
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

3. Nechjotkie mnozhestva i nejronnye seti: ucheb. pos. [Fuzzy sets and neural networks: manual]. Moscow: BINOM. Laboratorija znaniy, 2006. 316 p.
4. Homenko T. V., Murygin M. A. Vychislenie jekspluacionnyh harakteristik FPD jenergo-informacionnogo metoda, zadannyh v vide nechetkoj/lingvisticheskoj peremennoj [Calculation of operational characteristics of PPA of the power-information method which has been set in the form of fuzzy/linguistic variable]. *Vestnik AGTU* [Bulletin of Astrakhan State Technical University], 2009, no. 1, pp. 94–97, (Ser. Upravlenie, vychislitel'naja tehnika i informatika).
5. Homenko T. V., Murygin M. A. Ispol'zovanie lingvisticheskikh peremennyh v kachestve znachenij jekspluacionnyh harakteristik fiziko-tehnicheskikh jeffektov [Use of linguistic variables as values of operational characteristics of physico-technical effects]. *Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies]. 2008, no. 1, pp. 89–92.
6. Homenko T. V., Murygin M. A. Ispol'zovanie nechetkikh peremennyh v kachestve znachenij jekspluacionnyh harakteristik fiziko-tehnicheskikh jeffektov [Use of fuzzy variables as values of operational characteristics of physico-technical effects]. *Vestnik AGTU* [Bulletin of Astrakhan State Technical University], 2008, no. 2 (43), pp. 54–57.
7. Homenko T. V. Sravnitel'nyj analiz sovokupnosti jekspluacionnyh harakteristik datchikov davlenija i jekspluacionnyh harakteristik avtomatizirovannoj sistemy poiskovogo konstruirovaniya «Intellekt» [The comparative analysis of set of operational characteristics of pressure sensors and operational characteristics of the automated system of search designing "Intelligence"]. *Vestnik AGTU* [Bulletin of Astrakhan State Technical University], 2008, no. 2 (43), pp. 57–58.

УДК 539.193/.194.535/.33/34

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ S-ТРИНИТРОТРИАЗИНА

Элькин Михаил Давыдович, профессор, доктор физико-математических наук
Смирнов Владимир Вячеславович, кандидат физико-математических наук
Джалмухамбетова Елена Азатуллаевна, кандидат физико-математических наук
Алыкова Ольга Михайловна, кандидат педагогических наук
Амантаева Луиза Садыговна, ассистент

Астраханский государственный университет
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а
E-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

На основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в данной работе предложена интерпретация колебательных состояний симметричного тринитротриазина ($C_3N_6O_6$). Проведен анализ конформационной структуры исследуемого соединения, выявлены признаки его спектральной идентификации. Обоснован выбор метода и базиса расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей полос в спектрах ИК и КР. 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. Для подтверждения достоверности предсказательных расчетов, привлечены результаты модельных расчетов конформационных свойств и частот фундаментальных колебаний s-триметилтриазина ($C_3N_3H_9$), s-триаминотриазина ($C_3N_6H_6$) и 1,3,5-тринитробензола. Для этих соединений предложена

теоретическая интерпретация спектра, приводится сравнение с экспериментальными данными по ИК и КР спектрам. 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 бензола. Он позволяет построить на основе численных расчетов структурно-динамические модели указанного класса соединений.

Ключевые слова: тринитротриазин, триметилтриазин, триаминотриазин, тринитробензол, s-триазин, конформер, колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК спектры, адиабатический потенциал.

MODELING OF VIBRATIONAL STATES OF S-TRINITROTRIAZINE

Elkin Michael D., Professor, D.Sc. (Physics and Mathematics)

Smirnov Vladimir V., Ph.D. (Physics and Mathematics)

Dzhalmukhambetova Elena A., Ph.D. (Physics and Mathematics)

Alykova Olga M., Ph.D. (Pedagogics)

Amantaeva Luiza S., Assistant

Astrakhan State University

20a Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russia

E-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

On the basis of ab initio quantum calculations for the adiabatic potential parameters the interpretation of vibrational states of symmetrical trinitrotriazine ($C_3N_6O_6$) is proposed in the paper. The analysis of the conformational structure of the studied compound is carried out. The signs of its spectral identification are shown. The choice of the method and basis of calculation of frequencies of fundamental vibrations and intensities of bands in the IR and Raman spectra is presented. The technique for evaluation of vibration anharmonicity with cubic and quartic force constants is described. The paper represents the results of numerical experiment, the geometrical parameters of molecules, such as valence bond lengths and angles between them. The frequencies of vibrational states and the sizes of their integrated intensities are obtained. The results of model calculations of conformational properties and frequencies of fundamental vibrations of s-trimethyltriazine ($C_6N_3H_9$), s-triaminotriazine ($C_3N_6H_6$) and 1,3,5-trinitrobenzole are involved to confirm the reliability of predictive calculations. The theoretical interpretation of spectrum is proposed for these compounds and the comparison with experimental data on IR and Raman spectra is given. The calculation was carried out by quantum density functional method DFT/B3LYP. It is shown that this method can be used for modelling the molecular geometrical parameters and electronic structure of various benzole substituted. It allows to build the structural-dynamic models of this class of compounds on the basis of numerical calculations.

