



5. Durlak P., Latajka Z. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers // Chemical Physics Letters. 2009. Vol. 477. P. 249–264.
6. Гречухина О. Н., Шальнова Т. А., Элькин П. М. Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты // Проблемы оптической физики и биофотоники : материалы 12-й междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. Саратов, 2009. С. 197–201.
7. Элькин Л. М., Лихтер А. М., Гречухина О. Н. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2009. № 1 (5). С. 52–58.
8. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Колесникова О. В. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. 2009. № 1(37). Вып. 1. С. 76–81.
9. Гречухина О. Н. Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот : дис.... канд. физ.-мат. наук. Астрахань, 2009. 156 с.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg, 2003. 302 p.
11. Charles S., Cullen F. C., Owen N. L., Williams O. A. Infrared spectrum and rotational isomerism of acrylic acid // J. Mol. Structure. 1987. Vol. 157. P. 17–29.
12. Benmalti M., Chamma D., Blaise P., Heri-Rousseau O. Theoretical interpretation of infrared lineshape of gaseous propynoic and acrylic acid dimers // J. Mol. Structure. 2006. Vol. 785. P. 27–31.
13. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов, 2002. 564 с.
14. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Physik. 1953. Vol. 37. P. 173–313.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949. 647 с.
16. Эрман Е. А., Элькин П. М., Гречухина О. Н. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. 2009. № 2 (39), вып. 2. С. 108–114.
17. Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гречухина О. Н. Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2009. Сер. Физика. Т. 9, вып. 1. С. 24–30.

УДК 539.193/194.535/33/34

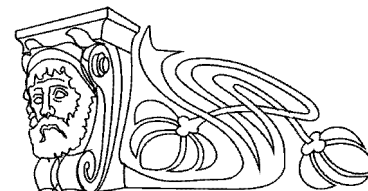
## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ТРИНИТРОФЕНОЛА

П. М. Элькин<sup>1</sup>, И. М. Уманский<sup>2</sup>, Е. А. Джалмухамбетова<sup>3</sup>, О. М. Алыкова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Энгельсский технологический институт  
Саратовского государственного технического университета  
E-mail: Pashaelkin@yandex.ru

<sup>2</sup>Саратовский государственный социально-экономический университет

<sup>3</sup>Астраханский государственный университет



На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры тринитрофенола предложена интерпретация колебательных состояний соединения.

**Ключевые слова:** тринитрофенол, адиабатический потенциал, колебательные состояния, внутримолекулярное взаимодействие.

### Interpretation of Vibrational State for Trinitrophenol Isomers and Conformers

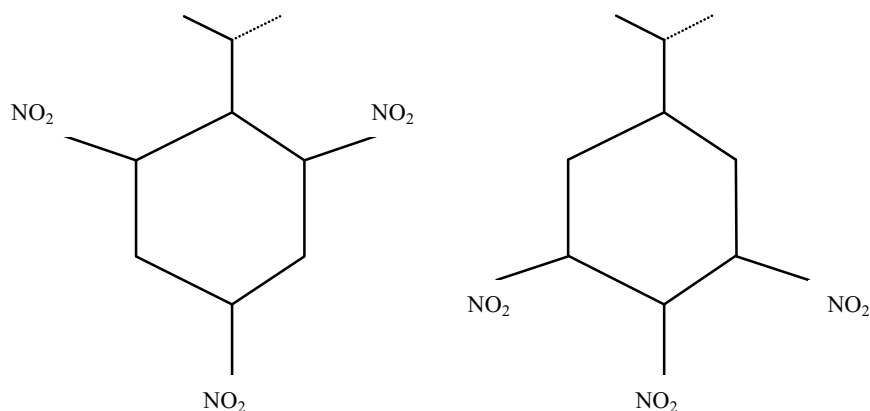
P. M. Elkin, I. M. Umansky,  
E. A. Djalmuhambetova, O. M. Alykova

On the base of modeling calculations of geometric and electronic structure for trinitrophenol the interpretation of vibrational spectra are proposed.

