
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Метрика (16) позволяет построить ковариантный метрический тензор T_{ab} (или матрицу кинетической энергии). Последний следует обратить для получения контравариантного T^{ab} . В аналитическом виде он срабатывает лишь для нормировки (14), поскольку колебательный блок $T_{ss'}$ есть просто единичная матрица. В указанном подходе компоненты тензора T^{ab} остаются неявными функциями нормальных колебательных координат, и при решении уравнения Шредингера для колебательно-вращательной модели «жесткой» молекулы в ангармоническом приближении приходится представлять указанные компоненты в виде рядов по колебательным координатам. Процедура, очевидно, еще более усложнится, если описывать колебательную подсистему другим набором криволинейных координат, например, естественными колебательными координатами, или же сменить условия ориентации для МСК. Все это дает основание считать данный подход все же частным, а для получения разложений контравариантного тензора T^{ab} рекомендовать соотношения (9).

Библиографический список

1. Грибов, Л. А. Введение в теорию молекулярных спектров / Л. А. Грибов. – М.: Наука, 1980. – 379 с.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ “GAUSSIAN” В МОДЕЛИРОВАНИИ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

О.Н. Гречухина, А.М. Лихтер, П.М. Элькин

Описываются возможности информационной технологии “GAUSSIAN” для моделирования адиабатических потенциалов кислородосодержащих соединений.

Ключевые слова: адиабатический потенциал, кислородосодержащие соединения, димеры, неэмпирические квантовые расчеты, ангармоническое приближение.

Key words: adiabatic potentials, oxygen substituted molecules, dimmers, no empirical quantum calculation, anharmonic approach.

Одной из задач недавно сформировавшегося научного направления в физике молекул – молекулярного моделирования – является анализ адиабатической поверхности сложных молекулярных соединений в различных фазовых состояниях.

Адиабатический потенциал определяет геометрическую структуру и физико-химические свойства молекулярных систем, проявляется в оптических спектрах молекул.

Установление связи между структурой соединения и его оптическими свойствами на протяжении длительного времени базировалось на методике решения обратных задач, когда значения молекулярных параметров оценивались из оптического эксперимента.

Для таких параметров адиабатического потенциала, как гармонические силовые постоянные, использовались экспериментальные данные по частотам и интенсивностям фундаментальных колебаний из инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния [4, 5, 10]. В основе методики решения обратных задач лежит физически

обоснованное предположение о возможности переноса силовых постоянных для простейших молекул в сложные соединения, фрагментами которых они являются.

Математические проблемы, связанные с применением указанной методики, известны и достаточно подробно изложены в работе [2]. Как результат – неоднозначность в оценке гармонических силовых постоянных различными группами исследователей [10], в частности, кислородосодержащих молекул и их димеров.

Возможности привлечения квантово-химических методов оценки параметров адиабатического потенциала ограничивались полуэмпирическими подходами, низкая точность которых позволяла, в лучшем случае, подтвердить результаты лишь качественно.

Использование неэмпирических квантовых методов стало возможным сравнительно недавно с появлением соответствующей вычислительной техники и программных продуктов. Появилась возможность оценивать исходную систему гармонических силовых постоянных, подвергающихся варьированию в методике решения обратных задач, из вычислительного эксперимента. Вопрос заключается только в выборе квантового метода и расчетного базиса. Подобные исследования представлены, например, в монографии [9]. Оценка гармонических силовых постоянных для соединений различных классов, их сравнение с имеющейся базой данных по исследованным соединениям показали, что лучшими предсказательными способностями обладают методы функционала плотности [20], однако оставался открытым вопрос об учете ангармонических резонансов.

В подавляющем числе публикаций расхождение экспериментальных данных по колебательным состояниям с расчетами в гармоническом приближении устраняли операцией масштабирования [8]. При решении задачи в ангармоническом приближении можно выяснить, является ли эта операция корректировкой расчетных значений силовых полей или это метод приближенного учета ангармонических резонансов. Такие расчеты стали возможны с появлением очередной версии информационной технологии “Gaussian-3” [18]. Данная статья посвящена использованию технологии “Gaussian-3” для моделирования параметров адиабатических потенциалов ряда кислородосодержащих соединений.

