
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

References

1. Sverdlov L. M. Kolebatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul / L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krajnov. – M. : Nauka, 1970. – 559 с.
2. Jel'kin M. D. Modelirovanie kolebatel'nyh sostojanij gidroksizamewennyh fenola / M. D. Jel'kin, A. R. Gajsina, E. A. Dzhal'muhambetova, O. N. Grechuhina, I. I. Gordeev // Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii. – 2011. – № 2. – S. 55–61.
3. Jel'kin M. D. Model'nye raschety kolebatel'nyh sostojanij izomerov trinitrotoluola / M. D. Jel'kin, V. V. Smirnov, E. A. Dzhal'muhambetova, O. M. Alykova, L. S. Amantaeva // Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii. – 2012. – № 1.
4. Jel'kin M. D. Sistemnyj analiz kolebatel'nyh sostojanij poligidroksizamewennyh benzola. 1. Tri-gidroksizamewennye benzola / M. D. Jel'kin, T. A. Shal'nova, E. A. Dzhal'muhambetova, I. I. Gordeev, A. R. Gajsina // Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii. – 2011. – № 2. – S. 61–67.
5. 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 gos. un-ta. – 2011. – T. 11, vyp. 1. – S. 20–25.
6. Frisch M. J. Caussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch. – 2003. – Pittsburg PA. : Gaussian Inc.
7. Gui-xiang Wang. Theoretical study on the vibrational spectra and thermodynamic properties for the nitro derivatives of phenols / Wang Gui-xiang, Gong Xue-Dong, Lin Yan, Xian He-Ming // Spectrochim. Acta. – 2009 – Vol. 74, № 2. – P. 569–574.
8. Kleza V. Theoretical investigation of electronic structure and vibrational spectra of conformers of trinitro-toluene and trinitrophenol / V. Kleza, S. Bekesiene // Acta physica PoloniaA. 2011. –Vol. 119, № 2. – P. 198–193.
9. Xian-Hong L. Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 2, 4, 6-trinitrophenol / L. Xian-Hong, Z. Xian-Zhon // Computational and Theo-retical Chemistry. – 2011 – Vol. 963, № 1. – P. 34–39.

УДК 539.193/.194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИЗОМЕРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Эрман Евгений Анатольевич, кандидат технических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: kof@aspu.ru.

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

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

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

Гайсина Альфия Рафаиловна, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru.

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

На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры предложены структурно-динамические модели салициловой кислоты. В данной

работе определены параметры адиабатического потенциала, предложена интерпретация колебательных состояний исследуемого соединения. Построены структурно-динамические модели его изомеров, выявлены признаки их спектральной идентификации. Проведен анализ конформационной структуры молекул исследуемого вещества. 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 изомеров и сравнение с имеющимися экспериментальными данными. 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 различных геометрических параметров молекул и электронной структуры, замещенных бензойной кислоты. Он позволяет построить на основе численных расчетов структурно-динамические модели указанного класса соединений.

Ключевые слова: салициловая кислота, бензойная кислота, ортозамещенные бензойной кислоты, изомеры, колебательные спектры, ИК спектры, адиабатический потенциал, ангармоническое смещение, водородная связь.

MODELING OF ADIABATIC POTENTIAL OF SALICYLIC ACID ISOMERS

Erman Eugene A., Ph.D (Engineering), Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: kof@aspu.ru.

Elkin Michael D., Sc.D. (Physics and Mathematics), Professor, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: elkinmd@mail.ru.

Smirnov Vladimir V., Ph.D. (Physics and Mathematics), Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: kof@aspu.ru.

Dzhalmuhambetova Elena A., Ph.D. (Physics and Mathematics), Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: alenna@list.ru.

Gaisina Alfiya R., assistant, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru.

Alykova Olga M., Ph.D. (Pedagogics), Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, 20a, Tatishchev st., e-mail: kof@aspu.ru.