**Key words:** trinitrophenol, adiabatic potential, vibrational state, intermolecular interaction.

### Введение

Тринитрофенол (мелинит, пикриновая кислота –  $C_6H_3N_3O_7$ ) – бризантное взрывчатое вещество, близкое по взрывчатым характеристикам к нитротолуолу (рисунок). При этом по умолчанию речь идет о 1,3,5- тринитротолуоле (1,3,5-ТНТ) и тринитрофеноле (1,3,5-ТНФ), хотя возможны и иные изомеры. В отличие от ТНТ, изомеры ТНФ могут иметь конформеры, связанные с двумя положениями фрагмента СОН, разделенными потенциальным барьером. Для фенила и ряда гидроксифенилов исследования, связанные с оптимизацией модельных конформеров и оценкой параметров адиабатического потенциала, представлены, например, в публикации [1].



Молекулярные диаграммы 1,3,5- и 1,2,6-ТНФ

В данной статье представлены результаты моделирования параметров адиабатического потенциала и интерпретации фундаментальных колебательных состояний изомеров ТНТ и возможных конформеров для каждого изомера.

#### Модельные расчеты геометрии и частот колебаний

Расчеты параметров адиабатического потенциала осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP [2] с базисами 6-311G, 6-311G\*\*, 6-311+G\*\*. Отметим, что для 1,3,5- (2,4,6-) изомера такие исследования представлены, например, в работах [3, 4], однако авторы ограничились рассмотрением задачи лишь в рамках гармонического приближения теории молекулярных колебаний.

Во всех исходных моделях изомеров предполагалась плоская структура углеродного кольца. Конформеры определяются взаимным расположением гидроксильного фрагмента относительно нумерации положений заместителей (см. рисунок). Рассмотрены изомеры с симметрией  $C_s$  (плоскости фрагментов  $NO_2$  и фенольного кольца совпадают или перпендикулярны) и изомеры с симметрией  $C_1$ , полученные изменением угла между фрагментом  $COH$  и фенольным циклом. Такой подход дает возможность выявить изомеры, в которых может иметь место внутримолекулярное взаимодействие между фрагментами  $NO_2$  и  $COH$ .

Результаты оптимизации геометрических параметров изомеров ТНФ позволили установить следующие общие закономерности. Для изомеров симметрии  $C_s$  не воспроизводятся частоты крутильных колебаний фрагментов  $C-NO_2$  (отрицательные значения по модулю  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$  для плоской и  $\sim 90 \text{ см}^{-1}$  для неплоской исходной конфигурации изомеров, получаемой поворотом нитрогруппы вокруг связи  $CN$  на угол  $\pi/2$ ).

Понижение симметрии до группы  $C_1$  в исходной конформации за счет нарушения общей компланарности атомов гидроксильного фрагмента и углеродного кольца воспроизводит все крутильные колебания нитрогрупп (в диапазоне  $40-80 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, приближение свободного вращения нитрогрупп, принятое в классической молекулярной динамике [5], правомочно. При этом значение угла между плоскостью кольца и плоскостью фрагмента  $COH$  не превышает величины  $\sim 7^\circ$ . Такой результат дает основание констатировать наличие высокого потенциального барьера между двумя положениями гидроксильного фрагмента относительно плоскости бензольного кольца, что полностью согласуется с выводами работы [1].

Для изомеров симметрии  $C_1$  некомпланарность атомов бензольного остова  $C_6H_2N_3O_6$  не превышает величины  $\sim 0.15 \text{ \AA}$ , а углеродного остова –  $0.08 \text{ \AA}$ . Изменения длин связей углеродного кольца по сравнению с их значениями в бензоле не превышает величины  $\sim 0.02 \text{ \AA}$ . Отклонение валентных углов кольца от значения в  $120^\circ$  не превышает значения  $\sim 5.5^\circ$ . При этом, согласно расчетам, сумма трех смежных углов остова  $C_6H_2N_3$  попадает в интервал  $359^\circ - 360^\circ$ .

Как следует из табл. 1, зависимостью оптимизированных значений длин валентных связей и валентных углов для  $NO_2$  и  $COH$  фрагментов от выбора исходной модели ( $C_s$  или  $C_1$ ) можно пренебречь.

Результаты расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей в спектрах ИК и КР для возможных изомеров ТНФ позволяют сделать вывод, что в диапазоне выше  $700 \text{ см}^{-1}$  выбор конкретного изомера модели симметрии  $C_s$  или  $C_1$  не сказывается на интерпретации колебаний.



