

11. Brandána S. A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer / S. A. Brandána, F. Márquez López, M. Montejob, J. J. López González, A. Ben Altabefa // Spectroch. Acta. – 2010. – 75. – № 5. – P. 1422–1434.
12. Durlak P. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimmers / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477. – P. 249–254.
13. Fernandez L. E. The vibrational properties of formic acid as monomer and dimer: a DFT study / L. E. Fernandez, A. C. Gomez Marigliano, E. L. Varetti // Vibrational spectroscopy. – 2005. – Vol. 37. – P. 179–187.
14. Flakus H. T. Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals / H. T. Flakus, A. Tyl // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 336. – P. 36–50.
15. Florio G. M. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers on first-principles anharmonic coupling / G. M. Florio, T. S. Zwier, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, E. L. Sibert // J. Chem. Physic. – 2003. – Vol. 118, № 4. – P. 1735–1746.
16. Mukherjee V. Experimental and calculation aspects of vibrational spectra and optimized geometry of 2,3,4-tri-fluoro-benzoic acid dimer / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadavb. – 2009. – Vol. 74A, № 5. – P. 1107–1114.
17. Mukherjee V. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study Spectroch / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadavb // Acta. – 2010. – Vol. 77A, № 4. – P. 787–794.
18. Olbert-Majkut A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimmers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majkut, J. Ahorás, J. Lundell, M. Petterson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.
19. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. 21. – 1972. – № 6. – P. 1265–1290.
20. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194.535/33/34

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Элькин Михаил Давыдович, доктор физико-математических наук, профессор, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: elkinmd@mail.ru.

Смирнов Владимир Вячеславович, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru.

Джсалмухамбетова Елена Азатуллаевна, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: alemn@list.ru.

Алыкova Ольга Михайловна, кандидат педагогических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru.

Амантаева Луиза Садыховна, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru.

На основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в данной работе предложена интерпретация колебательных состояний тринитротолуола. Построены структурно-динамические модели изомеров TNT, выявлены признаки их

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

спектральной идентификации. Проведен анализ конформационной структуры исследуемого соединения. Обоснован выбор метода и базиса расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах. Описана методика оценки ангармонизма колебаний с использованием кубических и квартичных силовых постоянных. В статье представлены результаты численного эксперимента, определены геометрические параметры молекул, такие, как длины валентных связей и величины углов между ними. Получены частоты колебательных состояний и величины их интегральных интенсивностей. Проведены интерпретация колебаний изомеров TNT и сравнение с имеющимися экспериментальными данными для замещенных нитротолуолов. Указаны общие закономерности в характере поведения спектральных полос различных изомеров. Предложены частоты, которые можно использовать для идентификации изомера по колебательным спектрам молекул. Расчет проводился квантовым методом функционала плотности DFT/B3LYP. Показано, что данный метод может быть использован для моделирования геометрических параметров молекул и электронной структуры различных замещенных нитробензола. Он позволяет построить на основе численных расчетов структурно-динамические модели указанного класса соединений.

Ключевые слова: тринитротолуол, TNT, изомеры тринитротолуола, колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК-спектры, адиабатический потенциал, силовые постоянные.

THE ESTIMATION OF THE TRINITROTOLUENE ISOMERS VIBRATIONAL STATES MODEL

Elkin Mihail D., Professor, Doctor of Physics, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: elkinmd@mail.ru.

Smirnov Vladimir V., Candidate of Physical and Mathematical sciences, Astrakhan State University 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: kof@aspu.ru.

Dzhalnambetova Elena A., Candidate of Physical and Mathematical sciences, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: alenna@list.ru.

Alykova Olga M., Ph.D., Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: kof@aspu.ru.

Amantaeva Luiza S., Assistant Professor, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: kof@aspu.ru.

On the basis of ab initio quantum calculations for the adiabatic potential in this work we propose an interpretation of the vibrational states of TNT. Constructed the structural-dynamic models of TNT isomers, showed signs of their spectral identification. The analysis of the conformational structure of the compound have been studied. Validated the choice of method and basis of the frequencies of fundamental vibrations and the intensities of the bands in the IR and Raman spectra estimating. The technique for evaluation of anharmonicity with cubic and quartic force constants is described. The paper presents the results of numerical experiments are defined geometrical parameters of molecules, such as the valence bond lengths and angles between them. We obtain the frequency of the vibrational states and the magnitude of their integrated intensities. Held interpretation of the oscillations of isomers of TNT and comparison with available experimental data for substituted nitrotoluenes. Indicated general patterns in the behavior of the spectral bands of different isomers. Proposed frequency that can be used to identify the isomers of the vibrational spectra of molecules. The estimation was performed with quantum density functional method DFT/B3LYP. It is shown that this method can be used for modelling of the molecular geometrical parameters and electronic structure of various substituted nitrobenzene. It allows to build on the basis of numerical calculations the structural-dynamic models of this class of compounds.