Structural and dynamic models of salicylic acid are proposed on the basis of ab initio quantum calculations of the geometric and electronic structure. The parameters of the adiabatic potential are determined, a vibrational states interpretation of the test compound is proposed in this work. The structural-dynamic models of its isomers are constructed, signs of their spectral identification are found. The analysis of the molecules conformational structure of the substance is made. A choice of method and basis for calculation of a fundamental vibrations frequencies and intensities of the bands in the IR and Raman spectra is justified. The technique for evaluation of anharmonicity with cubic and quartic force constants is described. The paper presents the results of numerical experiments, geometric parameters of molecules, such as the valence bond lengths and angles between them. We obtain the frequency of the vibrational states and values of their integrated intensities. The interpretation of vibration of isomers and comparison with experimental

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

data are shown. General patterns in the behavior of the spectral bands of different isomers are given. Proposed frequency can be used to identify the isomers of the vibrational spectra of molecules. The calculation was performed quantum density functional method DFT/B3LYP. It is shown that this method can be used to modeling the geometrical parameters molecular and electronic structure of various substituted benzoic acids. It allows us to construct the structural-dynamic models of this class of compounds by numerical calculations.

Key words: salicylic acid, benzoic acid, ortho-substituted benzoic acid, isomers, vibrational spectra, IR spectra, anharmonic shift, adiabatic potential, hydrogen bonds.

Введение. Изомеры салициловой или ортогидроксибензойной кислоты (СК) являются базовыми фрагментами целого класса широко известных фармакологических препаратов, начиная с ацетилсалициловой кислоты – аспирина. Интерес к изучению структуры гидроксибензолов, их физико-химических и биологических свойств наглядно просматривается в периодической печати. Сошлемся на публикации [8, 12, 14].

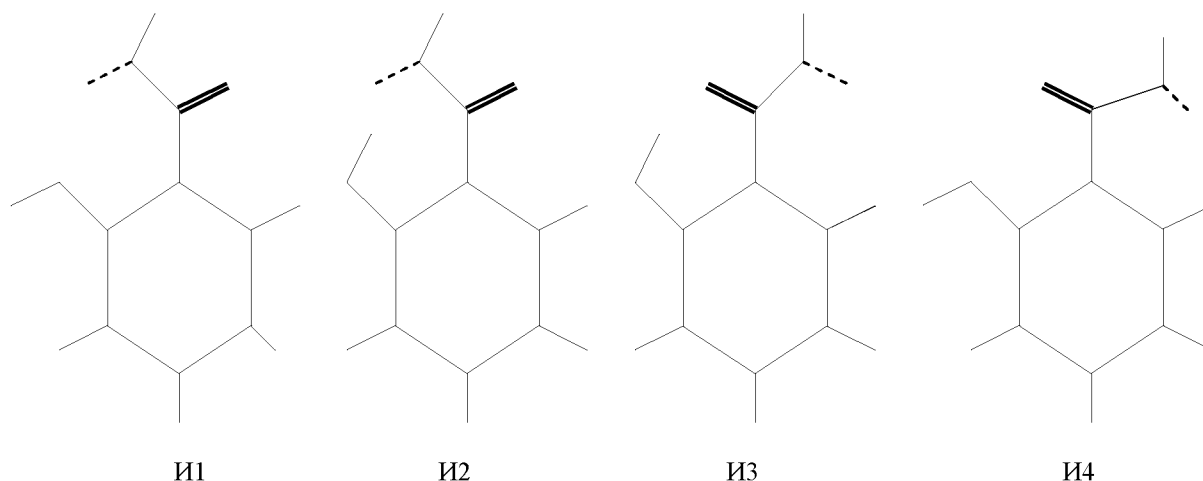


Рис. 1. Молекулярные диаграммы ротамеров салициловой кислоты

Изомеры СК хорошо подходят для отработки методики теоретического анализа механизма внутри- и межмолекулярного взаимодействия между различными фрагментами в замещенных бензола и их проявления в колебательных спектрах соединений. Одна из таких методик описана в публикациях [2, 4]. Она позволяет интерпретировать сложный экспериментальный контур полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра (свыше 2500 см^{-1}) для димеров данного класса соединений, что и в настоящее время является предметом научных дискуссий [7, 9, 13].