Моделирование адиабатических потенциалов. Математическая модель для описания молекулярных колебаний во втором порядке адиабатической теории возмущений известна [3, 19]:

$$H^{(v)} = 1/2\{(P_s)^2 + (v_s Q_s)^2\} + F_{srt} Q^s Q^r Q^t + F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u. \quad (1)$$

Решением уравнения (1) является известное выражение:

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

где v_s – частоты гармонических колебаний, n_s – колебательные квантовые числа, χ_{sr} – ангармонические постоянные, вычисляемые по соотношениям:

$$\begin{aligned} \chi_{ii} = & 1/4\{6F_{iiii} - 15(F_{iii})^2/v_i - \Sigma(F_{ijj})^2/v_j(8v_i^2 - 3v_j^2)/(4v_i^2 - v_j^2)\}, \\ \chi_{ij} = & 1/4\{F_{ijij} - 6(F_{ijj}F_{ijj}/v_i) - 4F_{ijj}^2[v_i/(4v_i^2 - v_j^2)] - \Sigma(F_{iik} - (F_{kjj})^2/v_k), \\ & - F_{ijk}v_k(v_k^2 - v_i^2 - v_j^2)/[(v_i + v_k + v_k)(v_i + v_k - v_k)(v_i - v_k + v_k)(v_i - v_k - v_k)]\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ii} = 2\chi_{ii}$ и $X_i = 1/2 \Sigma \chi_{ir}$

Коэффициенты разложения адиабатического потенциала – квадратичные F_{sr} , кубические F_{srt} и квартичные F_{srtv} силовые постоянные, входящие в соотношения (3), – являются численным решением квантового уравнения для электронной подсистемы молекулы. Именно их и позволяет оценить информационная технология “Gaussian-3”.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Резонансные знаменатели для ангармонических постоянных в выражении (3) ограничивают область их применения. По умолчанию в технологии “Gaussian-3” значение энергетической щели между резонирующими колебательными состояниями должна превышать 10 см^{-1} . В противном случае схема (3) в алгоритме, заложенном в технологии “Gaussian-3”, заменится на схему учета резонансов Ферми [6]:

$$E = \{(\nu_i + \nu_j + \nu_k) \pm (F_{ijk}^2(1 + \delta_{jk})/2 + ((\nu_i - \nu_j - \nu_k)^2)^{1/2})\}/2. \quad (4)$$

В такой ситуации выбор базиса расчета может сказаться на схеме учета ангармонических резонансов, поскольку при переходе от одного базиса к другому расчетные значения колебательных состояний могут смещаться на величину более 10 см^{-1} .

Создатели технологии учли этот факт, и пользователю предоставлена возможность выбора энергетической щели для учета ангармонических резонансов, чем снимается острота вопроса о выборе атомного базиса в рамках метода функционала плотности для предсказательных расчетов параметров адиабатического потенциала и колебательных состояний исследуемых молекулярных соединений. Однако окончательные выводы можно сделать лишь после выполнения модельных расчетов для конкретного класса соединений в ангармоническом приближении.

Первый шаг проводимых численных экспериментов состоял в проверке результатов интерпретации колебательных состояний базовых кислородосодержащих соединений, представленных в монографии [10]. Это диметиловый эфир ($\text{O}(\text{CH}_3)_2$), оксид этилена ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$), ацетальдегид (CH_3CHO), ацетон ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), формальдегид (OCH_2), фуран ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) [12, 17], метанол (CH_3OH), муравьиная (HCOOH) и уксусная кислоты (CH_3COOH) [7] и их димеры.

Результаты интерпретации колебательных состояний, вытекающие из неэмпирических квантовых расчетов, представлены в таблицах 1–4. Они позволяют сделать следующие выводы.

1. Неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении подтверждают интерпретацию колебательных спектров этой группы кислородозамещенных соединений, предложенную в монографии [10].

2. Учет ангармонизма колебаний позволяет улучшить согласие теоретического анализа спектра фундаментальных колебаний с экспериментальными данными, дать надежную оценку гармоническим силовым полям, снимают необходимость использования операции масштабирования, которую следует рассматривать как качественный учет влияния ангармоничности.

3. Выбор базиса расчета в рамках метода функционала плотности DFT не приводит к существенным изменениям ангармонических силовых постоянных, как кубических, так и квартичных. При расчете ангармонических постоянных следует учитывать величину энергетической щели при анализе резонансных взаимодействий. Критерием правильности такого выбора может служить сравнимость по порядку величины значений соответствующих ангармонических постоянных в различных базисах, которые можно использовать при теоретической интерпретации обертоновых колебательных состояний. Результаты проведенного численного эксперимента в базисах, учитывающих диффузионные эффекты (+, ++), практически неразличимы. Относительная погрешность за редким исключением не превышает долей процента.

4. Следует обратить внимание на неработоспособность численных методов технологии “Gaussian” для колебаний в диапазоне ниже 150 см^{-1} . В него, как правило, попадают крутильные колебания метильных групп.

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных состояний диметилового эфира

Тип сим	Форма колеб.	ν_{exp}	ν_{exp}^*	ν_{exp}^{**}	ν_h	ν_{anh}	ν_{exp}	ν_{exp}^{**}	ν^h	ν_{anh}
$\text{O}(\text{CH}_3)_2$						$\text{O}(\text{CD}_3)_2$				
A1	ν_{CH}	2998 с	2997	2991 с	3136	2995	2243	2230	2324	2235
A1	ν_{CH}	2817 с	2821	2814 о.с.	2990	2838	2054	2053	2150	2071
A1	β_{CH_3}	1479	1475	1479 с	1550	1509	1162	–	1186	1152
A1	β_{CH_3}	1454	1440	1448 с	1517	1487	–	1062	1114	1083
A1	β_{OCH}	1243 сл	1242	1238 сл	1279	1255	–	1056	1086	1056
A1	ν_{CO}	928 с	929	920 с	958	934	827	821	854	832
A1	γ_{COC}	418 ср	413	420 ср	415	412	362	365	351	343
A2	ν_{CH}	2821	–	–	3025	2857	2184	2202	2244	2160
A2	β_{CH_3}	1479	1456	1448 с	1509	1474	1056	1062	1094	1064
A2	β_{OCH}	1147	1154	1154 ср	1175	1157	–	865	881	858
B1	ν_{CH}	2925 с	–	–	3022	2831	2184	2185	2217	2135
B1	β_{CH_3}	1464 ср	–	–	1518	1480	–	1062	1106	1075
B1	β_{OCH}	1179	–	1167	1210	1183	931	–	961	935
B2	ν_{CH}	2998 с	–	2991 с	3134	2993	2230	2243	2323	2235
B2	ν_{CH}	2817 с	–	2814 о.с.	2975	2754	2053	2054	2145	2066
B2	β_{CH_3}	1464 ср	–	1479 с	1528	1485	1142	–	1181	1147
B2	β_{CH_3}	–	1440	1448 с	1484	1454	1062	1056	1109	1078
B2	β_{OCH}	1179 о.с.	–	1167	1216	1184	1056	–	1081	1051
B2	ν_{CO}	1102 о.с.	1122	1095 ср	1136	1113	–	872	888	865