Keywords: Trinitrotriazine, Trimethyltriazine, Triaminotriazine, Trinitrobenzole, S-triazine, Conformer, Vibrational spectra, Molecular spectra, IR spectra, Adiabatic potential.

Введение. Симметричный тринитротриазин (s-ТНТ) – энергоемкое соединение, представляющее интерес как весомая компонента взрывчатых веществ, обладающих бризантным действием. Некоторые из физико-химических характеристик s-ТНТ ($C_3N_6O_6$) близки по характеристикам к гексагену ($C_3H_6N_6O_6$). Для решения задачи оптической иденти-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

кации соединений сопоставление их колебательных спектров представляет научный и практический интерес.

Предварительным этапом такого исследования является теоретическая интерпретация колебательных спектров s-ТНТ на основании квантовых расчетов его геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала. В этом и состоит цель данного сообщения.

Ввиду отсутствия необходимых экспериментальных данных по колебательным спектрам s-ТНТ для подтверждения достоверности предсказательных расчетов параметров адиабатического потенциала соединения привлечены результаты модельных расчетов конформационных свойств и частот фундаментальных колебаний s-триметилтриамина ($C_6N_3H_9$), s-триаминотриамина ($C_3N_6H_6$) и 1,3,5-тринитробензола. Для этих соединений предложена теоретическая интерпретация спектра фундаментальных колебаний, приводятся экспериментальные данные по спектрам ИК и КР. Сошлемся на публикации [5, 9, 10].

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний тринитротриамина

Вычислительный эксперимент осуществлен в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [6] с использованием базисов 6-311G*, 6-311G*, 6-311+G**. При этом предполагалась принадлежность молекулы к группе D_{3h} . Модельные расчеты осуществлены для двух положений нитрогрупп. В первой модели они лежат в плоскости шестичленного цикла, во второй модели к ней перпендикулярны. Крутильные колебания нитрогрупп воспроизвести не удалось (отрицательные значения $\sim 30 \text{ см}^{-1}$).

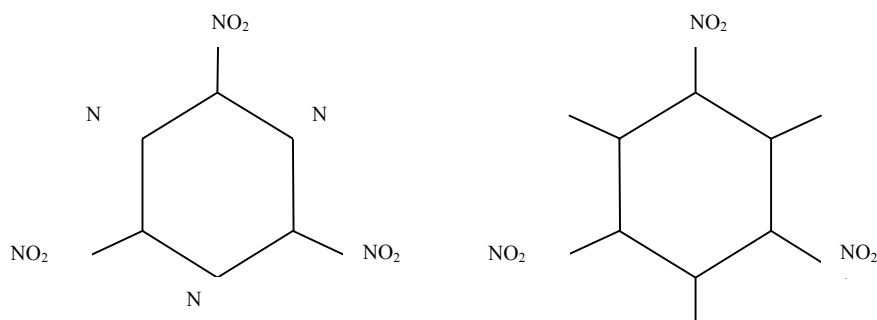


Рис. Молекулярные диаграммы тринитротриамина и тринитробензола

Отметим, что попытки понизить симметрию молекулы за счет некомпланарности атомов шестичленного цикла (C_3N_3) в исходной конфигурации не привели к желаемому результату для крутильных колебаний фрагментов C–NO₂, а оптимизированная геометрия тринитротриамина свелась к плоской структуре ароматического цикла.

Для ответа на вопрос о конформационных свойствах s-ТНТ подобная задача оптимизации геометрии для двух положений нитрогрупп относительно плоскости углеродного кольца осуществлена для нитробензола. Крутильные колебания нитрогрупп воспроизвелись ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$) для модели, в которой все атомы соединения компланарны. Отметим, что для рассмотренных конформаций различие в значениях длин валентных связей не превышает величины $\sim 0.005 \text{ \AA}$, для валентных углов – 1.1° .