Key words: trinitrotoluene, TNT, trinitrotoluene isomers, vibrational spectra, molecular spectra, IR spectra, adiabatic potential, force constants.

Введение. Тринитротолуол (тротил, тол, TNT) – известное бризантное взрывчатое вещество до настоящего времени находит широкое практическое применение. Принято считать, что молекулярная диаграмма TNT имеет вид, представленный на рис. (1,3,5-тринитротолуол). Однако возможны и другие изомеры соединения, отличающиеся взаимным расположением трех нитрогрупп (NO_2) относительно алкильного фрагмента (CH_3).

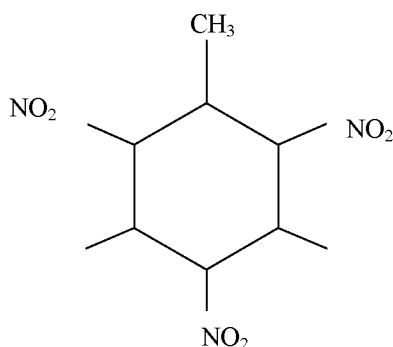


Рис. 1,3,5-тринитротолуол

Теоретическое исследование структуры и спектров 1,3,5 TNT (2,4,6-TNT, если нумеровать нитрогруппы относительно фрагмента CH_3) осуществлялось неоднократно. Для примера сошлемся на работы [8, 10–12, 14, 15]. Однако проблема теоретической интерпретации колебательных спектров возможных изомеров практически осталась открытой.

Цель данной публикации состоит в построении структурно-динамических моделей изомеров TNT, выявлении признаков их спектральной идентификации.

Моделирование колебательных состояний TNT. Исходными шагами исследования являлись: анализ конформационной структуры 1,3,4-TNT, выбор базиса расчета для анализа частот фундаментальных колебаний и интенсивностей полос в спектрах ИК и КР, разработка методики оценки ангармонизма колебаний.

Расчет проводился методом DFT/B3LYP с базисами 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G**. Результаты представлены в табл. 1, 2. Выбор базиса не влияет на результаты оптимизации геометрии соединения, расхождение в положении полос не выходит за границы предложенного в работе [2] критерия достоверности предсказательных расчетов колебательных состояний. Сохраняется качественный характер интенсивностей спектральных полос. Оценки ангармонического сдвига, полученные при использовании результатов расчета в рамках технологии Gaussian [9] и по методике [4], хорошо согласуются между собой и с результатами, полученными с помощью операции масштабирования [1] с параметрами из публикации [5].

Отметим, что для конформационной модели 1,3,5-TNT (группа симметрии C_s), в которой плоскость бензольного кольца является плоскостью симметрии молекулы, не воспроизводятся частоты крутильных колебаний фрагментов NO_2 и CH_3 (отрицательные значения $\sim 120 \text{ см}^{-1}$). Поэтому все последующие модельные расчеты изомеров TNT проведены в предположении, что плоскость, перпендикулярная плоскости бензольного кольца является плоскостью симметрии фрагмента CH_3 . Следовательно, лишь изомеры 1,3,5- и 1,2,6- обладают симметрией C_s . Остальные имеют симметрию C_1 .