Цель данного сообщения – теоретический анализ параметров адиабатического потенциала возможных изомеров СК, интерпретация колебательных состояний, выявление признаков спектральной идентификации соединений.

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний. Для описания ангармонического сдвига колебательных состояний воспользуемся известным соотношением [11]:

$$\Delta E^n = \chi_{sr} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \left(n_r + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикациях [2, 4].

$$\chi_{ss} = \frac{1}{16} F_{ssss} - \frac{5}{48} \frac{(F_{sss})^2}{v_s} + \frac{1}{32} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) - \Omega(s; s; r) - 12\Omega(r; r; r)) (1 - \delta_{sr}) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & \frac{1}{16} F_{ssrr} - \frac{1}{8} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) + \Omega(s; s; r)) (1 - \delta_{sr}) + \\ & + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 (\Omega(s; r; t) - \Omega(s; r; -t) + \Omega(s; -r; t) - \Omega(s; -r; -t)) \times (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + \\ & + \frac{1}{2} L(\alpha; sr)^2 \left(\frac{1}{(v_s + v_r)} + \frac{1}{(v_s - v_r)} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

В соотношениях (1) – (3) n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния, $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q^s \cdot P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний (в см^{-1}); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtr} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции. Величина ангармонического сдвига отдельной полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$.

Таблица 1

Интерпретация колебаний бензольного остова в мономерах СК

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [11]	$\nu_{\text{анг}}$		И1		И2		И3		И4	
		Мин	Макс	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q, β , γ	1609	1608	1621	96	49	50	15	113	38	65	38
Q, β , γ	1583	1578	1589	9,6	6,9	58	13	64	7,9	33	18
β , Q	1500	1479	1498	15	3,7	86	1,0	18	0,7	18	4,7
β , Q	1448	1445	1478	137	1,3	34	21	134	4,1	57	2,3
β , Q	1300	1308	1327	111	3,1	14	19	41	9,0	72	6,2
β	1156	1161	1167	25	11	156	6,0	42	15	89	8,9
Q, γ , β	1120	1084	1137	11	0,5	44	2,3	57	3,0	97	0,1
Q, β	1052	1024	1050	17	18	9,1	18	79	12	41	19
γ	830	848	855	26	5,3	11	4,1	10	5,5	24	5,1
γ	582	561	567	15	6,6	2,7	8,6	10	7,1	5,0	8,2

Модельные расчеты осуществлены в базисах 6–311G*, 6–311G**, 311+G** [10]. Отметим, что учет диффузионных параметров базиса (+, ++) сказывается на расчетном значении частот крутильных колебания связи ОН. Сдвиг в низкочастотную область спектра достигает величины $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Качественная оценка интенсивностей полос в спектрах ИК и КР сохраняется. Изменением геометрических параметров можно пренебречь. Значения валентных углов СОН гидроксильного фрагмента меняются в пределах 107,2–110,7°. Для карбоксильного фрагмента – 105,3–110,7. Верхняя граница относится к И_R-изомерам. Внутри каждой группы ротамеров расхождение не более 2,5°.

Весь набор фундаментальных колебаний изомеров СК можно разделить на две части. Первая часть относится к колебаниям бензольного остова (C_6H_4). Полученные здесь результаты (табл. 1) полностью согласуются с выводами монографии [1] и публикации [3] относительно свойств характеристичности колебаний ортозамещенных бензола. Наличие внутримолекулярного взаимодействия (механизм – водородная связь) между гидроксильным и карбоксильным фрагментами иллюстрирует табл. 2.