Влиянием базиса квантового расчета на оптимизацию геометрии молекул можно пренебречь. Выбор базиса не имеет принципиального значения для оценки параметров адиабатического потенциала (силовых постоянных) и теоретической интерпретации колебательного спектра.

Таблица 1

Оптимизированные значения геометрических параметров замещенных s-триазина

Соединение	R_{CN} (Å)	γ_{CNC} (°)	γ_{NCN} (°)	β_{NCX} (°)
Триазин (X=H) [4]	1.34	113.2	126.8	-
Тринитротриазин (X=NO ₂)	1.32	112.6	127.4	116.3
Триаминотриазин (X=NH ₂)	1.34	113.7	126.3	116.8
Триметилтриазин (X=CH ₃)	1.34	115.4	124.6	117.7

По приведенным в табл. 1 данным для оптимизированных значений геометрических параметров замещенных s-триазина можно констатировать, что влияние заместителя существенно сказывается на геометрических параметрах шестичленного остова. Этот факт дает основание полагать, что и плоские фундаментальные колебания этого молекулярного фрагмента должны обладать свойством характеристичности по частоте, форме и интенсивности в спектрах ИК и КР. Данные табл. 2, 3 подтверждают сказанное для колебания ~ 1550 см⁻¹ (Q_{CN}, γ), принадлежащего к вырожденному типу симметрии. Отметим, что указанное колебание обладает теми же свойствами и в s-триазине [1]. На это указывают и результаты, приведенные в публикациях [4, 7, 8].

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров s-тринитротриазина

Тип сим	Форма колеб	ν_T	ν_M	6-311G*		6-311+G**	
				ИК	КР	ИК	КР
A1'	q_{CN}, q_{NO}	1375	1333	0	46	0	49
	γ, Q_{CN}	1277	1240	0	2.4	0	2.0
	γ	1016	988	0	26	0	26
	γ_{ONO}	852	830	0	4.5	0	9.1
	γ	313	306	0	10	0	12
A2''	ρ_{CN}, χ_{CN}	829	808	8.1	0	13	0
	χ_{CN}	677	661	28	0	18	0
	ρ_{CN}	111	109	11	0	12	0
E'	q_{NO}, β_{NO}	1684	1628	598	13	670	41
	Q_{CN}, γ	1612	1560	498	5.1	552	5.8
	q_{NO}, γ_{ONO}	1365	1324	422	0.4	396	2.0
	Q_{CN}, q_{CN}, γ	1349	1309	74	0.2	84	0.1
	γ_{ONO}, q_{CN}	911	887	51	1.6	38	0.1
	γ, γ_{ONO}	774	754	228	0.4	222	0.2
	β_{NO}	368	360	0.1	17	0.2	16

Примечание. Частоты колебаний ν в см⁻¹, интенсивности в ИКС – км/моль, в СКР Å⁴/а.е.м.

В табл. 2 дана интерпретация наиболее интенсивных полос в ИК и КР спектрах s-ТНТ. Налицо характеристичность по частоте валентных колебаний связей NO (q_{NO}). Это полосы ~ 1620 и 1360 см⁻¹. При этом вторая полоса самая интенсивная в спектре КР (симметричное колебание связей NO нитрогруппы). Высокочастотная полоса колебания нитрогруппы типа симметрии E' обладает наибольшей интенсивностью в ИК спектре и заметной интенсивностью в спектрах КР. Указанные полосы могут быть использованы для спектральной идентификации фрагмента NO₂.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 3

Интерпретация колебательных спектров триметилтриазина и триаминотриазина						
Тип сим	Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [1, 2]	6-311G*			
			$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{М}}$	ИК	КР
Триметилтриазин						
A1	$\gamma, \beta_{\text{CCC}}, Q_{\text{CN}}$	996	1013	986	0.8	19
	χ	767	795	775	6.3	0,1
	γ	580	614	599	0	16,0
	ρ_{CC}	185	181	177	4.1	0
E	$Q_{\text{CN}}, \gamma, \beta_{\text{CCC}}$	1540	1587	1536	654	11
	ρ_{CC}, χ	580	595	581	7.6	2,0
	γ	568	568	555	16	7,2
	β_{CCC}	293	291	285	5,2	2,2
Триаминотриазин						
A	γ	960	990	964	0.4	13
	$\rho_{\text{CN}}, \chi_{\text{CN}}$	820	835	813	55	0,1
	χ_{CN}	—	208	204	31	0
E	$Q_{\text{CN}}, \gamma_{\text{HNNH}}, \beta_{\text{NH}}$	1560	1607	1556	321	0,2
	γ	565	585	572	6.2	6,8
	χ_{CN}	550	546	533	18	5.8

Достоверность полученных результатов модельных расчетов колебательных состояний s-ТНТ подтверждают данные табл. 4. Частоты симметричных колебаний валентных связей NO нитрогрупп попадают в тот же частотный диапазон, что и для s-ТНТ. Для несимметричных колебаний связей NO имеет место перепутывание форм нормальных колебаний для полос, попадающих в интервал 1560–1620 см^{-1} . Полосы интенсивны в обоих спектрах.

