальных) частиц и рассчитывается аналитически [17]:

$$S_{id} = N(0.5 \ln T - \ln n). \quad (14)$$

Соотношение (14) хорошо известно из термодинамики ансамблей идеальных частиц, но может быть получено и на основе функции распределения, являющейся решением уравнения Фоккера-Планка, соответствующего уравнению Ланжевена (6) [1]. Второй компонент,  $S_{in}$ , учитывающий возможное объединение частиц в кластеры, т.е. упорядочение ансамбля, можно оценить, подсчитывая по данным компьютерного моделирования число возможных фазовых состояний с помощью, например алгоритма, Ма [19]. Эта процедура становится реальной, если снизить число возможных фазовых состояний, определяя их достаточно грубо. В численных экспериментах в [17] фазовые состояния различались составом кластеров и направлениями скоростей каждого из кластеров, т.е. величина скорости не учитывалась. Оказывается, что даже такая приближенная оценка энтропии позволяет адекватно характеризовать степень понижения упорядоченности системы с повышением температуры (рис. 5). Так, нетрудно заметить, что плавное повышение энтропии происходит в диапазоне между температурами «плавления» и «кипения».

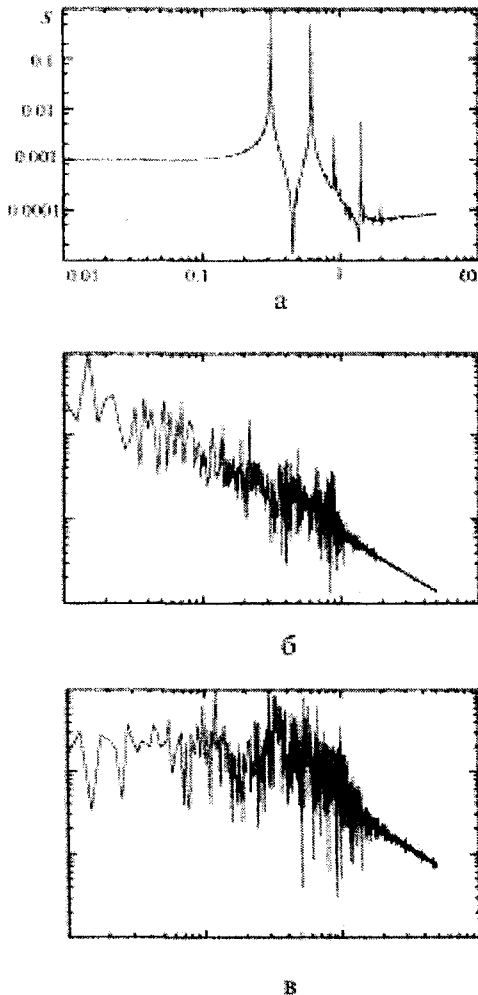


Рис. 4. Динамический структурный фактор  $s=|S(\omega)/S_{max}|$ , где  $S_{max}$  – максимальное значение  $S(\omega)$  в рассматриваемом диапазоне частот для неплотного ансамбля с потенциалом Морзе.  $N=10$ ,  $n=1/3$ ,  $b=1$ ,  $k=0.628$ ; а –  $T=0.001$ , б –  $T=0.1$ , в –  $T=0.5$

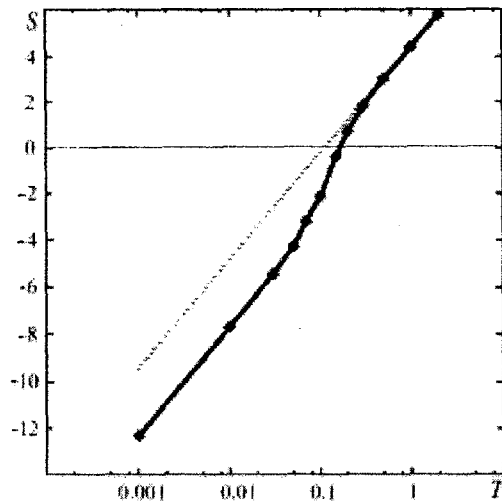


Рис. 5. Зависимость энтропии  $S=S_{id}+S_{in}$  ансамбля пассивных частиц с потенциалом Морзе от температуры (параметра  $D$ ).  $N=4$ ,  $n=1/3$ ,  $b=1$ ,  $\gamma_0=1$ . Штриховой линией показана соответствующая зависимость без учета взаимодействия частиц

#### 2.4. Фазовая диаграмма ансамбля с потенциалом Морзе

Для ансамблей с потенциалом Морзе, так же как и Леннарда-Джонса, существуют два критических значения плотности,  $1 > n_{c1} \geq n_{c2}$ , таких что, единственным устойчивым (с минимумом потенциальной энергии) состоянием ансамбля при  $n > n_{c1}$  является состояние с равномерным распределением частиц, а при  $n < n_{c2}$  – состояние с единственным «большим» кластером,  $N$ -мером [14]. В промежуточном диапазоне значений плотности  $n_{c1} > n > n_{c2}$  устойчивыми являются обе конфигурации, причем  $N$ -мер может образовываться  $N$  способами. Это приводит к тому, что даже при малой температуре система легко переходит от одной конфигурации к другой, находясь в среднем в мультикластерном состоянии. Несмотря на то что промежуточный диапазон плотности может быть весьма узким, поскольку

$$n_{c2} = b / (\ln 2 + b), \tag{15}$$

а  $n_{c1}$  существенно отличается от  $n_{c2}$  лишь при больших  $N$ , так как растет от значения  $n_{c1} = n_{c2}$  при  $N=2$  к 1 при увеличении  $N$ , область мультистабильных состояний может быть достаточно широкой. Это хорошо видно из фазовой диаграммы (рис.6), построенной по результатам расчетов функции  $P(l)$  для ансамб-

ля с  $N=4^3$ . На ней для ансамблей малой плотности  $n < n_{c2}$  показаны области существования «однокластерного» ( $P(N)=1$ ), «газового» (с преобладанием мономеров,  $P(1)=\max$ ) и «жидкого» (с несколькими максимумами  $P(l)$ ) состояний, а для ансамблей с  $n > n_{c2}$  приведена линия, отделяющая область больших температур, в которой частицы ансамбля могут расходиться на расстояние большее  $r_{cr}$ , т.е. на короткое время перестать взаимодействовать друг с другом. Нетрудно видеть, что ансамбли с плотностью, близкой к  $n_{c2}$ , переходят в «жидкое» состояние при гораздо меньших температурах, чем более и менее плотные ансамбли. Об этом также свидетельствуют «изохоры» (рис. 7) ансамбля с построенные на основании расчетов так называемой усредненной силы  $\langle F \rangle$ :

$$\langle F \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\partial U}{\partial x_i} \right| d\tau, \tag{16}$$

которая может рассматриваться как аналог давления для систем с периодическими граничными условиями (см. детали в [14–17, 20]). На рис. 7 приведены зависимости  $\langle F \rangle$  от  $T$  при нескольких постоянных значениях «объема»  $x_{av}=1/n$ : маленьком ( $x_{av}=1$ ), большом ( $x_{av}=5$ ) и двух, близких к критическому ( $x_{av}=1.54$  и  $x_{av}=1.67$ ). Легко видеть, что во всех рассмотренных ансамблях, за исключением ансамбля с  $x_{av}=1.54$ , значение силы  $\langle F \rangle$  соответствует кристаллическому состоянию. Если предположить, что  $\langle F \rangle \sim T^\alpha$ , то в этом случае  $\alpha=0.5$ , как и должно быть в кристалле. Ансамбль с  $x_{av}=1.67$  уже при малой температуре имеет давление, более соответствующее жидкому состоянию, для которого  $0.5 < \alpha < 1$  ( $\alpha=1$  соответствует «газу» согласно закону Клайперона). При температуре  $T \sim 0.2$  «изохоры» ансамблей с  $x_{av}=1.54$  и  $x_{av}=1.67$  сливаются и при дальнейшем повышении температуры остаются соответствующими жидкости. В ансамбле с большой плотностью  $n=1$  величина  $\alpha$  также увеличивается, свидетельствуя о некотором «расплавлении» ансамбля. Но наиболее интересное поведение наблюдается у ансамбля с ма-

<sup>3</sup> Использование в численном эксперименте ансамблей с предельно малым числом частиц  $N < 10$  позволяет проводить исследования в широком диапазоне параметров, получая качественно правильные результаты.



лой плотностью  $n=0.2$ : в диапазоне значений температуры  $0.1 \div 0.5$  давление в системе практически не изменяется с повышением температуры, что свидетельствует о пребывании системы в двухфазном состоянии.

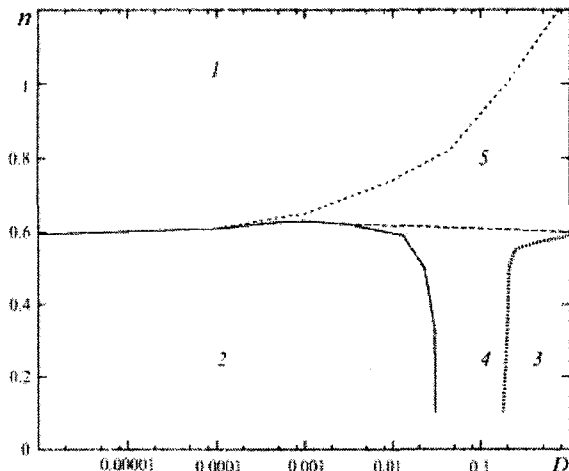


Рис. 6. Фазовая диаграмма на плоскости параметров «температура-плотность» для ансамбля пассивных частиц с потенциалом Морзе,  $N=4$ ,  $\gamma_0=1$ . Показаны области: 1 – сплошной решетки, 2 – однокластерного состояния, 3 – состояния с преобладанием мономеров, 4 – мультикластерного состояния, 5 – состояния плотного ансамбля с разрывом решетки

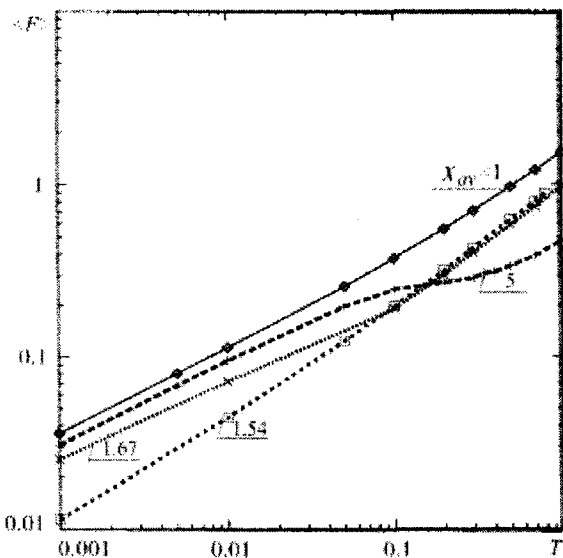


Рис. 7. Зависимость средней силы  $\langle F \rangle$  («давления») от температуры при постоянном «объеме»  $X_{av}$  для ансамбля с потенциалом Морзе.  $N=4$ ,  $b=1$ ,  $\gamma_0=1$

### 3. АТТРАКТОРЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АНСАМБЛЯХ АКТИВНЫХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ

Концепции ансамблей классических (пассивных) броуновских частиц и решеток,

взаимодействующих посредством потенциальных сил частиц, были недавно расширены за счет добавления частицам нового свойства – возможности быть активными [4–6]. Это подразумевает, что коэффициент трения пассивных частиц  $\gamma_0 = \text{const} > 0$  заменяется на зависящий от скорости коэффициент  $\gamma(v)$ , который в определенном диапазоне значений скорости может быть отрицательным. Поэтому частица при движении в среде может не только терять энергию за счет трения, но и извлекать энергию из среды. Не обсуждая здесь возможные механизмы такого энергообмена (см. об этом, например, в [4, 6]), отметим, что, как правило,  $\gamma(v) = \gamma_0 + \gamma_a(v)$  задается в двух формах: Рэлея [5, 21–23]

$$\gamma(v) = -\mu\gamma_0 \left(1 - v^2/v_d^2\right), \quad (17)$$

и в более сложной форме, используемой обычно в биоэнергетике [24–26]

$$\gamma(v) = -\gamma_0 \left(1 - \frac{\delta}{1 + v^2/v_d^2}\right), \quad (18)$$

При малой энергии обе формулы описывают как пассивные частицы (но с непостоянным коэффициентом трения) при  $\mu < 0$  и  $\delta < 1$  соответственно, так и активные, если  $\mu > 0$  и  $\delta > 1$ . При этом формула (17) является асимптотической для (18), если  $\delta = \mu + 1$  и  $v_d^2 = \delta v^2$ . Отсюда следует, что в отсутствие стохастической силы единственное устойчивое состояние несвязанной пассивной частицы  $v = 0$  при  $\mu > 0$  ( $\delta > 1$ ) теряет устойчивость и появляются два новых аттрактора  $v = v_d$  и  $v = -v_d$  – частица становится активной, получая возможность увеличивать свою энергию при движении. В ансамбле частиц, взаимодействующих посредством потенциальных сил, в этом случае появляются сразу несколько аттракторов. Их количество и форма зависят от плотности ансамбля, поэтому рассмотрим опять два асимптотических случая плотного и неплотного ансамблей, а затем обсудим трансформацию характеристик при изменении плотности.

#### 3.1. Диссипативные солитоны цепочки Тоды–Рэлея

Названием «цепочка Тоды–Рэлея» принято обозначать одномерный ансамбль ак-



тивных частиц с коэффициентом трения в форме Рэлея (17), связанных силами с потенциалом Тоды (3) [5, 21–24]. При  $\mu > 0$  в кольцевой цепочке Тоды, состоящей из  $N$  частиц, возможно возбуждение  $N+1$  аттракторов, отличающихся значением средней скорости  $\langle v \rangle$  и бассейнами притяжения. Два аттрактора с наибольшими значениями скорости  $\pm v_d$  соответствуют движению ансамбля как целого вправо-влево, один – в случае четного  $N$  – оптическим колебаниям, в которых соседние частицы движутся в противофазе, а средняя скорость равна нулю, остальные – так называемые диссипативные солитоны. При возбуждении  $m$ -солитонной волны  $m$  частиц движутся навстречу  $N-m$  остальным, поэтому наибольшую скорость имеют две односолитонные моды (они отличаются друг от друга лишь направлением средней скорости). С увеличением  $m$  средняя скорость ансамбля падает, поскольку направление движения солитона противоположно направлению средней скорости (рис. 8). Варьированием на-

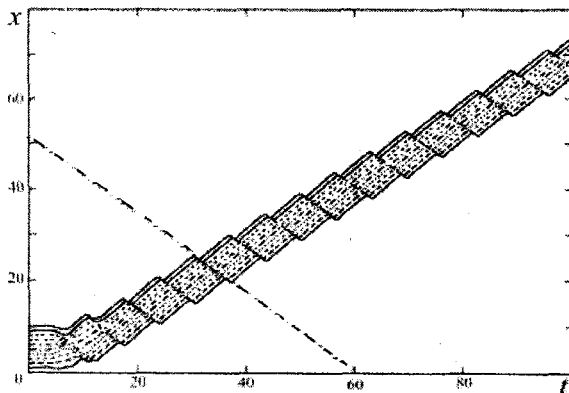


Рис. 8. Траектории 10 частиц в ансамбле активных частиц Тоды–Рэлея при возбуждении единственного солитона (его траектория показана штриховой линией).  $n=1, \mu=1, \gamma_0=0.8, b=1, D=0$

чальных условий в компьютерном эксперименте показано [15, 21–24], что в отсутствие внешнего случайного воздействия на плотный ансамбль наиболее вероятно его движение как целого, а наименее вероятно возбуждение в нем оптических колебаний. Также достаточно легко возбудить односолитонные режимы, которые могут использоваться для реализации предложенных недавно механизмов взаимодействия с внешними частицами [28]. Однако при увеличении амплитуды  $D$  внешней случайной силы именно режимы с наибольшей средней скоростью разрушаются

раньше. Поэтому функция вероятности возбуждения  $m$ -солитонных волн, имеющая при низкой температуре два максимума при  $\langle v \rangle = \pm v_d$ , с возрастанием  $D$  трансформируется в функцию с одним максимумом при  $\langle v \rangle = 0$ <sup>4</sup>. Тем не менее диссипативные солитоны гораздо более устойчивы, чем солитоны в цепочках пассивных частиц, с чем связывают их возможную роль в различных, например биоэнергетических процессах.

### 3.2. Кластеры-аттракторы в неплотных ансамблях Морзе

Так же, как в ансамблях пассивных Тоды–частиц, в цепочке Тоды–Рэлея невозможно образование кластеров. Но в неплотных ансамблях с потенциалом Морзе кластеры образуются, хотя механизм их рождения и свойства отличаются от обнаруженных в пассивных цепочках [14, 16–17]. Во-первых, в отсутствие внешнего шума они являются регулярными аттракторами с ненулевыми значениями кинетической энергии. При низкой температуре система не может «переходить» с одного аттрактора на другой, поэтому вероятность возбуждения того или иного аттрактора определяется размерами его бассейна притяжения. Во-вторых, как показывают данные компьютерного моделирования, аттракторы в неплотных ансамблях другие, чем в плотных. Частицы могут образовать либо один большой кластер, движущийся или направо, или налево со скоростью  $\hat{v}_d$ , либо разделиться на две группы-кластеры, движущиеся навстречу друг другу. Чем сильнее различается количество частиц в кластерах, тем больше средняя скорость ансамбля, которая может быть оценена соотношением

$$\langle v \rangle \approx \hat{v}_d \frac{N-2m}{N}, \quad (19)$$

где  $m$  – число частиц в меньшем кластере.

Вероятность возбуждения того или иного состояния при малой температуре (амплитуде  $D$ ) зависит от соотношения, средней кинетической энергии частицы  $T_{kin} \sim V_d$  и глубины потенциальной ямы  $\Delta U$ . Если кинетическая энергия мала по сравнению с  $\Delta U$ , то при встрече частиц происходит их объединение в кластер, поэтому в этом случае наиболее ве-

<sup>4</sup> Отметим, что, говоря о температуре систем активных частиц, имеют в виду именно величину  $D$ , поскольку температура активных частиц не определяется однозначно средней кинетической энергией, как в классических термодинамических системах (более подробно см., например, [6, 17]).



роятно возбуждение состояния с одним большим кластером [17], которое является аналогом движения ансамбля как целого в плотных ансамблях (решетках). При обратном соотношении энергий наиболее вероятно возбуждение «оптических» двухкластерных колебаний при четном  $N=2M$  [17]. Поэтому, в частности, энтропия системы с двухкластерными состояниями при низких температурах выше, чем энтропия системы с единственным устойчивым состоянием равновесия, несмотря на то что потенциальная энергия двухкластерного состояния выше, чем состояния с единственным кластером. Однако при увеличении температуры возможен переход такой системы в более упорядоченное состояние с одним большим кластером и меньшей энтропией. Лишь при превышении температуры «плавления» кластер начинает разрушаться, как и в ансамбле пассивных частиц. Можно предполагать, что обнаруженное явление повышения упорядоченности поведения системы с ростом температуры является одним из проявлений эффектов стохастического резонанса [8], хотя этот вопрос требует специального изучения. Интересно также, что зависимости температур «плавления» и «кипения» от параметра  $\delta$  являются немонотонными (рис. 9). При  $0 < \delta < 1$  извлечение частицами некоторой энергии из среды не компенсирует полностью потерь энергии, частицы остаются диссипативными, но значения температур «плавления» и «кипения» снижаются. Снижение температур продолжается и в некотором диапазоне значений  $\delta > 1$ . Однако при превышении некоторого критического значения обе температуры фазовых переходов начинают возрастать, поскольку аттракторы системы становятся более устойчивыми.

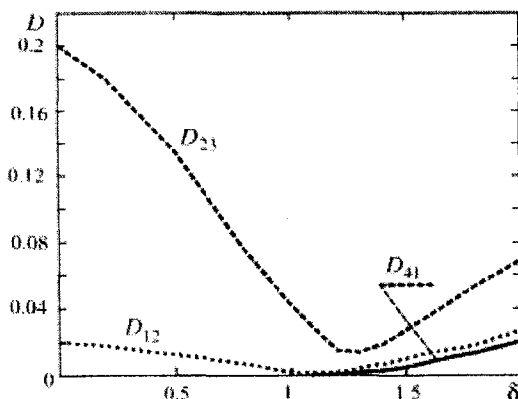


Рис. 9. Зависимость значений шумовой силы, соответствующих фазовым переходам, в ансамбле активных частиц с потенциалом Морзе и «биоэнергетическим» отрицательным трением.  $N=4$ ,  $n=1/3$ ,  $b=1$ . Индексы величин  $D$  показывают, какие области на фазовой диаграмме (см. рис. 10) разделяет данная кривая

### 3.3. Фазовая диаграмма ансамбля активных частиц

На рис. 10, а представлена фазовая диаграмма ансамбля активных частиц с низкой плотностью,  $n < n_{c2}$ ,  $N=4$ ,  $\hat{v}_d=1$  и  $\Delta U=0.5$ . По ней можно судить о трансформации областей реализации различных фазовых состояний, сравнивая ее с аналогичной диаграммой для ансамбля пассивных частиц (рис. 10, б). Нетрудно видеть, что в результате появления аттракторов у ансамбля (область 4) фазовая плоскость устроена теперь сложнее. Область

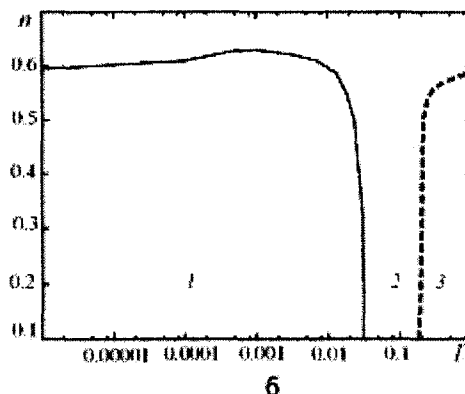
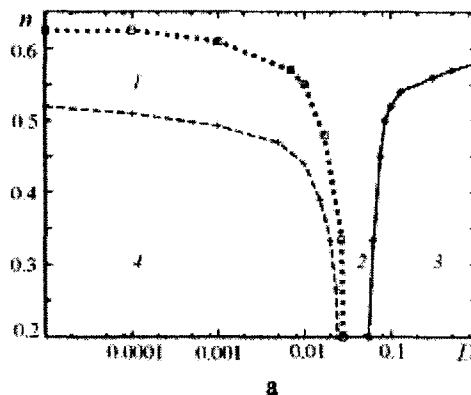


Рис. 10. Фазовая диаграмма на плоскости параметров «температура–плотность» для неплотного ансамбля активных (а) и, для сравнения, пассивных (б) частиц с потенциалом Морзе,  $N=4$ ,  $\gamma_0=1$ ,  $\delta=2$ . Показаны области: 1 – однокластерного состояния, 2 – мультикластерного состояния, 3 – состояния с преобладанием мономеров, 4 – двухкластерного состояния

реализации наиболее устойчивого состояния с единственным кластером существует в достаточно широком диапазоне температур только в ансамблях с плотностью, близкой к критическому значению. С понижением плотности она сильно сокращается и возможно, что при низкой плотности исчезает вовсе. Очевидно, что с увеличением параметра  $\delta$  область с превалирующим возбуждением одного кластера уменьшается все больше, а об-



ласть мультистабильных состояний-аттракторов все более расширяется. В результате ансамбль все более теряет свойства классической термодинамической системы с известными температурными зависимостями усредненных характеристик. Он превращается в мультистабильную автоколебательную систему, в которой лишь при большой интенсивности внешнего шума могут происходить переходы с аттрактора на аттрактор, определяющие, как можно предполагать, другую динамику нежели у ансамблей с пассивными частицами. Однако ее закономерности еще предстоит выяснить.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нелинейность потенциалов взаимодействия в ансамблях классических (пассивных) броуновских частиц может приводить при достаточно высоких интенсивностях внешнего шума (температуры окружающей среды) к образованию нелинейных коллективных пространственно-временных структур, включая солитоноподобные структуры и кластеры. Их возбуждение вызывает изменение макросостояний ансамблей, в частности, удельной теплоемкости, давления, энтропии. Инструментами для идентификации коллективных структур могут служить динамический структурный фактор и функция распределения вероятности возбуждения кластеров, полученные при численном моделировании поведения системы, в том числе с использованием ансамблей с очень малым числом частиц. В системах с потенциалом Toda пространственные структуры более устойчивы, чем в системах с потенциалами, обладающими потенциальной ямой конечной глубины. При большой энергии частиц спектр пространственно-волновых структур в системах с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе соответствует нерегулярному поведению даже при изоляции системы от внешней среды. Вблизи фазовых переходов спектр имеет вид  $1/f$  типа.

В плотных ансамблях (цепочках) активных броуновских частиц возбуждаются диссипативные солитоны, причем вероятность возбуждения солитонов с более высокой средней скоростью ансамбля выше. В ансамблях низкой плотности с потенциалом Морзе при низкой температуре частицы или образуют один большой кластер или разде-

ляются на два кластера, движущихся навстречу друг другу. В последнем случае при повышении температуры возможен переход системы в более упорядоченное состояние с единственным кластером.

#### Библиографический список

1. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986.
2. Климонтович Ю.Л. Нелинейное Броуновское движение // УФН. 1994. Т. 37. С.737–766.
3. Молекулярная динамика ферментов / Под ред. Ю.М. Романовского, В. Эбелинга. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000.
4. Stochastic Dynamics of Reacting Biomolecules / Eds. W. Ebeling, L. Schimansky-Geier, Yu. Romanovsky. Singapore: World Scientific, 2002.
5. Nekorkin V.I., Velarde M.G. Synergetic Phenomena in Active Lattices. Patterns, Waves, Solitons, Chaos. Berlin: Springer, 2002.
6. Schweitzer F. Brownian Agents and Active Particles. Collective Dynamics in the Natural and Social Sciences. Berlin: Springer, 2003.
7. Toda M. Теория нелинейных решеток. М.: Мир, 1984.
8. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. М.: Ижевск, 2003.
9. Никитин Н.Н., Разевич В.Д. Методы цифрового моделирования стохастических дифференциальных уравнений и оценка их погрешностей // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1978. Т.18, № 1. С. 106–117.
10. Toda M., Saitoh N. The classical specific heat of the exponential lattice // J. Phys. Soc. (Japan) 1983. V. 52. P. 3703–3705.
11. Bolterauer H., Oppen M. Solitons in the Statistical Mechanics of the Toda Lattice. // Condensed Matter. 1981. V. B42. P.155–161.
12. Jenssen M., Ebeling W. Distribution functions and excitation spectra of Toda systems at intermediate temperatures // Physica D. 2000. V. 141. P.117–132.
13. Ebeling W., Chetverikov A., Jenssen M. Statistical thermodynamics and non-linear excitations of Toda systems // Ukrain. Phys. J. 2000. V. 45. P. 479–487.
14. Dunkel J., Ebeling W., Erdman U. Thermodynamics and transport in an active Morse ring chain // Eur. Phys. J. 2001. V. B24. P. 511–524.
15. Dunkel J., Ebeling W., Erdman U., Makarov V.A. Coherent motions and clusters in a dissipative Morse ring chain // Intern. J. Bif. and Chaos. 2002. V. 12, № 11. P. 2359–2377.
16. Chetverikov A., Dunkel J. Phase behavior and collective excitations of the Morse ring chain // Eur. Phys. J. 2003. V. B35. P. 239–253.
17. Chetverikov A., Ebeling W., Velarde M.G. Thermodynamic and phase transitions in dissipative and active Morse chain // Eur. Phys. J. 2005. V. 44. P. 509–519.
18. Ланда П.С. Нелинейные колебания и волны. М., 1997.



19. *Shang-keng Ma*. Calculation of entropy from data of motion // *J. Stat. Phys.* 1981. V. 26. P. 221.
20. *Четвериков А.П., Эбелинг В.* Структурные свойства молекулярных цепочек с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45, № 3. С. 445–451.
21. *Makarov V.A., Ebeling W., Velarde M.* Soliton-like waves on dissipative Toda lattices // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2000. V. 10. P. 1075–1089.
22. *Ebeling W., Erdman U., Dunkel J., Janssen M.* Nonlinear Dynamics and Fluctuations of Dissipative Toda Chains // *J. Stat. Phys.* 2000. V. 101. P. 443–457.
23. *Makarov V.A., del Rio E., Ebeling W., Velarde M.G.* Dissipative Toda-Rayleigh lattice and its oscillatory modes // *Phys. Rev. E.* 2001. V. E64. P. 036601–1/14.
24. *Rio E. del, Makarov V.A., Velarde M.G., Ebeling W.* Mode transitions and wave propagation in a driven-dissipative Toda-Rayleigh ring // *Phys. Rev. E.* 2003. V. E67. P. 056208–1/9.
25. *Ebeling W., Schweitzer F., Tilch B.* Active Brownian particles with energy depots modeling animal mobility // *Biosystems.* 1999. V. 49. P. 17–29.
26. *Schweitzer F., Ebeling W., Tilch B.* Phys. Complex Motion of Brownian Particles with Energy Depots // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 5044–5047.
27. *Erdman U., Ebeling W., Schimansky-Geier L., Schweitzer F.* Brownian particles far from equilibrium // *Eur. Phys. J. B.* 2000. V. B15. P. 105–113.
28. *Velarde M.G., Ebeling W., Chetverikov A.P.* On the possibility of electric conduction mediated by dissipative solitons // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2005. V. 15, № 1. P. 245–251.

УДК 539.194

## ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Г.Н. Тен, Т.Г. Булова, В.И. Баранов\*

Саратовский государственный университет,  
кафедра прикладной оптики и спектроскопии  
E-mail: TenGN@info.sgu.ru

\*Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

Рассмотрены методы определения параметров молекулярных моделей в возбуждённых электронных состояниях. Построены структурно-динамические модели многоатомных молекул полуэмпирическим методом гибридных атомных орбиталей. Показана возможность идентификации по электронно-колебательным спектрам таутомерных форм в разных фазовых состояниях, а также с учетом межмолекулярного взаимодействия.

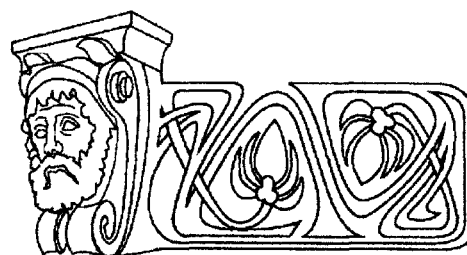
### VIBRONIC SPECTRA AND STRUCTURE OF EXCITED STATES OF POLYATOMIC MOLECULES

G.N.Ten, T.G. Boulova, V.I. Baranov

The methods of determination of molecular model parameters in excited electronic states are considered. Structural-dynamic models polyatomic molecules are developed using a semi-empirical method of hybridized atomic orbitals. It is shown that the electronic-vibrational spectra make it possible to identify the tautomeric forms in different phases states, taking into account the intermolecular interaction.

#### ВВЕДЕНИЕ

Исследование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул является одной из актуальных задач теоретической и экспериментальной молекулярной спектроскопии. Современное спектроскопическое исследование с необходимостью предполагает построение теоретического спектра, причём тем более точного и подробного, чем более детальной является изучаемая молекулярная модель.



Расчёт структуры электронных спектров многоатомных молекул требует решения двух задач: вычисления возникающих в теории интегралов и определения изменения структуры молекул при возбуждении. Если первую задачу можно считать решённой, так как разработаны соответствующие методы и они реализованы в виде программ [1–3], то при решении второй задачи возникают существенные трудности.

Как известно, знание изменения геометрии при электронном возбуждении является важным фактором для выявления связи химических и биофизических свойств молекул в возбужденном состоянии с характеристиками соответствующих электронных переходов, что представляет несомненный интерес как для прогнозирования свойств объектов при молекулярном моделировании [4, 5], так и для теории химических реакций [6, 7, 8].

Целью настоящего обзора является обсуждение существующих методов определения параметров потенциальных поверхностей многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях и расчёт вибронных спектров кислородосодержащих и гетероциклических соединений на основе полученных структурно-динамических моделей.



### 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Имеющиеся современные методы исследования структуры молекулы в основном состоянии – рентгеновский структурный анализ, нейтронография, электронография и др. – достаточно хорошо разработаны и успешно применяются для определения геометрических параметров молекул. Гораздо сложнее задача определения структуры молекулы в возбуждённых электронных состояниях. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул являются одним из немногих экспериментальных источников информации о структуре молекул в возбуждённых электронных состояниях.

Определение геометрии многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях на основе экспериментальных данных, получаемых из структурных электронных спектров, осуществляется либо путём вычисления изменений моментов инерции молекулы по известной вращательной структуре спектров, либо решением обратной вибрональной задачи с использованием данных о колебательной структуре спектров. Основным недостатком этих подходов является то, что экспериментальной информации оказывается недостаточно для однозначного решения задачи. Определение геометрических параметров возбуждённых состояний на основе вращательных постоянных часто даёт неоднозначный результат, так как для данного изотопного состава молекулы измеряют максимум три момента инерции ( $I_a \leq I_b \leq I_c$ ). Для симметричных молекул, например для плоских, имеющих симметрию  $C_{2v}$ , определяют всего два момента инерции –  $I_a, I_b$  ( $I_c = I_a + I_b$ ), которых достаточно лишь для определения двух равновесных параметров.

В тех случаях, когда имеются экспериментальные данные об эффективных моментах инерции молекулы в возбуждённых состояниях, может быть получена очень важная информация о симметрии молекулы в возбуждённом состоянии, а именно является молекула плоской или нет, а также о величине изменений соответствующих геометрических параметров.

Эффективные моменты инерции из-за наличия колебаний в молекуле приводят к дефекту момента инерции  $\Delta = I_c^o - I_a^o - I_b^o$ . Выяснено, что плоские колебания дают положительный вклад в  $\Delta$ , а неплоские – отрицательный. В некоторых случаях по величине  $\Delta$  можно судить о величине изменений соответствующих геометрических параметров мо-

лекулы. Так, для молекулы формальдегида дефект момента инерции в основном состоянии положительный и составляет  $+0,057$  (а.е.м.)  $\text{Å}^2$ , а в первом возбуждённом синглетном состоянии эта же величина является отрицательной:  $\Delta = -0,11$  (а.е.м.)  $\text{Å}^2$ ; отсюда делается вывод о неплоской конфигурации молекулы в первом возбуждённом состоянии, а расчёт даёт величину угла выхода связи CO из плоскости HCH, равную  $21^\circ$  [9].

Для триплетных состояний определение постоянных вращения, а соответственно и геометрических параметров, затруднено, так как даже для двухатомной молекулы CO вращательная структура триплет-синглетного перехода намного сложнее, чем для синглет-синглетного.

Для более сложных многоатомных молекул число определяемых параметров явно превышает число известных из эксперимента моментов инерции, поэтому для определения геометрии в возбуждённом состоянии необходимо привлекать дополнительные данные: или данные квантово-химического расчёта, или же инерционные постоянные для аналогичных электронных переходов одного ряда молекул с различными замещениями.

Так сделано, например, при определении геометрических параметров первых возбуждённых состояний фторбензола, фенола, анилина, хлорбензола, бромбензола, п-дифторбензола, п-фторбензола, п-фторанилина, п-хлорфторбензола и п-дихлорбензола [10]. Но и в этом случае решение неоднозначно, получается несколько вариантов возможной конфигурации молекулы в возбуждённом состоянии. Выполненный таким образом расчёт валентных углов молекулы фторбензола в первом возбуждённом состоянии даёт два варианта для значения изменения угла  $\gamma(\text{CCC})$  фрагмента  $\text{C}_2\text{C-F}$ : первый –  $3,7^\circ$  при неизменяющемся противоположном угле, второй –  $1,3^\circ$  и  $2,3^\circ$  для изменений этих противоположных углов соответственно.