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Значения двугранных углов нитрогруппы и алкильного фрагмента в изомерах TNT

1,3,5 TNT		1,2,6 TNT		1,2,5 TNT		1,2,3 TNT		2,3,5 TNT	
$D_{(2,1,7,13)}$	0	$D_{(2,1,7,13)}$	0	$D_{(2,1,7,13)}$	149	$D_{(2,1,7,13)}$	154	$D_{(1,2,8,13)}$	-21
$D_{(2,1,7,14)}$	180	$D_{(2,1,7,14)}$	180	$D_{(2,1,7,14)}$	-34	$D_{(2,1,7,14)}$	-27	$D_{(1,2,8,14)}$	157
$D_{(2,3,9,15)}$	-34	$D_{(1,2,8,15)}$	92	$D_{(4,5,11,17)}$	21	$D_{(1,2,8,15)}$	-63	$D_{(2,3,9,15)}$	-75
$D_{(2,3,9,16)}$	144	$D_{(1,2,8,16)}$	-93	$D_{(4,5,11,18)}$	-160	$D_{(1,2,8,16)}$	118	$D_{(2,3,9,16)}$	109
$D_{(4,5,11,17)}$	36	$D_{(1,6,12,17)}$	93	$D_{(4,5,11,17)}$	21	$D_{(2,3,9,17)}$	130	$D_{(4,5,11,17)}$	35
$D_{(4,5,11,18)}$	-146	$D_{(1,6,12,18)}$	-92	$D_{(4,5,11,18)}$	-160	$D_{(2,3,9,18)}$	-51	$D_{(4,5,11,18)}$	-147
$D_{(3,4,10,19)}$	89	$D_{(3,4,10,19)}$	92	$D_{(3,4,10,19)}$	111	$D_{(3,4,10,19)}$	72	$D_{(3,4,10,19)}$	90
$D_{(3,4,10,20)}$	-151	$D_{(3,4,10,20)}$	-149	$D_{(3,4,10,20)}$	-130	$D_{(3,4,10,20)}$	-168	$D_{(3,4,10,20)}$	-151
$D_{(3,4,10,21)}$	-30	$D_{(3,4,10,21)}$	-27	$D_{(3,4,10,21)}$	-9	$D_{(3,4,10,21)}$	-47	$D_{(3,4,10,21)}$	-30

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний 1,3,5- и 1,2,6-тринитротолуола

Форма колебаний	$V_{\text{экс}}$ [5]	1,3,5-TNT								1,2,6-TNT			
		Расчет			G*		G**		+G**		G*		
		V_{Γ}	V_M	$V_{\text{анг}}$	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	v_M	ИК	КР
Q, β	1617	1661	1607	1622	182	33	195	31	140	55	1591	87	88
$Q_{\text{NO}}, \beta, \gamma$	1555	1618	1566	1579	242	57	233	59	374	54	1601	578	1,7
β, β'	–	1480	1434	1445	4,1	0,5	3,2	0,7	5,5	0,9	1448	0,6	2,8
$Q_{\text{NO}}, Q_{\text{CN}}$	–	1391	1349	1359	1,8	162	1,7	162	2,3	146	1370	83	32
$Q_{\text{CN}}, Q_{\text{NO}}$	1350	1377	1335	1347	352	82	351	81	357	121	1327	236	128
Q_{CC}	1200	1218	1183	1191	1,3	51	0,7	54	0,6	59	1228	16	31
γ	–	1182	1148	1156	12	18	11	15	12	16	1161	11	13
β	–	1103	1072	1083	49	7,1	51	6,8	51	11	1069	12	31
ρ	–	956	930	939	16	1,0	14	1,6	16	3,7	842	19	0,7
Q_{CN}, γ	–	945	920	928	44	9,9	46	9,4	41	5,0	945	1,0	6,8
γ_{ONO}	852*	848	826	840	2,0	8,3	2,0	8,3	2,3	15	849	66	10
$\gamma, \gamma_{\text{ONO}}$	–	807	786	796	18	5,9	17	6,0	15	7,5	797	0,7	6,3
$\rho_{\text{CN}}, \rho_{\text{CC}}, \chi$	–	783	764	773	5,7	1,2	6,0	1,1	5,6	0,7	–	–	–
ρ_{CN}	–	736	718	737	27	1,6	27	1,6	21	1,0	712*	2,7	4,6
χ, ρ_{CN}	–	712	695	707	18	1,6	18	1,7	19	2,0	703	7,1	1,9
$\rho_{\text{CN}}, \rho_{\text{CC}}, \chi$	–	657	641	649	7,1	2,4	7,0	2,4	6,1	3,2	657	7,4	0,1
γ	–	321	314	313	0,2	5,8	0,2	5,8	0,3	6,3	379	4,2	7,5
β_{CN}	–	192	188	189	5,1	0,7	5,2	0,7	5,6	0,8	163	4,3	1,5
χ_{CN}	–	119	117	118	4,3	0,8	4,2	0,9	4,6	0,9	121	0,6	0,0
χ_{CN}	–	94	92	87	5,2	1,2	5,3	1,2	5,9	1,3	92	0,6	4,4
Q_{NO}, Q	1617	1659	1605	1622	168	0,1	172	0,2	138	0,3	1598	214	1,7
Q_{NO}	1555	1623	1570	1586	6,4	3,6	6,8	3,6	5,8	7,6	1597	6,5	13
Q, β, γ	1545	1602	1550	1566	121	32	116	31	192	43	1555	40	11
$Q_{\text{NO}}, Q_{\text{CN}}$	1350	1381	1339	1346	336	20	334	21	315	21	1361	266	0,1
Q	–	1346	1305	1317	4,1	1,1	3,9	1,0	2,0	0,7	1304	16	3,8
β	1200	1227	1191	1204	15	0,2	15	0,3	14	0,2	1227	0,8	0,1
$\gamma_{\text{ONO}}, Q_{\text{CN}}$	917*	918	894	904	44	4,2	45	4,1	35	2,5	913	31	0,1
$\gamma, \gamma_{\text{ONO}}$	745*	741	723	731	50	1,0	49	0,9	49	1,4	720	53	0,8