Таблица 2

Интерпретация фундаментальных состояний окиси этилена

Тип Сим	Форма колеб	ν_{exp}^*	ν_{exp}	ν_h	ν_m	ν_{exp}^*	ν_h	ν_m
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$					$\text{C}_2\text{D}_4\text{O}$			
A1	ν_{CH}	3006	3005 о.с.	3109	2971	2204	2278	2192
A1	β_{CH_2}	1490	1497 ср	1571	1521	1311	1371	1330
A1	ν_{CC}	1266	1270 с	1313	1274	970	1038	1010
A1	β_{CH_2}	–	1130 ср	1164	1131	–	1017	989
A1	ν_{CO}	867	890 о.с.	902	879	755	757	738
A2	ν_{CH}	3063	3065 с	3179	3036	2319	2394	2301
A2	β_{CH_2}	1150	1151	1189	1155	970	953	928
A2	β_{CH_2}	–	–	1045	1016	–	743	724
B1	ν_{CH}	3063	3065 с	3195	3050	2319	2396	2303
B1	β_{CH_2}	–	1151 ср	1174	1141	896	906	882
B1	β_{CH_2}	807	821 с	821	800	579	592	578
B2	ν_{CH}	3006	3005 о.с.	3102	2963	2157	2224	2141
B2	β_{CH_2}	1490	1471 ср	1531	1483	–	1127	1095
B2	β_{CH_2}	1120	1141 ср	1147	1114	896	904	880
B2	ν_{CO}	–	877 о.с.	860	837	809	843	821

Примечание: * эксперимент для жидкости в СКР.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных состояний ацетальдегида

Тип сим	Форма колеб	CH ₃ OCH			CH ₃ OCD			CD ₃ OCD		
		V _{exp}	V _h	V _m	V _{exp}	V _h	V _m	V _{exp}	V _h	V _m
A'	q _{CH₃}	3024	3159	3017	3028	3159	3017	2235	2339	2250
A'	q _{CH₃}		3029	2896		3026	2893	–	2184	2103
A'	q _{CH}	2804	2876	2753	2096	2130	2052	2089	2122	2045
A'	Q _{C=O}	1743	1847	1784	1743	1826	1764	1727	1822	1760
A'	β _{CH₃}	1441	1481	1435	1442	1480	1434	–	1077	1047
A'	γ _{HCO}	1410	1445	1401	1109	1136	1104	1048	1084	1054
A'	β _{CH₃}	1352	1410	1367	1353	1413	1370	1026	1059	1030
A'	β _{CH₃}	1104	1134	1102	–	1071	1041	–	963	937
A'	Q _{CC}	885	884	861	799	838	816	763	741	723
A'	β _{CCO}	509	504	492	500	496	485	425	435	425
A''	q _{CH₃}	2967	3092	2954	2970	3092	2954	2235	2286	2200
A''	β _{CH₃}	1441	1493	1446	1442	1492	1446	1130	1180	1146
A''	β _{CH₃}	1122	1141	1109	1094	1112	1081	944	968	942
A''	ρ _{CH}	767	779	759	–	684	667	–	578	564
A''	XX	–	157	154	–	152	149	–	119	117

Таблица 4

Интерпретация колебательного спектра ацетона

Тип симмет	Форма колеб.	CO(CH ₃) ₂			CO(CD ₃) ₂		
		V _{exp}	V _h	V _m	V _{exp}	V _h	V _m
A1	q _{CH}	3018 с	3167	3024	2264 с	2359	2268
A1	q _{CH}	2936 с	3052	2917	2123 сл.	2208	2126
A1	Q _{C=O}	1742 с	1825	1763	1732 о.с.	1813	1752
A1	β _{CH}	1435 с	1499	1452	1050 с.	1095	1065
A1	β _{CH}	1364 с	1411	1368	1035 ср.	1033	1005
A1	β _{CH}	1096 ср.	1095	1065	887 сл	917	893
A1	Q _{CC}	779 ср	786	766	689 сл	698	681
A1	γ _{CCC}	399	376	368	321 сл	313	306
A2	q _{CH}	2968	3101	2963	–	2327	2238
A2	β _{CH}	1423	1495	1448	1080 ср	1082	1052
A2	β _{CH}	902	898	874	712	724	706
A2	XX	–	~40	40	–	29	28
B1	q _{CH}		3108	2969	2227 с	2336	2247
B1	β _{CH}	1435 с	1516	1469	1080 ср	1123	1091
B1	β _{CH}	1096 ср.	1131	1099	–	979	953
B1	ρ _{C=O}	483	487	476	405 сл	404	395
B1	XX	109	136	133	–	101	99
B2	q _{CH}	2972 с	3166	3023	2264 с	2355	2265
B2	q _{CH}	2937 с	3045	2910	2123 сл.	2183	2102
B2	β _{CH}	1435 с	1491	1444	1050 с.	1080	1050
B2	β _{CH}	1364 с	1413	1370	1035	1065	1036
B2	Q _{CC}	1218 о.с.	1245	1209	1242 о.с.	1252	1215
B2	β _{CH}	896 ср	894	871	–	674	658
B2	γ _{CCO}	527 ср	531	519	475 с	480	469