Часто, когда рассматривается переход  $\pi\pi^*$ -типа в молекулах с сопряжёнными связями, изменения валентных углов невелики, они мало влияют на колебательную структуру электронного спектра, и с достаточно высокой степенью точности при расчёте электронно-колебательного спектра можно ограничиться учётом лишь изменений длин связей. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты расчётов спектров поглощения и флуоресценции молекул бутадиена, гексатриена, дифенилгексатриена, антрацена, стильбена, бензонитрила и др. В данном слу-





чае для определения структурно-динамической модели молекулы в возбужденных состояниях удобно пользоваться различного рода полуэмпирическими зависимостями и корреляциями, а именно корреляциями между длиной, силовой постоянной и порядком (индексом) связи. Впервые зависимость такого рода была получена Коулсоном, затем появилось большое число всевозможных модификаций и уточнений. Корреляции, полученные Е.М. Поповым с соавторами [11], по-видимому, являются наиболее точными и справедливыми в более широком интервале значений длин и порядков связей, так как они не предполагают какого-либо аналитического вида зависимости. Эти корреляции, как и отмеченные выше, справедливы для связей  $\pi$ -типа. Для связей  $\sigma$ -типа в работе [12] предложено использовать зависимости между длиной, силовой постоянной и индексом связи, инвариантным относительно вращения системы координат и характеризующим величину электронного заряда на связи. Первые попытки получения корреляций, учитывающих  $\sigma$ -порядки связей, были сделаны в [13]. Хотя все эти корреляции и были получены на основе экспериментальных и расчётных данных для основного состояния молекул и поэтому, строго говоря, применимы именно для этого состояния, нет принципиальных оснований полагать, что они несправедливы или существенно изменятся при переходе к возбужденным состояниям.

Подтверждением этого являются результаты анализа, проведённого в работах [14, 15], а также многочисленные расчёты колебательной структуры электронных спектров многоатомных молекул [16, 17], в которых при выборе моделей возбужденных состояний использовались эти зависимости. Результаты таких расчётов показали хорошее согласие с экспериментом.

Однако в целом ряде случаев учёт изменений только длин связей недостаточен. Проведённые в [18] оценки показали, что, например, для  $\pi\pi^*$ -переходов в сопряженных системах с гетероатомами величины изменений длин связей и валентных углов одного порядка; максимальные относительные изменения длин связей составляют 2–3%, а валентных углов – 1–3%.

Наиболее эффективным средством построения структурно-динамической модели молекулы в возбужденном состоянии является решение обратной вибронной задачи, однако на этом пути возникают две трудности принципиального характера. Известно, что искомые изменения естественных координат равны  $\Delta S = L'D$ , где  $L'$  – матрица форм колебаний в возбужденном состоянии,  $D$  – вектор

сдвига минимума потенциальной поверхности по нормальным координатам. Поэтому при решении обратной спектральной задачи необходимо определить величины  $D$  и  $L'$ .

Первая трудность обусловлена неопределённостью знаков смещений нормальных координат  $D$ . Это приводит к неоднозначности решения задачи, связанной с перебором всех возможных комбинаций знаков смещений. Для достаточно больших многоатомных молекул число вариантов оказывается очень большим. В связи с этим необходимо привлечение дополнительных данных для выбора правильного варианта решения задачи, например данных об изменении распределения электронного заряда при возбуждении молекулы, полученных квантово-химическим расчётом, или результаты анализа вращательной структуры вибронных полос.

Вторая трудность связана с тем, что неизвестны формы колебаний молекул в возбужденном состоянии  $L'$ . Поэтому часто при решении обратной электронно-колебательной задачи предполагают неизменность форм колебаний молекулы при её переходе в возбужденное электронное состояние, что эквивалентно пренебрежению перепутыванием нормальных координат, т.е. эффектом Душинского. Более того, часто пренебрегают не только перепутыванием, но и изменением частот колебаний.

Наиболее общая методика и алгоритмы решения обратной вибронной задачи, учитывающие изменения форм и частот колебаний и геометрию молекул при возбуждении, были предложены в работах [19–21]. Для построения структурно-динамической модели молекулы в возбужденном состоянии в этой методике используются одновременно данные из электронно-колебательно-вращательных спектров (частоты и интенсивности колебательных компонент, вращательные постоянные и моменты инерции молекулы в возбужденном состоянии). Применение данной методики к исследованию спектров ряда молекул (пирозин, сим.-триазин, сим.-тетразин) и построение структурно-динамических моделей этих молекул в возбужденных состояниях дало хорошие результаты.

Следует однако заметить, что конечный результат решения обратной электронно-колебательной задачи существенно зависит от надёжности определения и интерпретации исходных данных. Например, в работе [22] при определении изменения геометрии молекулы *p*-бензохинона при переходе в первое возбужденное синглетное состояние использовалась следующая интерпретация колебательных компонент:  $1220\text{ см}^{-1}$  – колебание растяжения двойной связи CO,  $1109\text{ см}^{-1}$  –



колебания углов ССН. Получены следующие значения изменения валентных углов:  $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 3^\circ 25'$ ,  $\Delta\gamma_{\text{НСС}} = 15^\circ 40'$ . Решение обратной задачи с изменённой интерпретацией спектра [18] (интерпретация колебания с частотой  $1109 \text{ см}^{-1}$  считается ошибочной, и прогрессию по этому колебанию пренебрегают) дало другие, существенно отличающиеся значения изменений этих углов:  $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 2^\circ 20'$ ,  $\Delta\gamma_{\text{НСС}} = 3^\circ 45'$ , которые лучше согласуются с результатами расчёта [23] ( $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 2^\circ$ ).

Совершенно ясно, что в большинстве случаев надёжная интерпретация экспериментальных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул невозможна без проведения прямых расчётов этих спектров для определённых тем или иным способом моделей молекулы в возбуждённом состоянии. Данная интерпретация будет тем более правильной, чем ближе заданная модель к истинной структуре молекулы в возбуждённом состоянии. В связи с этим необходимо развитие альтернативных методов определения структурно-динамических моделей в возбуждённых состояниях, не использующих данных, получаемых из исследуемых электронно-колебательных спектров.

Таковыми альтернативными методами являются либо неэмпирические (например, методы *ab initio*, DFT), либо полуэмпирические квантовохимические методы (например, метод MINDO и его различные модификации). Эти методы дают удовлетворительное значение для геометрии молекул в возбуждённых состояниях: отклонения рассчитанных длин связей и валентных углов от экспериментальных значений достигают соответственно  $\Delta l \sim 0.01 - 0.05 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\varphi \sim 1 - 5^\circ$ , то есть соизмеримы с изменениями соответствующих параметров при возбуждении молекулы [24, 25], а погрешности в определении частот колебаний даже превышают аналогичные изменения, что обусловлено, главным образом, недостатками самой адиабатической модели. Решение же обратной вибронной задачи во многом зависит от выбора начальной модели возбуждённого состояния молекулы.

Как показали последние исследования [26–34], развитие методов как полуэмпирического, так и неэмпирического характера позволяет количественно воспроизводить тонкую колебательную структуру электронных спектров. Из наиболее перспективных можно отметить метод частотных сдвигов и метод переноса масштабирующих множителей Пулай, применяемых для корректировки результатов *ab initio* расчётов силовых полей и частот нормальных колебаний, показавших свою эффективность при расчётах молекул бензола, хлорбензола и фторбензола [26–28], а

также параметрический полуэмпирический метод, погрешность расчёта которого составляет по частоте  $\Delta\nu \leq 20 - 30 \text{ см}^{-1}$ , по интенсивности  $\Delta I \leq 15 - 20\%$  для наиболее характерных фундаментальных линий [29–34].

## 2. ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ МЕТОДОМ ГИБРИДНЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ) И РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

В случае малых и средних молекул хорошую эффективность показал метод гибридных атомных орбиталей (ГАО) в сочетании с использованием полуэмпирических корреляций. Суть этого метода заключается в использовании при описании электронной структуры молекул симметризованных базисных функций, а именно гибридных атомных орбиталей. Основные положения данного подхода к определению изменений валентных углов молекул при электронном возбуждении были изложены в работе [35]. Базис ГАО выбирается из принципа наибольшего перекрытия ГАО для связанных атомов и поэтому направления ГАО фактически совпадают с направлениями связей, а углы между ГАО отвечают валентным углам многоатомной молекулы. Изменение распределения электронной плотности при возбуждении молекулы интерпретируется как изменение гибридизации, что приводит к изменениям углов между ГАО, которые и дают искомые изменения валентных углов молекулы.

Вычисление изменений валентных углов молекул при возбуждении сводится к решению системы линейных уравнений (в предположении относительной малости изменений зарядов) вида

$$\begin{aligned} \xi_A^i &= 2 \sum_r \zeta_r \delta c_r^i, \\ \xi_{AB}^i &= \delta c_r^i + \delta c_{r'}^i + \\ &+ \sum_r \zeta_{ss}^{rr'} (\delta d_{r's}^i + \delta d_{rs}^i), \end{aligned}$$

где  $\xi_A^i = \Delta Q_A / Q_A$ ,  $\xi_{AB}^i = \Delta Q_{AB} / Q_{AB}$  – относительные изменения зарядов на атоме А и связи АВ в *i*-м возбуждённом состоянии;  $\delta c_r^i = \Delta c_r^i / c_r$ ,  $\delta d_{rs}^i = \Delta d_{rs}^i / d_{rs}$  – относительные изменения коэффициентов в представлении *r*-й ГАО через АО данного атома  $\varphi_r^{iAO} = \sum_s c_r d_{rs} \times \varphi_r^{AO}$ ,  $\zeta_r = c_r^2 / \sum_r c_r^2$ ,  $\zeta_{ss}^{rr'} = d_{rs} d_{r's} s_{ss}^{AO} / \sum_{ss'} d_{rs} \times d_{r's'} s_{ss'}^{AO}$  – относительные вклады соответственно *r*-й ГАО в заряд на атоме А и перекрытия *s*-й и *s'*-й АО в перекрытие ГАО *r*-й и *r'*-й атомов А и В.

Данный метод был применён для расчёта



изменений валентных углов молекул, первые возбуждённые состояния которых являются переходами пл\*-типа, так как именно в таких состояниях происходит достаточно значительное перераспределение (по сравнению с основным)  $\sigma$ -электронной плотности, которое приводит к соответствующим изменениям валентных углов [18].

Сравнение полученных изменений ва-

лентных углов с литературными данными, основанными на экспериментальной информации, показывает, что метод ГАО даёт хорошее согласие с этими данными (отличия  $\leq 1^\circ$ ), то есть точность данного метода определения изменений валентных углов многоатомных молекул оказывается выше существующих *ab initio* и полуэмпирических квантово-химических методов (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление различных методов расчёта геометрии молекул в возбуждённых состояниях

Молекула	Эксперимент	Расчёт		
		Полуэмпирические	<i>Ab initio</i>	ГАО
H <sub>2</sub> CO	$\alpha_{\text{HCH}} = 118,0^\circ$ [36]	114,8 [38]	120,8 [37]	117,6 [41]
H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$\Delta\alpha_{\text{CNC}} = 3,4^\circ$ [18]	2,0 [39]	4,0 [40]	3,6 [42]

#### Примеры расчёта спектров кислородосодержащих молекул

Изменение геометрии молекулы при возбуждении играет определяющую роль в формировании колебательной структуры её электронного спектра. Для проверки правильности вычисленной геометрии молекулы в возбуждённом состоянии необходимо рассчитать соответствующий электронный спектр (например, спектр поглощения) и сравнить его с экспериментом. Согласие теоретического и экспериментального спектров будет свидетельствовать об адекватности выбранных структурно-динамических моделей в комбинирующих электронных состояниях реальной структуре молекул.

Полный расчёт и интерпретация электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с помощью методики [3] требует полной информации о частотах и формах колебаний молекул в комбинирующих электронных состояниях. Поэтому сначала необходимо вычислить частоты и формы колебаний рассматриваемой молекулы в основном электронном состоянии, а после выбора модели молекулы в возбуждённом электронном состоянии – частоты и формы колебаний этой модели.

**Глиоксаль H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Колебательные уравнения записывались и решались в системе зависимых естественных внутренних коор-

динат молекул (координаты растяжения связей, изменения валентных углов, неплоские координаты выхода связи из плоскости и кручения). Молекулярная диаграмма представлена на рис. 1, а, б. Геометрические параметры молекулы глиоксаля ( $\Gamma$ ) в основном состоянии, используемые при расчёте нормальных колебаний, были следующие [43]:

$$q_{\text{CC}} = 1,525 \text{ \AA}, \quad q_{\text{CO}} = 1,207 \text{ \AA}, \quad q_{\text{CH}} = 1,116 \text{ \AA}, \\ \alpha_{\text{CCO}} = 121,2^\circ, \quad \alpha_{\text{HCO}} = 126,6^\circ.$$

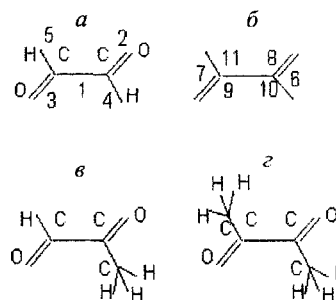


Рис. 1. Молекулярные диаграммы молекул глиоксаля с обозначением естественных координат (а, б), метилглиоксаля (в) и биацетила (з)

Значения силовых постоянных, результаты расчёта частот плоских колебаний  $\Gamma$  приведены в табл. 2, 3.

Для выбора модели молекулы в возбуж-

Таблица 2

Силовые постоянные ( $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) для плоских колебаний глиоксаля

Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение
K <sub>1</sub>	7.0111	K <sub>1,2</sub>	0.4464	K <sub>2,8</sub>	0.6937	K <sub>8,11</sub>	-0.0767
K <sub>2</sub>	18.3924	K <sub>1,6</sub>	-0.0375	K <sub>2,10</sub>	0.0461	K <sub>10,11</sub>	0.1376
K <sub>4</sub>	7.2846	K <sub>1,8</sub>	0.4211	K <sub>6,8</sub>	-0.0449	$\rho_1^{2,4}$	0.5067
K <sub>6</sub>	1.0963	K <sub>1,10</sub>	0.3851	K <sub>6,10</sub>	0.0238	$\rho_1^{3,5}, \phi_1^{2,4}$	0.0414
K <sub>8</sub>	1.2267	K <sub>2,3</sub>	-0.7749	K <sub>8,9</sub>	0.1985	$\chi_{3,5}^{2,4}$	0.4444
K <sub>10</sub>	0.5624	K <sub>2,6</sub>	0.2812	K <sub>8,10</sub>	0.0741		

Примечание. K<sub>i</sub> – диагональные силовые постоянные, K<sub>i,j</sub> – силовые постоянные взаимодействия координат,  $\rho$ ,  $\phi$ ,  $\chi$  – силовые постоянные неплоских координат.



дённом состоянии были использованы корреляции между длинами, силовыми постоянными и индексами (порядками) связей и ре-

зультаты вычислений изменений валентных углов при возбуждении, полученные методом ГАО (табл. 4).

Таблица 3

Результаты расчёта нормальных колебаний глиоксала в основном ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и возбуждённом ( $\nu'$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) электронных состояниях

Номер колеб.	Отнесение	$\nu$	$\nu'$
Симметрия $a_g$			
1	Q(C-H)	2844 (2844)*	2808
2	Q(C=O), $\beta$ (CCH), $\beta$ (OCH)	1754 (1745)	1609
3	$\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1334 (1338)	1294
4	Q(C-C), $\gamma$ (CCO), $\beta$ (CCH)	1062 (1060)	1071
5	$\gamma$ (CCO), $\beta$ (CCH)	553 (553)	550
$a_u$			
6	$\rho$ (C-H)	800 (801)	800
7	$\chi$ (C-C)	127 (126)	127
$b_g$			
8	$\rho$ (C-H)	1047 (1047)	1047
$b_u$			
9	Q(C-H)	2833 (2835)	2797
10	Q(C=O), $\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1741 (1732)	1563
11	$\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1309 (1312)	1294
12	$\beta$ (CCH), $\gamma$ (CCO)	338 (338)	337

\* В скобках приведены экспериментальные значения частот [44].

Таблица 4

Рассчитанные изменения длин связей ( $\Delta l$ , Å) и углов ( $\Delta \phi$ , град) молекул Г, МГ и БА при переходе в возбуждённое электронное состояние

Связь, угол	$\Delta l, \Delta \phi$			Связь, угол	$\Delta l, \Delta \phi$		
	Г [41]	МГ [46]	БА* [47]		Г [41]	МГ [46]	БА* [47]
C-C	-0.01	-0.01	-0.045 (-0.038)	$\angle C_{мет}CO$	-	2.6	1.5 (-0.2)
C-C <sub>мет</sub>	-	0.01	0.01(0.014)	$\angle OCH$	0.6	0.6	-
C=O	0.054	0.04	0.036 (0.028)	$\angle CCH$	-5.9	-5.9	-
C-H	0.004	0.001	0.001(-0.001)	$\angle CCC$	-	-1.5	-2.3(-0.9)
$\angle CCO$	5.3	5.3	0.8 (1.1)	$\angle CC_{мет}H$	-	-	-1.6(-1.0)

\* В скобках приведены данные *ab initio* для эллиптической конфигурации [48].

При расчёте электронно-колебательных спектров учитывался эффект Душинского (перепутывание нормальных координат комбинирующих электронных состояний), который, как известно, может привести к значительным изменениям интенсивностей отдельных колебательных линий. В табл. 5 для иллюстрации приведены матрица поворота  $I$  и вектор сдвига  $D$  для полносимметричных колебаний молекулы Г. Напомним, что нормальные координаты комбинирующих электронных состояний связаны между собой соотношением  $Q' = IQ + D$ , где матрица перепутывания  $I$  и вектор сдвига  $D$  положения минимума потенциальной поверхности при возбуждении молекулы определяются матрица-

ми преобразования форм, сопряжённых импульсов, частотами колебаний в комбинирующих электронных состояниях и изменением естественных колебательных координат.

Сопоставление расчётных спектров с экспериментальным показало, что модель молекулы Г, учитывающая изменения только длин (и силовых постоянных) связей, плохо отражает реальную структуру молекулы в возбуждённом состоянии, соответствующий расчётный спектр совершенно не согласуется с экспериментальным (рис. 2, а, б). Если же учесть изменения валентных углов, то вычисленный спектр существенно изменяется, и в целом расчёт и эксперимент хорошо согласуются (рис. 2, в).

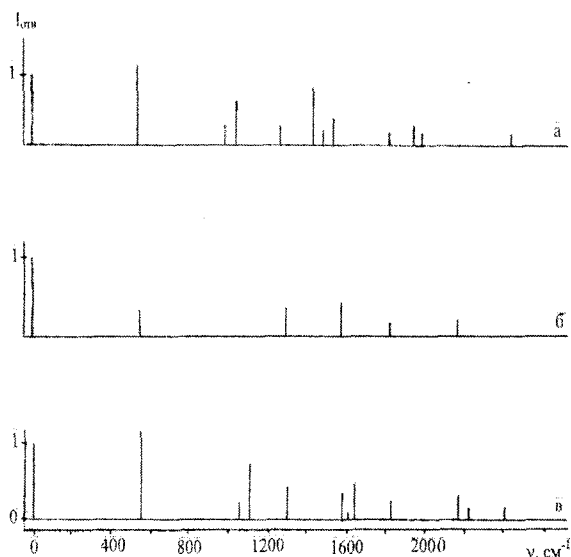


Рис. 2. Спектр поглощения молекулы глиоксала: *a* – эксперимент [45] без колебательных компонент, соответствующих неплоским колебаниям; *b* – расчет с учетом изменений длин связей при возбуждении; *v* – расчет с учетом изменений длин связей и валентных углов

**Метилглиоксаль ( $(\text{CH}_3)\text{HC}_2\text{O}_2$  и биацетил ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_2$ .** Рассчитанные изменения валентных углов и длин связей метилглиоксала (МГ) и биацетила (БА) при электронном возбуждении [46,47] приведены в табл. 5. Как в основном, так и в возбужденных состояниях для БА выбиралась эклиптическая конфигурация (относительно связей СН и СО).

Таблица 5

Матрица перелутывания  $I$  и вектор сдвига  $D$  полностью симметричных колебаний глиоксала

$\nu$	$\nu'$	$I$	$D$
1754	1609	0.997	1.785
1334	1294	1.003	-0.201
1062	1071	0.959 -0.189	0.127
553	550	0.244 0.933	-1.086

Примечание.  $\nu$  и  $\nu'$  – частоты колебаний в основном и возбужденном состояниях,  $\text{см}^{-1}$ .

Сравнение показывает, что характер изменения длин связей Г, МГ и БА не меняется: центральная связь СС уменьшается, а связи СО и СС<sub>мет</sub> увеличиваются, что связано с перераспределением электронной плотности со связей С=О на С–С при возбуждении молекул. При этом в ряду Г, МГ и БА изменение связи СО уменьшается (в среднем на 15%), а СС увеличивается за счет дополнительного для метилзамещенных молекул перераспределения электронной плотности при возбуждении со связи СС<sub>мет</sub> на СС и СО (для связи СН в Г и МГ изменение электронной плотно-

сти пренебрежимо мало). Для изменений углов при возбуждении также видна определенная закономерность, которая заключается в увеличении угла ССО (С<sub>мет</sub>СО) и уменьшении угла ССН (ССС). Эти изменения уменьшаются при метилзамещении. Отметим, что вычисленные изменения геометрии БА при возбуждении коррелируют с результатами расчета *ab initio* методом [48] (табл. 4).

Расчет спектров поглощения и флуоресценции проводился для двух структурных моделей, а именно с учетом изменений только длин связей (модель 1), а также и валентных углов (модель 2). Такая последовательность, как показали предыдущие исследования [41, 42, 46], облегчает интерпретацию спектра и позволяет количественно оценить роль изменений разных естественных координат в формировании колебательной структуры спектров.

В целом рассчитанные спектры поглощения и флуоресценции хорошо воспроизводят основные особенности колебательной структуры экспериментальных спектров (рис. 3). В отличие от Г, где учет изменений валентных углов при возбуждении приводит к существенному изменению спектра, в БА колебательная структура в основном определяется изменениями длин связей, а переход от модели 1 к модели 2 лишь уточняет интенсивности отдельных полос, главным образом низкочастотных, приближая их к экспериментальным. Так, увеличивается интенсивность полос  $357 \text{ см}^{-1}$  (теоретическая частота  $369 \text{ см}^{-1}$ ),  $496 \text{ см}^{-1}$  ( $526 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1000 \text{ см}^{-1}$  ( $997 \text{ см}^{-1}$ ), отвечающих деформационным колебаниям соответственно 10 (ССС), 9 (ССО, ССС) и 7 (ССН). Изменения интенсивностей при переходе от модели 1 к модели 2 для БА в  $\sim 2$ –3 раза меньше, чем для Г. Это обусловлено существенно большим (вследствие метилзамещения) смешиванием валентных (прежде всего С–С) и угловых деформаций в низкочастотных колебаниях, так что, с одной стороны, изменения валентных углов при возбуждении БА оказываются меньше, чем для Г, а для длин связей С–С – больше (см. табл. 4), а с другой – вклад валентных С–С деформаций в низкочастотные колебания увеличивается.

При этом существенно, что воспроизводятся и спектральные изменения в ряду Г,

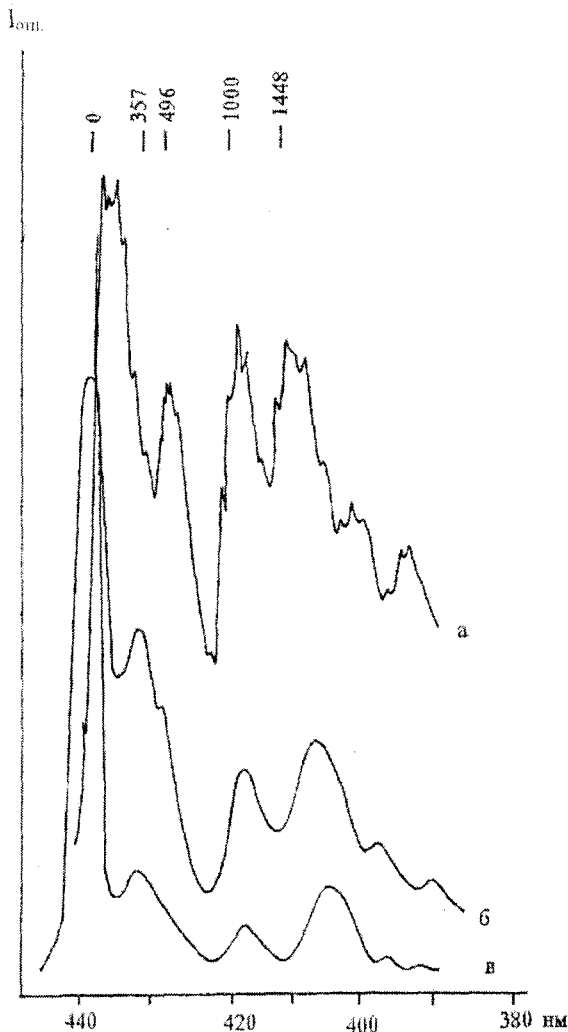


Рис. 3. Экспериментальный (а) [49] и рассчитанные для модели 2 (б) и модели 1 (в) спектры поглощения БА

МГ и БА, обусловленные метилзамещением. Так же, как и при изменении геометрии, наблюдаются определенные закономерности в

изменении интенсивностей активных колебаний в ряду Г, МГ, БА, соответствующие экспериментальным данным. Так, колебания в области  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ , по форме отвечающие изменениям связи  $\text{C}=\text{O}$ , спектральные линии имеют приблизительно равные относительные интенсивности ( $\sim 0.2 \div 0.3$ ) для всех трех молекул, что согласуется с соответствующими изменениями длины связи  $\text{C}=\text{O}$  при переходе в возбужденное состояние. А вот значительное изменение длины центральной связи  $\text{C}-\text{C}$  в БА ( $\Delta l = -0.045 \text{ \AA}$ ) по сравнению с Г и МГ ( $\Delta l = -0.01 \text{ \AA}$ ) не приводит к резкому увеличению интенсивности линий  $1331$  и  $706 \text{ см}^{-1}$  спектра БА, что также согласуется с экспериментальным спектром и может быть объяснено значительным смешиванием валентного Q ( $\text{C}-\text{C}$ ) и деформационных колебаний БА в отличие от Г и МГ.

Метилзамещение приводит к появлению в спектре поглощения дополнительных по сравнению с Г линий, отвечающих деформационным колебаниям: для МГ –  $491 \text{ см}^{-1}$  (колебание  $\beta(\text{CCC})$ ) и  $236 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ), а для БА –  $997 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ) и  $369 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCC})$ ) (табл. 6). Как и в эксперименте, для МГ относительная интенсивность линий  $236 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ) и  $593 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCO})$ ) составляет  $\sim 0.3 \div 0.5$ ; величина интенсивности линий деформационных колебаний  $\beta(\text{CCO})$  уменьшается в ряду Г, МГ, БА от  $\sim 1$  до  $\sim 0.3$  отн.ед. и возрастает для колебаний  $\beta(\text{CCC})$  при переходе от МГ ( $491 \text{ см}^{-1}$ ) к БА ( $369 \text{ см}^{-1}$ ) от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.5$  отн.ед., что соответствует изменениям при возбуждении этих валентных углов.

Таблица 6

Экспериментальные и вычисленные (в скобках) частоты колебаний для основного  $S_0$  и возбужденного  $S_1$  состояний Г, МГ и БА,  $\text{см}^{-1}$

Отнесение	Г		МГ		БА	
	$S_0$ [41,44]	$S_1$ [41,44]	$S_0$ [46,50]	$S_1$ [46,51,52]	$S_0$ [53]	$S_1$ [49]
Q(C=O)	1745(1754)	1391(1609)	1720(1746) 1720(1701)	- (1735) - (1689)	1719(1722)	1448(1614)
$\beta(\text{OCH})$ $\beta(\text{CCH})$	1338(1334)	- (1294)	1320(1318)	- (1317)	1367(1362) 1001(1011)	1352(1363) 1000(997)
Q(C-C)	1060(947)	947(1071)	1160(1168) 1070(1047)	- (1186) 945(1050)	1288(1295) 693(700)	1314(1331) - (706)
$\beta(\text{CCO})$ $\beta(\text{CCC})$ $\beta(\text{CCH})$	503(509)	509(550)	595(591) 478(490) 260(233)	430(593) 376(491) 280(236)	526(524) 380(370)	496(526) 357(369)



Полученные выводы подтверждаются результатами расчета спектров дейтерозамещенной молекул БА-d<sub>6</sub> [47]. Воспроизведение в теоретическом спектре экспериментально наблюдаемых изменений колебательной структуры спектров поглощения при дейтрировании молекулы является весьма существенным фактором, подтверждающим правильность используемой структурно-динамической модели БА в возбужденном состоянии.

**HNO и DNO.** В табл. 7 приведены литературные данные по геометрии молекулы HNO в первом электронном возбужденном состоянии. Экспериментальные геометрические параметры были определены из анализа вращательной структуры спектров поглощения [54], а позднее пересчитаны для уточненных значений вращательных постоянных [55]. При этом верхний предел полученных параметров совпадает с ранее вычисленной

геометрией, а нижний соответствует нашей модели. Расчёт *ab initio* даёт гораздо меньшее значение угла в возбужденном состоянии по сравнению с экспериментом [56]. Поскольку колебательная структура электронных спектров определяется не абсолютными значениями геометрических параметров в возбужденных состояниях, а их изменениями по сравнению с основным, то в табл. 7 приведены также изменения длин связей и валентного угла для каждого из рассматриваемых методов. Различия в оценках изменений геометрии при возбуждении, вычисленных методами I, II и III (см. табл. 7), порядка этих изменений составляют: для длины связи NO  $\pm 0.02 \text{ \AA}$ , а для связи HN и угла достигают соответственно  $\pm 0.04 \text{ \AA}$  и  $\pm 4^\circ$ .

Расчет проводился для всех трёх вариантов геометрии (I, II и III).

Таблица 7

Геометрические параметры молекулы HNO (длины связей приведены в  $\text{Å}$ , углы – в градусах)

Параметры	Основное состояние, $^1A'$		Первое синглетное возбужденное электронное состояние, $^1A''$			
	эсп.	расч.	эксперимент*		расчёт*	
			I [54]	[55]	II [56]	III (ГАО) [57]
q (HN)	1.063	1.080	1.036 (-0.027)	$1.020 \pm 0.02$ (-0.043 $\pm$ 0.02)	1.059 (-0.021)	1.001 (-0.063)
Q (NO)	1.212	1.218	1.241 (0.029)	$1.239 \pm 0.005$ (0.027 $\pm$ 0.005)	1.271 (0.053)	1.234 (0.035)
$\phi$ (HNO)	108.6	108.7	116.3 (7.7)	$114.4 \pm 2$ (5.8 $\pm$ 2)	110.6 (1.9)	112.4 (3.8)

\*В скобках даны изменения длин и углов по сравнению с  $^1A'$  ( $\Delta l = l_{\text{возб}} - l_{\text{осн}}$ ,  $\Delta \phi = \phi_{\text{возб}} - \phi_{\text{осн}}$ ).

В табл. 8 приведены экспериментальные и вычисленные значения относительных интенсивностей. Сравнение положений и интенсивностей колебательных компонент теоретического и экспериментального спектров поглощения молекул HNO и DNO показало, что наиболее всего действительным изменениям структуры молекулы соответствует модель, полученная с помощью метода ГАО. Наш расчёт адекватно воспроизводит изменение длины связи HN – это изменение существенно больше ( $\Delta l = -0.063 \text{ \AA}$ ), чем в методах I и II (см. табл. 7). По этой причине лучше предсказываются интенсивности составных частот 101 и 110. Смещение форм колебаний приводит к тому, что интенсивности линий определяются изменением геометрии молекулы в целом. Например, по интенсивности полосы 001 нельзя судить об изменении только валентного угла, так как в отли-

чие от основного состояния, где это колебание является чисто деформационным, в возбужденном состоянии для него наблюдается смешение с координатой растяжения связи N–H.

Таким образом, расчёты спектров поглощения и флуоресценции показали не только качественное и количественное согласие теоретических спектров с экспериментальными, но и возможность проведения на основе полного прямого расчёта количественной интерпретации их колебательной структуры. Воспроизведение тонкой колебательной структуры свидетельствует об адекватности реальной структуре построенных с помощью используемых полуэмпирических методов моделей молекул. Существенное значение имеет и то, что последовательное уточнение модели молекулы (с учётом изменений длин связей, а затем и валентных уг-



лов) приводит к улучшению согласия с расчётом. При этом качество полученных моделей молекул характеризовалось не только согласием теоретических и эксперименталь-

ных частот и интенсивностей, но и воспроизведением более тонких эффектов изменения спектра, связанных с различными замещениями, в том числе и дейтерированием.

Таблица 8

Относительные интенсивности колебательных компонент электронных спектров поглощения молекул HNO и DNO

Номер колебаний		Эксперимент [55]		Расчёт						
		$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{отн}}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Ia	Iб	IIa	IIб	IIIa	IIIб
HNO										
1	001	981	0.48	975	–	0.82	–	0.76	–	0.61
2	010	1420	0.76	1419	0.73	0.79	0.79	0.82	0.79	0.82
3	011	2389	0.64	2394	–	0.61	–	0.58	–	0.55
4	020	2801	0.42	2838	0.27	0.42	0.39	0.48	0.42	0.45
5	100	2854	0.73	2860	–	0.21	0.15	–	0.67	0.64
6	101	3816	0.21	3835	0.33	0.12	–	–	–	0.27
7	030	4155	0.30	–	–	–	–	–	–	–
8	110	4267	0.39	4279	–	–	–	–	0.39	0.39
9	111	5211	0.09	–	–	–	–	–	–	–
DNO										
1	001	755	0.64	764	–	0.88	–	0.82	–	0.70
2	010	1408	0.82	1408	0.76	0.79	0.79	0.82	0.70	0.82
3	011	2163	0.09	2172	–	0.67	–	0.64	–	0.42
4	020	2816	0.58	2816	–	0.36	–	0.45	0.12	0.52
5	100	2176	0.58	2163	–	0.15	–	–	0.73	0.64
6	101	2931	0.24	2928	–	–	–	–	–	0.36
7	021	3571	0.30	3580	–	0.24	–	0.27	–	0.21
8	110	3584	0.36	3572	–	–	–	–	0.33	0.45

\* Ia, IIa, IIIa – расчёт с учётом только изменений длин связей; Iб, IIб, IIIб – расчёт с учётом изменений длин связей и валентного угла.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Современное состояние адиабатической теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул, разработанные методы вычисления всех возникающих в теории матричных элементов и реализация этих методов в виде комплекса программ позволяют теоретически исследовать электронные спектры молекул и особенности их структуры в электронных возбужденных состояниях при различных условиях (температура, спектральная ширина линий и т.д.) и проводить адекватное сопоставление с экспериментом как для тонкоструктурных спектров, так и при невысоком разрешении колебательных составляющих [2, 3].