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК- и КР-спектрах в км/моль , в спектрах КР – в Å/а.е.м. Частота, отмеченная «*», из работ [7, 13].

Оптимизация геометрии изомеров приводит к следующим интервалам изменения для длин валентных связей и валентных углов для нитрогрупп: $R_{CN} = 1,48-1,49 \text{ \AA}$; $R_{NO} = 1,21-1,22 \text{ \AA}$; $A_{NON} = 125,2^\circ-127,8^\circ$. Для алкильной группы отклонение валентных углов от тетраэдрических не превышает 3° , длины связей $R_{CH} \sim 1,09 \text{ \AA}$. Валентные углы бензольного цикла укладываются в диапазон $114-124^\circ$. Некопланарность атомов углерода этого цикла не превосходит 2° .

Приведенные в таблице 1 оптимизированные значения двугранных углов изомеров TNT для нитрогрупп и алкильного фрагмента получены из исходной геометрии, в которой нитрогруппы располагались в плоскости бензольного цикла. Взаимное отталкивание атомов кислорода соседних нитрогрупп ($R_{OO} \sim 1,7 \text{ \AA}$) приводит к повороту плоскостей ONO относительно плоскости бензольного кольца. Указанное расстояние увеличивается на величину более 1 \AA . Для 1,3,5- TNT это касается нитрогрупп, соседних с алкильным фрагментов (3 и 5 положения).

Таблица 3

Интерпретация колебаний изомеров тринитротолуола симметрии C_1

Форма колебаний	1,2,5-TNT				1,2,3-TNT				2,3,5-TNT			
	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР
Q, β , γ	1663	1609	39	44	1650	1597	123	19	1663	1609	10	3,4
Q _{NO}	1652	1598	83	27	1662	1608	180	4,9	1648	1595	292	7,1
Q _{NO}	1639	1586	526	4,4	1646	1593	304	116	1635	1582	384	8,1
Q _{NO}	1617	1565	54	61	1629	1577	104	43	1623	1571	57	89
Q, γ ,Q _{NO}	1601	1550	55	38	1605	1553	74	27	1606	1554	5,1	30
α , β' , β	1512	1465	16	2,0	1500	1453	12	2,8	1523	1475	9,1	5,7
α , β' , β	1503	1456	11	4,7	1513	1466	8,5	7,0	1502	1455	21	2,7
Q, β ,C _N	1407	1364	40	1,3	1426	1382	2,7	4,7	1434	1390	6,0	8,2
Q _{NO} , γ ON	1398	1356	134	134	1402	1359	183	62	1408	1365	104	36
Q _{NO} , γ ON	1381	1339	170	46	1387	1345	146	6,9	1387	1345	99	139
Q _{NO} , γ ON	1376	1335	347	65	1377	1336	243	75	1375	1334	385	37
Q	1346	1306	10	1,0	1339	1299	0,4	5,9	1337	1297	43	5,4
β	1284	1246	7,7	1,0	1209	1174	19	38	1236	1200	9,3	12
Q _{CC}	1231	1196	10	58	1270	1233	1,0	13	1211	1176	12	48
β	1169	1135	20	21	1187	1153	5,5	1,9	1175	1141	4,1	10
γ , β	1127	1096	11	9,2	1149	1116	1,5	14	1153	1120	1,7	12
γ ,Q _{CN}	999	972	9,8	7,0	954	929	29	3,5	967	941	3,6	2,8
ρ	953	928	14	0,9	987	960	1,2	0,7	983	956	3,8	0,3
ρ	908	884	7,8	1,3	857	835	18	1,4	871	848	18	0,7
γ ONO	880	857	81	2,8	920	896	35	2,3	895	872	78	1,8
γ ONO, β NO	855	832	39	9,9	854	832	23	8,2	852	830	39	5,3
γ ONO	817	796	19	4,7	822	801	26	5,4	821	800	19	9,2
ρ C _N , χ	788	768	0,8	2,5	792	772	11	2,1	781	762	3,9	2,6
ρ C _N , χ	779	759	7,5	2,6	775	756	14	1,6	769	750	4,0	2,7
ρ C _N , χ	755	736	17	1,4	758	739	13	1,4	742	723	33	0,2
γ	716	698	7,9	3,8	721	703	18	0,6	735	717	17	1,9
χ , ρ CC, ρ C _N	693	676	8,8	0,7	698	681	2,6	0,6	705	688	0,7	0,6
χ , ρ CC, ρ C _N	668	652	9,6	3,2	659	643	12	2,4	652	636	0,8	1,3
ρ C _N , χ	632	617	2,5	0,6	607	592	0,7	1,5	601	587	3,1	8,9