Что касается остальных кислородосодержащих соединений, рассмотренных в монографии [10], то на основании неэмпирических квантовых расчетов сняты спорные вопросы относительно интерпретации спектра фундаментальных колебаний в мономере уксусной кислоты и фуране. При этом оценки гармонических силовых постоянных указанных соединений по порядку величины сопоставимы с соответствующими силовыми коэффициентами, полученными из решения обратных колебательных задач, что является дополнительным доказательством достоверности результатов неэмпирических квантовых методов для анализа параметров адиабатического потенциала и эффективности их использования в предсказательных расчетах колебательных состояний кислородосодержащих соединений.

Имеющееся расхождение, на наш взгляд, связано с тем, что для решения обратных задач привлекаются экспериментальные данные по изотопозамещенным соединениям, причем вариация исходного поля осуществляется до согласия расчетных данных с экспериментом для всех изотопов. Получаемое силовое поле следует считать эффективным. Влияние ангармонизма колебаний учитывают эмпирическим способом, вводя спектроскопические массы и спектроскопические геометрические параметры [10].

Следующей группой кислородосодержащих соединений, для которых неэмпирические квантовые расчеты позволили устранить имеющиеся разногласия в конформационном строении и интерпретации колебательных состояний, являются карбоксильные кислоты, легко образующие димеры.

Частоты колебаний и электрооптические свойства карбоксильного фрагмента COOH следует считать характеристическими и использовать при идентификации фрагмента. Воспроизводимость крутильных колебаний этого фрагмента позволяет оценить конформационные свойства различных ротамеров.

Интересным представляется использование информационной технологии “Gaussian-3” при оценке межмолекулярного взаимодействия в ряду карбоновых кислот. Полученные результаты подтвердили образование водородных связей между атомами кислорода и водорода карбоксильной группы, дали численную оценку геометрическим параметрам и частотам колебаний этих связей, позволили выявить характер поведения полос, интерпретированных как колебания карбоксильных групп, при переходе от мономеров к димерам. Следует отметить, что для колебательных спектров в димерах карбоновых кислот действует правило альтернативного запрета (димеры имеют центр симметрии) [10], а интенсивности полос, интерпретированных как колебания связей OH и участвующих в образовании водородных связей, резко возрастает. При этом смещение полосы неплоского деформационного колебания достигает $\sim 350 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, выводы относительно строения и оптических свойств карбоксильных соединений, сделанные в монографии [1] на основании решения обратных спектральных задач, подтвердились неэмпирическими квантовыми расчетами. Совпадение данных по параметрам колебательных спектров димеров карбоновых кислот с имеющимися экспериментальными данными дает основание использовать применяемую информационную технологию в предсказательных расчетах димеров с водородной связью.

Следующая группа кислородосодержащих соединений, на которых отрабатывалась методика использования технологии “Gaussian-3” – урацил, метил и галоидозамещенные урацила, азоурацилы и их димеры.

Базовая молекула урацила $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4$ имеет симметрию C_s (плоскость симметрии совпадает с плоскостью кольца), атомы азота кольца и атомы кислорода (связи C-O) находятся в метоположении. Такая модель является общепринятой и для урацилового остова замещенных урацила.