В частности, теория электронно-колебательных спектров позволяет рассчитывать спектры в разных фазовых состояниях, в том числе и с учётом межмолекулярного взаимодействия, что даёт возможность проводить адекватную интерпретацию. Так, например, при рассмотрении сложной полосы поглощения мономера цитозина авторами экспери-

мента [58] были выдвинуты две версии объяснения – это проявление двух первых  $\pi\pi^*$ -электронных переходов таутомеров цитозина (кетонной C-I и енольной C-II, молекулярные диаграммы которых представлены на рис. 4) или проявление первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переходов кетонной формы цитозина. Сложность отнесения объясняется ещё и значительной полушириной ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдаемых электронно-колебательных полос, что связано, по-видимому, с низкой температурой Дебая для аргона [58].

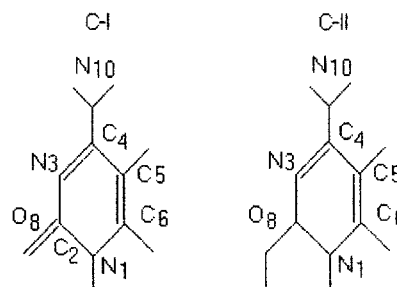


Рис. 4. Молекулярные диаграммы кетонной (C-I) и енольной (C-II) форм цитозина

Для проверки обеих версий сначала были рассчитаны частоты и относительные интен-





сивности колебательных компонент первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов кетонной и енольной форм мономеров С-I и С-II. Необходимо отметить, что хотя для обоих таутомеров максимальные изменения геометрии для  $\pi\pi^*$ -переходов приходится на связи  $N_3C_4$  и  $C_6N_1$ , а для  $\pi\pi^*$ -переходов – на связи  $N_3C_4$  и  $C_5C_6$ , в целом изменения длин связей пиримидинового кольца значительно отличаются для кетонной и енольной форм цитозина (табл. 9).

Именно поэтому в электронных спектрах как  $\pi\pi^*$ -, так и  $\pi\pi^*$ -переходов для обоих таутомеров С полосы, отвечающие близким по форме колебаниям, достаточно сильно отличаются по интенсивности; например, полосы дыхательного колебания кольца ( $767\text{ см}^{-1}$  для

основного состояния) для  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переходов для случая С-I имеют относительные интенсивности 0.16 и 0.11 (мономер, табл. 10), а для случая С-II – существенно большие – 0.24 и 0.51 соответственно.

Расчёт показал, что спектры поглощения  $\pi\pi^*$ -переходов обоих таутомеров С и

Таблица 9

Изменения длин связей ( $\times 10^{-3}\text{Å}$ ) для первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов цитозина

Связь	С-I		С-II		Связь	С-I		С-II	
	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$
$N_1C_2$	10	14	9	21	$C_5C_6$	10	65	10	43
$C_2N_3$	-11	-2	9	27	$C_6N_1$	25	10	46	27
$N_3C_4$	49	39	43	47	$C_2O_8$	5	-30	1	-4
$C_4C_5$	-13	20	-10	25	$C_4N_{10}$	29	19	23	3

Таблица 10

Вычисленные частоты нормальных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и относительные интенсивности фундаментальных полос ( $I_{отн}$ ) спектров поглощения первых  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов цитозина

$\nu_{осн}$	РПЭ, %*	С-I				С-II			
		мономер		поликристалл		мономер		поликристалл	
		$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$
$\nu_{возб}(I_{отн})$									
525	$\nu_{C_2N_1}(7)$ , $\delta_{N_3C_4C_5}(19)$ , $\delta_{N_1C_6C_5}(13)$	530 (0.05)	556 (0.06)	528 (0.04)	554 (0.11)	512 (0.1)	538 (0.03)	514 (0.08)	539 (0.03)
570	$\nu_{C_4N_{10}}(9)$ , $\delta_{C_2O_8}(25)$ , $\delta_{C_2N_3C_4}(14)$	592 (0.08)	592 (0.15)	581 (0.06)	583 (0.11)	557 (0.07)	556 (0.08)	556 (0.07)	556 (0.08)
767	$\nu_{C_2N_1}(17)$ , $\nu_{C_4C_5}(13)$ , $\nu_{C_2O_8}(13)$	781 (0.16)	785 (0.11)	766 (0.17)	772 (0.11)	709 (0.24)	711 (0.51)	711 (0.24)	713 (0.50)
948	$\nu_{C_2N_3}(10)$ , $\nu_{C_6N_1}(14)$ , $\delta_{C_5H}(48)$	1014 (0.05)		1019 (0.05)		1027 (0.06)	1020 (0.21)	1027 (0.04)	1022 (0.18)
1070	$\nu_{C_2N_3}(10)$ , $\nu_{C_4N_3}(15)$ , $\nu_{C_4C_5}(14)$	1081 (0.11)	1085 (0.13)	1081 (0.11)	1086 (0.14)		1071 (0.15)		1069 (0.11)
1261	$\nu_{C_2N_1}(23)$ , $\nu_{C_2N_3}(16)$ , $\nu_{C_4N_3}(15)$ , $\nu_{C_4C_5}(10)$	1257 (0.08)	1231 (0.17)	1246 (0.03)	1231 (0.17)	1148 (0.08)	1160 (0.08)	1138 (0.12)	1153 (0.12)
1639	$\nu_{C_5C_6}(46)$ , $\nu_{C_6N_1}(8)$	1514 (0.05)	1583 (0.09)	1514 (0.05)	1568 (0.11)	1705 (0.1)	1662 (0.05)	1705 (0.1)	1676 (0.04)

\* Распределение потенциальной энергии.

$\pi\pi^*$ -перехода для С-I имеют среднее расстояние между максимумами колебательных компонент  $590$ ,  $500$  и  $530\text{ см}^{-1}$  соответственно, а для  $\pi\pi^*$ -перехода С-II оно составляет  $830\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, первая полоса С, для которой экспериментальное значение  $\Delta\nu_1=500\pm 50\text{ см}^{-1}$ , не может быть однозначно отнесена к какому-либо из трёх рассматриваемых электронных переходов (оба  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переход для С-I), и, напротив, вторая экспериментальная полоса спектра поглощения С соответствует первому  $\pi\pi^*$ -переходу

енольной формы С-II (в эксперименте  $\Delta\nu=810\pm 50\text{ см}^{-1}$ ) (табл. 11). Результаты расчетов показывают, что спектры поглощения цитозина существенно богаче по колебательной структуре, чем их интерпретация на основе эксперимента как содержащих прогрессии одного или двух колебаний [58]. Каждый из максимумов спектра (полос) из-за большого уширения формируется в результате наложения нескольких линий разной колебательной природы (рис. 5).

С целью уточнения отнесения первой по-

лосы поглощения С было рассмотрено влияние межмолекулярных связей на электронно-колебательные спектры рассматриваемых соединений, поскольку в качестве второй

версии объяснения сложной полосы молекулы С авторы эксперимента предположили возможность проявления  $\pi\pi^*$ -перехода с участием неподелённых пар электронов азота.

Таблица 11

Положение максимумов ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) колебательных компонент полос поглощения цитозина

С			С-I				С-II	
Эксперимент [58]			Расчёт					
			$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$	
$\nu_{\text{max}}$	$\nu_i - \nu_0$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$
32260 <sup>1</sup>								
32750	490	490	700	700	600	600	620	620
33290	1030	540	1180	480	1150	550	1100	480
33790	1530	500			1600	450	1700	600
34290	2030	500					2100	500
34790	2530	500					2400	300
35300	3040	510						
$\Delta\nu_1 = 500 \pm 50$				$\Delta\nu_1 = 590$		$\Delta\nu_1 = 530$		$\Delta\nu_1 = 500$
36150 <sup>1</sup>								
37010	860	860					840	840
37750	1600	740					1660	820
38520	2370	770					2500	840
$\Delta\nu_2 = 810 \pm 50$								$\Delta\nu_2 = 830$

<sup>1</sup> — значение частоты 0-0 перехода.

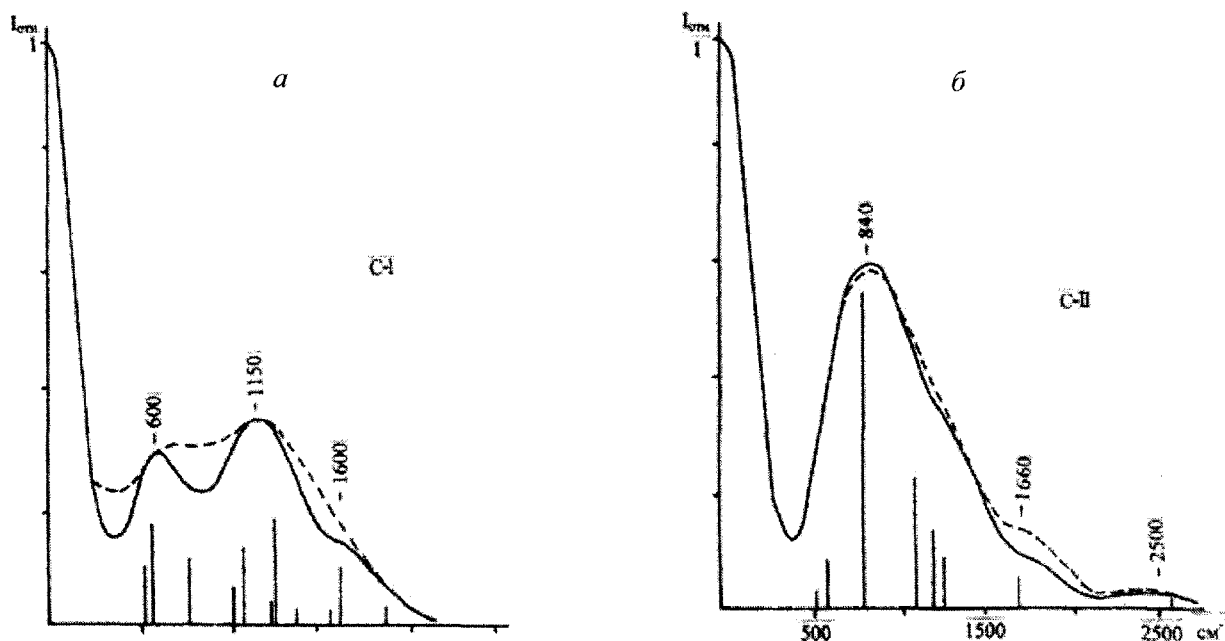


Рис. 5. Теоретические спектры поглощения первого  $\pi\pi^*$ -перехода молекул С-I (а) и С-II (б) (--- поликристалл, — мономер)

Как показал эксперимент, образование межмолекулярных ассоциатов через водородные связи приводит к размытию колебательной структуры первой полосы в спектре поглощения С [58]. Межмолекулярные взаимодействия в расчёте были учтены через ко-

лебательные спектры основного состояния, а именно ранее на примере молекулы урацила было показано, что изменение силовых постоянных для структурных элементов, участвующих в образовании водородных связей типа  $\text{C}=\text{O}\dots\text{HN}$ , даёт удовлетворительное со-



гласие экспериментальных и вычисленных частот и интенсивностей [59]. Поэтому в расчёте для комбинирующих электронных состояний цитозина были использованы силовые поля либо с учётом водородных связей (поликристалл), либо без них (мономер). В табл. 10 приведены значения частот и относительных интенсивностей, соответствующие двум фазовым состояниям молекулы – мономерному и поликристаллическому. Расчёт распределения потенциальной энергии показывает, что для изолированной молекулы формы колебаний более характеристичны, а в случае поликристаллического состояния межмолекулярное взаимодействие приводит к более значительному смешению форм колебаний и, как следствие, в колебательной структуре электронных спектров наблюдаются отличия, связанные с различным вкладом изменений длин связей в форму данного колебания для разных фазовых состояний. В данном случае для  $\pi\pi^*$ -переходов обеих таутомерных форм С изменения в интенсивностях колебательных компонент электронного спектра незначительны и не влияют на форму огибающей электронно-колебательных полос. Для спектральных кривых, отвечающих  $\pi\pi^*$ -переходам, расчёт показывает разное проявление межмолекулярного взаимодействия для С-I и С-II: если для кетонной формы наблюдается сглаживание (размытие) колебательных полос за счёт выравнивания интенсивностей в низкочастотной области, то для енольной формы максимум при  $840\text{ см}^{-1}$  практически не меняет своей интенсивности, так как линии колебания  $\sim 700\text{ см}^{-1}$  как для поликристалла, так и мономера имеют значительно большую по сравнению с остальными относительную интенсивность и изменения интенсивностей других линий не сказываются на положении максимума их общей огибающей. Данный результат находится в полном соответствии с экспериментом, согласно которому вторая полоса молекулы С гораздо менее чувствительна к автоассоциации молекул [1] (см. рис. 5).

Таким образом, моделирование влияния межмолекулярных связей (образование ассоциатов через водородные связи) на электронно-колебательные спектры позволяет воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте особенности размытия колебательной струк-

туры спектра цитозина, что дает возможность уточнить интерпретацию его электронного спектра.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Определение таутомерных форм многоатомных молекул, в частности оснований нуклеиновых кислот, в разных фазовых состояниях имеет важное значение при решении многих практических задач, возникающих, например в фармакологии [60]. При этом необходимо учитывать, что в разных фазовых состояниях молекулярные изомерные структуры могут существовать в строго определённой таутомерной форме (например, урацил, тимин и цитозин в твёрдой фазе имеют кетонную форму [61–65]) или одновременно в нескольких (например, в изолирующей матрице у молекулы С зафиксированы кетонная и енольная формы, а также небольшое количество иминной формы [56–68]).

Во многих случаях задачи определения таутомерных форм можно успешно решать с помощью экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии [69–72]. Однако сложность интерпретации ИК и КР спектров, обусловленная, с одной стороны, необходимостью учёта водородных связей, а с другой – одновременным присутствием нескольких таутомеров, часто приводит к неоднозначности полученных результатов, что требует поиска иных подходов и методов к определению таутомерных форм многоатомных молекул в разных фазовых состояниях.

Учитывая, что к изменениям электронной структуры, связанным с изомеризацией, наиболее чувствительны высоковозбуждённые электронные состояния, можно предположить, что анализ структуры именно таких состояний и электронно-колебательных спектров может дать эффективный инструмент для решения рассматриваемых задач.

Расчёт проводился для таутомерных форм аденина ( $A-N_7H$  и  $A-N_9H$ ) и пурина ( $P-N_7H$  и  $P-N_9H$ ), молекулярные диаграммы которых представлены на рис. 6.

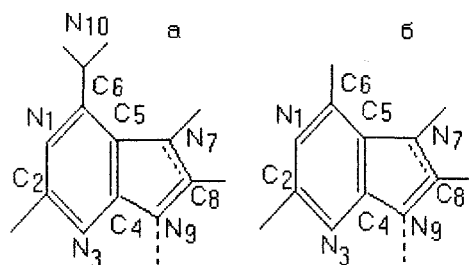


Рис. 6. Молекулярные диаграммы аденина (а) и пурина (б) ( — таутомеры N<sub>7</sub>H, ---- таутомеры N<sub>9</sub>H)

Согласно нашим расчётам [73], изменения валентных углов А при электронном возбуждении малы и не превышают ~1–3°, что качественно согласуется с данными *ab initio* [74]. Поэтому для построения моделей молекул в возбуждённых электронных состояниях в первом приближении можно ограничиться только учётом изменений длин связей и использовать полуэмпирические корреляции между длиной и порядком связи. Для определения значений π-порядков связей и зарядов на атомах в возбуждённом состоянии рассчи-

тывалась электронная структура методом CNDO/S. Вычисленные изменения длин связей при электронном возбуждении рассматриваемых таутомерных форм А и Р приведены в табл. 12.

Сравнение геометрических параметров показывает, что существуют достаточно выраженные закономерности в изменении длин связей как для каждого типа электронного перехода, так и в зависимости от энергии возбуждённого состояния. Например, в первом и втором возбуждённых электронных состояниях ππ\*-типа изомеры А и Р имеют идентичный характер изменения длин связей по сравнению с основным состоянием: независимо от их таутомерной формы максимальные изменения для обеих молекул локализуются на связях N<sub>1</sub>C<sub>6</sub> и N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> (для первого ππ\*-перехода) и на связях C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и N<sub>1</sub>C<sub>2</sub> (для второго ππ\*-перехода). Но, заметим, уже для третьего ππ\*-перехода изменения длин соответствующих связей существенно различаются.

Таблица 12

Изменения длин связей ( $\Delta l = l_{\text{возб}} - l_{\text{осн}}, 10^{-3} \text{ \AA}$ ) таутомеров Р и А для первых трёх ππ\*- и ππ\*- электронно-возбуждённых состояний

Связь	1 ππ*				2 ππ*				3 ππ*			
	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	-7	0	-7	4	9	9	19	10	-1	17	17	25
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	34	29	30	26	-3	-6	-10	-7	2	17	35	32
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	18	8	10	-1	31	45	33	47	7	1	1	-2
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	-8	-2	-4	8	46	47	49	37	1	3	-2	3
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	32	40	43	47	15	5	4	-5	5	25	33	28
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	10	0	10	-4	-1	2	2	12	2	3	6	-2
C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>		20		21		3		3		13		13
C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	-1	0	-4	2	6	3	0	-3	11	13	-3	-4
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	7	9	8	7	3	1	2	4	36	20	5	5
C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	5	2	-4	-2	1	1	5	8	55	12	3	5
C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	-3	-4	4	9	3	4	7	4	5	-10	18	21

Связь	1 ππ*				2 ππ*				3 ππ*			
	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	44	47	39	48	29	27	48	49	44	37	16	13
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	17	8	20	14	20	6	-17	-22	-13	-1	25	26
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	21	23	23	20	20	29	36	36	42	37	5	15
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	13	9	18	11	6	7	20	13	30	13	-1	-3
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	22	24	24	28	28	25	2	3	-9	14	31	35
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	36	29	36	25	3	16	46	47	40	23	18	23
C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>		4		7		-3		-13		-9		0
C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	-23	-19	-20	-16	5	-3	-32	-35	-3	6	-5	-8
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	23	27	22	23	-1	5	39	40	12	8	39	39
C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	14	14	4	4	40	32	7	18	12	27	7	18
C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	-8	-10	-4	0	-11	-3	16	17	-1	-6	2	2



Для  $\pi\pi^*$ -состояний молекул Р и А характерно следующее. Так, если в первом возбужденном  $\pi\pi^*$ -электронном состоянии максимальное изменение приходится на область соединения двух колец (пиримидинового и имидазольного), то уже, начиная со второго  $\pi\pi^*$ -состояния, наблюдается такая закономерность – появляются существенные отличия в изменениях длин связей таутомеров А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H (или Р–N<sub>7</sub>H, Р–N<sub>9</sub>H) и в то же время наблюдается сближение характера изменений длин связей для таутомеров А–N<sub>7</sub>H и Р–N<sub>7</sub>H и таутомеров А–N<sub>9</sub>H и Р–N<sub>9</sub>H, как и в случае третьего  $\pi\pi^*$ -перехода.

Хотя геометрические параметры таутомерных форм пуриновых оснований нуклеиновых кислот А и Р в первых электронных состояниях также имеют небольшие различия, надо учитывать, что одинаковые геометрические изменения соответствующих связей имидазольных колец разных таутомерных форм на самом деле относятся к связям, отличающихся своим порядком (например, связь C<sub>8</sub>N<sub>9</sub> для таутомера N<sub>7</sub>H является двойной, а для таутомера N<sub>9</sub>H – одинарной). Соответствующие нормальные колебания в основном и возбужденных состояниях характеризуются разными частотами и могут по-разному проявляться в электронно-колебательных спектрах. Необходимо определить, насколько существенны эти различия, как они влияют на структуру электронно-колебательного спектра и можно ли с их помощью эффективно решать вопрос об идентификации таутомерных форм.

С целью изучения возможности определения таутомерной формы в различных фазовых состояниях была рассчитана колебательная структура спектров поглощения первых двух  $\pi\pi^*$ -синглетных переходов Р и А и проведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных спектров поглощения.

**Первый  $\pi\pi^*$ -переход. Аденин.** Анализ вибронных спектров оснований нуклеиновых кислот затруднен наличием крайне бедной информации по низкотемпературным электронным спектрам, что в первую очередь связано с экспериментальными трудностями. Из опубликованных экспериментальных электронных спектров поглощения только один имеет хорошо разрешенную колебательную структуру – это спектр, отвечающий

первому  $\pi\pi^*$ -синглетному переходу кристалла сульфата А–N<sub>9</sub>H, протонированного по положениям 1 и 7 ( $AH_2^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ ), и измеренный при  $T=10K$  [75].

Авторы работы [75] выделили колебательные частоты, принадлежащие основанию А, – это 216, 336, 414, 486, 515, 579, 679, 854 и 1485  $cm^{-1}$ , причём колебания с частотами 216 и 854  $cm^{-1}$  были отнесены к неплоским. Данное отнесение согласуется с резонансным спектром двухфотонной ионизации, в котором проявляются колебания с частотами 205, 324, 412, 496, 526, 630, 683 и 829  $cm^{-1}$  [76]. Приведенные выше два ряда частот относятся к различным таутомерным формам А (А–N<sub>1</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>9</sub>H в [74] и А–N<sub>9</sub>H в [75]), но, как показывают расчёты и анализ экспериментальных ИК и КР спектров, значения частот нормальных колебаний для таутомеров А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H имеют близкие значения [77–79].

Характерной особенностью спектра поглощения [75] является малая интенсивность колебательных компонент. Например, максимальные значения относительных интенсивностей (по сравнению с 0–0 переходом) составляют ~0.1 и ~0.3 для колебательных линий с частотой 336 и 515  $cm^{-1}$  соответственно. Такая интенсивность объясняется авторами небольшими смещениями ядер при возбуждении относительно положения равновесия, причём основные изменения связываются со структурными изменениями молекулы в области аминогруппы NH<sub>2</sub> и примыкающей к ней области шестичленного кольца.

Полученные значения интенсивностей колебательных компонент для А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H, вычисленные с учетом изменений только длин связей, а затем и валентных углов, приведены в табл. 13.

Как и следовало ожидать, поскольку изменения длин (и силовых постоянных) связей при переходе в первое  $\pi\pi^*$ -электронное состояние для А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H имеют близкие значения, то электронно-колебательные спектры этих таутомеров аналогичны по колебательной структуре. Имеющиеся отличия в формах некоторых колебаний, например 5 и 7, основного и возбужденного состояний для разных таутомеров невелики и не оказывают существенного влияния на колебательную структуру электронного спектра.



Таблица 13

Экспериментальные (э) и рассчитанные (р) частоты колебаний основного ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и возбужденного ( $\nu'$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) состояний и относительные интенсивности ( $I$ ) колебательных компонент спектра поглощения первого  $\pi\pi^*$ -перехода А

Номер колебаний	$\nu_{\text{э}}$ [77]	$\nu_{\text{р}}$		$\nu'_{\text{э}} (I_{\text{э}})$ [75]		$\nu'_{\text{р}} (I_{\text{р}})$		Отнесение
		А- $\text{N}_9\text{H}$ [73]	А- $\text{N}_7\text{H}$	А- $\text{N}_1, \text{N}_7, \text{N}_9\text{H}$	А- $\text{N}_9\text{H}$ [73]	А- $\text{N}_7\text{H}$		
1	330	328	325	336 (0.1)	324 (0.05; 0.2)	322 (- ; 0.06)	$\beta(\text{N}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{N}_{10})$	
2	535	512	509	486 (0.15)	510 (0.08; 0.3)	480 (0.03; 0.07)	$\gamma(\text{N}_1\text{C}_6\text{C}_5)$	
3	558	551	527	515 (0.3)	545 (0.07; 0.2)	506 (0.04; 0.23)	$\gamma(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$ , $\gamma(\text{C}_2\text{N}_1\text{C}_6)$	
4	620	615	612	579 (0.15)	606 (0.05; -)	603 (0.03; 0.18)	$\beta(\text{N}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{N}_{10})$	
5	722	696	696	679 (0.25)	685 (0.24; 0.18)	684 (0.18; 0.29)	$Q(\text{N}_3\text{C}_4), Q(\text{C}_2\text{N}_3)$ , $Q(\text{N}_1\text{C}_2), Q(\text{C}_8\text{N}_9)$ , $Q(\text{C}_4\text{N}_9)$	
6	898	874	875	854 (0.2)	852 (0.14; 0.13)	843 (0.12; 0.17)	$Q(\text{C}_4\text{C}_5), Q(\text{N}_7\text{C}_8)$ , $\gamma(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$ , $\gamma(\text{N}_7\text{C}_8\text{N}_9)$ , $\gamma(\text{C}_4\text{N}_9\text{C}_8)$	
7	1482	1484	1498	1485 (0.15)	1451 (-; -)	1462 (0.02; 0.03)	$\beta(\text{C}_6\text{N}_{10}\text{H})$	

Примечание. Интенсивности колебательных компонент приведены в скобках. Рассчитанные значения даны для двух моделей (через точку с запятой) – без учета и с учетом изменений валентных углов при возбуждении.

Для определения спектральных различий, отвечающих разным (мономерному и поликристаллическому) фазовым состояниям, например таутомера А- $\text{N}_7\text{H}$ , были рассчитаны электронно-колебательные спектры для изолированной молекулы. Для этого в соответствии с методикой, предложенной в работе [59], в силовом поле кристаллического А- $\text{N}_7\text{H}$  по сравнению с его мономером были изменены только те силовые постоянные, которые непосредственно прилегают к области водородной связи.

Расчёт вибронного спектра первого  $\pi\pi^*$ -перехода А и его сравнение с экспериментом показали следующее. Во-первых, полученная модель молекулы в возбужденном состоянии адекватна ее реальной структуре и может быть использована при анализе вибронных спектров. Во-вторых, в случае электронных переходов, для которых структурные изменения рассматриваемых таутомерных форм имеют одинаковый характер, невозможно достоверно идентифицировать таутомерные структуры (в данном случае А- $\text{N}_7\text{H}$  и А- $\text{N}_9\text{H}$ ) при сравнении спектров как для одного и того же, так и разных фазовых состояний.

**Пурин.** Спектр Р, отвечающий первому  $\pi\pi^*$ -электронному переходу, измеренный в газовой фазе при температуре 160 С, имеет слабо выраженную колебательную структуру в форме широких полос с двумя максимумами в области 800 и 1720  $\text{см}^{-1}$  [80].

Электронно-колебательные спектры молекулы Р были рассчитаны для обеих таутомерных форм – Р- $\text{N}_7\text{H}$  и Р- $\text{N}_9\text{H}$ . Предполагая, что у молекулы Р изменения углов при возбуждении несущественно влияют на интенсивности колебательной структуры электронного спектра (вследствие отсутствия аминогруппы  $\text{NH}_2$  по сравнению с А), в модели молекулы в возбужденном состоянии нами были учтены только изменения длин связей. Нормальные колебания в основном состоянии были вычислены ранее для твердой фазы и изолированной молекулы Р [81]. Для возбужденного состояния расчеты колебаний проводились, как и в случае А, для моделей, полученных с использованием полуэмпирических корреляций. Наиболее интенсивными в спектре поглощения являются полосы, отвечающие колебаниям, в формах которых существенную роль играют изменения  $\text{C}_4\text{C}_5$  связи (соответствующие значения частот равны 760 и 862  $\text{см}^{-1}$  для Р- $\text{N}_7\text{H}$  и 762 и 869  $\text{см}^{-1}$  для Р- $\text{N}_9\text{H}$ ), а также их составные колебания (область  $\sim 1700 \text{см}^{-1}$ ). Как и в эксперименте, вычисленные спектры обоих таутомеров Р- $\text{N}_7\text{H}$  и Р- $\text{N}_9\text{H}$  имеют ярко выраженные максимумы в областях  $\sim 800$  и  $\sim 1700 \text{см}^{-1}$  (рис. 7). Это подтверждает адекватность полученной модели реальной структуре Р, правильность рассуждений относительно изменений углов, а также возможность использования малоструктурных спек-



тров для оценок, связанных с определением таутомерных форм. Заметим, что для А такие максимумы лежат в областях  $\sim 600$  и  $1300 \text{ см}^{-1}$ .

Несмотря на одинаковый характер изменения длин связей при возбуждении, спектры

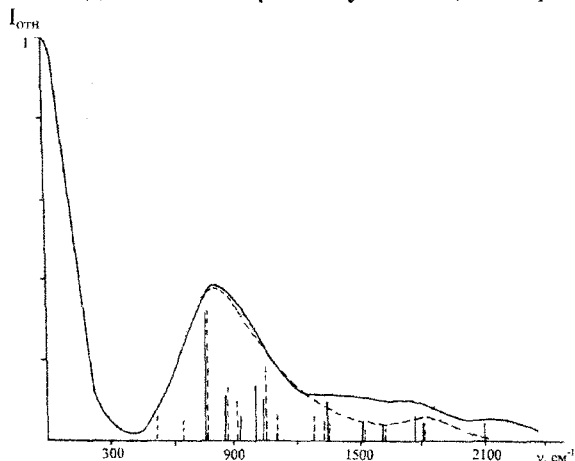


Рис. 7. Теоретические спектры поглощения, отвечающие первому  $\pi^*$ -переходу таутомеров P-N<sub>7</sub>H (—) и P-N<sub>9</sub>H (---)

(даже малоструктурные) Р и А имеют существенные различия, проявляющиеся, прежде всего, в положении основных максимумов, что позволяет легко идентифицировать молекулы А и Р по таким спектрам. В то же время обе таутомерные формы Р имеют одинаковые по общему характеру, положениям и интенсивностям основных максимумов спектры, что указывает на возможность одновременного существования в газовой фазе как P-N<sub>7</sub>H, так и P-N<sub>9</sub>H.

**Второй  $\pi^*$ -переход. Аденин.** Низкотемпературный спектр поглощения ( $T=77\text{K}$ ) поликристаллического хлорида А, протонированного по N<sub>1</sub> и N<sub>9</sub>, является малоструктурным и имеет два ярко выраженных максимума в областях  $860$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  [82]. Этот спектр, интерпретируемый в работе [82] как отвечающий низшему по энергии  $\pi^*$ -переходу, соответствует второму  $\pi^*$ -переходу молекулы А, поскольку, как было показано в работе [75], протонирование A-N<sub>9</sub>H по N<sub>1</sub> и N<sub>7</sub> приводит к инверсии первых двух возбужденных  $\pi^*$ -состояний.

Для A-N<sub>9</sub>H изменения длин связей существенно отличаются в случае первого и второго  $\pi^*$ -переходов (см. табл. 12). Это выражается не только в их больших величинах для второго перехода, но и в изменении знаков, например для связей N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>. Хотя в шестичленном кольце остаются также существенными изменениями вблизи группы NH<sub>2</sub>, но не менее значительными они становятся и вблизи атома N<sub>3</sub>. В пятичленном кольце изменения аналогичны изменениям первого

$\pi^*$ -перехода, хотя выражены они сильнее. Спектр поглощения состоит из малоинтенсивных полос, отвечающих в основном низкочастотным колебаниям, из которых наибольший вклад в структуру спектра дают колебания с частотами  $511$  (относительная интенсивность полосы  $0.11$ ),  $527$  ( $0.14$ ),  $793$  ( $0.23$ ) и  $1063 \text{ см}^{-1}$  ( $0.11$ ). Эти компоненты достаточно равномерно распределены по спектру, поэтому их огибающая мало меняется в частотном диапазоне  $300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 8).

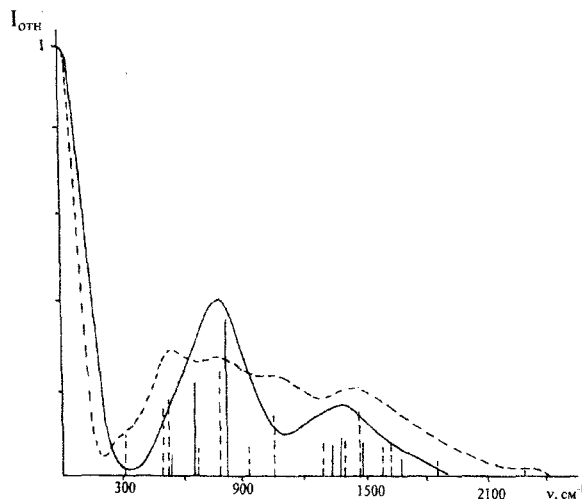


Рис. 8. Теоретические спектры поглощения, отвечающие второму  $\pi^*$ -переходу таутомеров A-N<sub>7</sub>H (—) и A-N<sub>9</sub>H (---)

В случае A-N<sub>7</sub>H характер и значения изменений длин связей в шестичленном кольце для обоих  $\pi^*$ -электронных переходов одинаковы, а для имидазольного кольца (связи C<sub>5</sub>N<sub>7</sub>, N<sub>7</sub>C<sub>8</sub> и C<sub>8</sub>N<sub>9</sub>) существенно отличаются. Это приводит к перераспределению интенсивностей колебательных компонент по сравнению с первым  $\pi^*$ -электронным переходом, а именно: интенсивность линий с частотами  $841 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}}=0.3$ ) и  $697 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}}=0.18$ ) возрастает и уменьшается по сравнению с интенсивностями аналогичных колебательных компонент ( $843$  и  $684 \text{ см}^{-1}$ ) для первого  $\pi^*$ -перехода. В результате происходит смещение максимумов огибающих полос спектра поглощения второго  $\pi^*$ -перехода по сравнению со спектром первого  $\pi^*$ -перехода и они проявляются уже в областях  $\sim 870$  и  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 8), что согласуется с экспериментом ( $860$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$ ) [82].

Сравнение экспериментального и рассчитанных спектров поглощения второго  $\pi^*$ -электронного перехода для обоих таутомеров А показывает хорошее согласие экспериментального спектра с теоретическим для



$A-N_7H$ , в то время как для  $A-N_9H$  они существенно различаются. Можно утверждать, что в твёрдом состоянии существует таутомерная форма  $A-N_7H$ , что соответствует результатам определения таутомерных форм  $P$  и  $A$  в разных фазовых состояниях другими методами [62, 69–72, 81].

Таким образом, одним из перспективных способов изучения таутомерных форм является анализ электронно-возбуждённых состояний и вибронных спектров, включающий построение структурно-динамических моделей молекул в комбинирующих электронных состояниях, полный расчёт колебательной структуры электронных спектров и их сравнение с экспериментальными, полученными для разных фазовых состояний. При этом для определения преимущественного существования той или иной таутомерной формы в данном фазовом состоянии необходимо выбирать те электронно-возбуждённые состояния, в которых структурно-динамические модели возбуждённых состояний рассматриваемых таутомеров существенно различаются. Для таутомеров это возможно, начиная уже со второго возбуждённого состояния, в отличие от обычных изомеров, где такие изменения существенны, как правило, начиная с четвёртого и выше электронных состояний.

Анализ электронного спектра  $A$  второго  $\pi\pi^*$ -перехода позволяет заключить, что в твёрдой фазе существует таутомерная форма  $A-N_7H$ . Необходимо отметить, что результаты расчетов структурно-динамических моделей таутомеров  $P$  показывают существенное различие в изменении геометрии  $P-N_7H$  и  $P-N_9H$  для второго и следующих электронных переходов. Поэтому вывод о преимущественном или одновременном существовании таутомеров  $P$  в каком-либо фазовом состоянии может быть сделан из сравнения теоретических и экспериментальных спектров, отвечающих, например второму  $\pi\pi^*$ -электронному переходу.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, существующие методы моделирования изменений геометрии молекул при возбуждении и расчета электронно-колебательных спектров обеспечивают необходимую точность не только для анализа таких структурных изменений, но и построения адекватных эксперименту теоретических спектров поглощения и флуоресценции, что, в частности, делает возможным идентификацию таутомерных форм методами вибронной спектроскопии.