В таблицах 2 и 3 из рассмотрения исключены полосы, интерпретированные как колебания алкильной группы. Для них сохраняются свойства характеристичности, описанные

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

в монографии [3] для алкилбензолов. Тоже касается и валентных колебаний связей СН бензольного остова.

Отметим общие закономерности в характере поведения колебательных полос изомеров TNT. Интенсивными в ИК- и КР-спектрах являются полосы, интерпретированные как проявление валентных колебаний связей NO нитрогрупп (Q_{NO}). Они располагаются в двух частотных диапазонах ~ 1600 – 1560 см^{-1} и 1380 – 1350 см^{-1} . От двух характеристических колебаний бензольного углеводородного кольца ~ 1620 см^{-1} первый диапазон отделен щелью, меняющейся в зависимости от типа изомера. Для 1,3,5-TNT такой интенсивный в ИК-спектре дублет ($\Delta \sim 40$ см^{-1}) можно использовать для спектральной идентификации изомера. Различить симметричные (1,3,5- и 1,2,6-) TNT можно по интенсивностям полос в диапазоне 950 – 800 см^{-1} . Полосы, проявляющие ниже 800 см^{-1} , имеют незначительную интенсивность и мало пригодны для спектральной идентификации изомеров. Последний вывод касается и несимметричных изомеров TNT (табл. 3). В качестве признака спектральной идентификации этих изомеров можно использовать интенсивности полос ~ 1600 см^{-1} в спектрах КР.

Представляется интересным сопоставление характеристик полос, интерпретированных как колебания нитрогруппы в нитробензоле [6]. Нитробезол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) обладает симметрией C_{2v} . Симметричное и антисимметричное валентные колебания связей NO проявляются как интенсивные полосы в ИК-спектре ~ 1320 и 1525 см^{-1} соответственно. Деформационное колебание угла A_{ONO} (γ_{ONO}) отнесено к полосе 852 см^{-1} . В нитрометане (CH_3NO_2) [12] указанные колебания нитрогруппы отнесены соответственно к полосам 1376 , 1561 и 917 см^{-1} . Все полосы интенсивны в ИК спектрах. Есть основание полагать, что свойства характеристичности силовых и электрооптических параметров нитрогруппы проявляются в колебательных спектрах различных нитрозамещенных соединений. В публикациях [7, 13] на основании DFT расчетов хлорзамещенных нитробензола и нитротолуола предложена интерпретация колебательных состояний нитрогруппы. По мнению авторов публикации [13], к такому следует отнести сильные по интенсивности в ИК-спектрах полосы 1566 , 1360 , 883 , 750 см^{-1} . В публикации [7] к таковым относят полосы 1522 , 1393 , 827 и 745 см^{-1} .

Заключение. Представленные результаты численного эксперимента, их согласие с имеющимися экспериментальными данными для замещенных нитротолуолов дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/B3LYP может быть использован для проведения достоверных предсказательных расчетов геометрической и электронной структуры различных замещенных нитробензола и построения на их основе структурно-динамических моделей указанного класса соединений.