Таблица 2

**Интерпретация фундаментальных колебательных полос карбоксильного (с)
и гидроксильного (h) фрагментов в ротамерах мономера СК**

Ротамеры	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
	$\nu_{\text{ОНh}}$			$\nu_{\text{ОНс}}$			$\nu_{\text{C=O}}$			ν_{COh}			$\nu_{\text{COс}}$		
И1	3627	61	114	3571	76	158	1750	356	44	1255	48	9,9	1115	182	1,4
И1_R	3645	81	114	3499	206	21	1789	324	41	1248	39	5,7	1109	83	0,9
И2	3468	286	92	3570	76	142	1789	391	61	1250	125	3,2	1061	97	8,6
И3	3188	306	65	3570	106	144	1705	392	57	1280	61	2,1	1072	59	1,3
И3_R	3228	349	57	3630	41	33	1719	337	60	1258	244	7,3	1070	19	2,2
И4	3617	58	124	3580	85	148	1779	362	62	1273	22	6,6	1042	120	4,1
И4_R	3634	68	113	3617	35	45	1820	321	48	1250	196	18	1031	50	10
	$\beta_{\text{ОНс}}, \beta$			$\beta_{\text{ОНс}}, \beta$			$\beta_{\text{ОНс}}, \beta_{\text{ОНh}}, \beta$			$\chi_{\text{ОНс}}$			$\chi_{\text{ОНh}}$		
И1	1347	85	7,6	1179	133	33	1180	59	4,3	616	64	6,5	383	97	2,6
И1_R	1370	461	6,0	1240	39	5,7	1149	9,2	7,7	615	78	0,7	253	131	4,7
И2	1172	35	12	1295	93	10	1238	113	15	541	152	5,7	571	37	0,5
И3	1180	241	20	1227	39	9,3	1389	169	16	563	81	6,4	737	41	1,2
И3_R	1153	2,3	12	1237	155	9,3	1383	134	15	416	48	05	800	84	07
И4	1168	67	13	1318	89	4,0	1177	145	21	567	83	7,0	398	100	2,5
И4_R	1277	303	2,9	1184	24	15	1322	44	1,1	497	81	1,5	347	105	2,4

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , Интенсивности в ИК-спектрах в Км/моль , в КР-спектрах в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Для изомеров И2 и И3 оптимизированное расстояние между атомом водорода СОН фрагмента и атомом кислорода СООН группы оценивается соответственно величиной 1,79 и 1,73 Å. Имеет место существенное смещение в длинноволновый диапазон спектра (~ 200 и 400 см⁻¹) частот валентных колебаний связей ОН гидроксильного фрагмента. Для карбоксильного фрагмента валентное колебание связи ОН для И-изомеров следует считать характеристичным по частоте, форме и интенсивности. Для идентификации изомеров можно использовать и интенсивность полосы ~1250 см⁻¹, интерпретируемую как валентное колебание связи СО карбоксильного фрагмента. Деформационные колебания угла СОН карбоксильного и гидроксильного фрагментов по форме смешиваются с деформационными колебаниями валентных углов ССН (β) бензольного остова. Идентификация изомеров по этим полосам затруднена. Внутримолекулярное взаимодействие наглядно проявляется в поведении полосы крутильного (неплоского) колебания связи ОН гидроксильного фрагмента ($\chi_{ОНн}$), что также можно использовать для спектральной идентификации изомеров. Различие в положении полос, интерпретируемых как крутильные колебания связей ОН карбоксильного фрагмента ($\chi_{ОНс}$) можно использовать для идентификации И_Р изомеров (исключая И1_Р).

В табл. 3 приведены оценочные значения кубических и квартичных силовых постоянных связей ОН. Следует признать, что зависимость от принадлежности к тому или иному изомеру несущественна, что дает основание использовать указанные параметры в предсказательных модельных расчетах соединений с гидроксильными фрагментами.