Кроме этого теория электронно-колебательных спектров позволяет рассчитывать спектры в разных фазовых состояниях, в том числе и с учётом межмолекулярного взаимодействия, позволяющего воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте особенности с целью уточнения интерпретации его электронного спектра.

В целом ясно, что современное состояние теории расчёта вибронных спектров, в том числе и моделирование структуры молекул в электронно-возбуждённых состояниях, позволяет решать задачи практического характера, например при прогнозировании химических реакций.

#### Библиографический список

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчёта электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1984.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчёта. М., 1997.
3. Баранов В.И., Савин Ф.А., Грибов Л.А. Программы расчёта электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1983.
4. Вильсон С. Электронные корреляции в молекулах. М., 1989.
5. Кузнецов П.Е., Грибов Л.А. Введение в молекулярное моделирование. Саратов, 2003.
6. Silver D.M., Wilson S., Nieuwpoort W.C. // Intern. J. Quant. Chem. 1978. V.14. P.35.
7. Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. С. 237–245.
8. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 83–88.
9. Job V.A., Sethuraman V., Innes K.K. // J. Mol. Spectr. 1969. V.30. P. 365–425.
10. Cvitas T., Hollas J.M., Kirby G.H. // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 305–316.
11. Попов Е.М., Коган Г.А. // ТЭХ. 1965. Т. 1. С. 295–304.
12. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 91–99.
13. Mishra P.C., Rai D.K. // Mol. Phys. 1972. V. 23. P. 631–634.
14. Julg A. // J. Chim. Phys. 1968. V. 65. P. 541–548.
15. Nakachi K., Sukuranaga M., Suzuki H. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. P.272–280.
16. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 255–260.
17. Ohno K. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 53. P. 571–577.
18. Аношин А.Н., Валькова Г.А., Гастилевич Е.А. и др. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами. М., 1984.
19. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений: Автореф. дис.... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 1983. 32 с.
20. Березин В.И., Свердлов Мат.Л. Нормальные колебания, геометрия и эффект Душинского в возбуждённом состоянии  $^1B_{3g}$  молекул пиразина  $-d_0$  и  $-d_1$ . Л., 1984. Деп. в ЦНИИ "Электроника" 4.01.84, № P3822–84.
21. Свердлов Мат.Л., Березин В.И., Богачёв Н.В. Симметрия азабензолов в первом синглетном электронно-





- возбужденном состоянии // Некоторые вопросы современной физики. Саратов, 1984. Ч. 1. С. 16–21.
22. Anno T., Sado A. // J. Chem. Phys. 1960. V. 3. P. 1611–1619.
23. Merienne-Lafore M.F., Trammsdert H.P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3791–3796.
24. Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. P. 1413–1424.
25. Warshel A., Lippicirella A. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4664–4672.
26. Березин К.В., Тулицын Е.Н. // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70. С. 622–627.
27. Березин К.В., Тулицын Е.Н., Березин В.И. // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71. С. 10–14.
28. Березин К.В., Тулицын Е.Н., Чирков В.Ю. // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71. С. 135.
29. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. P. 177–198.
30. Баранов В.И. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. С. 216–223.
31. Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2000. Т. 67. С. 148–153.
32. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. С. 369–378.
33. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. С. 751–758.
34. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. С. 380–387.
35. Баранов В.И., Новосадов Б.К. // Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 42. С. 430–437.
36. Jones V.T., Coon J.B. // J. Mol. Spectr. 1969. V. 31. P. 137–154.
37. Mishra P.C., Jug K. // Theor. Chem. Acta. 1982. V. 61. P. 559–579.
38. Schweig A., Theil W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1425–1431.
39. Zuccarello F., Raudino A., Buemi G. // Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 209–215.
40. Kleier D.A., Martin R.L., Wadt W.R., Mooman W.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 60–69.
41. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Изв. ТСХА. 1986. № 3. С. 180–185.
42. Baranov V.I., Ten G.N., Gribov L.A. // J. Mol. Struct. 1986. V. 137. P. 91–111.
43. Oelichmann H.J., Bougeard D., Schrader B. // J. Mol. Struct. 1981. V. 77. P. 149–163.
44. Birss F.W., Brown J.M., Cole R.H. et al. // Can. J. Phys. 1970. V. 48. P. 1230.
45. Gurnick M., Chaiken J., Benson T., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 99–105.
46. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 52. С. 76.
47. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92, № 3. С. 418–425.
48. Dorigo A.E., Pratt D.W., Houk K.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6591–6600.
49. Brand J.C.D., Mau A.W.-H. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4380.
50. Coveleskie R.A., Yardley J.T. // Chem. Phys. 1975. V. 9. P. 275.
51. Kamei S., Okuyama K., Abe H. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 93.
52. Chaiken J., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 669.
53. Durig J.R., Hannum S.E., Brown S.C. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75, № 13. P. 1946.
54. Dalby F.W. // Can J. Phys. 1958. V. 36. P. 1336–1340.
55. Bancroft J.L., Hollas J.M., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1962. V. 40. P. 322–335.
56. Heiberg A., Almlöf J. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 85. P. 542–548.
57. Тен Г.Н., Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2001. Т. 68. С. 132–137.
58. Шеина Г.Г., Радченко Е.Д., Плохотниченко А.М., Благой Ю.П. // Биофизика. 1982. Т. 27. С. 983.
59. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. С. 666.
60. Montgomery J.A. The Chemistry and Biology of nucleosides of purines and ring analogues // Nucleosides, Nucleotides, Their Biological Applications / Eds. J. Ridout, D.W. Henry, L.M. Beacher. N. Y., 1984.
61. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin, 1991.
62. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М., 1987.
63. Kwiatkowski J.S., Pullman B.P. // Advances in Heterocyclic Chemistry. 1975. V. 18. P. 199–335.
64. Katritzky A.R., Karelson M. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1561–1572.
65. Barker D.L., Marsh R.E. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 1581–1590.
66. Aamouche A., Ghomi M., Grajcar L. et al. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101 A. P. 10063–10074.
67. Nowak M.J., Lapinski L., Fulara J. // Spectrochim. Acta. 1989. V. 45A. P. 229–242.
68. Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Kwiatkowski J.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8319–8330.
69. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 333–346.
70. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // Spectrochim. Acta. 1994. V. 50A. P. 1081–1094.
71. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2813–2825.
72. Majoube M., Millie Ph., Chinsky L. et al. // J. Mol. Struct. 1995. V. 355. P. 47–158.
73. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И., Березин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 334–344.
74. Mishra P.C., Jug K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1994. V. 305. P. 139–148.
75. Stepanek J., Baumruk V. // J. Mol. Struct. 1990. V. 219. P. 299–304.
76. Kim N.J., Jeong G., Kim Y.S. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 10051–10055.
77. Wiórkiewicz-Kuczera J., Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5324–5340.
78. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 333–346.
79. Lord R.C., Thomas G.J. // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. P. 2551–2591.
80. Byrne J.P., Ross I.G. // Australian J. Chem. 1971. V. 24. P. 1107–114.
81. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Изв. вузов. Физика. 2004. № 6. С. 47–59.
82. Chen L.S., Clark L.B. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 2593–2603.



19. *Shang-keng Ma*. Calculation of entropy from data of motion // *J. Stat. Phys.* 1981. V. 26. P. 221.
20. *Четвериков А.П., Эбелинг В.* Структурные свойства молекулярных цепочек с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45, № 3. С. 445–451.
21. *Makarov V.A., Ebeling W., Velarde M.* Soliton-like waves on dissipative Toda lattices // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2000. V. 10. P. 1075–1089.
22. *Ebeling W., Erdman U., Dunkel J., Jenssen M.* Nonlinear Dynamics and Fluctuations of Dissipative Toda Chains // *J. Stat. Phys.* 2000. V. 101. P. 443–457.
23. *Makarov V.A., del Rio E., Ebeling W., Velarde M.G.* Dissipative Toda-Rayleigh lattice and its oscillatory modes // *Phys. Rev. E.* 2001. V. E64. P. 036601–1/14.
24. *Rio E. del, Makarov V.A., Velarde M.G., Ebeling W.* Mode transitions and wave propagation in a driven-dissipative Toda-Rayleigh ring // *Phys. Rev. E.* 2003. V. E67. P. 056208–1/9.
25. *Ebeling W., Schweitzer F., Tilch B.* Active Brownian particles with energy depots modeling animal mobility // *Biosystems.* 1999. V. 49. P. 17–29.
26. *Schweitzer F., Ebeling W., Tilch B.* Phys. Complex Motion of Brownian Particles with Energy Depots // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 5044–5047.
27. *Erdman U., Ebeling W., Schimansky-Geier L., Schweitzer F.* Brownian particles far from equilibrium // *Eur. Phys. J. B.* 2000. V. B15. P. 105–113.
28. *Velarde M.G., Ebeling W., Chetverikov A.P.* On the possibility of electric conduction mediated by dissipative solitons // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2005. V. 15, № 1. P. 245–251.

УДК 539.194

## ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Г.Н. Тен, Т.Г. Булова, В.И. Баранов\*

Саратовский государственный университет,  
кафедра прикладной оптики и спектроскопии  
E-mail: TenGN@info.sgu.ru

\*Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

Рассмотрены методы определения параметров молекулярных моделей в возбуждённых электронных состояниях. Построены структурно-динамические модели многоатомных молекул полуэмпирическим методом гибридных атомных орбиталей. Показана возможность идентификации по электронно-колебательным спектрам таутомерных форм в разных фазовых состояниях, а также с учетом межмолекулярного взаимодействия.

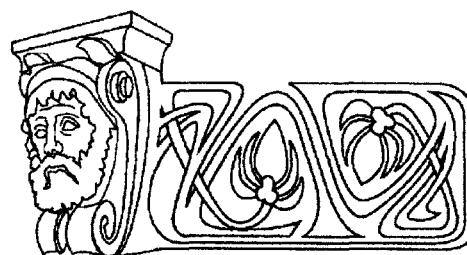
### VIBRONIC SPECTRA AND STRUCTURE OF EXCITED STATES OF POLYATOMIC MOLECULES

G.N.Ten, T.G. Boulova, V.I. Baranov

The methods of determination of molecular model parameters in excited electronic states are considered. Structural-dynamic models polyatomic molecules are developed using a semi-empirical method of hybridized atomic orbitals. It is shown that the electronic-vibrational spectra make it possible to identify the tautomeric forms in different phases states, taking into account the intermolecular interaction.

#### ВВЕДЕНИЕ

Исследование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул является одной из актуальных задач теоретической и экспериментальной молекулярной спектроскопии. Современное спектроскопическое исследование с необходимостью предполагает построение теоретического спектра, причём тем более точного и подробного, чем более детальной является изучаемая молекулярная модель.



Расчёт структуры электронных спектров многоатомных молекул требует решения двух задач: вычисления возникающих в теории интегралов и определения изменения структуры молекул при возбуждении. Если первую задачу можно считать решённой, так как разработаны соответствующие методы и они реализованы в виде программ [1–3], то при решении второй задачи возникают существенные трудности.

Как известно, знание изменения геометрии при электронном возбуждении является важным фактором для выявления связи химических и биофизических свойств молекул в возбужденном состоянии с характеристиками соответствующих электронных переходов, что представляет несомненный интерес как для прогнозирования свойств объектов при молекулярном моделировании [4, 5], так и для теории химических реакций [6, 7, 8].

Целью настоящего обзора является обсуждение существующих методов определения параметров потенциальных поверхностей многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях и расчёт вибронных спектров кислородосодержащих и гетероциклических соединений на основе полученных структурно-динамических моделей.



### 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Имеющиеся современные методы исследования структуры молекулы в основном состоянии – рентгеновский структурный анализ, нейтронография, электронография и др. – достаточно хорошо разработаны и успешно применяются для определения геометрических параметров молекул. Гораздо сложнее задача определения структуры молекулы в возбуждённых электронных состояниях. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул являются одним из немногих экспериментальных источников информации о структуре молекул в возбуждённых электронных состояниях.

Определение геометрии многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях на основе экспериментальных данных, получаемых из структурных электронных спектров, осуществляется либо путём вычисления изменений моментов инерции молекулы по известной вращательной структуре спектров, либо решением обратной вибрональной задачи с использованием данных о колебательной структуре спектров. Основным недостатком этих подходов является то, что экспериментальной информации оказывается недостаточно для однозначного решения задачи. Определение геометрических параметров возбуждённых состояний на основе вращательных постоянных часто даёт неоднозначный результат, так как для данного изотопного состава молекулы измеряют максимум три момента инерции ( $I_a \leq I_b \leq I_c$ ). Для симметричных молекул, например для плоских, имеющих симметрию  $C_{2v}$ , определяют всего два момента инерции –  $I_a, I_b$  ( $I_c = I_a + I_b$ ), которых достаточно лишь для определения двух равновесных параметров.

В тех случаях, когда имеются экспериментальные данные об эффективных моментах инерции молекулы в возбуждённых состояниях, может быть получена очень важная информация о симметрии молекулы в возбуждённом состоянии, а именно является молекула плоской или нет, а также о величине изменений соответствующих геометрических параметров.

Эффективные моменты инерции из-за наличия колебаний в молекуле приводят к дефекту момента инерции  $\Delta = I_c^o - I_a^o - I_b^o$ . Выяснено, что плоские колебания дают положительный вклад в  $\Delta$ , а непlosкие – отрицательный. В некоторых случаях по величине  $\Delta$  можно судить о величине изменений соответствующих геометрических параметров мо-

лекулы. Так, для молекулы формальдегида дефект момента инерции в основном состоянии положительный и составляет  $+0,057$  (а.е.м.)  $\text{Å}^2$ , а в первом возбуждённом синглетном состоянии эта же величина является отрицательной:  $\Delta = -0,11$  (а.е.м.)  $\text{Å}^2$ ; отсюда делается вывод о непlosкой конфигурации молекулы в первом возбуждённом состоянии, а расчёт даёт величину угла выхода связи CO из плоскости HCH, равную  $21^\circ$  [9].

Для триплетных состояний определение постоянных вращения, а соответственно и геометрических параметров, затруднено, так как даже для двухатомной молекулы CO вращательная структура триплет-синглетного перехода намного сложнее, чем для синглет-синглетного.

Для более сложных многоатомных молекул число определяемых параметров явно превышает число известных из эксперимента моментов инерции, поэтому для определения геометрии в возбуждённом состоянии необходимо привлекать дополнительные данные: или данные квантово-химического расчёта, или же инерционные постоянные для аналогичных электронных переходов одного ряда молекул с различными замещениями.

Так сделано, например, при определении геометрических параметров первых возбуждённых состояний фторбензола, фенола, анилина, хлорбензола, бромбензола, п-дифторбензола, п-фторбензола, п-фторанилина, п-хлорфторбензола и п-дихлорбензола [10]. Но и в этом случае решение неоднозначно, получается несколько вариантов возможной конфигурации молекулы в возбуждённом состоянии. Выполненный таким образом расчёт валентных углов молекулы фторбензола в первом возбуждённом состоянии даёт два варианта для значения изменения угла  $\gamma(\text{CCC})$  фрагмента  $\text{C}_2\text{C-F}$ : первый –  $3,7^\circ$  при неизменяющемся противоположном угле, второй –  $1,3^\circ$  и  $2,3^\circ$  для изменений этих противоположных углов соответственно.

Часто, когда рассматривается переход  $\pi\pi^*$ -типа в молекулах с сопряжёнными связями, изменения валентных углов невелики, они мало влияют на колебательную структуру электронного спектра, и с достаточно высокой степенью точности при расчёте электронно-колебательного спектра можно ограничиться учётом лишь изменений длин связей. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты расчётов спектров поглощения и флуоресценции молекул бутадиена, гексатриена, дифенилгексатриена, антрацена, стильбена, бензонитрила и др. В данном слу-



чае для определения структурно-динамической модели молекулы в возбужденных состояниях удобно пользоваться различного рода полуэмпирическими зависимостями и корреляциями, а именно корреляциями между длиной, силовой постоянной и порядком (индексом) связи. Впервые зависимость такого рода была получена Коулсоном, затем появилось большое число всевозможных модификаций и уточнений. Корреляции, полученные Е.М. Поповым с соавторами [11], по-видимому, являются наиболее точными и справедливыми в более широком интервале значений длин и порядков связей, так как они не предполагают какого-либо аналитического вида зависимости. Эти корреляции, как и отмеченные выше, справедливы для связей  $\pi$ -типа. Для связей  $\sigma$ -типа в работе [12] предложено использовать зависимости между длиной, силовой постоянной и индексом связи, инвариантным относительно вращения системы координат и характеризующим величину электронного заряда на связи. Первые попытки получения корреляций, учитывающих  $\sigma$ -порядки связей, были сделаны в [13]. Хотя все эти корреляции и были получены на основе экспериментальных и расчётных данных для основного состояния молекул и поэтому, строго говоря, применимы именно для этого состояния, нет принципиальных оснований полагать, что они несправедливы или существенно изменятся при переходе к возбужденным состояниям.

Подтверждением этого являются результаты анализа, проведенного в работах [14, 15], а также многочисленные расчёты колебательной структуры электронных спектров многоатомных молекул [16, 17], в которых при выборе моделей возбужденных состояний использовались эти зависимости. Результаты таких расчётов показали хорошее согласие с экспериментом.

Однако в целом ряде случаев учёт изменений только длин связей недостаточен. Проведённые в [18] оценки показали, что, например, для  $\pi\pi^*$ -переходов в сопряженных системах с гетероатомами величины изменений длин связей и валентных углов одного порядка; максимальные относительные изменения длин связей составляют 2–3%, а валентных углов – 1–3%.

Наиболее эффективным средством построения структурно-динамической модели молекулы в возбужденном состоянии является решение обратной вибронной задачи, однако на этом пути возникают две трудности принципиального характера. Известно, что искомые изменения естественных координат равны  $\Delta S = L'D$ , где  $L'$  – матрица форм колебаний в возбужденном состоянии,  $D$  – вектор

сдвига минимума потенциальной поверхности по нормальным координатам. Поэтому при решении обратной спектральной задачи необходимо определить величины  $D$  и  $L'$ .

Первая трудность обусловлена неопределённостью знаков смещений нормальных координат  $D$ . Это приводит к неоднозначности решения задачи, связанной с перебором всех возможных комбинаций знаков смещений. Для достаточно больших многоатомных молекул число вариантов оказывается очень большим. В связи с этим необходимо привлечение дополнительных данных для выбора правильного варианта решения задачи, например данных об изменении распределения электронного заряда при возбуждении молекулы, полученных квантово-химическим расчётом, или результаты анализа вращательной структуры вибронных полос.

Вторая трудность связана с тем, что неизвестны формы колебаний молекул в возбужденном состоянии  $L'$ . Поэтому часто при решении обратной электронно-колебательной задачи предполагают неизменность форм колебаний молекулы при её переходе в возбужденное электронное состояние, что эквивалентно пренебрежению перепутыванием нормальных координат, т.е. эффектом Душинского. Более того, часто пренебрегают не только перепутыванием, но и изменением частот колебаний.

Наиболее общая методика и алгоритмы решения обратной вибронной задачи, учитывающие изменения форм и частот колебаний и геометрию молекул при возбуждении, были предложены в работах [19–21]. Для построения структурно-динамической модели молекулы в возбужденном состоянии в этой методике используются одновременно данные из электронно-колебательно-вращательных спектров (частоты и интенсивности колебательных компонент, вращательные постоянные и моменты инерции молекулы в возбужденном состоянии). Применение данной методики к исследованию спектров ряда молекул (пирозин, сим.-триазин, сим.-тетразин) и построение структурно-динамических моделей этих молекул в возбужденных состояниях дало хорошие результаты.

Следует однако заметить, что конечный результат решения обратной электронно-колебательной задачи существенно зависит от надёжности определения и интерпретации исходных данных. Например, в работе [22] при определении изменения геометрии молекулы *p*-бензохинона при переходе в первое возбужденное синглетное состояние использовалась следующая интерпретация колебательных компонент:  $1220\text{ см}^{-1}$  – колебание растяжения двойной связи CO,  $1109\text{ см}^{-1}$  –



колебания углов ССН. Получены следующие значения изменения валентных углов:  $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 3^\circ 25'$ ,  $\Delta\gamma_{\text{НСС}} = 15^\circ 40'$ . Решение обратной задачи с изменённой интерпретацией спектра [18] (интерпретация колебания с частотой  $1109 \text{ см}^{-1}$  считается ошибочной, и прогрессию по этому колебанию пренебрегают) дало другие, существенно отличающиеся значения изменений этих углов:  $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 2^\circ 20'$ ,  $\Delta\gamma_{\text{НСС}} = 3^\circ 45'$ , которые лучше согласуются с результатами расчёта [23] ( $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 2^\circ$ ).

Совершенно ясно, что в большинстве случаев надёжная интерпретация экспериментальных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул невозможна без проведения прямых расчётов этих спектров для определённых тем или иным способом моделей молекулы в возбуждённом состоянии. Данная интерпретация будет тем более правильной, чем ближе заданная модель к истинной структуре молекулы в возбуждённом состоянии. В связи с этим необходимо развитие альтернативных методов определения структурно-динамических моделей в возбуждённых состояниях, не использующих данных, получаемых из исследуемых электронно-колебательных спектров.

Таковыми альтернативными методами являются либо неэмпирические (например, методы *ab initio*, DFT), либо полуэмпирические квантовохимические методы (например, метод MINDO и его различные модификации). Эти методы дают удовлетворительное значение для геометрии молекул в возбуждённых состояниях: отклонения рассчитанных длин связей и валентных углов от экспериментальных значений достигают соответственно  $\Delta l \sim 0.01 - 0.05 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\varphi \sim 1 - 5^\circ$ , то есть соизмеримы с изменениями соответствующих параметров при возбуждении молекулы [24, 25], а погрешности в определении частот колебаний даже превышают аналогичные изменения, что обусловлено, главным образом, недостатками самой адиабатической модели. Решение же обратной вибронной задачи во многом зависит от выбора начальной модели возбуждённого состояния молекулы.

Как показали последние исследования [26–34], развитие методов как полуэмпирического, так и неэмпирического характера позволяет количественно воспроизводить тонкую колебательную структуру электронных спектров. Из наиболее перспективных можно отметить метод частотных сдвигов и метод переноса масштабирующих множителей Пулай, применяемых для корректировки результатов *ab initio* расчётов силовых полей и частот нормальных колебаний, показавших свою эффективность при расчётах молекул бензола, хлорбензола и фторбензола [26–28], а

также параметрический полуэмпирический метод, погрешность расчёта которого составляет по частоте  $\Delta\nu \leq 20 - 30 \text{ см}^{-1}$ , по интенсивности  $\Delta I \leq 15 - 20\%$  для наиболее характерных фундаментальных линий [29–34].

## 2. ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ МЕТОДОМ ГИБРИДНЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ) И РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

В случае малых и средних молекул хорошую эффективность показал метод гибридных атомных орбиталей (ГАО) в сочетании с использованием полуэмпирических корреляций. Суть этого метода заключается в использовании при описании электронной структуры молекул симметризованных базисных функций, а именно гибридных атомных орбиталей. Основные положения данного подхода к определению изменений валентных углов молекул при электронном возбуждении были изложены в работе [35]. Базис ГАО выбирается из принципа наибольшего перекрытия ГАО для связанных атомов и поэтому направления ГАО фактически совпадают с направлениями связей, а углы между ГАО отвечают валентным углам многоатомной молекулы. Изменение распределения электронной плотности при возбуждении молекулы интерпретируется как изменение гибридизации, что приводит к изменениям углов между ГАО, которые и дают искомые изменения валентных углов молекулы.

Вычисление изменений валентных углов молекул при возбуждении сводится к решению системы линейных уравнений (в предположении относительной малости изменений зарядов) вида

$$\begin{aligned} \xi_A^i &= 2 \sum_r \zeta_r \delta c_r^i, \\ \xi_{AB}^i &= \delta c_r^i + \delta c_{r'}^i + \\ &+ \sum_r \zeta_{ss'}^{rr'} (\delta d_{r's'}^i + \delta d_{rs}^i), \end{aligned}$$

где  $\xi_A^i = \Delta Q_A / Q_A$ ,  $\xi_{AB}^i = \Delta Q_{AB} / Q_{AB}$  – относительные изменения зарядов на атоме А и связи АВ в *i*-м возбуждённом состоянии;  $\delta c_r^i = \Delta c_r^i / c_r$ ,  $\delta d_{rs}^i = \Delta d_{rs}^i / d_{rs}$  – относительные изменения коэффициентов в представлении *r*-й ГАО через АО данного атома  $\varphi_r^{iAO} = \sum_s c_r d_{rs} \times \varphi_r^{AO}$ ,  $\zeta_r = c_r^2 / \sum_r c_r^2$ ,  $\zeta_{ss'}^{rr'} = d_{rs} d_{r's'} s_{ss'}^{AO} / \sum_{ss'} d_{rs} \times d_{r's'} s_{ss'}^{AO}$  – относительные вклады соответственно *r*-й ГАО в заряд на атоме А и перекрытия *s*-й и *s'*-й АО в перекрытие ГАО *r*-й и *r'*-й атомов А и В.

Данный метод был применён для расчёта



изменений валентных углов молекул, первые возбуждённые состояния которых являются переходами пл\*-типа, так как именно в таких состояниях происходит достаточно значительное перераспределение (по сравнению с основным)  $\sigma$ -электронной плотности, которое приводит к соответствующим изменениям валентных углов [18].

Сравнение полученных изменений ва-

лентных углов с литературными данными, основанными на экспериментальной информации, показывает, что метод ГАО даёт хорошее согласие с этими данными (отличия  $\leq 1^\circ$ ), то есть точность данного метода определения изменений валентных углов многоатомных молекул оказывается выше существующих *ab initio* и полуэмпирических квантово-химических методов (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление различных методов расчёта геометрии молекул в возбуждённых состояниях

Молекула	Эксперимент	Расчёт		
		Полуэмпирические	<i>Ab initio</i>	ГАО
H <sub>2</sub> CO	$\alpha_{\text{HCH}} = 118,0^\circ$ [36]	114,8 [38]	120,8 [37]	117,6 [41]
H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$\Delta\alpha_{\text{CNC}} = 3,4^\circ$ [18]	2,0 [39]	4,0 [40]	3,6 [42]

#### Примеры расчёта спектров кислородосодержащих молекул

Изменение геометрии молекулы при возбуждении играет определяющую роль в формировании колебательной структуры её электронного спектра. Для проверки правильности вычисленной геометрии молекулы в возбуждённом состоянии необходимо рассчитать соответствующий электронный спектр (например, спектр поглощения) и сравнить его с экспериментом. Согласие теоретического и экспериментального спектров будет свидетельствовать об адекватности выбранных структурно-динамических моделей в комбинирующих электронных состояниях реальной структуре молекул.

Полный расчёт и интерпретация электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с помощью методики [3] требует полной информации о частотах и формах колебаний молекул в комбинирующих электронных состояниях. Поэтому сначала необходимо вычислить частоты и формы колебаний рассматриваемой молекулы в основном электронном состоянии, а после выбора модели молекулы в возбуждённом электронном состоянии – частоты и формы колебаний этой модели.

**Глиоксаль H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Колебательные уравнения записывались и решались в системе зависимых естественных внутренних коор-

динат молекул (координаты растяжения связей, изменения валентных углов, неплоские координаты выхода связи из плоскости и кручения). Молекулярная диаграмма представлена на рис. 1, а, б. Геометрические параметры молекулы глиоксаля ( $\Gamma$ ) в основном состоянии, используемые при расчёте нормальных колебаний, были следующие [43]:

$$q_{\text{CC}} = 1,525 \text{ \AA}, \quad q_{\text{CO}} = 1,207 \text{ \AA}, \quad q_{\text{CH}} = 1,116 \text{ \AA}, \\ \alpha_{\text{CCO}} = 121,2^\circ, \quad \alpha_{\text{HCO}} = 126,6^\circ.$$

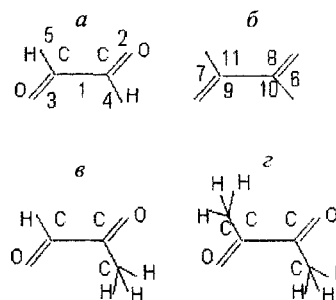


Рис. 1. Молекулярные диаграммы молекул глиоксаля с обозначением естественных координат (а, б), метилглиоксаля (в) и биацетила (г)

Значения силовых постоянных, результаты расчёта частот плоских колебаний  $\Gamma$  приведены в табл. 2, 3.

Для выбора модели молекулы в возбуж-

Таблица 2

Силовые постоянные ( $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) для плоских колебаний глиоксаля

Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение
K <sub>1</sub>	7.0111	K <sub>1,2</sub>	0.4464	K <sub>2,8</sub>	0.6937	K <sub>8,11</sub>	-0.0767
K <sub>2</sub>	18.3924	K <sub>1,6</sub>	-0.0375	K <sub>2,10</sub>	0.0461	K <sub>10,11</sub>	0.1376
K <sub>4</sub>	7.2846	K <sub>1,8</sub>	0.4211	K <sub>6,8</sub>	-0.0449	$\rho_1^{2,4}$	0.5067
K <sub>6</sub>	1.0963	K <sub>1,10</sub>	0.3851	K <sub>6,10</sub>	0.0238	$\rho_1^{3,5}, \phi_1^{2,4}$	0.0414
K <sub>8</sub>	1.2267	K <sub>2,3</sub>	-0.7749	K <sub>8,9</sub>	0.1985	$\chi_{3,5}^{2,4}$	0.4444
K <sub>10</sub>	0.5624	K <sub>2,6</sub>	0.2812	K <sub>8,10</sub>	0.0741		

Примечание. K<sub>i</sub> – диагональные силовые постоянные, K<sub>i,j</sub> – силовые постоянные взаимодействия координат,  $\rho$ ,  $\phi$ ,  $\chi$  – силовые постоянные неплоских координат.



дённом состоянии были использованы корреляции между длинами, силовыми постоянными и индексами (порядками) связей и ре-

зультаты вычислений изменений валентных углов при возбуждении, полученные методом ГАО (табл. 4).

Таблица 3

Результаты расчёта нормальных колебаний глиоксаля в основном ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и возбуждённом ( $\nu'$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) электронных состояниях

Номер колеб.	Отнесение	$\nu$	$\nu'$
Симметрия $a_g$			
1	Q(C-H)	2844 (2844)*	2808
2	Q(C=O), $\beta$ (CCH), $\beta$ (OCH)	1754 (1745)	1609
3	$\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1334 (1338)	1294
4	Q(C-C), $\gamma$ (CCO), $\beta$ (CCH)	1062 (1060)	1071
5	$\gamma$ (CCO), $\beta$ (CCH)	553 (553)	550
$a_u$			
6	$\rho$ (C-H)	800 (801)	800
7	$\chi$ (C-C)	127 (126)	127
$b_g$			
8	$\rho$ (C-H)	1047 (1047)	1047
$b_u$			
9	Q(C-H)	2833 (2835)	2797
10	Q(C=O), $\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1741 (1732)	1563
11	$\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1309 (1312)	1294
12	$\beta$ (CCH), $\gamma$ (CCO)	338 (338)	337

\* В скобках приведены экспериментальные значения частот [44].

Таблица 4

Рассчитанные изменения длин связей ( $\Delta l$ , Å) и углов ( $\Delta \phi$ , град) молекул Г, МГ и БА при переходе в возбуждённое электронное состояние

Связь, угол	$\Delta l, \Delta \phi$			Связь, угол	$\Delta l, \Delta \phi$		
	Г [41]	МГ [46]	БА* [47]		Г [41]	МГ [46]	БА* [47]
C-C	-0.01	-0.01	-0.045 (-0.038)	$\angle C_{мет}CO$	-	2.6	1.5 (-0.2)
C-C <sub>мет</sub>	-	0.01	0.01(0.014)	$\angle OCH$	0.6	0.6	-
C=O	0.054	0.04	0.036 (0.028)	$\angle CCH$	-5.9	-5.9	-
C-H	0.004	0.001	0.001(-0.001)	$\angle CCC$	-	-1.5	-2.3(-0.9)
$\angle CCO$	5.3	5.3	0.8 (1.1)	$\angle CC_{мет}H$	-	-	-1.6(-1.0)

\* В скобках приведены данные *ab initio* для эллиптической конфигурации [48].

При расчёте электронно-колебательных спектров учитывался эффект Душинского (перепутывание нормальных координат комбинирующих электронных состояний), который, как известно, может привести к значительным изменениям интенсивностей отдельных колебательных линий. В табл. 5 для иллюстрации приведены матрица поворота  $I$  и вектор сдвига  $D$  для полносимметричных колебаний молекулы Г. Напомним, что нормальные координаты комбинирующих электронных состояний связаны между собой соотношением  $Q' = IQ + D$ , где матрица перепутывания  $I$  и вектор сдвига  $D$  положения минимума потенциальной поверхности при возбуждении молекулы определяются матрица-

ми преобразования форм, сопряжённых импульсов, частотами колебаний в комбинирующих электронных состояниях и изменением естественных колебательных координат.

Сопоставление расчётных спектров с экспериментальным показало, что модель молекулы Г, учитывающая изменения только длин (и силовых постоянных) связей, плохо отражает реальную структуру молекулы в возбуждённом состоянии, соответствующий расчётный спектр совершенно не согласуется с экспериментальным (рис. 2, а, б). Если же учесть изменения валентных углов, то вычисленный спектр существенно изменяется, и в целом расчёт и эксперимент хорошо согласуются (рис. 2, в).

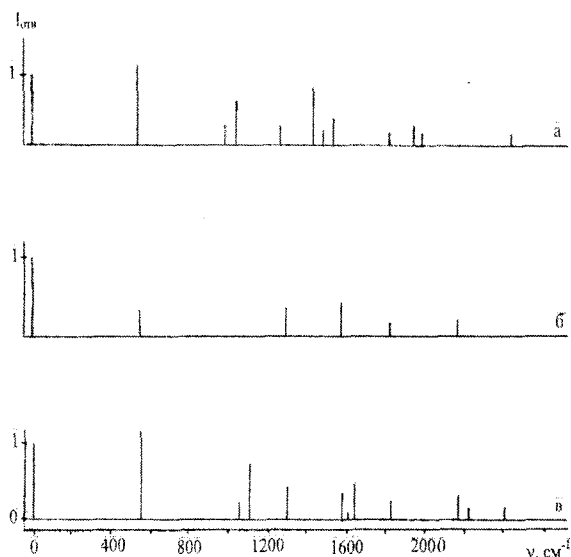


Рис. 2. Спектр поглощения молекулы глиоксала: *a* – эксперимент [45] без колебательных компонент, соответствующих неплоским колебаниям; *b* – расчет с учетом изменений длин связей при возбуждении; *v* – расчет с учетом изменений длин связей и валентных углов

**Метилглиоксаль ( $(\text{CH}_3)\text{HC}_2\text{O}_2$  и биацетил ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_2$ .** Рассчитанные изменения валентных углов и длин связей метилглиоксала (МГ) и биацетила (БА) при электронном возбуждении [46,47] приведены в табл. 5. Как в основном, так и в возбужденных состояниях для БА выбиралась эклиптическая конфигурация (относительно связей СН и СО).