Список литературы

1. Краснощеков С. В. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал Физической Химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
2. Мясоедов Б. Ф. Фрагментарные методы расчета ИК спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 449–456.
3. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 559 с.
4. Элькин М. Д. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Известия Саратовского государственного университета. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 20–25.
5. Элькин М. Д. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, О. В. Колесникова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2009. – № 1 (37), вып. 1. – С. 76–81.

6. Элькин П. М. Структурно-динамические модели и колебательные спектры нитробензола и нитропиридинов / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, Э. К. Костерина // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 4. – С. 450–452.

7. Anbazasan P. M. Molecular modeling of 2-cloro-5-nitrotoluene by quantum chemical calculation for pharmaceutical application / P. M. Anbazasan, P. Senthikumar, C. Mohanasan, V. Ilangovan, N. Sundaragacan // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – № 3 (1). – P. 597–612.

8. Carpes W. R. Effect of isotopic substituted on the vibrotional spectra of 2,4,6-trinitrotoluene / W. R. Carpes, J. J. P. Stewart // Spectrochim. Acta. – 1987. – Vol. 43A, № 10. – P. 1249–1255.

9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. and auth. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

10. Hernandez-River S. P. Ab initio and DFT calculation and vibrational analysis of 2,4,6-trinitrotoluene / S. P. Hernandez-River, J. Castillo // Vibrational spectroscopy. – 2010. – Vol. 53, № 2. – P. 248–259.

11. Holthoff E. L. A nanosensor for TNT defection based on molecularly imprinted polymers and surface enhanced Raman schattering / E. L. Holthoff, D. W. Strutis-Cullin, M. E. Hankus // Sensor. – 2011. – Vol. 11. – P. 2700–2714.

12. Kleza V. Theoretical investigation of electronic structure and vibrational spectra of conformers of trinitrotoluene and trinitrophenol / V. Kleza, S. Bekesiene // Acta physica PoloniaA. – 2011. – Vol. 119, № 2. – P. 198–193.

13. Kumar J. S. DFT and ab initio study of structure 1,4-dicloro-2-nitrobenztnne / J. S. Kumar, M. Arivazhasan // Indian Journal of Pure & Applied Physic. – 2011. – Vol. 49, № 10. – P. 673–678.

14. Stewart J. J. P. Vibrational spectra 2,4,6-trinitrotoluene and its isotopically substituted analogues / J. J. P. Stewart, S. R. Bosko, W. R. Carpes // Spectrochim. Acta. – 1986. – Vol. 42A, № 1. – P. 13–21.

15. Wadhvani N. Normal vibrational of trinitrotoluene: Need for fresh stady / N. Wadhvani, S. G. Wadhvani, V. D. Gupta // Defence Science Jornal. – 1994. – Vol. 44, № 1. – P. 61–67.

References

1. Krasnowekov S. V. Masshtabirujuwie mnozhiteli kak jeffektivnye parametry dlja korrekcii ne-jempiricheskogo silovogo polja / S. V. Krasnowekov, N. F. Stepanov // Zhurnal Fizicheskoy Himii. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.

2. Mjasoedov B. F. Fragmentarnye metody rascheta IK spektrov fosfororganicheskikh soedinenij / B. F. Mjasoedov, L. A. Gribov, A. I. Pavljuchko // Zhurnal strukturnoj himii. – 2006. – Т. 47, № 1. – S. 449–456.

3. Sverdlov L. M. Kolebatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul / L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krajnov. – M. : Nauka, 1970. – 559 c.

4. Jel'kin M. D. Uchet angarmonicheskogo smewenija polos v model'nyh raschetah kolebatel'nyh spektrov dimerov s vodorodnoj svjaz'ju / M. D. Jel'kin, L. M. Babkov // Izvestija Saratovskogo gosudarstvennogo universitetata. – 2011. – Т. 11, vyp. 1. – S. 20–25.

5. Jel'kin M. D. Modelirovanie adiabaticheskikh potencialov karbonovyh kislot / M. D. Jel'kin, T. A. Shal'nova, O. V. Kolesnikova // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehniceskogo universiteta. – 2009. – № 1 (37), vyp. 1. – S. 76–81.