Таблица 1

Диапазоны изменения геометрических параметров нитро- и гидроксифрагментов в изомерах ТНФ

Изомеры	$Q_{OH}$	$\beta_{COH}$	$Q_{NO}$	$Q_{CN}$	$\gamma_{ONO}$	$Q_{O-H}$
1,3,5	0.99	107.1	1.21–1.22	1.47–1.48	123.6–126.2	1.67
1,2,6	0.96	111.1	1.21–1.22	1.49	126.2–127.9	–
1,2,3	0.97–0.98	108.9–110.9	1.21–1.24	1.47–1.50	123.7–128.4	1.72
1,2,5	0.97–0.98	110.1–110.9	1.21–1.22	1.48–1.49	125.9–126.9	1.76
2,3,5	0.98	108.4–108.6	1.21–1.24	1.46–1.49	123.7–127.7	1.74–1.75
2,3,6	0.96–0.98	109.1–111.2	1.21–1.24	1.46–1.49	124.4–127.9	1.78

Более того, полосы, связанные с валентными ( $Q_{NO}$ ) и плоскими деформационными ( $\gamma_{ONO}$ ) колебаниями нитрогрупп, следует считать характеристическими по частоте и интенсивности

в спектрах ИК (табл. 2, 3). Для гидроксильного фрагмента таковыми свойствами обладают полосы, интерпретированные как валентные ( $Q_{OH}$ ) и крутильные ( $\chi_{OH}$ ) колебания связи ОН (табл. 4).

Таблица 2

Интерпретация колебаний нитрофрагментов в 1,3,5- и 1.2.6-изомерах тринитрофенола

Форма колебан.	$\nu_{\text{экс}} [6]$	1,3,5-ТНФ(-921.1943)				1,2,6-ТНФ(-921.1676)			
		$\nu_T$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_T$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$Q_{NO}$	1617	1653	1600	300	1.5	1664	1610	190	6,6
$Q_{NO}$	1557	1633	1580	156	16	1645	1592	250	2.1
$Q_{NO}, Q$	1533	1592	1541	33	39	1633	1580	402	22
$Q_{NO}$	1350	1379	1337	104	156	1398	1356	160	59
$Q_{NO}$	–	1362	1322	380	114	1379	1337	41	48
$Q_{NO}, \beta, Q_{CN}$	–	1301	1263	154	148	1375	1333	320	18
$\gamma_{ONO}$	917 [7]	924	899	73	4.8	936	911	73	4.2
$\gamma_{ONO}$	–	851	829	2.5	16	863	841	45	9.5
$\gamma_{ONO}, \gamma$	–	838	817	0.9	9.7	828	807	9.1	5.2

Примечание. Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в спектрах ИК и КР в  $\text{км/моль}$ , в спектрах КР в  $\text{Å/а.е.}$

Таблица 3

Интерпретация колебаний нитрофрагментов в конформерах изомеров ТНФ

Форма колеб.	1,2,3-			1,2,5			2,3,5			2,3,6		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Конформер 1 (-921.1625; .1708; .1753; .1841)												
$Q_{NO}, Q$	1618	224	6.5	1599	120	34	1592	284	8.5	1598	83	7.1
	1593	335	3.1	1589	321	18	1577	217	27	1589	417	12
	1570	44	46	1566	202	47	1558	111	26	1560	197	29
$Q_{NO}$	1352	114	33	1356	20	127	1352	67	66	1349	102	53
	1334	4,8	79	1336	227	62	1339	164	47	1338	264	90
	1322	427	91	1328	224	49	1311	302	26	1315	183	6.3
$\gamma_{ONO}$	905	57	7.9	864	71	3.4	898	81	1.0	917	42	4.8
	838	39	17	832	31	13	832	37	9,4	845	61	11
	813	32	5.7	808	33	6.2	816	58	11	812	44	6.2
Конформер 2 (-921.1762; .1882; .1808; .1742)												
$Q_{NO}, Q$	1611	323	7.9	1600	83	83	1605	282	8.6	1606	298	9.8
	1593	303	1.8	1588	564	564	1596	165	15	1600	64	19
	1581	81	48	1552	49	49	1555	22	34	1574	361	56
$Q_{NO}$	1359	166	58	1358	192	61	1355	138	53	1363	80	38
	1345	119	2.5	1333	203	135	1335	144	90	1337	275	83
	1331	288	105	1304	326	66	1299	294	56	1331	220	35
$\gamma_{ONO}$	905	41	3.7	866	51	2.7	896	87	6.5	916	44	7.1
	832	20	9.9	853	23	20	833	25	7.1	837	73	5.1
	812	74	6.1	809	36	4.6	815	61	11	812	54	7.4