Данные биологически активные соединения представляют теоретический и практический интерес, поскольку являются простейшими основаниями нуклеиновых кислот, хранящим генетической информации на молекулярном уровне.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Построение структурно-динамических моделей указанных соединений на основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры являлось предметом публикаций [11, 15–16].

Для свободных молекул выбор базиса расчета решающего значения не имеет, влияние резонансных эффектов приводит к сдвигу уровней, укладывающегося в рамки адиабатической теории возмущений второго порядка. Имеет место расхождение в значениях вычисленных и экспериментальных частот колебаний для связей C=O. Однако это не сказывается на интерпретации колебательных спектров урацила, метил- и галоидозамещенных урацила. Неэмпирические квантовые расчеты позволяют считать установившимся интерпретацию колебательных состояний этого класса кислородосодержащих шестичленных азоциклических соединений.

Неэмпирические квантовые расчеты геометрической структуры 5- и 6-азоурацилов (атом углерода кольца заменяется атомом азота с неподеленной парой электронов) показали, что результаты численного эксперимента позволяют оценить характер поведения параметров адиабатического потенциала шестичленного кольцевого фрагмента, дать надежную интерпретацию колебательных состояний. Методы реагируют на положение атома азота в шестичленном фрагменте, воспроизводя в хорошем согласии с экспериментом положение и интенсивность колебательных полос. Такие же выводы можно сделать и относительно замены атомов углерода на атомы азота в молекуле фурана (2,5-NN-фуран и 3,4-NN-фуран) [13].

При проведении модельных расчетов для димеров урацила, метил- и галоидозамещенных урацила, азоурацилов предполагалось наличие водородной связи между атомом кислорода одного мономера и водорода другого мономера. Расчеты осуществлены как для плоской конформации димера, так и для случая, когда плоскости мономеров перпендикулярны. Квантовые расчеты (оптимизация геометрии) указали на существование плоских моделей димеров урацила, в которых присутствуют две водородные связи.

Налицо различие в длинах водородной связи в зависимости от принадлежности атома водорода валентной связи NH (1,79–1,89 Å) или CH (2,21–2,24 Å). Этот факт имеет экспериментальное подтверждение.

Изменению в соответствии со свойствами водородных связей подвержены частоты валентных и деформационных колебаний связей урациловых фрагментов, примыкающих к водородной связи. Это касается валентных колебаний связей NH, частоты которых уменьшаются ~ на 200 см⁻¹. Частоты неплоских колебаний этих связей меняются существенно (~350 см⁻¹) и попадают в диапазон до 860–940 см⁻¹ в зависимости от модели димера. Этот факт можно использовать в задачах идентификации димеров урацила и замещенных урацила, а также их фазовых состояний.

1. Проведенный численный эксперимент по расчету параметров адиабатического потенциала кислородосодержащих соединений различных классов показал, что информационную технологию “Gaussian-3” можно рекомендовать для построения структурно-динамических моделей сложных соединений, фрагментами которых являются рассмотренные в статье свободные молекулы.

2. Методика предсказательных расчетов для свободных молекул может быть перенесена и на молекулярные агрегаты, отдельные мономеры которых связаны водородной или ван-дер-ваальсовой связью. Это позволит получить дополнительную информацию о механизме межмолекулярного взаимодействия.

3. Расчеты следует проводить в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Выбор надлежащей энергетической щели позволит сравнить влияние резонансных эффектов при проведении расчетов в различных базисах.