6. Jel'kin P. M. Strukturno-dinamicheskie modeli i kolebatel'nye spektry nitrobenzola i nitropiridionov / P. M. Jel'kin, V. F. Pulin, Je. K. Kosterina // Zhurnal prikladnoj spektroskopii. – 2005. – Т. 72, № 4. – S. 450–452.

7. Anbazasan P. M. Molecular modeling of 2-cloro-5-nitrotoluene by quantum chemical calculation for pharmaceutical application / P. M. Anbazasan, P. Senthikumar, C. Mohanasan, V. Ilangovan, N. Sundaragacan // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – № 3 (1). – P. 597–612.

8. Carpes W. R. Effect of isotopic substituted on the vibrotional spectra of 2,4,6-trinitrotoluene / W. R. Carpes, J. J. P. Stewart // Spectrochim. Acta. – 1987. – Vol. 43A, № 10. – P. 1249–1255.

9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. and auth. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

10. Hernandez-River S. P. Ab initio and DFT calculation and vibrational analysis of 2,4,6-trinitrotoluene / S. P. Hernandez-River, J. Castillo // Vibrational spectroscopy. – 2010. – Vol. 53, № 2. – P. 248–259.

11. Holthoff E. L. A nanosensor for TNT defection based on molecularly imprinted polymers and surface enhanced Raman schattering / E. L. Holthoff, D. W. Strutis-Cullin, M. E. Hankus // Sensor. – 2011. – Vol. 11. – P. 2700–2714.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

12. Kleza V. Theoretical investigation of electronic structure and vibrational spectra of conformers of trinitrotoluene and trinitrophenol / V. Kleza, S. Bekesiene // Acta physica Polonia A. – 2011. – Vol. 119, № 2. – P. 198–193.

13. Kumar J. S. DFT and ab initio study of structure 1,4-dichloro-2-nitrobenzine / J. S. Kumar, M. Arivazhasan // Indian Journal of Pure & Applied Physic. – 2011. – Vol. 49, № 10. – P. 673–678.

14. Stewart J. J. P. Vibrational spectra 2,4,6-trinitrotoluene and its isotopically substituted analogues / J. J. P. Stewart, S. R. Bosko, W. R. Carpes // Spectrochim. Acta. – 1986. – Vol. 42A, № 1. – P. 13–21.

15. Wadhvani N. Normal vibrational of trinitrotoluene: Need for fresh study / N. Wadhvani, S. G. Wadhvani, V. D. Gupta // Defence Science Journal. – 1994. – Vol. 44, № 1. – P. 61–67.

УДК 519.6:517.977.5

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УПРАВЛЯЕМОГО ДВИЖЕНИЯ ОБЪЕКТА В ДЕТЕРМИНИРОВАННОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Карпасюк Владимир Корнильевич, доктор физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, ул. Татищева, 20 а, e-mail: karpasyuk@aspu.ru.

Карпасюк Игорь Владимирович, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный технический университет, 414025, Россия, Астрахань, ул. Татищева, 16, e-mail: i.karpasyuk@astu.org.

В статье рассматривается актуальная проблема моделирования реальных процессов в динамической среде на основе алгоритмов, реализующих требуемые стратегии достижения заданных целей. Предложена математическая модель управляемого плоского движения материальной точки, переходящей из начального состояния в конечное за минимальное время, при наличии на плоскости «запретных областей», описываемых неподвижными или движущимися кругами. Допускается прямолинейное равномерное движение таких препятствий. Строятся уравнения движения с учетом ограничений на максимальное управляющее воздействие. Учитывается сила трения, пропорциональная первой степени скорости. Начальное и конечное значения скорости объекта считаются равными нулю. Уравнения движения интегрируются при условии максимально возможного ускорения. Приводятся основные возможные варианты конфигурации окружающей среды. Для каждого варианта описывается алгоритм управления движением мобильного объекта в детерминированной рабочей области. Рассматриваются различия глобального и локального методов планирования траектории. Описывается компьютерная программа для проведения моделирования движения как в стационарной, так и в нестационарной рабочей среде. Дается сравнение результатов моделирования для случаев глобального и локального управления. Обосновывается адекватность математической модели и достоверность результатов.

Ключевые слова: математическое моделирование, управляемое движение, обход препятствий, минимизация времени, детерминированная динамическая среда, вязкое трение, система дифференциальных уравнений, глобальное и локальное управление, алгоритм, машинный эксперимент.