Таблица 5

Матрица перелутывания  $I$  и вектор сдвига  $D$  полностью симметричных колебаний глиоксала

$\nu$	$\nu'$	$I$	$D$
1754	1609	0.997	1.785
1334	1294	1.003	-0.201
1062	1071	0.959 -0.189	0.127
553	550	0.244 0.933	-1.086

Примечание.  $\nu$  и  $\nu'$  – частоты колебаний в основном и возбужденном состояниях,  $\text{см}^{-1}$ .

Сравнение показывает, что характер изменения длин связей Г, МГ и БА не меняется: центральная связь СС уменьшается, а связи СО и СС<sub>мет</sub> увеличиваются, что связано с перераспределением электронной плотности со связей С=О на С–С при возбуждении молекул. При этом в ряду Г, МГ и БА изменение связи СО уменьшается (в среднем на 15%), а СС увеличивается за счет дополнительного для метилзамещенных молекул перераспределения электронной плотности при возбуждении со связи СС<sub>мет</sub> на СС и СО (для связи СН в Г и МГ изменение электронной плотно-

сти пренебрежимо мало). Для изменений углов при возбуждении также видна определенная закономерность, которая заключается в увеличении угла ССО (С<sub>мет</sub>СО) и уменьшении угла ССН (ССС). Эти изменения уменьшаются при метилзамещении. Отметим, что вычисленные изменения геометрии БА при возбуждении коррелируют с результатами расчета *ab initio* методом [48] (табл. 4).

Расчет спектров поглощения и флуоресценции проводился для двух структурных моделей, а именно с учетом изменений только длин связей (модель 1), а также и валентных углов (модель 2). Такая последовательность, как показали предыдущие исследования [41, 42, 46], облегчает интерпретацию спектра и позволяет количественно оценить роль изменений разных естественных координат в формировании колебательной структуры спектров.

В целом рассчитанные спектры поглощения и флуоресценции хорошо воспроизводят основные особенности колебательной структуры экспериментальных спектров (рис. 3). В отличие от Г, где учет изменений валентных углов при возбуждении приводит к существенному изменению спектра, в БА колебательная структура в основном определяется изменениями длин связей, а переход от модели 1 к модели 2 лишь уточняет интенсивности отдельных полос, главным образом низкочастотных, приближая их к экспериментальным. Так, увеличивается интенсивность полос  $357 \text{ см}^{-1}$  (теоретическая частота  $369 \text{ см}^{-1}$ ),  $496 \text{ см}^{-1}$  ( $526 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1000 \text{ см}^{-1}$  ( $997 \text{ см}^{-1}$ ), отвечающих деформационным колебаниям соответственно 10 (ССС), 9 (ССО, ССС) и 7 (ССН). Изменения интенсивностей при переходе от модели 1 к модели 2 для БА в  $\sim 2\text{--}3$  раза меньше, чем для Г. Это обусловлено существенно большим (вследствие метилзамещения) смешиванием валентных (прежде всего С–С) и угловых деформаций в низкочастотных колебаниях, так что, с одной стороны, изменения валентных углов при возбуждении БА оказываются меньше, чем для Г, а для длин связей С–С – больше (см. табл. 4), а с другой – вклад валентных С–С деформаций в низкочастотные колебания увеличивается.

При этом существенно, что воспроизводятся и спектральные изменения в ряду Г,



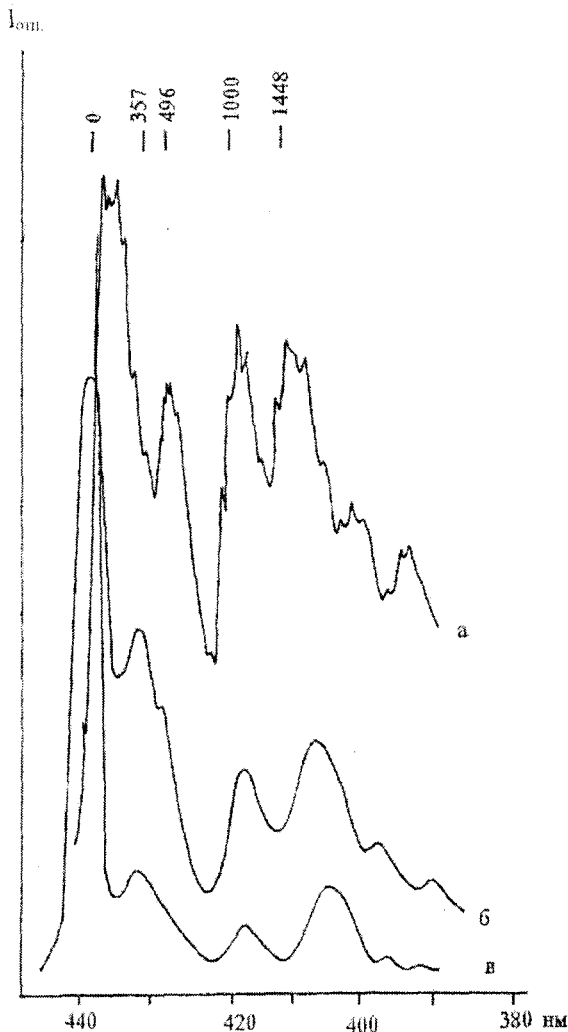


Рис. 3. Экспериментальный (а) [49] и рассчитанные для модели 2 (б) и модели 1 (в) спектры поглощения БА

МГ и БА, обусловленные метилзамещением. Так же, как и при изменении геометрии, наблюдаются определенные закономерности в

изменении интенсивностей активных колебаний в ряду Г, МГ, БА, соответствующие экспериментальным данным. Так, колебания в области  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ , по форме отвечающие изменениям связи  $\text{C}=\text{O}$ , спектральные линии имеют приблизительно равные относительные интенсивности ( $\sim 0.2 \div 0.3$ ) для всех трех молекул, что согласуется с соответствующими изменениями длины связи  $\text{C}=\text{O}$  при переходе в возбужденное состояние. А вот значительное изменение длины центральной связи  $\text{C}-\text{C}$  в БА ( $\Delta l = -0.045 \text{ \AA}$ ) по сравнению с Г и МГ ( $\Delta l = -0.01 \text{ \AA}$ ) не приводит к резкому увеличению интенсивности линий  $1331$  и  $706 \text{ см}^{-1}$  спектра БА, что также согласуется с экспериментальным спектром и может быть объяснено значительным смешиванием валентного Q ( $\text{C}-\text{C}$ ) и деформационных колебаний БА в отличие от Г и МГ.

Метилзамещение приводит к появлению в спектре поглощения дополнительных по сравнению с Г линий, отвечающих деформационным колебаниям: для МГ –  $491 \text{ см}^{-1}$  (колебание  $\beta(\text{CCC})$ ) и  $236 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ), а для БА –  $997 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ) и  $369 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCC})$ ) (табл. 6). Как и в эксперименте, для МГ относительная интенсивность линий  $236 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ) и  $593 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCO})$ ) составляет  $\sim 0.3 \div 0.5$ ; величина интенсивности линий деформационных колебаний  $\beta(\text{CCO})$  уменьшается в ряду Г, МГ, БА от  $\sim 1$  до  $\sim 0.3$  отн.ед. и возрастает для колебаний  $\beta(\text{CCC})$  при переходе от МГ ( $491 \text{ см}^{-1}$ ) к БА ( $369 \text{ см}^{-1}$ ) от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.5$  отн.ед., что соответствует изменениям при возбуждении этих валентных углов.

Таблица 6

Экспериментальные и вычисленные (в скобках) частоты колебаний для основного  $S_0$  и возбужденного  $S_1$  состояний Г, МГ и БА,  $\text{см}^{-1}$

Отнесение	Г		МГ		БА	
	$S_0$ [41,44]	$S_1$ [41,44]	$S_0$ [46,50]	$S_1$ [46,51,52]	$S_0$ [53]	$S_1$ [49]
Q(C=O)	1745(1754)	1391(1609)	1720(1746) 1720(1701)	- (1735) - (1689)	1719(1722)	1448(1614)
$\beta(\text{OCH})$ $\beta(\text{CCH})$	1338(1334)	- (1294)	1320(1318)	- (1317)	1367(1362) 1001(1011)	1352(1363) 1000(997)
Q(C-C)	1060(947)	947(1071)	1160(1168) 1070(1047)	- (1186) 945(1050)	1288(1295) 693(700)	1314(1331) - (706)
$\beta(\text{CCO})$ $\beta(\text{CCC})$ $\beta(\text{CCH})$	503(509)	509(550)	595(591) 478(490) 260(233)	430(593) 376(491) 280(236)	526(524) 380(370)	496(526) 357(369)



Полученные выводы подтверждаются результатами расчета спектров дейтерозамещенной молекул БА-d<sub>6</sub> [47]. Воспроизведение в теоретическом спектре экспериментально наблюдаемых изменений колебательной структуры спектров поглощения при дейтрировании молекулы является весьма существенным фактором, подтверждающим правильность используемой структурно-динамической модели БА в возбужденном состоянии.

**HNO и DNO.** В табл. 7 приведены литературные данные по геометрии молекулы HNO в первом электронном возбужденном состоянии. Экспериментальные геометрические параметры были определены из анализа вращательной структуры спектров поглощения [54], а позднее пересчитаны для уточненных значений вращательных постоянных [55]. При этом верхний предел полученных параметров совпадает с ранее вычисленной

геометрией, а нижний соответствует нашей модели. Расчёт *ab initio* даёт гораздо меньшее значение угла в возбужденном состоянии по сравнению с экспериментом [56]. Поскольку колебательная структура электронных спектров определяется не абсолютными значениями геометрических параметров в возбужденных состояниях, а их изменениями по сравнению с основным, то в табл. 7 приведены также изменения длин связей и валентного угла для каждого из рассматриваемых методов. Различия в оценках изменений геометрии при возбуждении, вычисленных методами I, II и III (см. табл. 7), порядка этих изменений составляют: для длины связи NO  $\pm 0.02 \text{ \AA}$ , а для связи HN и угла достигают соответственно  $\pm 0.04 \text{ \AA}$  и  $\pm 4^\circ$ .

Расчет проводился для всех трёх вариантов геометрии (I, II и III).

Таблица 7

Геометрические параметры молекулы HNO (длины связей приведены в  $\text{Å}$ , углы – в градусах)

Параметры	Основное состояние, $^1A'$		Первое синглетное возбужденное электронное состояние, $^1A''$			
	эсп.	расч.	эксперимент*		расчёт*	
			I [54]	[55]	II [56]	III (ГАО) [57]
q (HN)	1.063	1.080	1.036 (-0.027)	$1.020 \pm 0.02$ (-0.043 $\pm$ 0.02)	1.059 (-0.021)	1.001 (-0.063)
Q (NO)	1.212	1.218	1.241 (0.029)	$1.239 \pm 0.005$ (0.027 $\pm$ 0.005)	1.271 (0.053)	1.234 (0.035)
$\phi$ (HNO)	108.6	108.7	116.3 (7.7)	$114.4 \pm 2$ (5.8 $\pm$ 2)	110.6 (1.9)	112.4 (3.8)

\*В скобках даны изменения длин и углов по сравнению с  $^1A'$  ( $\Delta l = l_{\text{возб}} - l_{\text{осн}}$ ,  $\Delta \phi = \phi_{\text{возб}} - \phi_{\text{осн}}$ ).

В табл. 8 приведены экспериментальные и вычисленные значения относительных интенсивностей. Сравнение положений и интенсивностей колебательных компонент теоретического и экспериментального спектров поглощения молекул HNO и DNO показало, что наиболее всего действительным изменениям структуры молекулы соответствует модель, полученная с помощью метода ГАО. Наш расчёт адекватно воспроизводит изменение длины связи HN – это изменение существенно больше ( $\Delta l = -0.063 \text{ \AA}$ ), чем в методах I и II (см. табл. 7). По этой причине лучше предсказываются интенсивности составных частот 101 и 110. Смещение форм колебаний приводит к тому, что интенсивности линий определяются изменением геометрии молекулы в целом. Например, по интенсивности полосы 001 нельзя судить об изменении только валентного угла, так как в отли-

чие от основного состояния, где это колебание является чисто деформационным, в возбужденном состоянии для него наблюдается смешение с координатой растяжения связи N–H.

Таким образом, расчёты спектров поглощения и флуоресценции показали не только качественное и количественное согласие теоретических спектров с экспериментальными, но и возможность проведения на основе полного прямого расчёта количественной интерпретации их колебательной структуры. Воспроизведение тонкой колебательной структуры свидетельствует об адекватности реальной структуре построенных с помощью используемых полуэмпирических методов моделей молекул. Существенное значение имеет и то, что последовательное уточнение модели молекулы (с учётом изменений длин связей, а затем и валентных уг-



лов) приводит к улучшению согласия с расчётом. При этом качество полученных моделей молекул характеризовалось не только согласием теоретических и эксперименталь-

ных частот и интенсивностей, но и воспроизведением более тонких эффектов изменения спектра, связанных с различными замещениями, в том числе и дейтерированием.

Таблица 8

Относительные интенсивности колебательных компонент электронных спектров поглощения молекул HNO и DNO

Номер колебаний		Эксперимент [55]		Расчёт						
		$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{отн}}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Ia	Iб	IIa	IIб	IIIa	IIIб
HNO										
1	001	981	0.48	975	–	0.82	–	0.76	–	0.61
2	010	1420	0.76	1419	0.73	0.79	0.79	0.82	0.79	0.82
3	011	2389	0.64	2394	–	0.61	–	0.58	–	0.55
4	020	2801	0.42	2838	0.27	0.42	0.39	0.48	0.42	0.45
5	100	2854	0.73	2860	–	0.21	0.15	–	0.67	0.64
6	101	3816	0.21	3835	0.33	0.12	–	–	–	0.27
7	030	4155	0.30	–	–	–	–	–	–	–
8	110	4267	0.39	4279	–	–	–	–	0.39	0.39
9	111	5211	0.09	–	–	–	–	–	–	–
DNO										
1	001	755	0.64	764	–	0.88	–	0.82	–	0.70
2	010	1408	0.82	1408	0.76	0.79	0.79	0.82	0.70	0.82
3	011	2163	0.09	2172	–	0.67	–	0.64	–	0.42
4	020	2816	0.58	2816	–	0.36	–	0.45	0.12	0.52
5	100	2176	0.58	2163	–	0.15	–	–	0.73	0.64
6	101	2931	0.24	2928	–	–	–	–	–	0.36
7	021	3571	0.30	3580	–	0.24	–	0.27	–	0.21
8	110	3584	0.36	3572	–	–	–	–	0.33	0.45

\* Ia, IIa, IIIa – расчёт с учётом только изменений длин связей; Iб, IIб, IIIб – расчёт с учётом изменений длин связей и валентного угла.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Современное состояние адиабатической теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул, разработанные методы вычисления всех возникающих в теории матричных элементов и реализация этих методов в виде комплекса программ позволяют теоретически исследовать электронные спектры молекул и особенности их структуры в электронных возбужденных состояниях при различных условиях (температура, спектральная ширина линий и т.д.) и проводить адекватное сопоставление с экспериментом как для тонкоструктурных спектров, так и при невысоком разрешении колебательных составляющих [2, 3].

В частности, теория электронно-колебательных спектров позволяет рассчитывать спектры в разных фазовых состояниях, в том числе и с учётом межмолекулярного взаимодействия, что даёт возможность проводить адекватную интерпретацию. Так, например, при рассмотрении сложной полосы поглощения мономера цитозина авторами экспери-

мента [58] были выдвинуты две версии объяснения – это проявление двух первых  $\pi\pi^*$ -электронных переходов таутомеров цитозина (кетонной C-I и енольной C-II, молекулярные диаграммы которых представлены на рис. 4) или проявление первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переходов кетонной формы цитозина. Сложность отнесения объясняется ещё и значительной полушириной ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдаемых электронно-колебательных полос, что связано, по-видимому, с низкой температурой Дебая для аргона [58].

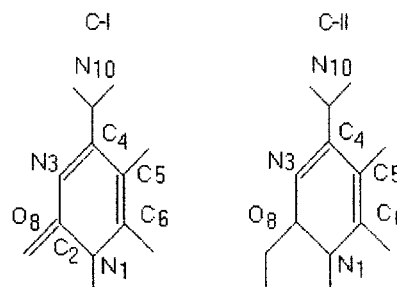


Рис. 4. Молекулярные диаграммы кетонной (C-I) и енольной (C-II) форм цитозина

Для проверки обеих версий сначала были рассчитаны частоты и относительные интен-



сивности колебательных компонент первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов кетонной и енольной форм мономеров С-I и С-II. Необходимо отметить, что хотя для обоих таутомеров максимальные изменения геометрии для  $\pi\pi^*$ -переходов приходится на связи  $N_3C_4$  и  $C_6N_1$ , а для  $\pi\pi^*$ -переходов – на связи  $N_3C_4$  и  $C_5C_6$ , в целом изменения длин связей пиримидинового кольца значительно отличаются для кетонной и енольной форм цитозина (табл. 9).

Именно поэтому в электронных спектрах как  $\pi\pi^*$ -, так и  $\pi\pi^*$ -переходов для обоих таутомеров С полосы, отвечающие близким по форме колебаниям, достаточно сильно отличаются по интенсивности; например, полосы дыхательного колебания кольца ( $767\text{ см}^{-1}$  для

основного состояния) для  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переходов для случая С-I имеют относительные интенсивности 0.16 и 0.11 (мономер, табл. 10), а для случая С-II – существенно большие – 0.24 и 0.51 соответственно.

Расчёт показал, что спектры поглощения  $\pi\pi^*$ -переходов обоих таутомеров С и

Таблица 9

Изменения длин связей ( $\times 10^{-3}\text{Å}$ ) для первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов цитозина

Связь	С-I		С-II		Связь	С-I		С-II	
	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$
$N_1C_2$	10	14	9	21	$C_5C_6$	10	65	10	43
$C_2N_3$	-11	-2	9	27	$C_6N_1$	25	10	46	27
$N_3C_4$	49	39	43	47	$C_2O_8$	5	-30	1	-4
$C_4C_5$	-13	20	-10	25	$C_4N_{10}$	29	19	23	3

Таблица 10

Вычисленные частоты нормальных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и относительные интенсивности фундаментальных полос ( $I_{отн}$ ) спектров поглощения первых  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов цитозина

$\nu_{осн}$	РПЭ, %*	С-I				С-II			
		мономер		поликристалл		мономер		поликристалл	
		$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$
$\nu_{возб}(I_{отн})$									
525	$\nu_{C_2N_1}(7)$ , $\delta_{N_3C_4C_5}(19)$ , $\delta_{N_1C_6C_5}(13)$	530 (0.05)	556 (0.06)	528 (0.04)	554 (0.11)	512 (0.1)	538 (0.03)	514 (0.08)	539 (0.03)
570	$\nu_{C_4N_{10}}(9)$ , $\delta_{C_2O_8}(25)$ , $\delta_{C_2N_3C_4}(14)$	592 (0.08)	592 (0.15)	581 (0.06)	583 (0.11)	557 (0.07)	556 (0.08)	556 (0.07)	556 (0.08)
767	$\nu_{C_2N_1}(17)$ , $\nu_{C_4C_5}(13)$ , $\nu_{C_2O_8}(13)$	781 (0.16)	785 (0.11)	766 (0.17)	772 (0.11)	709 (0.24)	711 (0.51)	711 (0.24)	713 (0.50)
948	$\nu_{C_2N_3}(10)$ , $\nu_{C_6N_1}(14)$ , $\delta_{C_5H}(48)$	1014 (0.05)		1019 (0.05)		1027 (0.06)	1020 (0.21)	1027 (0.04)	1022 (0.18)
1070	$\nu_{C_2N_3}(10)$ , $\nu_{C_4N_3}(15)$ , $\nu_{C_4C_5}(14)$	1081 (0.11)	1085 (0.13)	1081 (0.11)	1086 (0.14)		1071 (0.15)		1069 (0.11)
1261	$\nu_{C_2N_1}(23)$ , $\nu_{C_2N_3}(16)$ , $\nu_{C_4N_3}(15)$ , $\nu_{C_4C_5}(10)$	1257 (0.08)	1231 (0.17)	1246 (0.03)	1231 (0.17)	1148 (0.08)	1160 (0.08)	1138 (0.12)	1153 (0.12)
1639	$\nu_{C_5C_6}(46)$ , $\nu_{C_6N_1}(8)$	1514 (0.05)	1583 (0.09)	1514 (0.05)	1568 (0.11)	1705 (0.1)	1662 (0.05)	1705 (0.1)	1676 (0.04)

\* Распределение потенциальной энергии.

$\pi\pi^*$ -перехода для С-I имеют среднее расстояние между максимумами колебательных компонент  $590$ ,  $500$  и  $530\text{ см}^{-1}$  соответственно, а для  $\pi\pi^*$ -перехода С-II оно составляет  $830\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, первая полоса С, для которой экспериментальное значение  $\Delta\nu_1=500\pm 50\text{ см}^{-1}$ , не может быть однозначно отнесена к какому-либо из трёх рассматриваемых электронных переходов (оба  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переход для С-I), и, напротив, вторая экспериментальная полоса спектра поглощения С соответствует первому  $\pi\pi^*$ -переходу

енольной формы С-II (в эксперименте  $\Delta\nu=810\pm 50\text{ см}^{-1}$ ) (табл. 11). Результаты расчетов показывают, что спектры поглощения цитозина существенно богаче по колебательной структуре, чем их интерпретация на основе эксперимента как содержащих прогрессии одного или двух колебаний [58]. Каждый из максимумов спектра (полос) из-за большого уширения формируется в результате наложения нескольких линий разной колебательной природы (рис. 5).

С целью уточнения отнесения первой по-

лосы поглощения С было рассмотрено влияние межмолекулярных связей на электронно-колебательные спектры рассматриваемых соединений, поскольку в качестве второй

версии объяснения сложной полосы молекулы С авторы эксперимента предположили возможность проявления  $\pi\pi^*$ -перехода с участием неподелённых пар электронов азота.

Таблица 11

Положение максимумов ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) колебательных компонент полос поглощения цитозина

С			С-I				С-II	
Эксперимент [58]			Расчёт					
			$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$	
$\nu_{\text{max}}$	$\nu_i - \nu_0$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$
32260 <sup>1</sup>								
32750	490	490	700	700	600	600	620	620
33290	1030	540	1180	480	1150	550	1100	480
33790	1530	500			1600	450	1700	600
34290	2030	500					2100	500
34790	2530	500					2400	300
35300	3040	510						
$\Delta\nu_1 = 500 \pm 50$				$\Delta\nu_1 = 590$		$\Delta\nu_1 = 530$		$\Delta\nu_1 = 500$
36150 <sup>1</sup>								
37010	860	860					840	840
37750	1600	740					1660	820
38520	2370	770					2500	840
$\Delta\nu_2 = 810 \pm 50$								$\Delta\nu_2 = 830$

<sup>1</sup> — значение частоты 0-0 перехода.

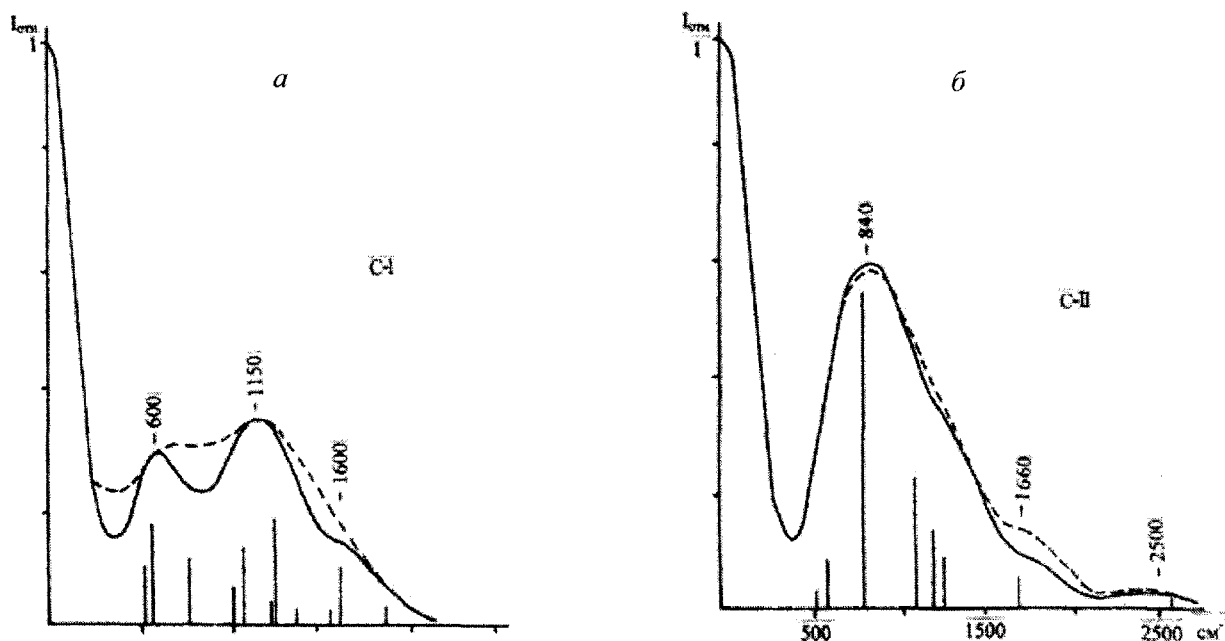


Рис. 5. Теоретические спектры поглощения первого  $\pi\pi^*$ -перехода молекул С-I (а) и С-II (б) (--- поликристалл, — мономер)

Как показал эксперимент, образование межмолекулярных ассоциатов через водородные связи приводит к размытию колебательной структуры первой полосы в спектре поглощения С [58]. Межмолекулярные взаимодействия в расчёте были учтены через ко-

лебательные спектры основного состояния, а именно ранее на примере молекулы урацила было показано, что изменение силовых постоянных для структурных элементов, участвующих в образовании водородных связей типа  $\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}$ , даёт удовлетворительное со-



гласие экспериментальных и вычисленных частот и интенсивностей [59]. Поэтому в расчёте для комбинирующих электронных состояний цитозина были использованы силовые поля либо с учётом водородных связей (поликристалл), либо без них (мономер). В табл. 10 приведены значения частот и относительных интенсивностей, соответствующие двум фазовым состояниям молекулы – мономерному и поликристаллическому. Расчёт распределения потенциальной энергии показывает, что для изолированной молекулы формы колебаний более характеристичны, а в случае поликристаллического состояния межмолекулярное взаимодействие приводит к более значительному смешению форм колебаний и, как следствие, в колебательной структуре электронных спектров наблюдаются отличия, связанные с различным вкладом изменений длин связей в форму данного колебания для разных фазовых состояний. В данном случае для  $\pi\pi^*$ -переходов обеих таутомерных форм С изменения в интенсивностях колебательных компонент электронного спектра незначительны и не влияют на форму огибающей электронно-колебательных полос. Для спектральных кривых, отвечающих  $\pi\pi^*$ -переходам, расчёт показывает разное проявление межмолекулярного взаимодействия для С-I и С-II: если для кетонной формы наблюдается сглаживание (размытие) колебательных полос за счёт выравнивания интенсивностей в низкочастотной области, то для енольной формы максимум при  $840\text{ см}^{-1}$  практически не меняет своей интенсивности, так как линии колебания  $\sim 700\text{ см}^{-1}$  как для поликристалла, так и мономера имеют значительно большую по сравнению с остальными относительную интенсивность и изменения интенсивностей других линий не сказываются на положении максимума их общей огибающей. Данный результат находится в полном соответствии с экспериментом, согласно которому вторая полоса молекулы С гораздо менее чувствительна к автоассоциации молекул [1] (см. рис. 5).

Таким образом, моделирование влияния межмолекулярных связей (образование ассоциатов через водородные связи) на электронно-колебательные спектры позволяет воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте особенности размытия колебательной струк-

туры спектра цитозина, что дает возможность уточнить интерпретацию его электронного спектра.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Определение таутомерных форм многоатомных молекул, в частности оснований нуклеиновых кислот, в разных фазовых состояниях имеет важное значение при решении многих практических задач, возникающих, например в фармакологии [60]. При этом необходимо учитывать, что в разных фазовых состояниях молекулярные изомерные структуры могут существовать в строго определённой таутомерной форме (например, урацил, тимин и цитозин в твёрдой фазе имеют кетонную форму [61–65]) или одновременно в нескольких (например, в изолирующей матрице у молекулы С зафиксированы кетонная и енольная формы, а также небольшое количество иминной формы [56–68]).

Во многих случаях задачи определения таутомерных форм можно успешно решать с помощью экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии [69–72]. Однако сложность интерпретации ИК и КР спектров, обусловленная, с одной стороны, необходимостью учёта водородных связей, а с другой – одновременным присутствием нескольких таутомеров, часто приводит к неоднозначности полученных результатов, что требует поиска иных подходов и методов к определению таутомерных форм многоатомных молекул в разных фазовых состояниях.

Учитывая, что к изменениям электронной структуры, связанным с изомеризацией, наиболее чувствительны высоковозбуждённые электронные состояния, можно предположить, что анализ структуры именно таких состояний и электронно-колебательных спектров может дать эффективный инструмент для решения рассматриваемых задач.

Расчёт проводился для таутомерных форм аденина ( $A-N_7H$  и  $A-N_9H$ ) и пурина ( $P-N_7H$  и  $P-N_9H$ ), молекулярные диаграммы которых представлены на рис. 6.

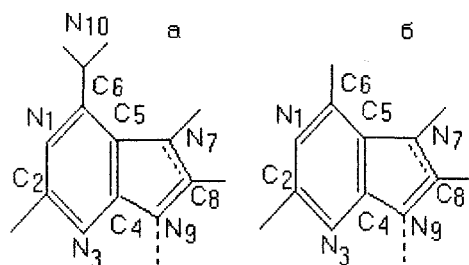


Рис. 6. Молекулярные диаграммы аденина (а) и пурина (б) ( — таутомеры N<sub>7</sub>H, ---- таутомеры N<sub>9</sub>H)

Согласно нашим расчётам [73], изменения валентных углов А при электронном возбуждении малы и не превышают ~1–3°, что качественно согласуется с данными *ab initio* [74]. Поэтому для построения моделей молекул в возбуждённых электронных состояниях в первом приближении можно ограничиться только учётом изменений длин связей и использовать полуэмпирические корреляции между длиной и порядком связи. Для определения значений π-порядков связей и зарядов на атомах в возбуждённом состоянии рассчи-

тывалась электронная структура методом CNDO/S. Вычисленные изменения длин связей при электронном возбуждении рассматриваемых таутомерных форм А и Р приведены в табл. 12.

Сравнение геометрических параметров показывает, что существуют достаточно выраженные закономерности в изменении длин связей как для каждого типа электронного перехода, так и в зависимости от энергии возбуждённого состояния. Например, в первом и втором возбуждённых электронных состояниях ππ\*-типа изомеры А и Р имеют идентичный характер изменения длин связей по сравнению с основным состоянием: независимо от их таутомерной формы максимальные изменения для обеих молекул локализуются на связях N<sub>1</sub>C<sub>6</sub> и N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> (для первого ππ\*-перехода) и на связях C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и N<sub>1</sub>C<sub>2</sub> (для второго ππ\*-перехода). Но, заметим, уже для третьего ππ\*-перехода изменения длин соответствующих связей существенно различаются.

Таблица 12

Изменения длин связей ( $\Delta l = l_{\text{возб}} - l_{\text{осн}}, 10^{-3} \text{ \AA}$ ) таутомеров Р и А для первых трёх ππ\*- и ππ\*- электронно-возбуждённых состояний

Связь	1 ππ*				2 ππ*				3 ππ*			
	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	-7	0	-7	4	9	9	19	10	-1	17	17	25
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	34	29	30	26	-3	-6	-10	-7	2	17	35	32
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	18	8	10	-1	31	45	33	47	7	1	1	-2
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	-8	-2	-4	8	46	47	49	37	1	3	-2	3
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	32	40	43	47	15	5	4	-5	5	25	33	28
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	10	0	10	-4	-1	2	2	12	2	3	6	-2
C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>		20		21		3		3		13		13
C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	-1	0	-4	2	6	3	0	-3	11	13	-3	-4
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	7	9	8	7	3	1	2	4	36	20	5	5
C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	5	2	-4	-2	1	1	5	8	55	12	3	5
C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	-3	-4	4	9	3	4	7	4	5	-10	18	21

Связь	1 ππ*				2 ππ*				3 ππ*			
	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	44	47	39	48	29	27	48	49	44	37	16	13
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	17	8	20	14	20	6	-17	-22	-13	-1	25	26
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	21	23	23	20	20	29	36	36	42	37	5	15
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	13	9	18	11	6	7	20	13	30	13	-1	-3
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	22	24	24	28	28	25	2	3	-9	14	31	35
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	36	29	36	25	3	16	46	47	40	23	18	23
C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>		4		7		-3		-13		-9		0
C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	-23	-19	-20	-16	5	-3	-32	-35	-3	6	-5	-8
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	23	27	22	23	-1	5	39	40	12	8	39	39
C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	14	14	4	4	40	32	7	18	12	27	7	18
C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	-8	-10	-4	0	-11	-3	16	17	-1	-6	2	2



Для  $\pi\pi^*$ -состояний молекул Р и А характерно следующее. Так, если в первом возбужденном  $\pi\pi^*$ -электронном состоянии максимальное изменение приходится на область соединения двух колец (пиримидинового и имидазольного), то уже, начиная со второго  $\pi\pi^*$ -состояния, наблюдается такая закономерность – появляются существенные отличия в изменениях длин связей таутомеров А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H (или Р–N<sub>7</sub>H, Р–N<sub>9</sub>H) и в то же время наблюдается сближение характера изменений длин связей для таутомеров А–N<sub>7</sub>H и Р–N<sub>7</sub>H и таутомеров А–N<sub>9</sub>H и Р–N<sub>9</sub>H, как и в случае третьего  $\pi\pi^*$ -перехода.

Хотя геометрические параметры таутомерных форм пуриновых оснований нуклеиновых кислот А и Р в первых электронных состояниях также имеют небольшие различия, надо учитывать, что одинаковые геометрические изменения соответствующих связей имидазольных колец разных таутомерных форм на самом деле относятся к связям, отличающихся своим порядком (например, связь C<sub>8</sub>N<sub>9</sub> для таутомера N<sub>7</sub>H является двойной, а для таутомера N<sub>9</sub>H – одинарной). Соответствующие нормальные колебания в основном и возбужденных состояниях характеризуются разными частотами и могут по-разному проявляться в электронно-колебательных спектрах. Необходимо определить, насколько существенны эти различия, как они влияют на структуру электронно-колебательного спектра и можно ли с их помощью эффективно решать вопрос об идентификации таутомерных форм.

С целью изучения возможности определения таутомерной формы в различных фазовых состояниях была рассчитана колебательная структура спектров поглощения первых двух  $\pi\pi^*$ -синглетных переходов Р и А и проведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных спектров поглощения.

**Первый  $\pi\pi^*$ -переход. Аденин.** Анализ вибронных спектров оснований нуклеиновых кислот затруднен наличием крайне бедной информации по низкотемпературным электронным спектрам, что в первую очередь связано с экспериментальными трудностями. Из опубликованных экспериментальных электронных спектров поглощения только один имеет хорошо разрешенную колебательную структуру – это спектр, отвечающий

первому  $\pi\pi^*$ -синглетному переходу кристалла сульфата А–N<sub>9</sub>H, протонированного по положениям 1 и 7 ( $AH_2^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ ), и измеренный при  $T=10K$  [75].