Библиографический список

1. *Бабков, Л. М.* Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко. – Киев : Наукова думка, 1989. – 159 с.
2. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983. – 336 с.
3. *Браун, П. А.* Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : ЛГУ, 1983. – 223 с.
4. *Волькенштейн, М. В.* Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М. : ГИТТЛ, 1949. – 1200 с.
5. *Волькенштейн, М. В.* Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М. : Наука, 1972. – 700 с.
6. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Мир, 1969. – 772 с.
7. *Гречухина, О. Н.* Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты / О. Н. Гречухина, Т. А. Шальнова, П. М. Элькин // Методы оптической физики : материалы XVII Международной молодежной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов : «Новый ветер», 2009. – С. 197–201.
8. *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.
9. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 548 с.
10. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А., Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
11. *Элькин, П. М.* Анализ колебательных спектров метилурацилов в ангармоническом приближении / П. М. Элькин, М. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 4. – С. 432–436–175.
12. *Элькин, П. М.* Ангармонический анализ пятичленных гетероциклических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 2. – С. 153–156.
13. *Элькин, П. М.* Квантовохимический расчет нормальных колебаний молекул пятичленных налькоген-гетероциклических соединений с учетом ангармонизма / П. М. Элькин, Е. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 2. – С. 170–175.
14. *Элькин, М. Д.* Колебательные спектры и структурно-динамические модели галоидозамещенных формальдегида / М. Д. Элькин, А. Б. Осин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 5. – С. 684–686.
15. *Элькин, Л. М.* Моделирование колебательных состояний 5-и 6-азоурацилов / Л. М. Элькин, А. М. Лихтер, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5). – С. 48–52.
16. *Элькин, М. Д.* Проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах урацила / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Известия Саратовского университета. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 24–30. – (Новая сер.)
17. *Элькин, М. Д.* Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний пятичленных циклических соединений / М. Д. Элькин, М. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Вестник Саратовского технического университета. – 2006. – Вып. 4, № 4. – С. 18–24.
18. *Frisch, M. J.* Gaussian 03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

19. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

20. *Yoshida, H.* A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method / H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.

УДК 539.374

ВЛИЯНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЧНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ, НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН И РЕЗЕРВУАРОВ СО ВЗРЫВООПАСНЫМИ ПРОДУКТАМИ

Н.Т. Курбанов, В.Г. Бабаджанова, Ш.А. Керимова

Настоящая работа посвящена применению статистических методов в расчетах на прочность и надежность твердых деформируемых систем, находящихся под действием случайных внешних воздействий, в основном применительно к машиностроительным конструкциям. К случайным воздействиям относятся нагрузки, обусловленные атмосферной турбулентностью и землетрясением, акустическое давление, нагрузки от морского волнения, силовые и температурные воздействия при проведении разнообразных технологических процессов и т.д.

Ключевые слова: сейсמודинамика, стохастически, корреляционный, неоднородный, случайная гауссовская функция, многообразие.

Key words: seism dynamics, stochastic, correlation, non-uniform, casual gaussov's function, variety.

Необходимость более глубокого изучения явлений землетрясения, других природных катастроф и т.д. требует учета большого количества действующих факторов, новых связей и взаимодействий, сопровождающих каждое рассматриваемое явление, требует исследования новых задач в теоретическом и прикладном аспектах. Построение и последующее изучение математических моделей в сейсמודинамике требует, с одной стороны, глубоких знаний физической природы рассматриваемых процессов, а с другой – научно-обоснованного и умелого применения строгих математических методов, позволяющих проводить широкие теоретические исследования этих процессов. Одной из таких задач является изучение случайных волновых полей в случайно-неоднородных средах. Необходимость создания более надежных, чем существующие в настоящее время, методов расчета тел и конструкций с учетом их реальных свойств и реальных условий эксплуатации. Обычно применяемый детерминированный метод расчета является первым и во многих случаях недостаточным приближением. Недостатки детерминированного подхода в практике расчетов на прочность, например, покрываются назначением коэффициентов запаса, которые во многих случаях выбираются без достаточных обоснований и их значения не являются оптимальными. Это приводит либо к неиспользованным резервам прочности в реализуемых конструкциях, либо к преждевременному их разрушению. Поэтому возрастает значение научного прогноза и роль статистических методов исследования соответственно. Среди большого многообразия статистических задач механики твердых деформируемых тел важную роль играют, в частности, задачи о реакции механических систем на случайные внешние воздействия. Настоящая работа по-