Таблица 4

Интерпретация колебательных спектров тринитробензола								
Тип сим	Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [9]	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{М}}$	6-311G*		6-311+G**	
					ИК	КР	ИК	КР
A1'	$q_{\text{NO}}, q_{\text{CN}}$	1362	1390	1348	0	192	0	215
A1'	γ, q_{CN}	1181	1192	1158	0	37	0	45
A1'	γ	1001	1019	991	0	28	0	34
A1'	γ_{ONO}	841	851	829	0	6.8	0	14
A1'	γ	335	329	322	0	7,3	0	8,1
A2''	ρ, χ	920	968	942	37	0	45	0
A2''	R_{CN}	710	719	701	49	0	27	0
A2''	χ_{CN}	126	110	108	12	0	13	0
E'	Q, q_{NO}	1620	1671	1616	302	4,4	266	8.0
E'	q_{NO}, Q	1542	1615	1563	360	91	524	123
E'	$q_{\text{NO}}, q_{\text{CN}}$	1362	1376	1334	692	70	695	75
E'	β	1077	1093	1063	150	0.6	161	0,4
E'	γ_{ONO}	930	930	906	84	15	79	13
E'	γ	753	748	729	86	0,4	82	0,9
E'	$\beta_{\text{NO}}, \gamma$	370	371	363	1,8	8,0	1,8	6,4

Интенсивность полос, интерпретированных как деформационные колебания валентного угла (γ_{ONO} , β_{NO}) нитрогрупп малы по интенсивности. Исключение составляет полоса

$\sim 910\text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебанию валентного угла γ_{ONO} . В указанном частотном диапазоне эту полосу можно использовать для спектральной идентификации нитрофрагментов. Малая интенсивность полос в диапазоне ниже 700 см^{-1} является общим свойством s-ТНТ, тринитрозамещенных бензола, тринитротолуола и тринитрофенола. Для изомеров двух последних соединений результаты модельных расчетов геометрии и колебательных состояний представлены в работах [2, 3].

Отметим, что характер свойств нормальных колебаний для нитрогрупп в спектрах ИК и КР качественно сохраняется, однако ввиду низкой симметрии соединений проявляются дублеты и триплеты.

Заключение. Представленные результаты модельных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний симметричного тринитротриазина дают основание утверждать, что предлагаемая на основании квантовых расчетов в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP теоретическая интерпретация спектра достоверна. Используемая методика предсказательных расчетов параметров адиабатического потенциала и построения структурно-динамических моделей может быть распространена на нитрозамещенные шестичленные циклические соединения. Выбор базиса расчета принципиального значения не имеет.

Список литературы

1. Сverdlov Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Сverdlov, М. А. Kovner, Е. П. Крайнов. – Москва : Наука, 1970. – 559 с.
2. Элькин М. Д. Модельные расчеты геометрии и колебательных состояний изомеров тринитрофенола / М. Д. Элькин, В. В. Смирнов, Е. А. Джалмухамбетова, А. Р. Гайсина, О. М. Алыкова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – № 2 (18). – С. 71–77.
3. Элькин М. Д. Модельные расчеты колебательных состояний изомеров тринитротолуола / М. Д. Элькин, В. В. Смирнов, Е. А. Джалмухамбетова, О. М. Алыкова, Л. С. Амантаева // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – № 1 (17). – С. 118–125.
4. Balachandran V. Vibrational spectroscopic study and NBD analysis of 2-chloro-4, 6-diamino-1, 3, 5 triazine using DFT methods / V. Balachandran, A. Lakshmi, A. Janaki // Recent Research in Science and Technology. – 2011. – № 3 (1). – P. 114–123.
5. Berezin K. V. Theoretical interpretation of the vibrational spectra methylsubstituted S-triazine / K. V. Berezin // Journal Applied Spectroscopy. – 1998. – Vol. 65, № 3. – P. 331–335.
6. Frisch M. J. Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburgh, 2003.
7. Navarro A. Spectra of s-triazine and its halogenated derivatives. Harmonic scaled ab initio force fields for s-triazine, trifluoro-s-triazine and trichloro-s-triazine / A. Navarro, J. J. Lopez Gonzalez, M. Fernandez Gomez, F. Marquez, J. C. Otero // Molecular structure. – 1996. – Vol. 376. – P. 353–362.
8. Rice B. M. Ab initio and Nonlocal density functional Study of 1,3,5-trinitrotriazine (RDX) conformers / B. M. Rice, C. F. Chabalowski // J. Phys. Chem. A1997. – Vol. 101, № 13. – P. 8721–8726.
9. Vladimiroff T. A density functional study of s-trinitrobenzene / T. Vladimiroff // J. Molecular structure. – 1998. – Vol. 453. – P. 119–122.
10. Vorotyneva V. D. IR and Raman spectra of sym-triazine derivatives with substituteds of NH_2 -, OR, NHR / V. D. Vorotyneva, E. A. Kuz'mina, T. A. Roginskay, A. I. Finkel'shtein, Yu. I. Dergunov // Journal Applied Spectroscopy. – 1972. – Vol. 27, № 2. – P. 285–289.