Авторы работы [75] выделили колебательные частоты, принадлежащие основанию А, – это 216, 336, 414, 486, 515, 579, 679, 854 и 1485  $cm^{-1}$ , причём колебания с частотами 216 и 854  $cm^{-1}$  были отнесены к неплоским. Данное отнесение согласуется с резонансным спектром двухфотонной ионизации, в котором проявляются колебания с частотами 205, 324, 412, 496, 526, 630, 683 и 829  $cm^{-1}$  [76]. Приведенные выше два ряда частот относятся к различным таутомерным формам А (А–N<sub>1</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>9</sub>H в [74] и А–N<sub>9</sub>H в [75]), но, как показывают расчёты и анализ экспериментальных ИК и КР спектров, значения частот нормальных колебаний для таутомеров А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H имеют близкие значения [77–79].

Характерной особенностью спектра поглощения [75] является малая интенсивность колебательных компонент. Например, максимальные значения относительных интенсивностей (по сравнению с 0–0 переходом) составляют ~0.1 и ~0.3 для колебательных линий с частотой 336 и 515  $cm^{-1}$  соответственно. Такая интенсивность объясняется авторами небольшими смещениями ядер при возбуждении относительно положения равновесия, причём основные изменения связываются со структурными изменениями молекулы в области аминогруппы NH<sub>2</sub> и примыкающей к ней области шестичленного кольца.

Полученные значения интенсивностей колебательных компонент для А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H, вычисленные с учетом изменений только длин связей, а затем и валентных углов, приведены в табл. 13.

Как и следовало ожидать, поскольку изменения длин (и силовых постоянных) связей при переходе в первое  $\pi\pi^*$ -электронное состояние для А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H имеют близкие значения, то электронно-колебательные спектры этих таутомеров аналогичны по колебательной структуре. Имеющиеся отличия в формах некоторых колебаний, например 5 и 7, основного и возбужденного состояний для разных таутомеров невелики и не оказывают существенного влияния на колебательную структуру электронного спектра.





Таблица 13

Экспериментальные (э) и рассчитанные (р) частоты колебаний основного ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и возбужденного ( $\nu'$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) состояний и относительные интенсивности ( $I$ ) колебательных компонент спектра поглощения первого  $\pi\pi^*$ -перехода А

Номер колебаний	$\nu_{\text{э}}$ [77]	$\nu_{\text{р}}$		$\nu'_{\text{э}} (I_{\text{э}})$ [75]		$\nu'_{\text{р}} (I_{\text{р}})$		Отнесение
		А- $\text{N}_9\text{H}$ [73]	А- $\text{N}_7\text{H}$	А- $\text{N}_1, \text{N}_7, \text{N}_9\text{H}$	А- $\text{N}_9\text{H}$ [73]	А- $\text{N}_7\text{H}$		
1	330	328	325	336 (0.1)	324 (0.05; 0.2)	322 (- ; 0.06)	$\beta(\text{N}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{N}_{10})$	
2	535	512	509	486 (0.15)	510 (0.08; 0.3)	480 (0.03; 0.07)	$\gamma(\text{N}_1\text{C}_6\text{C}_5)$	
3	558	551	527	515 (0.3)	545 (0.07; 0.2)	506 (0.04; 0.23)	$\gamma(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$ , $\gamma(\text{C}_2\text{N}_1\text{C}_6)$	
4	620	615	612	579 (0.15)	606 (0.05; -)	603 (0.03; 0.18)	$\beta(\text{N}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{N}_{10})$	
5	722	696	696	679 (0.25)	685 (0.24; 0.18)	684 (0.18; 0.29)	$Q(\text{N}_3\text{C}_4), Q(\text{C}_2\text{N}_3)$ , $Q(\text{N}_1\text{C}_2), Q(\text{C}_8\text{N}_9)$ , $Q(\text{C}_4\text{N}_9)$	
6	898	874	875	854 (0.2)	852 (0.14; 0.13)	843 (0.12; 0.17)	$Q(\text{C}_4\text{C}_5), Q(\text{N}_7\text{C}_8)$ , $\gamma(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$ , $\gamma(\text{N}_7\text{C}_8\text{N}_9)$ , $\gamma(\text{C}_4\text{N}_9\text{C}_8)$	
7	1482	1484	1498	1485 (0.15)	1451 (-; -)	1462 (0.02; 0.03)	$\beta(\text{C}_6\text{N}_{10}\text{H})$	

Примечание. Интенсивности колебательных компонент приведены в скобках. Рассчитанные значения даны для двух моделей (через точку с запятой) – без учета и с учетом изменений валентных углов при возбуждении.

Для определения спектральных различий, отвечающих разным (мономерному и поликристаллическому) фазовым состояниям, например таутомера А- $\text{N}_7\text{H}$ , были рассчитаны электронно-колебательные спектры для изолированной молекулы. Для этого в соответствии с методикой, предложенной в работе [59], в силовом поле кристаллического А- $\text{N}_7\text{H}$  по сравнению с его мономером были изменены только те силовые постоянные, которые непосредственно прилегают к области водородной связи.

Расчёт вибронного спектра первого  $\pi\pi^*$ -перехода А и его сравнение с экспериментом показали следующее. Во-первых, полученная модель молекулы в возбужденном состоянии адекватна ее реальной структуре и может быть использована при анализе вибронных спектров. Во-вторых, в случае электронных переходов, для которых структурные изменения рассматриваемых таутомерных форм имеют одинаковый характер, невозможно достоверно идентифицировать таутомерные структуры (в данном случае А- $\text{N}_7\text{H}$  и А- $\text{N}_9\text{H}$ ) при сравнении спектров как для одного и того же, так и разных фазовых состояний.

**Пурин.** Спектр Р, отвечающий первому  $\pi\pi^*$ -электронному переходу, измеренный в газовой фазе при температуре 160 С, имеет слабо выраженную колебательную структуру в форме широких полос с двумя максимумами в области 800 и 1720  $\text{см}^{-1}$  [80].

Электронно-колебательные спектры молекулы Р были рассчитаны для обеих таутомерных форм – Р- $\text{N}_7\text{H}$  и Р- $\text{N}_9\text{H}$ . Предполагая, что у молекулы Р изменения углов при возбуждении несущественно влияют на интенсивности колебательной структуры электронного спектра (вследствие отсутствия аминогруппы  $\text{NH}_2$  по сравнению с А), в модели молекулы в возбужденном состоянии нами были учтены только изменения длин связей. Нормальные колебания в основном состоянии были вычислены ранее для твердой фазы и изолированной молекулы Р [81]. Для возбужденного состояния расчеты колебаний проводились, как и в случае А, для моделей, полученных с использованием полуэмпирических корреляций. Наиболее интенсивными в спектре поглощения являются полосы, отвечающие колебаниям, в формах которых существенную роль играют изменения  $\text{C}_4\text{C}_5$  связи (соответствующие значения частот равны 760 и 862  $\text{см}^{-1}$  для Р- $\text{N}_7\text{H}$  и 762 и 869  $\text{см}^{-1}$  для Р- $\text{N}_9\text{H}$ ), а также их составные колебания (область  $\sim 1700 \text{см}^{-1}$ ). Как и в эксперименте, вычисленные спектры обоих таутомеров Р- $\text{N}_7\text{H}$  и Р- $\text{N}_9\text{H}$  имеют ярко выраженные максимумы в областях  $\sim 800$  и  $\sim 1700 \text{см}^{-1}$  (рис. 7). Это подтверждает адекватность полученной модели реальной структуре Р, правильность рассуждений относительно изменений углов, а также возможность использования малоструктурных спек-



тров для оценок, связанных с определением таутомерных форм. Заметим, что для А такие максимумы лежат в областях  $\sim 600$  и  $1300 \text{ см}^{-1}$ .

Несмотря на одинаковый характер изменения длин связей при возбуждении, спектры

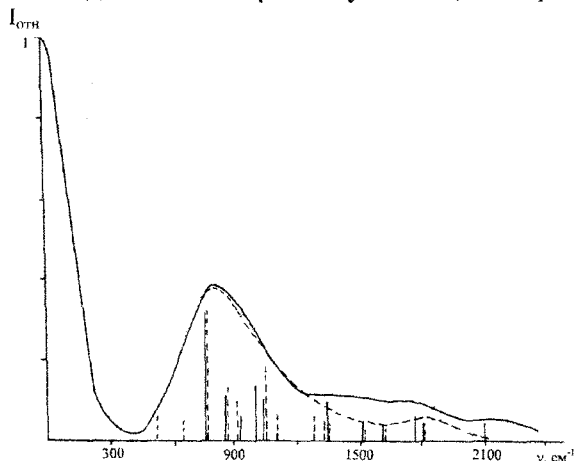


Рис. 7. Теоретические спектры поглощения, отвечающие первому  $\pi^*$ -переходу таутомеров P-N<sub>7</sub>H (—) и P-N<sub>9</sub>H (---)

(даже малоструктурные) Р и А имеют существенные различия, проявляющиеся, прежде всего, в положении основных максимумов, что позволяет легко идентифицировать молекулы А и Р по таким спектрам. В то же время обе таутомерные формы Р имеют одинаковые по общему характеру, положениям и интенсивностям основных максимумов спектры, что указывает на возможность одновременного существования в газовой фазе как P-N<sub>7</sub>H, так и P-N<sub>9</sub>H.

**Второй  $\pi^*$ -переход. Аденин.** Низкотемпературный спектр поглощения ( $T=77\text{K}$ ) поликристаллического хлорида А, протонированного по N<sub>1</sub> и N<sub>9</sub>, является малоструктурным и имеет два ярко выраженных максимума в областях  $860$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  [82]. Этот спектр, интерпретируемый в работе [82] как отвечающий низшему по энергии  $\pi^*$ -переходу, соответствует второму  $\pi^*$ -переходу молекулы А, поскольку, как было показано в работе [75], протонирование A-N<sub>9</sub>H по N<sub>1</sub> и N<sub>7</sub> приводит к инверсии первых двух возбужденных  $\pi^*$ -состояний.

Для A-N<sub>9</sub>H изменения длин связей существенно отличаются в случае первого и второго  $\pi^*$ -переходов (см. табл. 12). Это выражается не только в их больших величинах для второго перехода, но и в изменении знаков, например для связей N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>. Хотя в шестичленном кольце остаются также существенными изменениями вблизи группы NH<sub>2</sub>, но не менее значительными они становятся и вблизи атома N<sub>3</sub>. В пятичленном кольце изменения аналогичны изменениям первого

$\pi^*$ -перехода, хотя выражены они сильнее. Спектр поглощения состоит из малоинтенсивных полос, отвечающих в основном низкочастотным колебаниям, из которых наибольший вклад в структуру спектра дают колебания с частотами  $511$  (относительная интенсивность полосы  $0.11$ ),  $527$  ( $0.14$ ),  $793$  ( $0.23$ ) и  $1063 \text{ см}^{-1}$  ( $0.11$ ). Эти компоненты достаточно равномерно распределены по спектру, поэтому их огибающая мало меняется в частотном диапазоне  $300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 8).

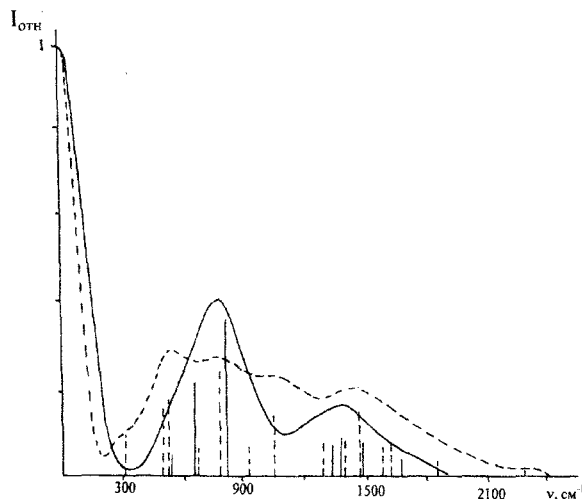


Рис. 8. Теоретические спектры поглощения, отвечающие второму  $\pi^*$ -переходу таутомеров A-N<sub>7</sub>H (—) и A-N<sub>9</sub>H (---)

В случае A-N<sub>7</sub>H характер и значения изменений длин связей в шестичленном кольце для обоих  $\pi^*$ -электронных переходов одинаковы, а для имидазольного кольца (связи C<sub>5</sub>N<sub>7</sub>, N<sub>7</sub>C<sub>8</sub> и C<sub>8</sub>N<sub>9</sub>) существенно отличаются. Это приводит к перераспределению интенсивностей колебательных компонент по сравнению с первым  $\pi^*$ -электронным переходом, а именно: интенсивность линий с частотами  $841 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}}=0.3$ ) и  $697 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}}=0.18$ ) возрастает и уменьшается по сравнению с интенсивностями аналогичных колебательных компонент ( $843$  и  $684 \text{ см}^{-1}$ ) для первого  $\pi^*$ -перехода. В результате происходит смещение максимумов огибающих полос спектра поглощения второго  $\pi^*$ -перехода по сравнению со спектром первого  $\pi^*$ -перехода и они проявляются уже в областях  $\sim 870$  и  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 8), что согласуется с экспериментом ( $860$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$ ) [82].

Сравнение экспериментального и рассчитанных спектров поглощения второго  $\pi^*$ -электронного перехода для обоих таутомеров А показывает хорошее согласие экспериментального спектра с теоретическим для



$A-N_7H$ , в то время как для  $A-N_9H$  они существенно различаются. Можно утверждать, что в твёрдом состоянии существует таутомерная форма  $A-N_7H$ , что соответствует результатам определения таутомерных форм  $P$  и  $A$  в разных фазовых состояниях другими методами [62, 69–72, 81].

Таким образом, одним из перспективных способов изучения таутомерных форм является анализ электронно-возбуждённых состояний и вибронных спектров, включающий построение структурно-динамических моделей молекул в комбинирующих электронных состояниях, полный расчёт колебательной структуры электронных спектров и их сравнение с экспериментальными, полученными для разных фазовых состояний. При этом для определения преимущественного существования той или иной таутомерной формы в данном фазовом состоянии необходимо выбирать те электронно-возбуждённые состояния, в которых структурно-динамические модели возбуждённых состояний рассматриваемых таутомеров существенно различаются. Для таутомеров это возможно, начиная уже со второго возбуждённого состояния, в отличие от обычных изомеров, где такие изменения существенны, как правило, начиная с четвёртого и выше электронных состояний.

Анализ электронного спектра  $A$  второго  $\pi\pi^*$ -перехода позволяет заключить, что в твёрдой фазе существует таутомерная форма  $A-N_7H$ . Необходимо отметить, что результаты расчетов структурно-динамических моделей таутомеров  $P$  показывают существенное различие в изменении геометрии  $P-N_7H$  и  $P-N_9H$  для второго и следующих электронных переходов. Поэтому вывод о преимущественном или одновременном существовании таутомеров  $P$  в каком-либо фазовом состоянии может быть сделан из сравнения теоретических и экспериментальных спектров, отвечающих, например второму  $\pi\pi^*$ -электронному переходу.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, существующие методы моделирования изменений геометрии молекул при возбуждении и расчета электронно-колебательных спектров обеспечивают необходимую точность не только для анализа таких структурных изменений, но и построения адекватных эксперименту теоретических спектров поглощения и флуоресценции, что, в частности, делает возможным идентификацию таутомерных форм методами вибронной спектроскопии.

Кроме этого теория электронно-колебательных спектров позволяет рассчитывать спектры в разных фазовых состояниях, в том числе и с учётом межмолекулярного взаимодействия, позволяющего воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте особенности с целью уточнения интерпретации его электронного спектра.

В целом ясно, что современное состояние теории расчёта вибронных спектров, в том числе и моделирование структуры молекул в электронно-возбуждённых состояниях, позволяет решать задачи практического характера, например при прогнозировании химических реакций.

#### Библиографический список

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчёта электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1984.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчёта. М., 1997.
3. Баранов В.И., Савин Ф.А., Грибов Л.А. Программы расчёта электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1983.
4. Вильсон С. Электронные корреляции в молекулах. М., 1989.
5. Кузнецов П.Е., Грибов Л.А. Введение в молекулярное моделирование. Саратов, 2003.
6. Silver D.M., Wilson S., Nieuwpoort W.C. // Intern. J. Quant. Chem. 1978. V.14. P.35.
7. Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. С. 237–245.
8. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 83–88.
9. Job V.A., Sethuraman V., Innes K.K. // J. Mol. Spectr. 1969. V.30. P. 365–425.
10. Cvitas T., Hollas J.M., Kirby G.H. // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 305–316.
11. Попов Е.М., Коган Г.А. // ТЭХ. 1965. Т. 1. С. 295–304.
12. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 91–99.
13. Mishra P.C., Rai D.K. // Mol. Phys. 1972. V. 23. P. 631–634.
14. Julg A. // J. Chim. Phys. 1968. V. 65. P. 541–548.
15. Nakachi K., Sukuranaga M., Suzuki H. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. P.272–280.
16. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 255–260.
17. Ohno K. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 53. P. 571–577.
18. Аношин А.Н., Валькова Г.А., Гастилевич Е.А. и др. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами. М., 1984.
19. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений: Автореф. дис.... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 1983. 32 с.
20. Березин В.И., Свердлов Мат.Л. Нормальные колебания, геометрия и эффект Душинского в возбуждённом состоянии  $^1B_{3g}$  молекул пиразина  $-d_0$  и  $-d_1$ . Л., 1984. Деп. в ЦНИИ "Электроника" 4.01.84, № P3822–84.
21. Свердлов Мат.Л., Березин В.И., Богачёв Н.В. Симметрия азабензолов в первом синглетном электронно-



- возбужденном состоянии // Некоторые вопросы современной физики. Саратов, 1984. Ч. 1. С. 16–21.
22. Anno T., Sado A. // J. Chem. Phys. 1960. V. 3. P. 1611–1619.
  23. Merienne-Lafore M.F., Trammsdert H.P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3791–3796.
  24. Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. P. 1413–1424.
  25. Warshel A., Lippicirella A. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4664–4672.
  26. Березин К.В., Тулицын Е.Н. // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70. С. 622–627.
  27. Березин К.В., Тулицын Е.Н., Березин В.И. // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71. С. 10–14.
  28. Березин К.В., Тулицын Е.Н., Чирков В.Ю. // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71. С. 135.
  29. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. P. 177–198.
  30. Баранов В.И. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. С. 216–223.
  31. Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2000. Т. 67. С. 148–153.
  32. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. С. 369–378.
  33. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. С. 751–758.
  34. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. С. 380–387.
  35. Баранов В.И., Новосадов Б.К. // Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 42. С. 430–437.
  36. Jones V.T., Coon J.B. // J. Mol. Spectr. 1969. V. 31. P. 137–154.
  37. Mishra P.C., Jug K. // Theor. Chem. Acta. 1982. V. 61. P. 559–579.
  38. Schweig A., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1425–1431.
  39. Zuccarello F., Raudino A., Buemi G. // Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 209–215.
  40. Kleier D.A., Martin R.L., Wadt W.R., Mooman W.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 60–69.
  41. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Изв. ТСХА. 1986. № 3. С. 180–185.
  42. Baranov V.I., Ten G.N., Gribov L.A. // J. Mol. Struct. 1986. V. 137. P. 91–111.
  43. Oelichmann H.J., Bougeard D., Schrader B. // J. Mol. Struct. 1981. V. 77. P. 149–163.
  44. Birss F.W., Brown J.M., Cole R.H. et al. // Can. J. Phys. 1970. V. 48. P. 1230.
  45. Gurnick M., Chaiken J., Benson T., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 99–105.
  46. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 52. С. 76.
  47. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92, № 3. С. 418–425.
  48. Dorigo A.E., Pratt D.W., Houk K.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6591–6600.
  49. Brand J.C.D., Mau A.W.-H. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4380.
  50. Coveleskie R.A., Yardley J.T. // Chem. Phys. 1975. V. 9. P. 275.
  51. Kamei S., Okuyama K., Abe H. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 93.
  52. Chaiken J., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 669.
  53. Durig J.R., Hannum S.E., Brown S.C. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75, № 13. P. 1946.
  54. Dalby F.W. // Can J. Phys. 1958. V. 36. P. 1336–1340.
  55. Bancroft J.L., Hollas J.M., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1962. V. 40. P. 322–335.
  56. Heiberg A., Almlöf J. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 85. P. 542–548.
  57. Тен Г.Н., Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2001. Т. 68. С. 132–137.
  58. Шеина Г.Г., Радченко Е.Д., Плохотниченко А.М., Благой Ю.П. // Биофизика. 1982. Т. 27. С. 983.
  59. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. С. 666.
  60. Montgomery J.A. The Chemistry and Biology of nucleosides of purines and ring analogues // Nucleosides, Nucleotides, Their Biological Applications / Eds. J. Ridout, D.W. Henry, L.M. Beacher. N. Y., 1984.
  61. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin, 1991.
  62. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М., 1987.
  63. Kwiatkowski J.S., Pullman B.P. // Advances in Heterocyclic Chemistry. 1975. V. 18. P. 199–335.
  64. Katritzky A.R., Karelson M. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1561–1572.
  65. Barker D.L., Marsh R.E. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 1581–1590.
  66. Aamouche A., Ghomi M., Grajcar L. et al. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101 A. P. 10063–10074.
  67. Nowak M.J., Lapinski L., Fulara J. // Spectrochim. Acta. 1989. V. 45A. P. 229–242.
  68. Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Kwiatkowski J.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8319–8330.
  69. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 333–346.
  70. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // Spectrochim. Acta. 1994. V. 50A. P. 1081–1094.
  71. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2813–2825.
  72. Majoube M., Millie Ph., Chinsky L. et al. // J. Mol. Struct. 1995. V. 355. P. 47–158.
  73. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И., Березин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 334–344.
  74. Mishra P.C., Jug K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1994. V. 305. P. 139–148.
  75. Stepanek J., Baumruk V. // J. Mol. Struct. 1990. V. 219. P. 299–304.
  76. Kim N.J., Jeong G., Kim Y.S. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 10051–10055.
  77. Wiórkiewicz-Kuczera J., Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5324–5340.
  78. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 333–346.
  79. Lord R.C., Thomas G.J. // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. P. 2551–2591.
  80. Byrne J.P., Ross I.G. // Australian J. Chem. 1971. V. 24. P. 1107–114.
  81. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Изв. вузов. Физика. 2004. № 6. С. 47–59.
  82. Chen L.S., Clark L.B. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 2593–2603.

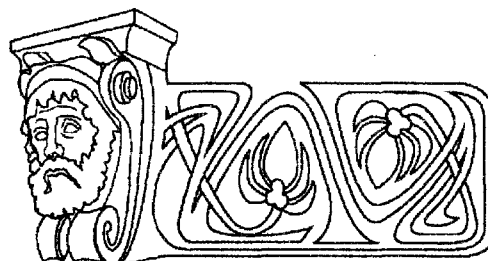


УДК 538.56:517.33

## РАЗРУШЕНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СИНХРОНИЗАЦИИ И ХАОС В НЕОДНОРОДНОЙ АКТИВНОЙ СРЕДЕ

В.С. Анищенко, А.А. Акопов, Т.Е. Вадивасова, Г.И. Стрелкова

Саратовский государственный университет,  
Институт нелинейной динамики  
E-mail: wadim@chaos.ssu.runnet.ru



В работе показано, что в неоднородной автоколебательной среде разрушение идеальных кластеров частотной синхронизации, вызванное как изменением управляющего параметра, так и воздействием шума, ведет к возникновению хаотического во времени поведения. Исследуются механизмы формирования хаоса в обоих указанных случаях. Показано, что переход к хаосу в детерминированной среде при вариации параметров может происходить в результате жесткой (субкритической) бифуркации удвоения периода и сопровождаться перемежаемостью. Возникновение хаотической динамики при воздействии шума связано с существованием непритягивающих хаотических движений в окрестности регулярного режима.

### CLUSTER SYNCHRONIZATION DESTRUCTION AND CHAOS IN AN INHOMOGENEOUS ACTIVE MEDIUM

V.S. Anishchenko, A.A. Akopov, T.E. Vadivasova, G.I. Strelkova

We show that in an inhomogeneous self-sustained oscillatory medium the destruction of perfect clusters of partial synchronization, that is induced both by varying the control parameter and by noise, leads to the onset of chaotic behavior. We study the mechanisms of chaos formation in both cases. It is demonstrated that as parameters change, the transition to chaos in the deterministic medium can result from a hard (subcritical) period-doubling bifurcation and can be accompanied by intermittency. The noise-induced initiation of chaotic dynamics can be related with the existence of non-attracting chaotic motions in the vicinity of a regular regime.

### ВВЕДЕНИЕ

Хаотические и турбулентные режимы колебаний в непрерывных активных средах давно привлекают внимание исследователей. Одной из базовых моделей автоколебательной среды является уравнение Гинзбурга–Ландау, которое в широкой области вариации параметров имеет решения в виде хаотических во времени и нерегулярных в пространстве колебаний [1–4]. Многочисленные исследования динамики активных сред до настоящего времени базировались в основном на однородных детерминированных моделях, то есть не предполагалась зависимость параметров среды от пространственных координат, а также не учитывалось наличие шума. Исключение составляют немногие работы, в которых использовались модели неоднородной автоколебательной среды с дискретной пространственной координатой (цепочки и решетки неидентичных автогенера-

торов) [5–8]. Непрерывная модель неоднородной автоколебательной среды рассматривалась в [9]. В этих работах в основном исследовались вопросы, связанные с глобальной и частичной (кластерной) синхронизацией в распределенной системе. Образование частотных кластеров наблюдалось экспериментально в некоторых реальных распределенных автоколебательных системах, например, при исследовании гастрозлектрической активности [10] и в поверхностной реакции Белоусова–Жаботинского, протекающей при наличии температурного градиента [11]. Моделирование неоднородных автоколебательных сред цепочками автогенераторов показывает, что разрушение идеальных частотных кластеров ведет к нерегулярным во времени колебаниям [8]. Линейный анализ возмущения аналогичных колебаний в непрерывной неоднородной среде, впервые проведенный в [12], выявил наличие экспоненциальной неустойчивости, что доказывает факт возникновения динамического хаоса. Однако бифуркационный механизм возникновения хаотических автоколебаний в неоднородной среде при разрушении идеальных кластеров не был установлен. Не были исследованы эффекты, связанные с воздействием на непрерывную неоднородную среду случайных сил. В то же время неоднородность и случайные воздействия неизбежно присутствуют в любой реальной среде. По этой причине важно определить, какое совместное влияние они могут оказать на ее динамику. Например, может ли шум в неоднородной среде приводить к хаотическому поведению, если в отсутствие шума динамика среды является регулярной? В настоящей работе мы показываем, что это возможно. Мы также устанавливаем связь хаотического поведения с разрушением кластеров частотной синхронизации элементов среды и анализируем механизмы возникновения хаоса в детерминированной среде при вариации управляющего параметра и в случае воздействия на среду некоррелированных случайных сил.



### 1. МОДЕЛЬ СРЕДЫ И МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемая автоколебательная среда задается уравнением Гинзбурга–Ландау с вещественными параметрами и частотой колебаний, линейно зависящей от пространственной координаты:

$$a_t = iv(x)a + \frac{1}{2}(1 - |a|^2)a + ga_{xx} + \sqrt{2D}\xi(x,t), \quad (1.1)$$

где  $i = \sqrt{-1}$ ,  $a(x,t)$  – комплексная амплитуда колебаний, независимые переменные  $t$  и  $x \in [0, l]$  есть соответственно время и нормированная пространственная координата,  $a_t$  – первая производная по времени,  $a_{xx}$  – вторая производная по пространственной координате,  $\xi(x,t) = n_1(x,t) + in_2(x,t)$  – нормированная случайная сила, действующая в каждой точке среды. Предполагалось, что мнимая и вещественная составляющие случайной силы  $n_1$  и  $n_2$  представляют собой статистически независимые гауссовские воздействия, некоррелированные как во времени, так и в пространстве:

$$\langle n_{j,k}(x,t) \rangle = 0, \\ \langle n_j(x_1, t_1) n_k(x_2, t_2) \rangle = \delta_{jk} \delta(x_2 - x_1) \delta(t_2 - t_1), \\ j, k = 1, 2, \text{ где } \delta_{jk} \text{ – символ Кронеккера,}$$

$\delta(\dots)$  – функция Дирака, скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают статистическое усреднение. Параметр  $D$  характеризует интенсивность случайной силы, которую мы считаем постоянной во времени и в пространстве. Длина среды в численных экспериментах фиксировалась постоянной:  $l = 50$ . Коэффициент диффузии  $g$  полагался одним и тем же во всех точках среды. Колебания в различных точках среды при  $g \rightarrow 0$  имеют разные частоты, задаваемые функцией

$$v(x) = x \frac{\Delta}{l}, \text{ где } \Delta \text{ – максимальная расстройка (расстройка граничных точек среды).}$$

Модель среды (1.1) с линейной расстройкой можно рассматривать как предельный случай неоднородной цепочки квазигармонических автогенераторов [8, 13] при переходе к непрерывной пространственной координате. Аналогичная модель среды исследовалась в работе [9]. Граничные условия

задавались в виде  $a_x(x,t)|_{x=0,l} \equiv 0$ . Начальное состояние среды выбиралось случайным образом вблизи некоторого однородного распределения  $a_0 = \text{const}$ .

Уравнение (1.1) численно интегрировалось методом конечных разностей с учетом белого аддитивного шума [14] по неявной схеме с использованием прямой и обратной прогонки.

Вычислялись вещественная амплитуда  $A(x,t)$  и фаза  $\phi(x,t)$  колебаний:

$$A(x,t) = |a(x,t)| = \sqrt{\text{Re}(a)^2 + \text{Im}(a)^2}, \\ \phi(x,t) = \arg a(x,t) = \arctg \frac{\text{Im}(a)}{\text{Re}(a)} \pm \pi k,$$

$$k = 0, 1, 2, \dots$$

Добавление величины  $\pm \pi k$  производится исходя из непрерывности изменения фазы во времени. Средняя частота колебаний в точке среды с координатой  $x$  рассчитывалась по формуле

$$\Omega(x) = \langle \phi_t(x,t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\phi(x, t_0 + T) - \phi(x, t_0)}{T}. \quad (1.2)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по времени. Для анализа временной динамики в фиксированных точках среды рассчитывались автокорреляционные функции (АКФ) колебаний  $A(t)$ :

$$\psi_A(\tau) = \langle A(t)A(t+\tau) \rangle - \langle A(t) \rangle^2 \quad (1.3)$$

(усреднение производилось по времени в предположении стационарности и эргодичности), а также спектры мощности флуктуаций  $\tilde{A}(t) = A(t) - \langle A(t) \rangle$ . Чтобы более наглядно представить характер колебаний  $\tilde{A}(t)$ , строились проекции фазовой траектории на плоскость переменных  $(\tilde{A}, H\tilde{A})$ , где  $H\tilde{A}(t)$  – сопряженный по Гильберту процесс:

$$H\tilde{A}(x,t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{A}(x,\tau)}{t-\tau} d\tau. \quad (1.4)$$

Кроме того, для различных режимов колебаний среды были рассчитаны значения старшего ляпуновского показателя  $\lambda_1$ . Для этого совместно с уравнением (1.1) интегри-



ровалось линеаризованное уравнение для малого возмущения  $u(x, t)$  комплексной амплитуды  $a(x, t)$ :

$$u_t = iv(x)u + \frac{1}{2}(1 - 2|a|^2)u - \frac{1}{2}a^2 u^* + gu_{xx}, \quad (1.5)$$

где  $u^*$  – комплексно-сопряженная с  $u$  величина. Старший ляпуновский показатель вводился как средний по времени показатель экспоненциального роста евклидовой нормы возмущения  $\|u(x, t)\|$ , которая с учетом дискретизации пространственной координаты сводилась к сумме конечного числа слагаемых:

$$\begin{aligned} \|u(x, t)\| &= \\ &= \left( \int_0^l ((\operatorname{Re} u(x, t))^2 + (\operatorname{Im} u(x, t))^2) dx \right)^{1/2} \approx \\ &\approx \left( \sum_{k=1}^m (\operatorname{Re} u(x_k, t))^2 + (\operatorname{Im} u(x_k, t))^2 \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

где  $m$  – число шагов интегрирования  $h_x$  на длине системы.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЖИМОВ ИДЕАЛЬНЫХ И НЕИДЕАЛЬНЫХ ЧАСТОТНЫХ КЛАСТЕРОВ

Рассмотрим основные характеристики колебательных режимов среды (1) в чисто детерминированном случае ( $D = 0$ ). В отличие от более общего случая модели Гинзбурга–Ландау с комплексными параметрами, в однородной среде, задаваемой уравнением (1), возникновение хаотических колебаний невозможно. Без частотной расстройки в (1) наблюдается только однородный режим. Введение частотной расстройки вызывает изменение средней частоты колебаний вдоль пространственной координаты  $x$ . В некоторой области значений  $\Delta$  и  $g$  наблюдаются режимы частичной синхронизации, сопровождающиеся формированием частотных кластеров.

Меняя значения параметров, можно получить идеальные и неидеальные кластеры. В режиме идеальных кластеров среда делится на  $M$  кластеров (областей), в каждом из которых наблюдается строго одинаковая средняя частота колебаний  $\Omega_i$ , где  $i = 1, 2, \dots, M$  – номер кластера. Следует обратить внимание на то, что речь идет именно о средних значениях частоты колебаний. Спектр колебаний в каждой точке пространства будет

содержать один и тот же набор частотных компонент, но спектральные мощности этих компонент будут перераспределяться в зависимости от того, в каком кластере исследуются колебания. В режиме неидеальных кластеров имеет место непрерывная зависимость средней частоты от пространственной координаты. В этом случае понятие кластеров является достаточно условным. Кластерами можно назвать области пространства, для которых средние частоты колебаний близки (пологие участки зависимости  $\Omega(x)$ ). За частоту  $j$ -го кластера можно принять значение  $\Omega(x)$ , соответствующее середине пологого участка. В случае неидеальных кластеров в среде имеются также межкластерные области, соответствующие быстрым изменениям средней частоты в пространстве. Аналогичные кластеры наблюдались ранее в цепочке диссипативно связанных автогенераторов [8]. Однако в этом случае в режиме неидеальных кластеров средняя частота не может меняться непрерывно вдоль цепочки в силу дискретности пространственной координаты.

Исследование колебаний среды (1.1) показало, что характер поведения системы во времени зависит от характера кластерной структуры. В режиме идеальных кластеров колебания являются регулярными (периодическими или квазипериодическими). Разрушение идеальных кластеров приводит к хаотической во времени динамике [12]. На рис. 1 приведены основные характеристики колебаний в фиксированной точке пространства  $x = 25$  (середина среднего кластера) для режима идеальных и неидеальных кластеров. Распределение средних частот  $\Omega(x)$  вдоль среды выявляют характер кластерной структуры (рис. 1, а, г). Нормированные спектры мощности флуктуаций амплитуды  $\tilde{A}(t)$  свидетельствуют о периодическом характере колебаний  $A(t)$  в режиме идеальных кластеров (рис. 1, б) и о нерегулярном процессе в режиме неидеальных кластеров (рис. 1, е). Основная частота спектра флуктуаций  $\tilde{A}(t)$  равна межкластерной частоте  $\Delta\Omega = \Omega_{j+1} - \Omega_j$  которая одинакова для всех соседних кластеров. На плоскости  $(\tilde{A}(t), H \tilde{A}(t))$  идеальным кластерам соответствует предельный цикл (рис. 1, в), в то время как в режиме неидеальных кластеров полученные фазовые проекции подобны хаотическому аттрактору седло-фокусного типа (см. рис. 1, е).

Говорить о пространственном порядке или беспорядке в рассматриваемой системе не имеет смысла, так как при выбранных значениях параметров  $g$  и  $\Delta$  на длине системы укладываются всего 2–3 полупериода пространственных колебаний. Соответствен-



но нельзя говорить и о турбулентности, поскольку понятие турбулентности включает нерегулярное поведение среды как во времени, так и в пространстве. Однако с ростом

длины системы  $l$  или с уменьшением параметра  $g$  в среде с неидеальными кластерами можно обнаружить также и пространственный беспорядок.

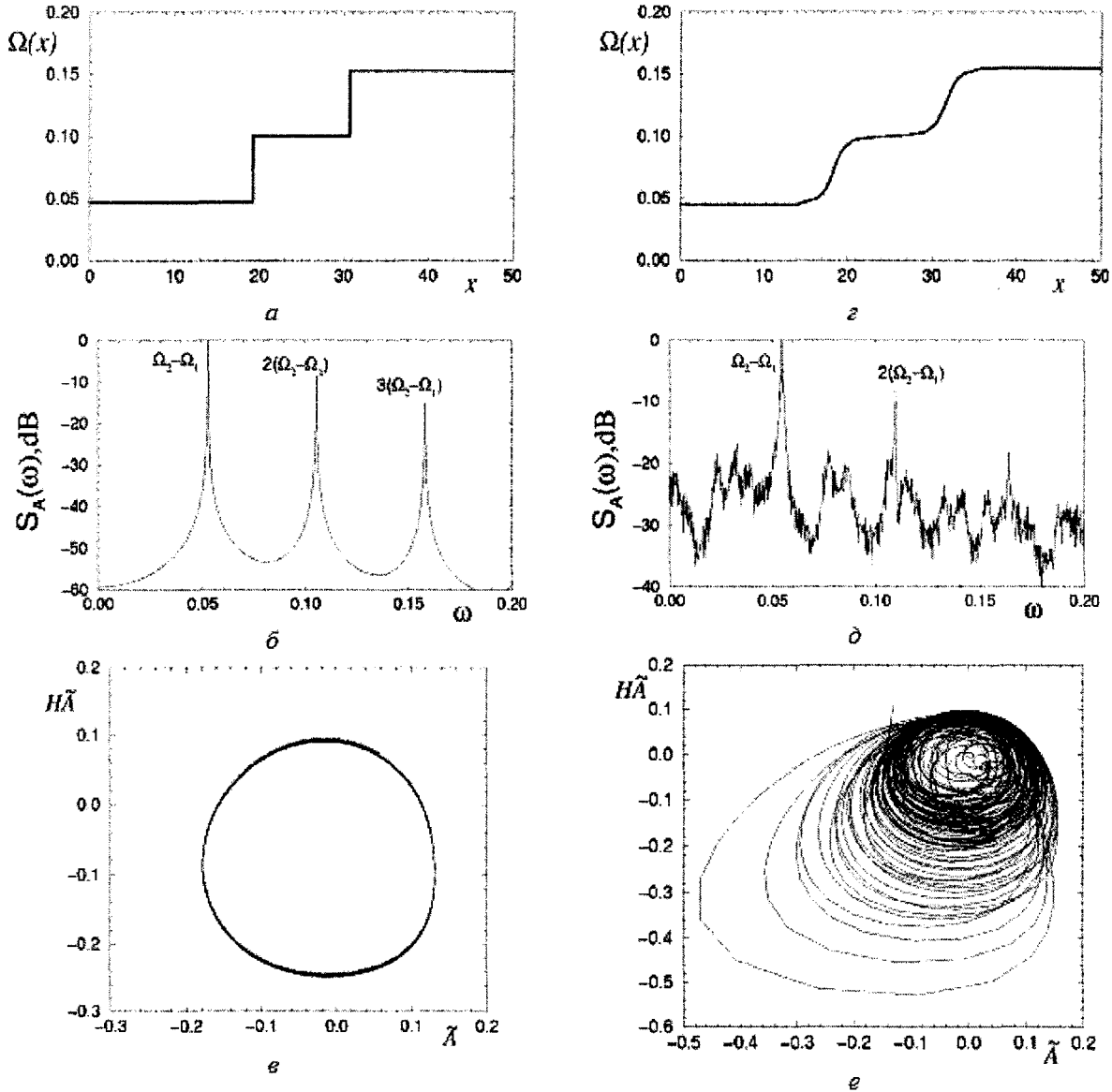


Рис. 1. Характеристики колебаний детерминированной среды ( $D = 0$ ) в режиме идеальных и неидеальных кластеров:  $a, б, e$  – соответственно вид частотных кластеров, нормированный спектр мощности колебаний  $\tilde{A}(t)$  в точке  $x = 25$  и проекция фазовой траектории на плоскость  $(\tilde{A}(t), N\tilde{A}(t))$  в точке  $x = 25$  в режиме идеальных кластеров при  $\Delta = 0.02, g = 1.0$ ;  $z, d, e$  – те же характеристики в режиме неидеальных кластеров при  $\Delta = 0.2, g = 0.85$ . Вычисления проводились с шагами дискретизации  $h_t = 0.01$  и  $h_x = 0.001$

На основании спектров мощности проекций фазовых траекторий, а также автокорреляционных функций колебаний в режиме неидеальных кластеров можно сделать вывод о хаотическом характере поведения детерминированной системы во времени. Причем размерность предельного множества невелика. Исследование временных реализаций процесса  $A(x, t)$  в фиксированных точках про-

странства методами реконструкции свидетельствует, что размерность пространства вложения во всех рассмотренных случаях нерегулярного поведения имеет порядок 3–5. Линейный анализ на устойчивость показал, что в режиме неидеальных кластеров старший ляпуновский показатель является положительным. Так, при  $\Delta = 0.2, g = 0.85$  он имеет значение  $\approx 0.002$  [12].





### 3. РАЗРУШЕНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ И ПЕРЕХОД К ХАОСУ ПРИ ВАРИАЦИИ УПРАВЛЯЮЩЕГО ПАРАМЕТРА СРЕДЫ

Зафиксируем частотную расстройку  $\Delta = 0.2$  и будем менять коэффициент диффузии среды  $g$ . Как уже говорилось, колебания среды при  $g = 1.0$  являются регулярными (квазипериодическими), а при  $g = 0.85$  – хаотическими. На рис. 2 приведена зависимость старшего ляпуновского показателя динамического режима от управляющего параметра  $g$  в интервале значений  $g \in [0.85, 1.0]$ . При  $g = g_{кр} \approx 0.93$  показатель  $\lambda_1$  становится положительным и далее возрастает с уменьшением параметра  $g$ .

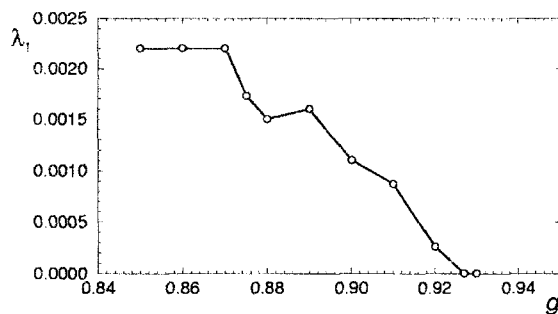
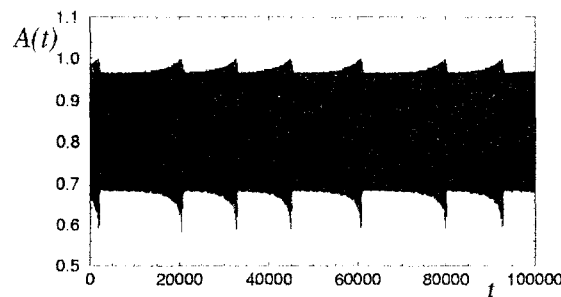


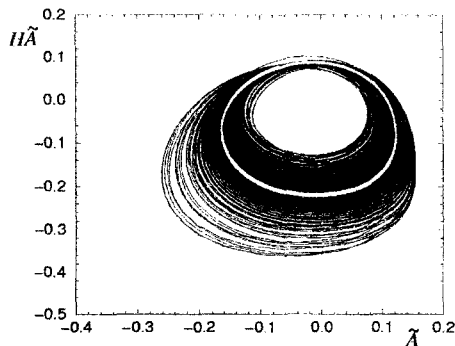
Рис. 2. Зависимость старшего ляпуновского показателя динамического режима среды (1) от управляющего параметра  $g$  при  $\Delta = 0.02$ ,  $D = 0$

Рассмотрим механизм перехода от регулярной динамики к хаотической при вариации параметра  $g$ . На рис. 3 приведены основные характеристики колебаний в точке  $x = 25$  для режима неидеальных кластеров вблизи порога возникновения хаоса ( $g = 0.92$ ).

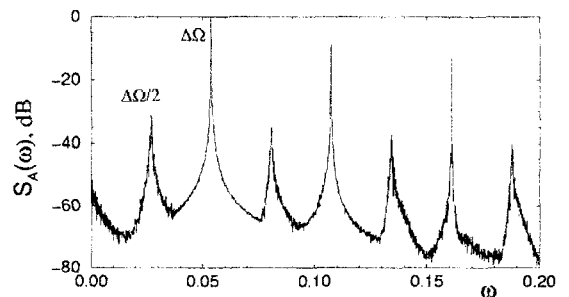
Режим, показанный на рис. 3, соответствует слабому хаосу. Действительно, значение старшего ляпуновского показателя невелико –  $\lambda_1 \approx 0.0003$ . Из приведенных характеристик можно сделать заключение о жесткой бифуркации предельного множества от регулярного к хаотическому. Однако явление гистерезиса не было обнаружено. Форма колебаний  $A(t)$  свидетельствует об эффекте перемежаемости. Ламинарные фазы различной длительности соответствуют росту амплитуды флуктуаций  $\dot{A}(t)$ , который завершается резким срывом (рис. 3, а). Траектория в проекции ( $\dot{A}(t)$ ,  $N\dot{A}(t)$ ) вращается в окрестности исчезнувшего цикла, время от времени уходя от него и снова возвращаясь (рис. 3, б). В спектре мощности несколько увеличивается пьедестал и появляются четко выраженные спектральные максимумы на субгармонике  $0.5\Delta\Omega$  и кратных ей частотах (рис. 3, в). Корреляционная функция спадает медленно в соответствии со слабо развитым хаотическим режимом (рис. 3, г). Появление субгармони-



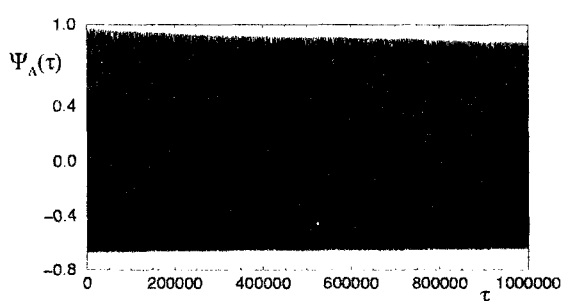
а



б



в

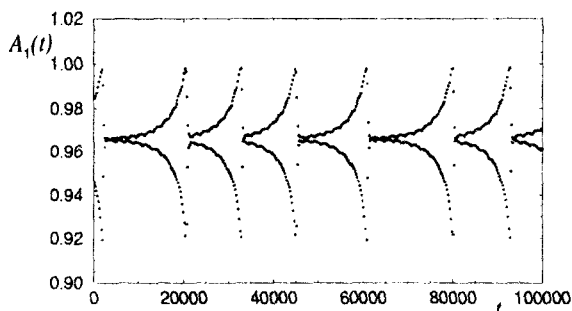


г

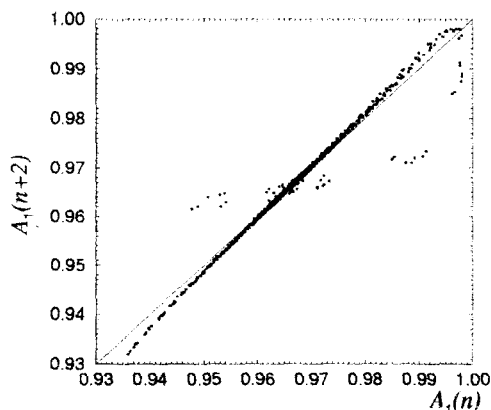
Рис. 3. Характеристики колебаний  $A(t)$  детерминированной среды (1) в режиме неидеальных кластеров при  $\Delta = 0.2$ ,  $g = 0.92$  в фиксированной точке пространства  $x = 25$ : а – вид колебаний  $A(t)$  во времени; б – проекция траектории на плоскость ( $\dot{A}(t)$ ,  $N\dot{A}(t)$ ) (белая замкнутая кривая соответствует предельному циклу при  $g = 0.93$ ); в – нормированный спектр мощности колебаний  $\dot{A}(t)$ ; г – нормированная автокорреляционная функция колебаний



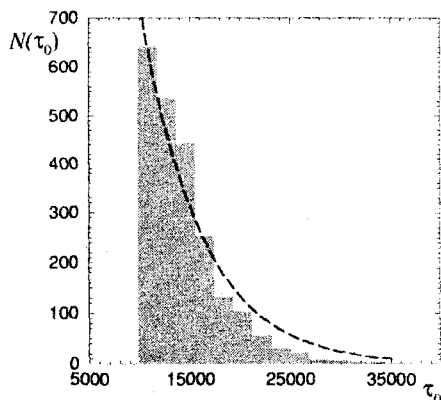
ки основной частоты в спектре флуктуаций  $A(t)$  становится понятным, если рассмотреть последовательность амплитуд  $A_1(n)$  процесса  $A(t)$  (рис. 4, а). Можно видеть, что расхождение значений последовательных амплитуд  $A_1(n)$  и  $A_1(n + 1)$  нарастает во времени, а затем этот рост резко обрывается, и колебания вновь возвращаются в окрестность периодического состояния.



а



б



в

Рис. 4. Последовательность амплитуд  $A_1(n)$ , построенная для колебаний  $A(t)$  детерминированной среды при  $\Delta = 0.2$ ,  $g = 0.92$  в точке  $x = 25$  (а), отображение последования  $F: A_1(n) \rightarrow A_1(n+2)$  (б) и гистограмма, показывающая число ламинарных фаз  $N$ , продолжительность которых превышает  $\tau_0$  (в). Пунктиром показана экспоненциальная аппроксимация зависимости  $N(\tau_0)$  в соответствии с выражением (7)

Двукратное отображение последования  $A_1(n + 2) = F[A_1(n)]$  (рис. 4, б) в окрестности неустойчивой неподвижной точки имеет участок, характерный для отображений, порождающих перемежаемость III рода [15, 16], хотя в целом не все точки ложатся на кривую (нельзя строго свести задачу к одномерному отображению). Перемежаемость III рода исследовалась для модельных одномерных отображений и была связана с субкритической бифуркацией удвоения. Однако подобное поведение встречается и в более сложных системах, в том числе распределенных средах. Например, оно было экспериментально обнаружено в конвекции Релея–Бенара [15, 17]. Полученная численно статистика длительности ламинарных фаз также близка к характерной для перемежаемости III рода закономерности (рис. 4, в). Пусть  $\varepsilon$  – величина, характеризующая отклонение управляющего параметра от бифуркационного значения, отнесенное к основному периоду колебаний (в исследуемом случае  $\varepsilon = (g - g_{кр})/T_1$ , где  $T_1 = 2\pi/\Delta\Omega$ ). Известно, что число ламинарных фаз  $N$ , продолжительность которых превышает  $\tau_0$  при  $\tau_0 > \varepsilon^{-1}$ , может быть описано соотношением

$$N = C \exp(-2\varepsilon\tau_0),$$

$$C = \text{const.} \tag{3.1}$$

Величина  $\varepsilon$  в исследуемом режиме приближенно равна  $8.5 \times 10^{-5}$ . Полученная для этого значения в соответствии с (3.1) аппроксимация зависимости  $N(\tau_0)$  приведена на рис. 4, в пунктирной линией. Она не вполне точно совпадает с численно построенной гистограммой, однако порядок декремента  $\varepsilon$  соответствует численному эксперименту, а расхождения, по-видимому, связаны с недостаточным большим числом ламинарных фаз, учтенных при построении гистограммы.

Таким образом, можно предположить, что разрушение идеальных частотных кластеров связано с жесткой бифуркацией предельного множества, подобной субкритической бифуркации удвоения периода цикла в системах конечной размерности. При этом уже существующее в окрестности регулярно аттрактора непритягивающее хаотическое множество становится притягивающим. Такому бифуркационному механизму должна соответствовать жесткая рассинхронизация средних частот элементов среды, принадлежащих одному кластеру. Зависимость разности средних частот в точках  $x_1 = 25$  и  $x_2 = 20$  от управляющего параметра  $g$ , приведенная на рис. 5, подтверждает это предположение.

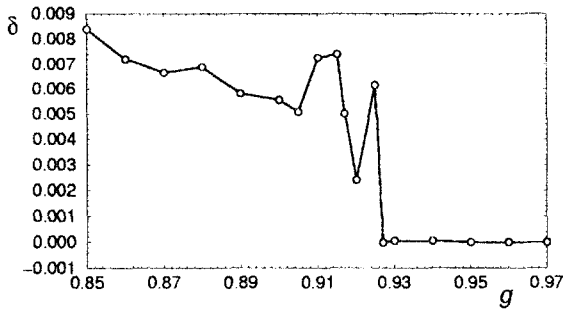


Рис. 5. Разность средних частот в двух точках одного кластера  $\Delta = \Omega_{25} - \Omega_{20}$  в зависимости от параметра  $g$  при разрушении режима идеальных кластеров.  $\Delta = 0.2, D = 0$

#### 4. ИНДУЦИРОВАННЫЙ ШУМОМ ХАОС

Проведенные численные исследования показали, что воздействие шума на неоднородную среду приводит к разрушению идеальных кластеров. В этом отношении среда (1.1), как и во многом другом, ведет себя аналогично неоднородной цепочке автогенераторов [13]. Линейный анализ устойчивости автоколебаний среды (1.1) показал, что разрушение режима идеальных кластеров в результате воздействия шума сопровождается возникновением хаотической во времени динамики. На рис. 6, *a* приведена зависимость старшего ляпуновского показателя  $\lambda_1$  от интенсивности шума, полученная для значений параметров  $\Delta = 0.2, g = 1.0$ , соответствующих существованию трех идеальных кластеров при  $D = 0$  (см. рис. 1, *a*). Результат, иллюстрирующий влияние шума на идеальную кластерную структуру, приведен на рис. 6, *б*.

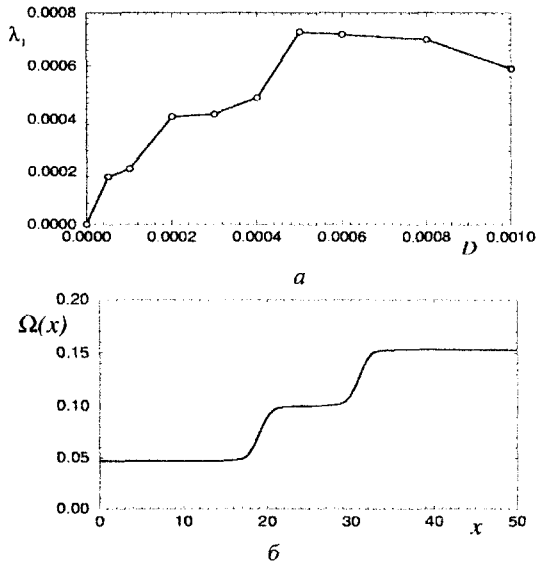


Рис. 6. Влияние шума на динамику неоднородной среды (2.1) в режиме идеальных кластеров при  $\Delta = 0.2, g = 1.0$ : *a* – зависимость старшего ляпуновского показателя  $\lambda_1$  от интенсивности шума  $D$ ; *б* – возникновение неидеальных частотных кластеров при воздействии шума интенсивности  $D = 0.5 \times 10^{-4}$

Исследуем более детально переход среды к хаотическому поведению в результате действия шума. На рис. 7 приведены основные характеристики колебаний в точке  $x = 25$  при  $\Delta = 0.2, g = 1.0, D = 0.5 \times 10^{-4}$ , что соответствует слабому, индуцированному шумом хаосу с ляпуновским показателем  $\lambda_1 = 0.00018 \pm 10^{-5}$ . Траектория на плоскости

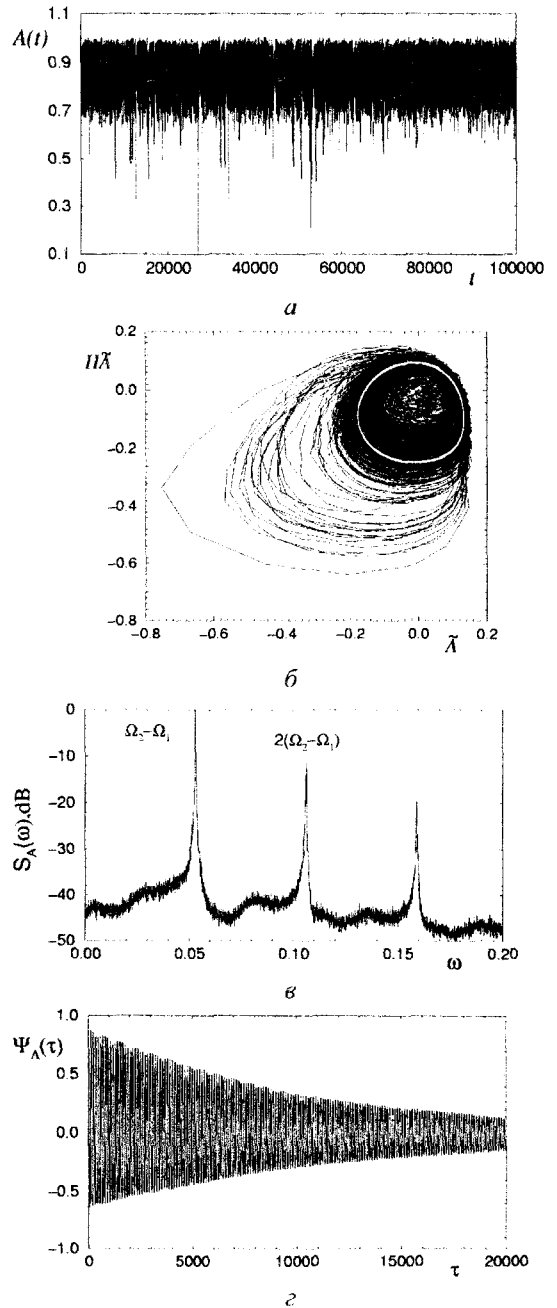


Рис. 7. Характеристики индуцированных шумом хаотических колебаний среды (2.1) при  $\Delta = 0.2, g = 1.0, D = 0.5 \times 10^{-4}$  в фиксированной точке пространства  $x = 25$ : *a* – вид колебаний  $A(t)$  во времени; *б* – проекция траектории на плоскость  $(A(t), H\tilde{A}(t))$  (белая кривая соответствует предельному циклу при  $D = 0$ ); *в* – нормированный спектр мощностей колебаний  $\tilde{A}(t)$ ; *г* – нормированная автокорреляционная функция колебаний



$(\tilde{A}(t), H\tilde{A}(t))$  в основном вращается в окрестности предельного цикла, соответствующего случаю  $D = 0$ , однако может уходить достаточно далеко от этой области (рис. 7, б). Такое поведение говорит о том, что в системе без шума в окрестности регулярного решения существует некоторое гиперболическое непритягивающее подмножество. Слабый шум возмущает состояние системы и заставляет траектории двигаться по этому подмножеству. Аналогичный механизм индуцированного шумом хаоса хорошо известен для многих конечномерных систем (см., например, [18]).

Можно предположить, что особенно сильное влияние шума будет наблюдаться вблизи границы области существования идеальной кластерной структуры. Рассмотрим, например, колебания  $A(t)$  в точке  $x = 25$  при значении параметра  $g = 0.927$ , которое соответствует трехступенчатой идеальной кластерной структуре у самой границы ее разрушения. Воздействие слабого шума  $D = 10^{-5}$  приводит к неустойчивости с ляпуновским показателем  $\lambda_1 = 0.00010 \pm 10^{-5}$ . Фазовая траектория на плоскости  $(\tilde{A}(t), H\tilde{A}(t))$  под действием шума блуждает по хаотическому множеству в окрестности периодической траектории детерминированной системы (рис. 8, а). В спектре мощности флуктуаций  $\tilde{A}(t)$  прояв-

ляется субгармоника основной частоты  $0.5\Delta\Omega$  (рис. 8, б), которая наблюдалась также при разрушении идеальных кластеров в детерминированной системе (см. рис. 3, в). Таким образом, шум «активизирует» то же самое хаотическое подмножество, которое становится притягивающим в результате жесткой бифуркации, имеющей место в детерминированном случае.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлен один из возможных механизмов возникновения хаоса в непрерывной неоднородной среде, связанный с разрушением идеальных кластеров. Это – жесткая бифуркация, подобная субкритической бифуркации удвоения периода в системах с конечной размерностью фазового пространства. Она сопровождается явлением перемежаемости III рода. Показано, что шум в неоднородной среде может играть существенную роль. Он приводит к разрушению идеальных кластерных структур, сопровождающемуся возникновением хаотической во времени динамики.

В настоящей работе мы ограничились исследованием только одной кластерной структуры, зафиксировав частотную расстройку  $\Delta$  и меняя параметр диффузии  $g$  лишь в незначительном интервале значений. Возможно ли, что при других значениях параметров разрушение идеальных кластеров и переход к хаосу будут связаны с другими бифуркационными механизмами? Этот вопрос остается пока открытым так же, как и вопрос о том, всегда ли разрушение идеальных кластеров в неоднородной среде в результате действия шума приводит к хаотической динамике. Дальнейшие исследования позволят дать ответ на эти вопросы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (Программа "Развитие научного потенциала высшей школы").*

*Авторы выражают благодарность Г.А. Окрокверихову за помощь в проведении ряда численных экспериментов.*

### Библиографический список

1. Shraiman B.I., Pumir A., Saarloos W. van et al. Spatiotemporal chaos in the one-dimensional complex Ginzburg – Landau equation // Physica D. 1992. V. 57. P. 241 – 248.
2. Cross M.C., Hohenberg P.C. Pattern formation outside it equilibrium // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 851 – 1112.
3. Chate H. Spatiotemporal intermittency regimes of the one-dimensional complex Ginzburg–Landau equation // Nonlinearity. 1994. V. 7. P. 185 – 204.

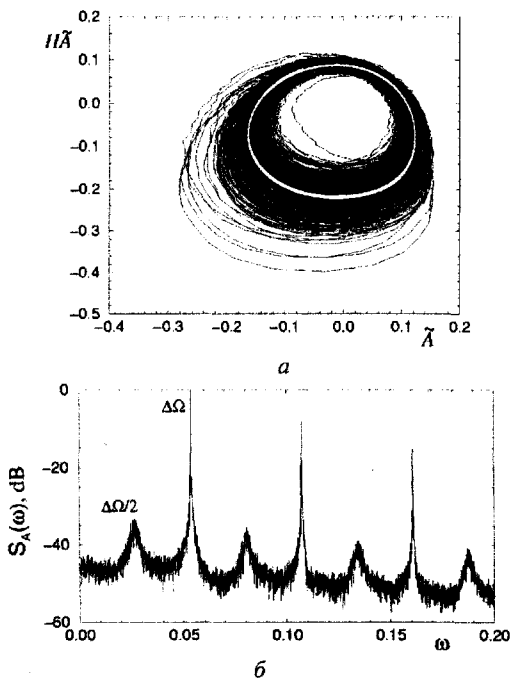


Рис. 8. Характеристики индуцированных шумом хаотических колебаний среды (1) при  $\Delta = 0.02$ ,  $g = 0.927$ ,  $D = 10^{-5}$  в фиксированной точке пространства  $x = 25$ : а – проекция траектории на плоскость  $(\tilde{A}(t), H\tilde{A}(t))$  (белая кривая соответствует предельному циклу при  $D = 0$ ); б – нормированный спектр мощности колебаний  $\tilde{A}(t)$



4. Aranson I.S., Kramer L. The world of the complex Ginzburg – Landau equation // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. P. 99 – 143.
5. Sakaguchi H., Shinomoto S., Kuramoto Y. Local and global self-entrainments in oscillator lattices // Progr. Theor. Phys. 1978. V. 77. P. 1005.
6. Strogatz S.H., Mirollo R.E. Phase-locking and critical phenomena in lattices of coupled nonlinear oscillators with random intrinsic frequencies // Physica D. 1988. V. 31. P. 143 – 168.
7. Ermentrout G.B., Kopell N. Frequency plateaus in a chain of weakly coupled nonlinear oscillators // Physica D. 1990. V. 41. P. 219 – 231.
8. Osipov G.V., Sushchik M.M. Synchronized clusters and multistability in arrays of oscillators with different natural frequencies // Phys. Rev. E. 1998. V. 58, № 6. P. 7198.
9. Ermentrout G.B., Troy W.C. Phase locking in a reaction-diffusion system with a linear frequency gradient // SIAM J. Math. Ann. 1986. V. 46, № 3. P. 359.
10. Diamant N.E., Bortoff A. Nature of the intestinal slow-wave frequency // Amer. J. Physiol. 1969. V. 216, № 2. P. 301 – 307.
11. Winfree A.T. The geometry of biological time. N. Y.: Springer, 1980.
12. Anishchenko V.S., Vadivasova T.E., Okrokvertskhov G.A. et al. Chaotic dynamics of a spatio-inhomogeneous medium // Intern. J. of Bifurcation and Chaos. 2005. V. 15, №11. P. 3661 – 3673.
13. Vadivasova T.E., Strelkova G.I., Anishchenko V.S. Phase-frequency synchronization in a chain of periodic oscillators in the presence of noise and harmonic forcings // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 036225.
14. Garcia-Ojalvo J., Sancho J.M. Noise in Spatially Extended Systems. N. Y.: Springer, 1999.
15. Berge P., Pomeau Y., Vidal Ch. Order within chaos. N. Y.: Wiley, 1984.
16. Schuster H.G. Deterministic Chaos. Wienheim: Physik-Verlag, 1984.
17. Dubois M., Rubio M.A., Berge P. Experimental Evidence of Intermittencies Associated with a Subharmonic Bifurcation // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1446 – 1449.
18. Anishchenko V.S., Herzel H. Noise induced chaos in a system with homoclinic points // ZAMM. 1988. V. 68, № 7. P. 317.

УДК 548.0: 532.783

## УНАРНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКИХ СФЕР У ИДЕАЛЬНОЙ СТЕНКИ

В.П. Вешнев

Саратовский государственный университет,  
Институт нелинейной динамики  
E-mail: vechnevVP@info.sgu.ru

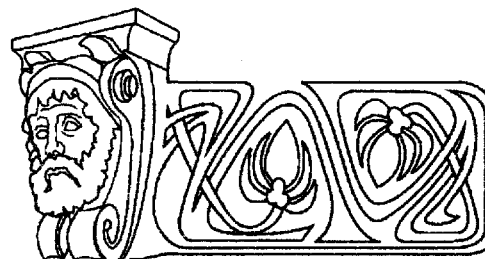
Методами равновесной статистической физики в рамках ансамбля Гиббса получено интегральное уравнение для одночастичной функции распределения жестких сфер в конфигурационном пространстве системы в присутствии идеальной стенки. Проведён анализ решения. Численные результаты даны в виде графиков зависимости локальной относительной плотности частиц от расстояния до стенки.

### UNARY FUNCTION OF HARD SPHERE DISTRIBUTION NEAR IDEAL WALL

V.P. Veshnev

Hard sphere system upon ideal wall was analyzed using equilibrium statistic physics methods. The integration equation for oneparticle distribution function of coordinate region is received. Resolve of obtaining equation we analyzed. Numerical results illustrating particles local relative density depending of distance to the wall are showed.

Рассмотрим вековую статистическую систему, состоящую из одинаковых шаров с жестким взаимодействием. Пусть состояние этой системы описывается распределением



Гиббса. В дальнейшем нас будет интересовать лишь его конфигурационная часть.

Поместим систему во внешнее поле и обозначим через  $\psi(i)$  потенциальную энергию частицы с координатами  $i=(x_i, y_i, z_i)$ . Распределение Гиббса системы теперь будет зависеть от функции  $\psi$ . В частности, статистический интеграл системы будет функционалом  $\Psi$  и, следовательно, станут функционалами внешнего поля как все частичные функции распределения системы, так и её термодинамические характеристики. Учитывая этот факт, будем одночастичную функцию распределения системы, то есть её локальную плотность, записывать в виде  $n(i; \psi)$ .

Рассмотрим функционал поля  $n(1; \psi) \exp\{\beta \Psi(1)\}$ , где  $\beta$  – обратная абсолютная температура системы, измеряемая в единицах энергии. Разложим его в функциональный ряд Тейлора в окрестности  $\psi=0$  по функционалу  $n(2; \psi)$ , ограничиваясь линейным членом разложения:



$$n(1; \psi) \exp\{\beta\psi(1)\} = n(1) + \int d2 \left\{ \frac{\delta[n(1; \psi) \exp(\beta\psi(1))]}{\delta n(2; \psi)} \right\}_{\psi=0} [n(2; \psi) - n(2)], \quad (1)$$

где  $n(2; 0) = n(2)$ ,  $d2 = dx_2 dy_2 dz_2$ . Используя далее функциональные определения прямой корреляционной  $C(2, 3; \psi)$ , а также парной  $n_2(1, 2; \psi)$  функций распределения во внешнем поле

$$\frac{\delta[\beta\psi(3)]}{\delta n(2; \psi)} = -\frac{\delta(2-3)}{n(2; \psi)} + C(2, 3; \psi), \quad (2)$$

$$\frac{\delta n(1; \psi)}{\delta(-\beta\psi)} = n_2(1, 2; \psi) - n(1; \psi)n(2; \psi) + n(1; \psi)\delta(1-2), \quad (3)$$

где  $\delta(2-3)$  – произведение  $\delta$ -функций Дирака разности координат частиц 2 и 3, с помощью уравнения Орнштейна–Цернике [1]

$$[n(2; \psi)]^{-1} [n_2(1, 2; \psi) - n(1; \psi)n(2; \psi)] - n(1; \psi)C(2, 1; \psi) = \int d3 [n_2(1, 3; \psi) - n(1; \psi)n(3; \psi)] C(2, 3; \psi) \quad (4)$$

получаем линейное интегральное уравнение для унарной функции распределения системы во внешнем поле:

$$n(1; \psi) \exp\{\beta\psi(1)\} = n(1) + \int d2 n(1)C(2, 1)[n(2; \psi) - n(2)]. \quad (5)$$

Здесь  $C(2, 1)$  – прямая корреляционная функция системы жёстких сфер в отсутствии внешнего поля, то есть при  $\psi=0$ .

Уравнение (5) является приближённым уравнением. Его приближённость обусловлена ограничением линейного приближения при разложении в функциональный ряд (1). Однако при таком же ограничении получаются интегральные уравнения Перкуса–Йевики и ГПЦ, решившие известную проблему радиальной функции распределения. Это обстоятельство позволяет ожидать, что полученное уравнение (5) даст удовлетворительные результаты при решении поставленной в настоящей заметке задаче.