Таблица 3

Кубические и квартичные силовые (в см⁻¹) постоянные связей ОН в изомерах СК

Силовые постоянные	Бензойная кислота		Карбоксильный фрагмент		Гидроксильный фрагмент	
	Мономер	Димер	Мономер	Димер	Мономер	Димер
F_{000}	2395	1532	2348–2384	1520–1540	2420–2535	1368–1416
F_{0000}	1345	705	1329–1369	679–700	1360–1473	609–613

Образование циклических димеров возможно лишь для И-изомеров. Далее мы ограничимся рассмотрением тех из них, что обладают симметрией С_{2h} и подчиняются правилу альтернативного запрета для интенсивностей. Результаты соответствующих модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний для гидроксильного и карбоксильного фрагментов СК приведены в табл. 4, 5. Димеризация не влияет на положение полос валентных колебаний связей СН (табл. 4), однако энергетическая щель между расчетными значениями частот колебаний связей ОН и СН в гармоническом приближении может оказаться менее 10 см⁻¹ по величине. В этом случае имеет место перераспределение расчетных значений интенсивностей. В табл. 4 это помечено звездочкой. Отметим только, что факт перераспределения интенсивностей связан со смешиванием форм колебаний, рассчитанных при решении задачи в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Смешивание форм есть результат численного решения задачи о собственных векторах при наличии квазивырожденных значений собственных чисел. Выбором базиса расчета можно уйти от этой проблемы [2, 4].

Таблица 4

Интерпретация колебаний связей СН в мономерах и димерах СК

И_С			И_С-И_С			И_В			И_В-И_В		
ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР
3211	4,4	145	3210	39	281	3221	1,8	99	3219	1,9	189
3199	5,9	125	3199	58	306	3193*	1187	395	3192	1155	395
3191	10	107	3190	41	247	3176	8,6	93	3176	28	229
3171	6,0	81	3170	14	191	3147	12	91	3148	38	191

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Согласно результатам модельных расчетов (табл. 5), на величину $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ смещаются полосы валентных колебаний связей ОН карбоксильного фрагмента. Для плоских деформационных колебаний ($\beta_{\text{ОНс}}$) и крутильных колебаний ($\chi_{\text{ОНс}}$) имеет место смещение в высокочастотный диапазон колебательного спектра на величины ~ 120 и 310 см^{-1} соответственно. Этот факт хорошо согласуется с результатами модельных расчетов колебательных состояний для димеров бензойной и пиридинкарбоксильных кислот [5]. Отметим также, что характер проявления свойств указанных полос в циклических димерах СК симметрии C_s сохраняется.

Таблица 5

**Интерпретация колебаний карбоксильного и гидроксильного фрагментов
в димерах салициловой кислоты**

Форма колебаний	И D-И D				И В-И В			
	ν_T	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$\rho_{\text{ОНh}}$	3509	3239	518	257	3816	3635	112	261
$Q_{\text{ОНс}}$	3233	2910	6280	0	3199	2890	4793	0
	3145	2805	0	1177	3096	2722	0,0	1106
$Q_{\text{C=O}}$	1702	1646	1043	0	1756	1719	1071	0
	1681	1626	0	242	1710	1661	0	297
$\beta, \beta_{\text{СОНс}}$	1520	1473	0	9,3	1493	1468	0	45
	1485	1439	245	0,0	1458	1417	129	0
$\beta_{\text{ОНh}}, \beta$	1416	1373	110	81	1370	1336	72	12
$\beta_{\text{СОНс}}, \beta$	1366	1327	261	204	1326	1304	346	7,2
$Q_{\text{СОh}}, Q_{\text{СОс}}, \beta$	1348	1307	419	0,7	1345	1311	361	43
$\beta, \beta_{\text{ОНh}}$	1254	1217	188	1,7	1207	1181	70	12
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	792	771	25	64	784	784	28	43
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	675	658	80	2,4	668	661	54	2,3
$\beta_{\text{ССОh}}, \beta_{\text{ССОс}}$	547	533	35	12	548	545	49	6,3
$\beta_{\text{СС=Oс}}$	468	457	51	12	432	433	51	10,6
$\beta_{\text{ССОh}}$	383	375	10	3,2	373	364	9,1	5,8
$\beta_{\text{ССС}}$	296	290	62	7,1	272	277	36	0,9
$\rho_{\text{ОНс}}$	960	935	232	0,0	988	968	192	0,0
$\rho_{\text{ОНс}}$	909	885	0	0,7	942	924	0,0	0,9
$\chi_{\text{ОНh}}$	748	729	133	2,1	410	535	188	5,2