Таблица 4

## Интерпретация колебаний гидроксильного фрагмента в изомерах ТНФ

Изомеры	$Q_{OH}$				$\chi_{OH}$			
	$\nu_r$	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_r$	$\nu_{анг}$	ИК	КР
1,3,5	3344	3101	408	136	825	803	87	1.1
1,2,6*	3788	3598	82	126	397	388	130	2.5
1,2,3_1	3468	3303	251	103	744	726	158	5.2
1,2,3_2	3788	3597	98	154	385	377	122	2.1
1,2,5_1	3774	3584	88	137	423	413	112	2.5
1,2,5_2	3472	3306	263	119	757	738	107	1.0
2,3,5_1	3464	3299	239	90	727	709	135	1.0
2,3,5_2	3485	3318	249	98	725	707	70	0.4
2,3,6_1	3521	3352	193	74	711	693	150	1.8
2,3,6_2	3797	3606	91	109	346	338	125	1.9

\*Экспериментальные данные взяты из работы [1] – 3615 см<sup>-1</sup>.

Для конформеров тех изомеров, нитро-группы которых соседствуют с гидроксильным фрагментом, имеет место проявление внутримолекулярного взаимодействия. Механизм такого взаимодействия – водородная связь. На это указывают оптимизированные значения длин связей  $Q_{O...H}$  (см. табл. 1) и характер смещения полос, интерпретированных как валентное и крутильное колебание связи ОН гидроксильного фрагмента (см. табл. 4). Первая полоса смещается в длинноволновый диапазон, вторая – в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 400$  см<sup>-1</sup>. Обе полосы интенсивны в ИК спектрах и могут быть использованы для

идентификации конформеров в изомерах ТНФ.

При применении процедуры масштабирования [5] гармонических частот с параметрами из работы [1] ангармонический сдвиг полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи ОН, в длинноволновый диапазон оценивается величиной  $\sim 150$  см<sup>-1</sup>. Однако в модельных расчетах для 1,3,5-изомера ТНФ в ангармоническом приближении указанное смещение достигает величины  $\sim 320$  см<sup>-1</sup>.

Согласно методике, предложенной в [7], доминирующий вклад в ангармоническое смещение полос вносят два первых слагаемых диагональной ангармонической константы:

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

Здесь  $\nu_s$  – частоты гармонических колебаний, см<sup>-1</sup>;  $F_{srt}$  и  $F_{srut}$  – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы),  $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (\nu_s \pm \nu_r \pm \nu_t)^{-1}$  – резонансные функции.

Используя полученные в рамках метода DFT/b3LYP [2] расчетные значения кубической и квартичной силовой постоянной связи ОН ( $F_{OOO} \sim 2780$  см<sup>-1</sup>,  $F_{OOOO} \sim 1650$  см<sup>-1</sup>), получим оценку ангармонического смещения соответствующей полосы:  $\sim 300$  см<sup>-1</sup>.

В табл. 5 дана теоретическая интерпретация характеристических колебаний бензольного остова в изомерах ТНФ. Констатируем хорошее совпадение с экспериментальными данными из монографии [8] для указанных колебаний в тетразамещенных бензола (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>X<sub>4</sub>).

Отметим характер поведения полос, отнесенных к деформационным колебаниям угла  $A_{COH}(\beta_{OH})$  гидроксильного фрагмента (табл. 6).

Для изомеров, где отсутствует внутримолекулярное взаимодействие, соответствующие полосы располагаются в диапазоне 1150–1220 см<sup>-1</sup>. При наличии внутримолекулярного взаимодействия полосы сдвигаются в коротковолновый диапазон ( $\sim 1370$ – $1430$  см<sup>-1</sup>). Имеет место смешивание форм этих нормальных колебаний связей ОН с формами деформационных колебаний связей СН бензольного остова. Полосы обладают заметной интенсивностью в ИК спектрах изомеров.