Предположим далее, что возмущающее внешнее поле есть жёсткая плоскость ZOY прямоугольной декартовой системы координат. Если  $d$  – диаметр сферы, то для статистической системы в области  $x > 0$  имеем

$$\psi(1) = \psi(x_1) = \begin{cases} 0, & x > d/2, \\ \infty, & x < d/2, \end{cases} \quad (6)$$

$$\exp\{-\beta\psi(x)\} = \theta(x - d/2).$$

Здесь и далее  $\theta(x)$  – ступенчатая функция Хевисайда. Границу системы, определённую потенциалом (6), называют идеальной стенкой.

Вводя в уравнение (5) относительную плотность  $w(1; \psi) = n(1; \psi)/n(1)$ , рассмотрим однородную вдали от стенки систему. В этом случае  $n(1) = n = \text{const}$ , что соответствует газобразному или жидкому состоянию. При этом отметим следующие из уравнения (5) при потенциале (6) свойства решения:

- 1)  $w(1; \psi) = w(x; \psi)$ ,
- 2)  $w(x; \psi) = 0$  при  $x < d/2$ ,
- 3)  $w(\infty; \psi) = 1$ .

Выделенные свойства решения уравнения (5) подсказывают целесообразность введения неизвестной функции

$$h(x) = w(x; \psi) \exp\{\beta\psi(x)\} - 1, \quad (7)$$

которая в области  $x \geq d/2$  совпадает с приведённой к нулю локальной относительной плотностью системы твёрдых шаров.

В безразмерных цилиндрических координатах при замене  $x/d \rightarrow x$  с использованием безразмерной средней плотности  $\eta = \pi d^3 n/6$  для прямой корреляционной функции однородной статистической системы жёстких сфер применим известное аналитическое выражение, полученное в приближении Перкуса–Йевики Вертхаймом:

$$C(2, 1) = C(r) = \theta(1-r)(1-\eta)^{-4} \{-(1+2\eta)^2 + 6\eta(1+\eta/2)^2 r - \eta(1+2\eta)^2 r^3/2\}, \quad (8)$$

где  $r$  – расстояние между шарами, измеряемое в единицах диаметра шара. С учётом уравнений (6–8) и в новых обозначениях уравнение (5) преобразуется к виду

$$\int_{1/2}^{\infty} \theta(1-|x-y|) P_5(|x-y|) h(y) dy - h(x) = F(x), \quad (9)$$

где принято:

$$P_5(t) = \frac{1}{2} a(1-t^2) + \frac{1}{3} b(1-t^3) + \frac{1}{5} c(1-t^5),$$

$$a = -12\eta \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}; \quad b = 72\eta^2 \frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4};$$

$$c = -6\eta^2 \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}.$$

Неоднородное слагаемое  $F(x)$  уравнения (9) отлично от нуля лишь в области  $x < 3/2$ . Причём на каждом интервале длиной  $1/2$  функция представляется полиномом, а именно



$$F(x) = \theta\left(\frac{1}{2} - x\right)F_1(x) + \\ + \theta\left(x - \frac{1}{2}\right)\theta(1-x)F_2(x) + \\ + \theta(x-1)\theta\left(\frac{3}{2} - x\right)F_3(x);$$

$$F_1(x) = \frac{11}{48}a + \frac{31}{192}b + \frac{191}{1920}c + \\ + x\left(\frac{1}{8}a + \frac{1}{24}b - \frac{1}{160}c\right) - \\ - x^2\left(\frac{1}{4}a + \frac{1}{8}b + \frac{1}{32}c\right) + \\ + x^3\left(\frac{b}{6} + \frac{c}{12}\right) - x^4\left(\frac{b}{6} + \frac{c}{8}\right) + \\ + x^5\frac{c}{10} - x^6\frac{c}{15};$$

$$F_2(x) = \frac{11}{48}a + \frac{33}{192}b + \frac{193}{1920}c + \\ + x\left(\frac{a}{8} - \frac{b}{24} - \frac{c}{160}\right) + \\ + x^2\left(-\frac{a}{4} + \frac{b}{8} + \frac{c}{32}\right) - x^3\left(\frac{b}{6} + \frac{c}{12}\right) + \\ + x^4\frac{c}{8} - x^5\frac{c}{10};$$

$$F_3(x) = \frac{27}{48}a + \frac{81}{192}b + \frac{513}{1920}c - \\ - x\left(\frac{3}{8}a + \frac{3}{8}b + \frac{33}{160}c\right) + \\ + x^2\left(-\frac{a}{4} + \frac{b}{8} + \frac{c}{32}\right) + \\ + x^3\left(\frac{a}{6} - \frac{b}{6} - \frac{c}{12}\right) + x^4\left(\frac{b}{12} + \frac{c}{8}\right) - \\ - x^5\frac{c}{10} + x^6\frac{c}{30}.$$

$F(x)$  равномерно непрерывна вместе со своей первой производной, включая точку  $x=3/2$ . Тот факт, что  $F(x)=0$  при  $x>3/2$  отвечает условию стремления решения уравнения (9) к нулю при удалении от стенки. Уравнение (9) элементарными преобразованиями легко сводится к неоднородному линейному интегральному уравнению типа Вольтера с

областью определения неизвестной функции в полупространстве  $x > 0$ .

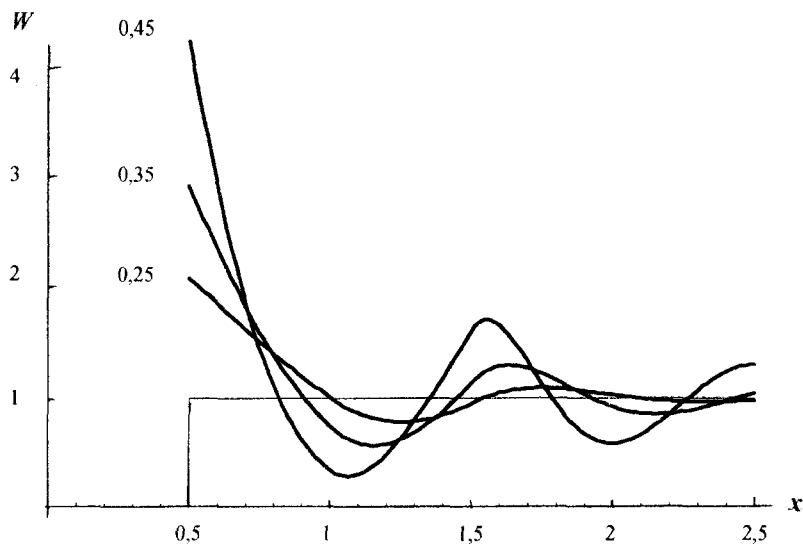
Путем разбиения неизвестной функции на две части, отличающиеся областями определения, а именно  $x < 1/2$  и  $x > 1/2$ , уравнение (9) представляется в виде двух интегральных уравнений. При этом уравнение в первой области имеет решение, выражающееся через решение уравнения в области  $x > 1/2$ . Последнее уравнение, решением которого является приведённая локальная относительная плотность системы, является замкнутым интегральным уравнением в полубесконечной области оси ОХ. Это уравнение легко может быть получено из (9) путём умножения последнего на  $\theta(x-1/2)$ .

Поставим задачей настоящей заметки получение численного решения этого уравнения. Единственным его параметром, от которого зависит решение, является безразмерная средняя плотность  $\eta$ . Известно, что кристаллизация системы твёрдых шаров наступает при плотности  $\eta$  порядка 0,4. Так как записанное уравнение справедливо лишь для однородной в объёме системы, то нам необходимо получить его решение в интервале плотности  $0 < \eta < 0.5$ .

Решение уравнения достаточно быстро убывает с ростом расстояния от стенки. Следовательно, если значение  $|h|$  будет меньше ошибки решения, то при дальнейшем увеличении  $x$  им можно пренебречь. В свою очередь, интегрирование в уравнении не может проводиться по высокочастотным формулам, так как высшие производные подынтегральной функции терпят разрывы на границах половинных интервалов. Совокупность указанных свойств диктует интегрирование методом трапеций с задаваемой точностью, позволяющей определять число точек на единичном интервале области интегрирования.

Записывая интегральное уравнение в виде системы линейных алгебраических уравнений относительно значений неизвестной функции в узловых точках на интервале до двадцати диаметров, решаем эту систему методом обратной матрицы. В получаемом таким образом решении обеспечивается ошибка не выше  $10^{-4}$ . При этом матрица системы уравнений имеет обратную во всей физически допустимой области изменения средней плотности  $\eta$ .

На рисунке приведены решения уравнения (9) для  $w(1; \psi)$  при плотностях  $\eta = \{0.25; 0.35; 0.45\}$ . Для удобства сравнения дан график ступенчатой функции  $\theta(x - 1/2)$ , являющейся, как легко видеть из уравнения (9), его решением в пределе  $\eta \rightarrow 0$ .



Зависимость унарной функции распределения жёстких сфер от расстояния до идеальной стенки при плотностях  $\eta = \{0.25; 0.35; 0.45\}$ . С увеличением плотности значения функции при  $x = 1/2$  увеличиваются

С ростом средней плотности локальная плотность непосредственно у стенки ( $x=1/2$ ) весьма быстро возрастает. Так, при  $\eta=0,35$  она в 2,91 раза больше средней плотности, а при  $\eta=0,45$  – в 4,25 раза. Зависимость локальной плотности от расстояния до стенки – осциллирующая относительно решения при  $\eta \rightarrow 0$  с быстрым затуханием. Уже при плотности  $\eta = 0,25$  возникает явно выраженный максимум в районе третьего  $1/2$ -интервала. С ростом средней плотности этот максимум возрастает, становится круче, сдвигаясь ближе к стенке. Естественно, что при стремлении средней плотности к значению плотности плотной упаковки координата первого максимума стремится к 1,5. Между этими двумя максимумами существует углубляющийся с ростом средней плотности минимум.

Сам факт существования второго максимума у функции распределения частиц вблизи идеальной стенки свидетельствует о возникновении в статистической системе жёстких сфер дальнего порядка индуцированного идеальной стенкой. Естественно, что возникающий дальний порядок является следствием коллективного статистического взаимодействия частиц и характерен для

твёрдой фазы. Соответственно будет изменяться уравнение состояния вблизи стенки [2].

Используемый в настоящей заметке формализм вследствие применения условия однородности на больших расстояниях от стенки не может быть применён для описания фазового перехода жидкость – кристалл твёрдых шаров. Однако из результатов проведённого анализа следует, что индуцирование стенкой дальнего порядка в системе должно изменить параметры фазового перехода [3] жидкость – кристалл в системе твёрдых шаров.

#### Библиографический список

1. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика: В 2 т. М.: Мир, 1978. Т. 1. 405 с.
2. Kim I.Y., Vae Y.C. // Fluid Phase Equilibria. 2000. 167. P. 187–206.
3. Вешнев В.П., Птичкин И.И. Скачок теплоёмкости, коэффициента теплового расширения и сжимаемости при фазовом переходе нематик – смектик в системе твёрдых параллельных тел вращения с центром инверсии / Саратов. гос. пед. ин-т. Саратов, 1997. 8 с. Деп. ВИНТИ, № 1502-В-97.



## ХРОНИКА

УДК 621.315.592

### К 60-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Д.А. Усанов

Саратовский государственный университет,  
кафедра физики твердого тела  
E-mail: Usanovda@info.sgu.ru

Приведены сведения об истории образования, итогах деятельности и направлениях развития кафедры физики твердого тела Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Дана характеристика научных направлений, развиваемых сотрудниками кафедры, представлены основные научные и педагогические достижения коллектива.

#### THE 60th ANNIVERSARY OF THE CHAIR OF SOLID BODY'S PHYSICS

D.A. Usanov

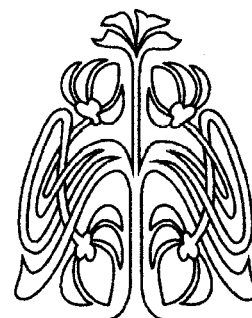
There are some data about history of foundation, activity results and trends of development of the chair of solid body's physics at N.G. Chernyshevsky Saratov State University. There is also the characteristic of scientific trends developing by leading chair collaborators, mentioned basic scientific and pedagogic staff achievements.

Кафедра физики твердого тела была в числе первых, вошедших в состав физического факультета Саратовского университета в момент его образования. Круглые даты можно считать основанием для подведения итогов, анализа прошлого и выбора направлений развития в будущем. Когда говорят о биографии отдельного человека, то, по-видимому, не случайно описание начинают с родителей, сведения о которых нередко дают ключ к пониманию судеб их детей. По аналогии обсуждение истории направлений развития кафедры можно начать с рассказа об ученых, деятельность которых оказала наибольшее влияние на педагогическую и научную судьбу коллектива.

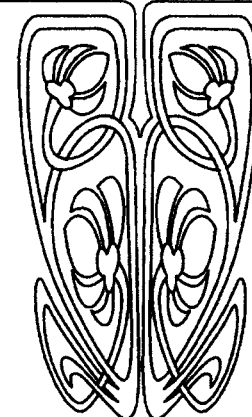
В этом отношении прежде всего представляется уместным вспомнить о том, что 60-летие кафедры совпало со 125-летием со дня рождения академика АН СССР А.Ф. Иоффе, являвшегося, по образному выражению одного из его многочисленных учеников, нашего земляка лауреата Нобелевской премии по физике Н.Н. Семенова, отцом физики полупроводников.



Академик А.Ф. Иоффе



ПРИЛОЖЕНИЯ





Именно деятельность А.Ф. Иоффе долгие годы во многом определяла развитие физики полупроводников и в нашей стране, и в мире. На протяжении многих лет своей жизни А.Ф. Иоффе неустанно рассказывал о перспективах, открывающихся при использовании достижений физики полупроводников как науки в народном хозяйстве. А.Ф. Иоффе ввел в практику высшего инженерного образования в СССР гармоничное сочетание изучения теории с занятиями экспериментальными исследованиями, результаты которых должны быть обязательно ориентированы на достижение практических целей. С личной поддержкой А.Ф. Иоффе связаны судьбы многих выдающихся отечественных открытий и изобретений и их авторов, среди которых можно, в частности, выделить О.В. Лосева и Е.Ф. Гросса.

А.Ф. Иоффе был пионером в продвижении достижений физики полупроводников в различные сферы жизни, в частности, в биологию, сельское хозяйство, энергетику, результатом чего было появление прорывных технологий, основанных на междисциплинарных закономерностях. Продвигаемые А.Ф. Иоффе идеи и подходы влияли на развитие науки и педагогики высшей школы в нашей стране и на развитие физики полупроводников, твердотельной микро- и наноэлектроники в Саратовском университете.

Появление этого направления в СГУ было связано с административной ссылкой в Саратов из Ленинграда одного из ближайших сотрудников А.Ф. Иоффе – В.П. Жузе.

Имя В.П. Жузе навсегда вошло в историю физики полупроводников в связи с выполненными им в 1932 г. совместно с Б.В. Курчатовым (братом академика И.В. Курчатова) исследованиями влияния примесей на ход температурной зависимости электропроводности полупроводников. Результат этих исследований Ж.И. Алферов в своей нобелевской лекции выделяет в числе первых наиболее значимых систематических исследований по физике полупроводников. В 1936/37 учебном году В.П. Жузе впервые в СГУ подготовил и прочитал курс лекций по физике полупроводников. В.П. Жузе организовал научную группу, в которую, кроме аспирантов и студентов, вошли ассистенты З.И. Кирьяшкина и И.К. Крх. Следует отметить, что знавший достаточно глубоко теорию В.П. Жузе справедливо называл себя физиком-экспериментатором. Биографы В.П. Жузе отмечают практическую направленность, характерную для его работ. В 1941 г. под его руководством в СГУ была создана научная лаборатория полупровод-

ников. Имя В.П. Жузе вошло в историю физики полупроводников также в связи с обнаружением квазичастицы, названной экситоном – связанного состояния электрона и дырки в полупроводниках. Эксперименты В.П. Жузе и С.М. Рыкина по исследованию кинетики фотопроводимости в полупроводниках и проблема объяснения идеи об экситоне привлекли внимание Е.Ф. Гросса. Им и его аспирантом Н.А. Каррыевым было впервые получено прямое экспериментальное доказательство существования экситонов.

Интересно отметить, что жизненные и научные судьбы В.П. Жузе и Е.Ф. Гросса пересекались не только в связи с исследованиями в области полупроводников. Общим фактом их биографий является работа в Саратовском университете в связи с высылкой в административном порядке из Ленинграда в Саратов. Одним и тем же приказом в 1935 г. они были зачислены в СГУ на должности исполняющих обязанности доцентов. В 1944 г. А.Ф. Иоффе переехал работать в Казань, где трудился эвакуированный коллектив Ленинградского физико-технического института, в том же году он вместе с коллективом ЛФТИ вернулся в Ленинград. В этом институте В.П. Жузе проработал до последних дней своей жизни.

Дальнейшее становление и развитие исследований по физике полупроводников в СГУ связано с именем З.И. Кирьяшкиной. С 1944 г., после ухода из СГУ В.П. Жузе, З.И. Кирьяшкина стала руководителем организованной им лаборатории полупроводников. В 1945 г. Зинаида Ивановна защитила кандидатскую диссертацию. В 1947 г. ей было присвоено звание доцента. Заведующей кафедрой физики полупроводников З.И. Кирьяшкина была назначена в 1951 году. В этой должности она проработала всю свою жизнь до 1985 года. Широкую известность получили пионерские работы, выполненные под руководством З.И. Кирьяшкиной по измерению диэлектрической проницаемости полупроводников, по созданию совместно с Д.И. Биленко, В.Е. Орловым и Ю.Б. Бураковым полупроводниковых детекторов с рекордными на протяжении нескольких десятилетий характеристиками, широко внедренных в практику. Это изобретение сделало кафедру физики твердого тела и лабораторию полупроводников СГУ известными среди разработчиков радиоаппаратуры и способствовало освоению новых частотных диапазонов в нашей стране. Впоследствии эти работы проводились под руководством профессоров Б.Н. Климова и В.А. Иванченко.



З.И. Кирьяшкина была инициатором развития в СГУ исследований в области контактных явлений в полупроводниках. Работу в этом направлении возглавлял доцент кафедры теоретической и ядерной физики Леонид Иосифович Баранов.

Им и его учениками были получены соотношения, описывающие вольтамперные характеристики полупроводниковых диодов на основе  $p-n$  перехода, была показана возможность проявления индуктивного характера реактанса таких диодов. В 2000–2002 гг. сотрудниками кафедры был установлен индуктивный характер нелинейной составляющей реактанса диодов Ганна. Работы Л.И. Баранова широко цитируются в большинстве научных изданий по этому направлению.

Известность кафедре как ведущему педагогическому коллективу придали разработанные по инициативе З.И. Кирьяшкиной впервые в стране программы курсов, по которым проводилась подготовка студентов, обучающихся в университетах по специальности «Физика полупроводников и диэлектриков» (1979 г.). Авторами всех программ этих курсов были сотрудники кафедры Л.И. Баранов, З.И. Орнатская, Д.И. Биленко, В.Ф. Названов, А.М.Свердлова.

З.И. Кирьяшкина была организатором и председателем секции физики полупроводников и диэлектриков методического Совета Минвуза СССР. В 1957 г. на базе лаборатории полупроводников приказом Министерства высшего образования СССР в СГУ была организована проблемная лаборатория полупроводников, в которой с начала ее существования и в последующий период выполнялись важнейшие научно-исследовательские работы, в том числе открываемые по постановлениям Министерства высшего образования СССР, Совета Министров СССР. Открытию проблемной лаборатории в СГУ способствовало ходатайство перед А.Ф. Иоффе по этому вопросу В.П. Жузе.

Проведенные З.И. Кирьяшкиной исследования были обобщены в ее докторской диссертации, которую она защитила в 1967 г. С момента открытия проблемной лаборатории полупроводников и по 1973 г., когда она вошла в состав Научно-исследовательского института механики и физики СГУ, З.И. Кирьяшкина исполняла обязанности ее научного руководителя. С 1973 г. З.И. Кирьяшкина стала научным руководителем отдела физики полупроводников НИИМФ, в состав которого вошла также лаборатория микроэлектроники, организованная в качестве проблемной в 1962 г под

научным руководством профессора Д.И. Биленко.

В 1980 г. З.И. Кирьяшкиной было присвоено звание «Заслуженный деятель науки РСФСР», она была награждена орденами Ленина, Знак Почета, медалями. Под руководством З.И. Кирьяшкиной была защищена докторская диссертация (Б.Н. Климов) и 25 кандидатских диссертаций. Впоследствии стали докторами наук работавшие под ее руководством доцентами кафедры В.Ф. Названов, А.Г. Роках, А.М. Свердлова, начальником отдела В.А. Иванченко, бывшие ее аспиранты В.А. Рожков, М.К. Самохвалов и многие другие.

Формирование научно-педагогического коллектива, включающего кафедру и отдел, позволяло реализовать пропагандируемый А.Ф. Иоффе метод подготовки инженеров, основанный на сочетании глубокого изучения теории и доведения результатов НИР до потребителя.

С момента основания кафедры и лаборатории их основным научным направлением было исследование взаимодействия электромагнитного поля с полупроводниковыми материалами и структурами. Именно в этом направлении работал пришедший на кафедру в 1949 г. Д.И. Биленко, которому принадлежат пионерские труды по созданию разрушающих методов контроля материалов и структур в ходе технологического процесса их образования, по существу, – создание управляемой в ходе процесса технологии изготовления полупроводниковых материалов и структур. Цикл этих исследований в 1972 г. был отмечен премией Президиума АН СССР по проблемам микроэлектроники. Результаты работ по этому направлению были отражены в 12 кандидатских диссертациях, более 250 научных публикациях, 70 авторских свидетельств и патентов, учебных пособиях и организованных практикумах для студентов.

Работы в области оптоэлектроники на кафедре развивались под руководством профессора В.Ф. Названова. В результате проведенных исследований был обнаружен и изучен эффект высокотемпературной фотоэлектрической памяти в кристаллах и пленках сульфида кадмия, легированных хлоридами щелочных металлов, разработаны управляемые светом транспаранты с запоминанием оптических изображений на основе структур фотопроводник–жидкий кристалл, реверсивные регистрирующие среды и преобразователи изображений на основе структур фотопроводник–электрохромный материал и другие оригинальные приборы,



способы создания и конструкции которых защищены 9 авторскими свидетельствами и доведены до практического использования.

По этому направлению опубликовано свыше двухсот научных работ, в том числе семь учебных пособий для студентов университетов.

Развитие научно-педагогического коллектива, руководимого З.И. Кирьяшкиной, привело к образованию на его основе в 1981 г. кафедры физики полупроводников, которую возглавил Б.Н. Климов. Начиная с этого времени подготовка специалистов по физике полупроводников в СГУ стала вестись силами коллективов двух кафедр.

Все эти годы на кафедре физики твердого тела продолжались исследования различных эффектов взаимодействия излучения СВЧ- и оптического диапазонов с полупроводниковыми структурами.

Выделим наиболее значимые научные результаты.

1. Установление возможности возникновения или, напротив, подавления отрицательного сопротивления в полупроводниковых диодах, генерацию диодами субгармоничных составляющих и шумоподобных сигналов. Эти результаты вошли в докторскую диссертацию, защищенную в 1998 г. Ал.В. Скрипалем и в изданную в 1999 г. монографию «Физика работы полупроводниковых приборов в схемах СВЧ».

2. Обнаружение новых закономерностей, связанных с эффектами, обусловленными существованием ближнего поля в электродинамических структурах с полупроводником. Работы в этом направлении составили основу докторской диссертации, защищенной в 1999 г. С.Б. Венигом.

Развитие исследований по этой проблеме составило основу докторской диссертации, подготовленной доцентом С.С. Горбатовым, установившим возможность реализации управляемых электрическим и магнитным полями резонансов в низкоразмерных электродинамических структурах. К этому же направлению относятся материалы докторских диссертаций С.Г. Сучкова (1998 г.) и В.Я. Явчуновского (2000 г.), выполнявших работы на кафедре в качестве соискателей. Эти работы, кроме интересных физических результатов, характеризуются выраженной практической направленностью и доведением исследований до промышленного использования.

Исследования взаимодействия когерентного оптического излучения с различными средами, в том числе с колеблющимися механическими и биологическими объек-

тами, и, в частности, исследования эффекта автодетектирования в полупроводниковых лазерах на гетеропереходах привели к разработке новых методов измерения характеристик вибрирующих объектов и установлению эффектов синхронизации и подавления внешним сигналом колебательных процессов в живых организмах. Работы, ведущиеся в этом направлении, внедрены в практику, обобщены в монографиях «Телевизионная измерительная микроскопия» (1996 г.), «Физика полупроводниковых радиочастотных и оптических автодинов» (2003 г.), учебном пособии «Руководство к практическим занятиям по автоматизированному проектированию аналого-цифровых схем» (2005 г.) и положены в основу докторской диссертации, защищенной в 1998 г. Ал.В. Скрипалем.

В 1985 г. с целью укрепления связи с местами распределения и прохождения практик был организован филиал кафедры на базе Центрального НИИ измерительной аппаратуры. Заведующим этого филиала стал лауреат Государственной премии РФ, заслуженный машиностроитель РФ, профессор В.Д. Тупикин, автор многочисленных статей, в которых приведены результаты оригинальных исследований по воздействию излучения терагерцового диапазона на живые организмы.

Студенты кафедры имеют возможность проходить практику, знакомиться и осваивать специфику технологических процессов создания полупроводниковых структур и методов туннельной микроскопии в лабораториях Саратовского филиала ИРЭ РАН, где в 2006 г. был открыт филиал кафедры под руководством профессора Р.К. Яфарова, а также на производственных участках предприятия «Алмаз-Фазотрон» под руководством лауреата Государственной премии СССР, заслуженного конструктора РФ, почетного радиста СССР, почетного работника электронной промышленности профессора В.Н. Посадского – известного разработчика твердотельных СВЧ-устройств.

Студенты СГУ, изучающие физику полупроводников и полупроводниковую электронику, наряду с фундаментальной подготовкой, имеют возможность получить практические навыки, необходимые для современного специалиста, работая в научных и учебных лабораториях кафедры. В создании и модернизации учебных лабораторий необходимо отметить вклад Д.И. Биленко, В.Ф. Названова, З.И. Орнатской, Г.Г. Капшталъ, Н.Б. Трофимовой, Ал.В. Скрипаля, С.Б. Венига, В.Б. Феклистова, Т.М. Гаманюк, А.А. Семенова, М.С. Левина, А.Н. Бугоркова, А.Н. Федосеевой и др. Учебное по-



собие к практикуму по СВЧ-методам измерения параметров полупроводников и диэлектриков, подготовленное на кафедре, получило гриф Минобразования РФ.

На протяжении длительного времени кафедра имеет тесные связи с колледжем радиоэлектроники им. П.Н. Яблочкова. Методическая работа в этом направлении, проводившаяся при участии Д.И. Биленко, С.Б. Венига, Ан.В. Скрипаля, в свое время активно поддерживаемая А.М. Богомоловым, позволила реализовать успешно функционирующую сегодня образовательную цепочку непрерывного обучения «школа-колледж-университет». Опыт по реализации такой системы многоуровневого образования позволил коллективу кафедры смело пойти на эксперимент по подготовке специалистов по двухуровневой системе «бакалавр-магистр».

В 2000 г. кафедрой физики твердого тела совместно с кафедрой физики полупроводников был осуществлен первый в СГУ выпуск магистров по направлению 550700 «Электроника и микроэлектроника».

Сотрудники кафедры всегда активно участвовали в выполнении исследований по междисциплинарным научным направлениям, по которым можно было с успехом использовать либо возможности твердотельной электроники, либо новые технологии измерений, применяемые в микро- и наноэлектронике. В качестве примеров можно привести перспективные для применения в биологии и медицине разработки: способ контроля характеристик сердцебиения дафнии, видеоокулограф, устройство для измерения колебаний барабанной перепонки, устройство для контроля движения грудной клетки человека, связанного с дыханием и сердцебиением. Наличие этих и других подобных разработок послужило основанием для участия сотрудников кафедры в подготовке специалистов по специальностям «Медицинская физика» (совместно с другими кафедрами физического факультета), «Биомедицинская инженерия».

Известно, что одной из основных тенденций в развитии приборов твердотельной электроники является уменьшение межэлектродных расстояний. Именно с этой тенденцией связано появление микро- и в последние годы наноэлектроники. Научные работы по созданию наноструктур длительное время велись и ведутся сегодня под руководством профессора Д. И. Биленко. Свойства феррочастиц в магнитной жидкости изучались при активном участии профессора Ан.В. Скрипаля. Технологии измерения наноперемещений и нанотолщин пленок раз-

рабатывались при активном участии профессора Ал. В. Скрипаля. По этому направлению в 1996 г. было опубликовано учебное пособие с грифом Минобразования РФ «Физика полупроводников. Явления переноса в структурах с туннельно-тонкими полупроводниковыми слоями». Все это послужило основанием для выдачи Гособназдором РФ в 2004 г. Саратовскому государственному университету лицензии на право подготовки специалистов по направлению «Нанотехнологии в электронике». В том же году был осуществлен первый набор студентов на эту специальность.

Открытие новых специальностей и наличие достаточного числа профессоров и доцентов позволило создать в СГУ в 2005 г. новый факультет – факультет нано- и биомедицинских технологий с переводом на этот факультет кафедры физики твердого тела и открытием на этом факультете новых кафедр: кафедры «Материаловедение, технология и метрология материалов», которую возглавил декан факультета, профессор С.Б. Вениг, и кафедры «Медицинская физика», которую возглавил профессор Ан.В. Скрипаль.

Как уже упоминалось, в подготовке современных инженеров важным является развитие у студентов способностей к творчеству. В 2006 г. на разработанное с участием руководителя патентного отдела Н.В. Романовой и доцента А.Ю. Вагарина учебное пособие «Основы научно-технического творчества» был получен гриф УМО по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации. Сотрудниками кафедры за время ее существования было получено более 200 авторских свидетельств на изобретения и патенты, многие из которых были внедрены.

Наибольшую известность получили внедренные изобретения: СВЧ-детектор, СВЧ-смеситель с подавлением зеркального канала (совместно с ОКБ предприятия «Контакт»), способы и устройства контроля параметров полупроводниковых структур в ходе их изготовления, СВЧ-выключатели (совместно с ОКБ предприятия «Тантал»), СВЧ-измеритель толщины типа СИТ-40, измеритель качества воды (на производство этого прибора оформлена продажа лицензии), способы изготовления катодов (совместно с предприятием «Алмаз»), видеоокулограф и ряд других.

Звание профессора кафедры получил заслуженный изобретатель РФ В.П. Мещанов, работавший на ней в 90-е гг. Знаком «Изобретатель СССР» награждены сотруд-



ники кафедры и лабораторий Д.И. Биленко, В.Е. Орлов, Ал.В. Скрипаль, В.Б. Феклистов, В.Ф. Названов, Б.Н. Коротин и другие.

Изобретения сотрудников кафедры экспонировались на отечественных и международных выставках. Награждены медалями ВДНХ СССР профессора Д.И. Биленко, Ал.В. Скрипаль, Ан.В. Скрипаль, старший научный сотрудник НИИМФ В.Е. Орлов, медалями международных конкурсов изобретений награждены профессор Ал.В. Скрипаль, Ан.В. Скрипаль, доцент В.Б. Феклистов, ассистент А.В. Абрамов, аспирант А.С. Камышанский и другие.

Кафедра физики твердого тела гордится своими выпускниками, среди которых большой отряд докторов наук, профессоров, лауреаты Государственной премии СССР и премии Совета министров СССР, заместитель министра науки РФ (В.Н. Алимпиев), министр и заместители министров правительства Саратовской области, директора и ведущие специалисты промышленных предприятий.

Таким образом, кафедру физики твердого тела сегодня можно считать активно развивающимся коллективом, имеющим славную историю и устремленным в будущее, берущимся за решение соответствующих времени новых научных и педагогических задач. На кафедре сформировался коллектив, сочетающий опыт и молодость: профессора В.Ф. Названов, Ал.В. Скрипаль, С.Г. Сучков, В.Д. Тупикин, В.Н. Посадский, Р.К. Яфаров, доценты Н.Б. Трофимова, В.Б. Феклистов, В.С. Тяжлов, А.Ю. Вагарин, завершающие работы над докторскими диссертациями доценты С.С. Горбатов и А.А. Семенов, ассистент А.В. Абрамов, подготовившие к защите кандидатские диссертации аспиранты А.Э. Постельга, А.С. Камышанский, А.П. Рытик, А.С. Боголюбов, Д.С. Сучков и другие.

Новое время открывает новые возможности для приложения сил и знаний, использования научно-педагогического потенциала коллектива.



## РОССИЙСКО-МОНГОЛЬСКИЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОЕКТ

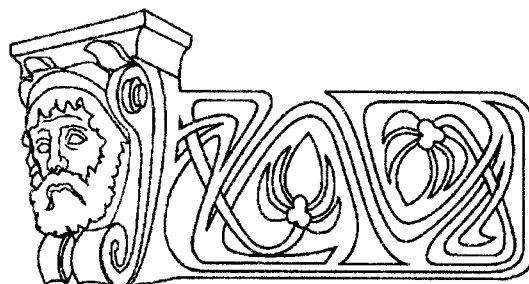
А.А. Демченко

Педагогический институт  
Саратовского государственного университета  
E-mail: nauka@spi.overta.ru

RUSSIAN-MONGOLIAN RESEARCH PROJECT

A.A. Demchenko

В рамках гранта РГНФ в 2006 году российскими и монгольскими филологами разработан международный исследовательский проект «Лингвокультурологический анализ проблем функционирования русского языка и литературы в странах Центральной Азии с опорой на опыт работы в республике Монголия». С российской стороны в проекте участвуют под руководством доктора филологических наук А.А. Демченко преподаватели факультета русской словесности Педагогического института Саратовского государственного университета в количестве десяти человек, в числе которых заведующий отделом международных связей института В.А. Ручин, доктора филологических наук О.И. Дмитриева, Л.Н. Душина, Н.В. Мокина, кандидаты филологических наук Н.М. Орлова, З.С. Санджи-Гаряева и др. Монгольский коллектив ученых представлен руководителем проекта доктором филологических наук, профессором Института иностранных языков и страноведения Монгольского государственного университета Энхбаяром Равданом и преподавателями этого крупнейшего в Монголии образовательного учреждения кандидатами филологических наук, доцентами Шагдарын Туяа, Нямжавын Нансалмла, магистром Дамдисурэном Энхтуулом и кандидатом филологических наук, профессором Монгольского государственного университета образования Сосорбамымом Эрдэнэмаамом.



В сентябре 2006 года состоялась поездка А.А. Демченко и В.А. Ручина в столицу Монголии Улан Батор. Здесь в Монгольском государственном университете участниками совместного проекта проведены круглый стол и семинар, на которых выработан конкретный план научной работы по реализации целей и задач проекта, определены сроки проведения совместной научной конференции в Саратове, по результатам которой в Улан Баторе под редакцией профессора Э. Равдана будет издан сборник научных трудов участников проекта, согласованы основные идеи издания в Саратове коллективной монографии под редакцией профессора А.А. Демченко. В процессе обсуждения научных проблем проекта было отмечено полное совпадение концептуальных представлений монгольских и российских ученых о принципах филологического анализа художественного текста в единстве лингвистических и литературоведческих подходов. На кафедре, руководимой профессором Э. Равданом, была развернута выставка научных работ преподавателей Педагогического института Саратовского государственного университета. Саратовские представители проекта побывали на занятиях в студенческих аудиториях русского отделения Монгольского государственного университета, посетили монголо-российскую школу, были приняты в Обществе монголо-российской дружбы.