Приведенные в табл. 3 оценочные значения ангармонических силовых постоянных связей ОН карбоксильного фрагмента показывают, что основной вклад в ангармоническое смещение полос валентных колебаний этих связей в длинноволновый диапазон вносят кубические силовые постоянные F_{QQQ} (выражения (2) и (3)). Квартичные силовые постоянные нивелируют это смещение на величину $\sim 80 \text{ см}^{-1}$. Остается открытым вопрос об учете влияния кубических силовых постоянных, связанных с влиянием водородной связи (вопрос достоверности их квантовомеханических оценок). Полученные оценки для указанных кубических постоянных $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. Такой же порядок величины имеют и частоты валентных и деформационных колебаний водородных связей. Подробно этот вопрос для димеров карбоновых кислот рассмотрен в публикации [6].

Проявление внутримолекулярного взаимодействия в димерах СК имеет тот же характер, что и в мономерах, что можно использовать в качестве надежного признака спектральной идентификации димеров.

Заключение. Проведенные модельные расчеты конформационной и электронной структуры мономеров и димеров салициловой кислоты, сравнение с имеющимися экспериментальными данными дают основание использовать предложенную методику анализа ангармонического смещения полос в спектрах карбоновых кислот для построения структурно-динамических моделей замещенных бензойной кислоты.

Список литературы

1. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
2. Элькин М. Д. Математические модели в молекулярном моделировании / М. Д. Элькин, В. Ф. Пулин, А. Б. Осин // Вестник Саратовского гос. технического ун-та. – 2010. – № 4 (49). – С. 36 – 39.
3. Эрман Е. А. Моделирование структуры и спектров замещенных бензойной кислоты / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, О. Н. Гречухина, А. М. Лихтер // Естественные науки. – 2011. – № 1 (34). – С. 206–212.
4. Эрман Е. А. Модельные оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах димеров карбоновых кислот / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2010. – № 4 (12). – С. 53–58.
5. Элькин М. Д. Структурно-динамические модели димеров бензойной и изоникотиновой кислот / М. Д. Элькин, Д. М. Нуралиева, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2011. – № 1 (13). – С. 35–42.
6. Элькин М. Д. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Известия Саратовского гос. ун-та. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 20–25.
7. Antony J. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // J. Chem. Physics. – 2005. – 123, 014305. – 1–11.
8. Bunaian A. A. FT-IR spectrophotometric analysis of acetylsalicylic acid and its pharmaceutical formulations / A. A. Bunaian, H. Y. Abool-Enein, S. Flischin // Canadian Journal of analytical Sciences and spectroscopy. – 2006. – Vol. 51 – P. 253–259.
9. 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. Phys. – 2003 – Vol. 118, № 4. – P. 1735–1746.
10. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision B.03. – 2003. – Pittsburg PA. : Gaussian Inc.
11. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 21, № 6. – P. 1265–1290.
12. Jadrijevic M. FTIR and NMR spectroscopic studies of salicylic acid derivatives / M. Jadrijevic, M. Takac, D. Topic // Acta Pharm. – 2004. – Vol. 54 – P. 1777–197.
13. Mukherjee V. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2, 3, 6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadav // Spectrochim. Acta. – 2010. – Vol. 77A, № 4. – P. 787–794.
14. Sing Y. D. Numeric simulation of the internal vibrational of COOH group in aminosalicic acids / Y. D. Sing, R. Das, R. A. Sing // African journal of biochemistry research. – 2007 – Vol. 1 (2). – P. 19–23.

References

1. Sverdlov L. M. Kolebatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul / L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krajnov. – M. : Nauka, 1970. – 559 c.
2. Jel'kin M. D. Matematicheskie modeli v molekulyarnom modelirovanii / M. D. Jel'kin, V. F. Pulin, A. B. Osin // Vestnik Saratovskogo gos. tehničeskogo un-ta. – 2010. – № 4 (49). – С. 36 – 39.
3. Jerman E. A. Modelirovanie struktury i spektrov zamewennyh benzojnoj kisloty / E. A. Jerman, M. D. Jel'kin, O. N. Grechuhina, A. M. Lihter // Estestvennye nauki. – 2011. – № 1 (34). – S. 206–212.
4. Jerman E. A. Model'nye ocenki angarmonicheskogo smewenija polos v kolebatel'nyh spektrah dimerov karbonovyh kislot / E. A. Jerman, M. D. Jel'kin, E. A. Dzhalmuhambetova // Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii. – 2010. – № 4 (12). – S. 53–58.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

5. Jel'kin M. D. Strukturno-dinamicheskie modeli dimerov benzojnoj i izonikotinovoj kislot / M. D. Jel'kin, D. M. Nuralieva, I. I. Gordeev // Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii. – 2011. – № 1 (13). – S. 35–42.
6. 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 gos. un-ta. – 2011. – T. 11, vyp. 1. – S. 20–25.
7. Antony J. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // J. Chem. Physics. – 2005. – 123, 014305. – 1–11.
8. Bunaian A. A. FT-IR spectrophotometric analysis of acetilsalicylic acid and its pharmaceutical formulations / A. A. Bunaian, H. Y. Abool-Enein, S. Flischin // Canadian Journal of analytical Sciences and spectroscopy. – 2006. – Vol. 51 – P. 253–259.
9. 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.
10. Frisch M. J. Gaussian 03 / M. J. Frisch // Revision B.03. – Pittsburg PA. : Gaussian Inc., 2003.
11. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 21, № 6. – P. 1265–1290.
12. Jadrijevic M. FTIR and NMR spectroscopic studies of salicylic acid derivatives / M. Jadrijevic, M. Takae, D. Topic // Acta Pharm. – 2004. – Vol. 54 – P. 1777–197.
13. Mukherjee V. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2, 3, 6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadav // Spectrochim. Acta. – 2010. – Vol. 77A, № 4. – P. 787–794.
14. Sing Y. D. Numeric simulation of the internal vibrational of COOH group in aminosalicic acids / Y. D. Sing, R. Das, R. A. Sing // African journal of biochemistry research. – 2007. – Vol. 1 (2). – P. 19–23.

УДК 504.064.36

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ИНФОРМАЦИОННО-ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА СОСТОЯНИЕ ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЫ

Юречко Марина Алексеевна, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: marinamore@bk.ru.

Шиккульская Ольга Михайловна, доктор технических наук, профессор, Астраханский государственный университет 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: shikul@mail.ru, oshikulskaya@aspu.ru.

Увеличение концентрации тяжелых металлов в водах Волго-Каспийского региона отражается на физиологическом состоянии рыб и, как следствие, приводит к снижению численности ценных пород. Астраханскими учеными в процессе исследования биогеохимического состава вод бассейна Нижней Волги получены большие объемы экспериментальных данных. Однако сложность учета влияния всего многообразия факторов на ихтиофауну, необходимость проведения дорогостоящих натуральных экспериментов делают актуальной задачу математического и компьютерного моделирования влияния тяжелых металлов на живые организмы в биогеохимических условиях Нижней Волги.

На основе анализа предметной области авторами систематизированы факторы, влияющие на состояние ихтиофауны, классифицированы состояния водной экосистемы, разработана математическая модель для их идентификации на основе модифицированного перцептрона, определены качественные и количественные входные параметры системы, разработаны функциональная и информационно-логическая модели информационной сис-