References

1. Sverdlov L. M., Kovner M. A. Kraynov E. P. Kolebatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul [Vibrational spectra of multinuclear molecules]. Moscow: Nauka, 1970. 559 p.
2. Jel'kin M. D., Smirnov V. V., Dzhalmuhambetova E. A. Gaysina A. R., Alykova O. M. Model'nye raschety geometrii i kolebatel'nyh sostojanij izomerov trinitrofenola [Modeling calculations of geometry and vibrational conditions of trinitrophenol isomers]. *Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2012, no. 2 (18), pp. 71–77.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

3. Jel'kin M. D., Smirnov V. V., Dgalmuhambetova E. A., Alykova O. M., Amantaeva L. S. Model'nye raschety kolebatel'nyh sostojanij izomerov trinitrotoluola [Modeling calculations of oscillatory conditions of trinitrotoluene isomers]. *Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2012, no. 1 (17), pp. 118–125.
4. Balachandran V., Lakshmi A., Janaki A. Vibrational spectroscopic study and NBD analysis of 2-chloro-4, 6-diamino-1, 3, 5 triazine using DFT methods. *Recent Research in Science and Technology*, 2011, no. 3 (1), pp. 114–123.
5. Berezin K. V. Theoretical interpretation of the vibrational spectra methylsubstituted S-triazine. *Applied Spectroscopy*, 1998, vol. 65, no. 3, pp. 331–335.
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian, Pittsburgh PA, 2003.
7. Navarro A., Lopez Gonzalez J. J., Fernandez Gomez M., Marquez F., Otero J. C. Spectra of s-triazine and its halogenated derivatives. Harmonic scaled ab initio force fields for s-triazine, trifluoro-s-triazine and trichloro-s-triazine. *Molecular structure*, 1996, vol. 376, pp. 353–362.
8. Rice B. M. Ab initio and Nonlocal density functional Study of 1,3,5-trinitrotriazine (RDX) conformers. *J. Phys. Chem. A* 1997, vol. 101, no. 13, pp. 8721–8726.
9. Vladimiroff T. A density functional study of s-trinitrobenzene. *Molecular structure*, 1998, vol. 453, pp. 119–122.
10. Vorotyneva V. D., Kuz'mina E. A., Roginskay T. A., Finkel'shtein A. I., Dergunov Yu. I. IR and Raman spectra of sym-triazine derivatives with substituted NH₂, -OR, NHR. *Applied Spectroscopy*, 1972, vol. 27, no. 2, pp. 285–289.

УДК 539.193

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДИМЕРОВ АЗАУРАЦИЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Эрман Евгений Анатольевич, кандидат технических наук
Стефанова Галина Павловна, доктор педагогических наук, профессор, первый проректор
Джалмухамбетова Елена Азатуллаевна, кандидат физико-математических наук
Гречухина Оксана Николаевна, старший преподаватель
Алыкova Ольга Михайловна, кандидат педагогических наук
Равчеева Наталья Александровна, преподаватель

Астраханский государственный университет
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а
E-mail: kofl@aspu.ru, kofl@aspu.ru

На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры предложены структурно-динамические модели 5- и 6- азаурацилов. В данной работе определены параметры адиабатического потенциала, предложена интерпретация колебательных состояний исследуемого соединения. Проведен анализ структуры молекул исследуемого вещества. Предложен метод расчета сдвига колебательных полос димеров азаурацила, основанный на теории возмущения второго порядка. Обоснован выбор метода и базиса расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей полос в спектрах ИК и КР. 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. Приведена интерпретация колебаний мономеров и сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Результаты находятся в хорошем со-