В диапазоне ниже 700 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные колебания углов  $A_{CCN}(\beta_{CN})$  и  $A_{CNO}(\beta_{CN})$  нитрогрупп, неплоские деформационные колебания связей СН ( $\rho_{CN}$ ) и связей СС бензольного остова ( $\chi$  [8]). Интенсивности соответствующих полос малы, формы колебаний смешаны. Использование их для идентификации изомеров затруднительно. По этой причине данные по ним не приводятся.



Таблица 5

Интерпретация колебаний углеродного цикла (Q,β,γ) в изомерах ТНФ

Изомеры	$\nu_{\text{экср}}^*$	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экср}}$	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,3,5	1632	1678	1624	262	11	1545	1609	1557	43	68
1,2,6		1673	1619	1,2	13		1621	1569	91	21
1,2,3_1		1667	1613	268	9,2		1597	1546	57	26
1,2,3_2		1661	1607	116	18		1612	1560	99	19
1,2,5_1		1671	1616	193	27		1615	1563	69	45
1,2,5_2		1678	1623	194	30		1615	1563	48	27
2,3,5_1		1677	1622	174	3.1		1619	1567	85	74
2,3,5_2		1674	1619	69	12		1621	1569	297	69
2,3,6_1		1678	1624	23	15		1621	1569	156	58
2,3,6_2		1673	1618	25	4.1		1619	1567	98	39

\*Экспериментальные данные взяты из монографии [7].

Таблица 6

Интерпретация интенсивных полос в изомерах ТНФ

Изомеры	Форма	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,3,5	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1470	1424	214	2,7	$Q, \beta$	1351	1311	206	17
1,2,6	$Q$	1378	1336	106	16	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1204	1170	144	6,1
Конформер 1						Конформер 2				
1,2,3	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1466	1421	143	5.4	$Q_{\text{CO}}, \beta$	1333	1293	168	36
	$\beta_{\text{ОН}}, Q$	1274	1237	296	41	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1192	1158	100	32
1,2,5	$Q, \beta_{\text{ОН}}$	1392	1350	313	4.1	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1478	1432	135	4.7
	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1294	1256	128	11	$Q, \beta, \beta_{\text{ОН}}$	1317	1278	124	4.8
2,3,5	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1206	1171	119	34	$\beta, \beta_{\text{НО}}$	1234	1198	102	34
	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1466	1421	184	1.2	$Q_{\text{CO}}, \beta$	1489	1442	113	2.9
	$\beta_{\text{ОН}}, Q, \beta$	1411	1368	132	31	$\beta_{\text{ОН}}$	1413	1370	72	28
	$\beta, Q_{\text{NO}}$	1311	1272	153	125	$Q, \beta_{\text{ОН}}, \beta$	1314	1275	221	2.6
2,3,6	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1288	1250	117	12	$Q_{\text{CO}}, \beta_{\text{ОН}}$	1285	1247	61	169
	$\beta, Q_{\text{CO}}, Q$	1485	1439	114	1.0	$Q, \beta_{\text{ОН}}$	1384	1342	133	127
	$\gamma, Q_{\text{CO}}, \beta$	1300	1262	115	89	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1257	1221	93	1.2
	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1291	1253	252	51	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1175	1141	129	19

Выбор базиса квантового расчета не имеет принципиального значения для теоретической интерпретации колебательных состояний изомеров ТНФ. Сдвиг в диапазоне выше  $700 \text{ см}^{-1}$  полос оценивается величиной  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ , качественная оценка их интенсивностей сохраняется.

Согласно оценкам расчетных значений электронной энергии (в атомных единицах) для изомеров симметрии  $C_1$ , приведенных в скобках (см. табл. 2, 3), энергетически доминирующим следует считать изомер 1,3,5-ТНФ, который принято называть тринитрофенолом.

**Заключение**

Результаты проведенного теоретического исследования конформационной структуры и параметров адиабатического потенциала конформеров возможных изомеров тринитрофенола дают основания полагать, что метод функционала плот-

ности DFT/b3LYP позволяет осуществлять достоверные предсказательные расчеты колебательных состояний нитрозамещенных шестичленных циклических соединений. Выбор базиса расчета для построения структурно-динамических моделей данного класса соединений принципиального значения не имеет.

Наиболее интенсивные полосы, интерпретируемые как проявление валентных колебаний нитрогрупп, проявляются в двух спектральных диапазонах свыше  $1250\text{--}1400$  и  $1550\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$ . Наличие соседних заместителей на проявление в спектрах указанных колебаний существенного влияния не оказывает.

Использование гармонического приближения и процедуры масштабирования для оценки ангармонического смещения полос в высокочастотном диапазоне спектра (свыше  $2500 \text{ см}^{-1}$ ) допустимо



только при отсутствии внутримолекулярного взаимодействия между нитрогруппой и возможным заместителем. Для ТНФ таким заместителем является гидроксильная группа.

### Список литературы

1. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н., Гордеев И. И., Гайсина А. Р. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2(14). С. 55–61.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg, 2003. 302 p.
3. Xian-Hong L., Xian-Zhon Z. Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 2,4,6- trinitrophenol // Computational and Theoretical Chemistry. 2011. Vol. 963, № 1. P. 34–39.
4. Gui-xiang Wang, Xue-Dong Gong, Yan Lin, He-Ming Xian. Theoretical study on the vibrational spectra and thermodynamic properties for the nitro derivatives of phenols // Spectrochim. Acta. 2009. Vol. 74, № 2. P. 569–574.
5. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 4. С. 680–689.
6. Kleza V., Bekesiene S. Theoretical investigation of electronic structure and vibrational spectra of conformers of trinitrotoluene and trinitrophenol // Acta physica Polonia A. 2011. Vol. 119, № 2. P. 198–193.
7. Элькин М. Д., Бабков Л.М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2011. Сер. Физика. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.

УДК: 536

## ОТ ПРИНЦИПА ЛАНДАУЭРА К КОМПЬЮТЕРУ ЛАНДАУЭРА

Ю. Н. Зайко

Поволжский институт управления им. П. А. Столыпина – филиал РАНХ и ГС при Президенте РФ, Саратов  
E-mail: zyrnick@rambler.ru



В статье обсуждаются вопросы применимости принципа Ландауэра к классическим компьютерам. Показано, что это связано, в основном, с предположением об изотермичности работы переключательных ячеек (регистров процессора). Как следует из предыдущих работ автора, это условие для классических компьютеров не выполняется. Сравнение с данными по CISC-процессорам подтверждает, что процессоры работают в условиях, далеких от изотермичности. Высказано предположение, что, обеспечив изотермические условия работы за счет интенсивного отвода тепла с площади кристалла и очищая регистры памяти перед каждым вычислительным циклом, можно создать принципиально новый классический компьютер (компьютер Ландауэра?), способный справляться с задачами неполиномиальной сложности за полиномиальное время.

**Ключевые слова:** компьютер, регистры, память, процессор, принцип Ландауэра, NP-полные задачи.

### From the Principle of Landauer to the Computer of Landauer

Yu. N. Zayko

In this article questions of the Landauer's principle application to classical computers are discussed. It is shown that this is connected mainly with the assumption of isothermal condition of switch cells' (processor's registers) working. It leads from previous author's works

that this is not true for classical computers. Comparison with data for CISC-processors confirms that processors are working at conditions far from isothermal ones. It is supposed that if one provides isothermal conditions due to intensive heat evacuation from crystal area and cleaning memory registers before every calculation cycle principally new classical computer (Landauer's computer) could be created. This computer could solve non-polynomial problems in polynomial time.

**Key words:** computer, registers, memory, processor, Landauer's principle, NP-complete problem.

### Введение

В 1961 г. Р. Ландауэр сформулировал свой знаменитый принцип [1], согласно которому все операции с битами информации, за исключением операции стирания информации, могут, в принципе, протекать со сколь угодно малыми затратами энергии, если скорость их сколь угодно мала. Операция стирания бита требует минимальных затрат энергии  $kT \ln 2$  Дж/бит ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура термостата, в котором находится вычисляющая или измерительная система). Это утверждение сформулировано в предположениях: