
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

на объекты окружающей среды. В данной работе мы постарались осветить проблему и необходимость разработки модели, а компьютерная реализация позволяет согласованно подходить к решению поставленной задачи.

Библиографический список:

1. *Жарких, Л. И.* Квантово-химическое кластерное моделирование процесса адсорбции сероводорода на поверхности белковой мембрany / Л. И. Жарких // Вестник МГОУ. – 2006. – № 9. – С. 56–59.
2. *Казанцева, Н. В.* (Золотарева) Теоретическое обоснование сорбции диоксида серы на структурных элементах клеточных мембран / Н. В. Казанцева (Золотарева) // Экологические системы и приборы. – 2007. – №9. – С. 35–37.
3. *Соловьев, М. Е.* Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. – М. : СОЛОН – Пресс, 2005. – 536 с.
4. *Хигаси, К.* Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум – М. : Мир, 1967. – 380 с.
5. *Химические* приложение топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга. – М. : Мир, 1987. – 560 с.

УДК 539.194

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МОНОГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОНИТРИЛА

М.Д. Элькин, А.П. Смирнов, И.И. Гордеев

В рамках гибридного функционала плотности DFT/B3LYP построены структурно-динамические модели моногалоидозамещенных бензонитрила. Исследовано влияние ангармонизма колебаний, выяснен механизм межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: колебательные спектры галоидозамещенных бензонитрила, резонансные эффекты, ангармонизм колебаний, межмолекулярное взаимодействие.

Key words: halogen monosubstituted benzonitrile, vibrational spectra, resonance effects, anharmonicity of vibration, intermolecular interaction.

Теоретический и практический интерес к замещенным бензолом как продуктам деятельности целого ряда химических предприятий в последнее время только усилился. В первую очередь, это связано с экологическим мониторингом водных ресурсов. Использование методов оптической физики в данном направлении связано с построением структурно-динамических моделей исследуемых молекулярных объектов.

Анализ структурно-динамических моделей замещенных бензонитрила, основанный на использовании спектральных данных по колебательным спектрам соединений, производился неоднократно. В работе [9] была предпринята попытка обобщить имеющиеся экспериментальные данные по спектрам инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния монометил- и моногалоидозамещенных бензонитрила. Теоретической основой для классификации и интерпретации фундаментальных колебаний монозамещенных бензонитрила являлась классическая схема расчетов [3], не выходящая за рамки гармонического приближения теории молекулярных колебаний [6]. В этой схеме гармонические силовые поля переносятся из молекулярных фрагментов, родственных по электронной структуре исследуемым молекулярным объектам, а затем в рамках методов решения обратных задач уточняется ис-

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

ходное силовое поле по набору фундаментальных колебаний, полученному из соответствующего эксперимента [1]. При этом для достоверности получаемых результатов используются экспериментальные данные по дейтерозамещенным молекулам. Подобными данными авторы работы [9] не располагали.

Однако такой подход приводит к неоднозначному результату при оценке гармонических силовых полей, поскольку возможные ошибки в интерпретации частот фундаментальных колебаний. Такая ситуация имела место для молекулярных соединений различного класса. Для этого достаточно обратиться к известной монографии [3]. Для циклических молекулярных соединений ввиду наличия дополнительных соотношений между естественными колебательными координатами сама проблема переноса силовых коэффициентов нетривиальна. К этому следует прибавить и процедуру «сшивки» силовых полей отдельных молекулярных фрагментов [4].

Возможный выход из ситуации – использование прямых квантовых методов расчета адиабатических потенциалов [2, 5]. В том случае появляется возможность теоретического исследования колебательных спектров в ангармоническом приближении [7].

Цель данной статьи – теоретический анализ колебательных спектров моногалоидзамещенных бензонитрила в ангармоническом приближении, уточнение интерпретации спектра фундаментальных колебаний, выяснение механизма межмолекулярного взаимодействия при образовании димеров бенzonитрила.

Теоретический анализ колебательных состояний. Для проведения прямых квантовых расчетов геометрии молекул был использован метод гибридного функционала плотности DFT/B3LYP с различными базисными наборами (от 6–31 G(d) до 6311+ G(d,p)) надежно зарекомендовавший себя при построении структурно-динамических моделей молекулярных соединений различного класса [2, 5, 7]. Первым шагом являлась процедура оптимизации геометрии как для базовой молекулы – бенzonитрила (C_6H_5CN), так и орто(o)-, мета(m)-, и пара(p)-моногалоидзамещенных бенzonитрила. При этом предполагалась плоская структура молекул, принадлежащих группе C_{2v} (бенzonитрил и его паразамещенные) или C_s (для орто- и метазамещенных).

Поскольку прямых экспериментальных данных по геометрической структуре исследуемых соединений мы не имеем, то полученные расчетные данные о значениях длин валентных связей и значений валентных углов естественно сравнить с аналогичными параметрами для монодизамещенных бензола. Подобные экспериментальные данные широко представлены в монографии [3]. Согласно проведенным расчетам границы изменения длин связей и валентных углов бензольного остова в бенzonитриле и его моногалоидзамещенных лежат в интервалах: для связи C-C – 1,430–1,435 Å; для связей бензольного кольца CC – 1,392–1,407 Å; для связей C-H – 1,085–1,086 Å; для связей C-F – 1,341–1,346 Å; C-Cl – 1,747–1754 Å; C-Br – 1,899–1,908 Å; для валентных углов CCC – 118,29–122,31°; для углов CCH – 118,72–121,85°. Длина связи CN остается практически неизменной – 1,163 Å, во всех исследуемых соединениях. Влияние базиса оказывается в третьем знаке мантиссы для валентных связей и во втором для валентных углов.

По данным монографии [3] длина валентной связи CN в синильной кислоте 1,154 Å, а в ацетонитриле 1,158 Å. Длины валентных связей CC, C-F, C-Cl, C-Br в галоидзамещенных бензола оцениваются интервалами: 1,39–1,404; 1,294–1,35; 1,69–1,706; 1,86–1,89 Å соответственно. Расчеты геометрических параметров галоидзамещенных бензола [2, 5, 7], выполненные в рамках указанного квантового метода, также укладываются в приведенные границы. Такое совпадение экспериментальных и расчетных данных для соединений одного класса позволяют считать предсказательные расчеты геометрической структуры бенzonитрила и его моногалоидзамещенных достоверными. Полученные разбросы значений геометриче-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ских параметров не могут оказаться существенным образом на дальнейшей процедуре расчета колебательных состояний [3].

Подобный характер изменения геометрии имеет место и в модельных расчетах геометрии димера бензонитрила. Межмолекулярное взаимодействие по схеме из работы [1], обусловленное атомами связей CN в мономерах (C^+---N^-), следует отнести к «вандервальсовому» типу. Действительно, равновесное значение расстояния между атомами углерода и азота, азота и водорода мономеров составляет 3,85 Å и 2,54 Å соответственно, спектр фундаментальных колебаний в димере бенzonитрила дублирует спектр основной молекулы, частоты, относящиеся к межмолекулярному взаимодействию, лежат ниже 65 cm^{-1} . Однако имеем основания поправить авторов работы [1], приписав межмолекулярное взаимодействие схеме N---H.

Результаты анализа колебательных состояний бенzonитрила и его моногалоидзамещенных представлены в таблицах 1–3. Они позволяют сделать следующие выводы.

1. В предсказательных расчетах геометрической структуры и колебательных спектров монозамещенных бенzonитрила следует отдать предпочтение методам гибридного функционала плотности DFT/b3lyp. Если учитывать результаты аналогичных исследований, проведенные в работах [2, 5, 7], то можно предположить, что сделанный вывод справедлив для других дизамещенных бензола. Достоверность полученной системы силовых постоянных гармонического приближения подтверждается удовлетворительным совпадением расчетных и экспериментальных данных по фундаментальным колебаниям в дейтерозамещенных бенzonитрила (табл. 1).

Интерпретация колебательного спектра бенzonитрила (C_6H_5CN)*

Таблица 1

Тип сим	Форма колеб.	Бенzonитрил					C_6H_5DCN		C_6D_5CN	
		$v_{\text{exp}}[3]**$	v_h	v_{anh}	v_m	ИК	$v_{\text{exp}}[3]$	v_m	$v_{\text{exp}}[3]$	v_m
A1	q	3081	3225	3055	3078	2,91	3070	3079	2308	2239
A1	q	3065s	3212	3080	3066	15,5	3066	3059	2271	2222
A1	q_{CN}	2229vs	2349	2305	2259	26,7	2223	2271	2220	2271
A1	Q,γ	1598s	1660	1602	1606	1,04	1593	1593	1565	1566
A1	β	1492s	1541	1489	1492	8,29	1481	1479	1370	1369
A1	Q_{CC}	1192s	1227	1198	1192	0,21	1199	1194	1122	1126
A1	β	1178s	1212	1183	1177	1,23	1178	1180	957	946
A1	Q,β	1026s	1056	1030	1027	2,42	1024	1040	707	703
A1	Q,γ	1000m	1018	1003	990	0,4	983	974	871	846
A1	γ,Q	767m	775	758	755	2,17	755	752	837	820
A1	γ	461w	466	462	455	0	455	452	449	445
A2	ρ	975	976	978	950	0	974	955	789	766
A2	ρ	845	861	847	838	0	843	834	656	635
A2	χ	399	411	403	402	0	414	403	351	343
B1	ρ	989	1008	995	980	0,05	962	944	822	802
B1	ρ	926s	941	928	916	2,46	866	854	768	751
B1	ρ,χ	757vs	777	765	758	34,2	729	725	640	627
B1	ρ,χ	687vs	704	695	686	23,3	613	597	550	544
B1	ρ_{CC}	547s	570	565	556	13,71	544	548	491	487
B1	χ	379m	392	385	384	1,21	367	369	351	352
B1	ρ_{CN}	157sh	147	144	144	2,21	156	139	150	136
B2	q	3081	3222	3074	3075	12,5	3070	3069	2282	2234
B2	q	3065s	3204	3048	3058	5,99	3066	3054	2271	2215
B2	q	3042w	3194	3022	3049	0,04	2282	2215	2271	2207
B2	Q,γ	1580m	1634	1576	1581	0,98	1585	1566	1557	1534

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

B2	β	1448s	1492	1449	1445	6,63	1411	1392	1326	1315
B2	β	1335m	1368	1318	1327	1,29	1304	1319	1284	1281
B2	Q,β	1287m	1339	1290	1299	0,86	1284	1289	1037	1020
B2	β	1162m	1197	1173	1163	0,09	1104	1110	837	819
B2	β	1071s	1113	1078	1082	2,84	866	850	822	796
B2	γ	624w	638	635	623	0,1	613	619	599	599
B2	β_{ccc}	549	559	565	546	0,14	544	544	531	530
B2	γ_{CCN}	167	165	169	162	4,5	170	160	162	154

Примечание: * Размерность частот колебаний (ν) в см^{-1} , интенсивностей в ИК-спектрах в Км/моль. Естественные координаты q описывают валентные колебания связей CH; Q – валентные колебания связей кольца; γ – колебание валентных углов безольного кольца; β – изменения углов CCH; ρ – выход связей CH из плоскости кольца; χ – изменения двухгранных углов между отдельными фрагментами кольца [3].

** Качественное описание интенсивностей в инфракрасном спектре: s – сильная; vs – очень сильная; m – средняя; w – слабая; sh – крыло.

2. Учет ангармонизма приводит к существенно лучшему согласию расчетных и экспериментальных значений колебательных состояний. Особенno это касается валентных и деформационных колебаний связей C-H (диапазон $> 1200 \text{ см}^{-1}$). Для дейтерозамещенного бензонитрила – C6D5CN (табл. 1) в задачах идентификации соединений по их спектрам достаточно гармонического приближения теории колебаний. Масштабирующее соотношение $v_{anh} = (0,9813 - 8,35 \cdot 10^{-6} v_h)^* v_h$ из работы [8] удовлетворительно описывает влияние ангармонизма только для базовых молекул. При учете стандартной энергетической щели между колебательными состояниями ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) в бензонитриле имеют место 15 резонансов Ферми. Однако сдвиг состояний за счет указанных резонансов не приводит к заметному улучшению согласия расчетных данных с экспериментом и полностью перекрывается вторым порядком теории возмущения.

Таблица 2
Интерпретация колебательного спектра p-галоидзамещенных бензонитрила (X = F, Cl, Br)

Форма колеб	p-F-бензонитрил			p-Cl-бенzonитрил			p-Br- бенzonитрил		
	v_{exp} [9]	v_{anh}	ИК	v_{exp} [9]	v_{anh}	ИК	v_{exp} [9]	v_{anh}	ИК
q_{CN}	2237s	2259	31,7	2236s	2260	30,3	2237s	2260	32,4
Q,γ	1605vs	1612	75,5	1596vs	1597	40,1	1588s	1593	42,9
Q,γ	1594sh	1582	5,57	1576w	1561	0,51	–	1559	0,23
β	1508s	1509	93,1	1485vs	1487	55,4	1480vs	1485	49,1
β	1408m	1409	1,81	1401s	1400	7,47	1401m	1397	9,96
Q	1291w	1302	0,59	1300w	1296	0,03	1277w	1299	0,10
β	1250m	1291	0,66	1259w	1292	1,65	1245w	1291	1,64
q_{CX}	1240s	1257	107,	594s	580	18,1	543	533	11,1
Q_{CC}	1196w	1190	0,17	1199w	1193	0,00	1180w	1193	0,20
β	1159s	1158	18,6	1174w	1177	0,57	1171w	1177	0,86
β	1096s	1098	6,10	1115w	1109	3,26	1096m	1108	3,28
Q,γ	1017m	1007	1,85	1093s	1080	64,9	1070s	1062	33,9
Q,γ	840	835	6,84	1017s	1006	23,2	1014s	1002	35,3
γ	683	683	16,4	779m	778	8,32	769m	766	7,81
γ	645w	643	0,01	642	638	0,03	641	638	0,03
β_{ccc}	547	544	0,33	543	545	0,15	548	545	0,12
γ	407s	403	1,46	351w	344	2,20	274w	268	1,61
β_{CCX}	402s	393	1,57	302	296	0,00	257w	258	0,37
γ_{CCN}	157m	151	7,00	142m	141	7,08	140	132	6,43

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ρ	950w	940	0,00	951w	946	0,04	949	960	0,00
ρ	939w	935	0,10	—	944	0,00	—	956	0,00
ρ	842vs	829	59,3	828vs	823	46,4	849vs	830	42,7
ρ	810	811	0,00	—	820	0,00	—	829	0,00
ρ, χ	708w	696	1,52	705w	701	1,21	701w	713	0,64
ρ, χ	540	551	16,9	542s	550	17,7	540s	552	17,5
ρ_{CN}	466w	468	0,00	434w	439	0,28	425	434	0,37
χ	405	411	0,00	—	405	0,00	—	408	0,00
ρ_{CN}	267w	268	0,33	236w	234	1,62	224m	224	2,54
$\rho_{\text{CC}}, \rho_{\text{CN}}$	118w	106	5,17	103w	88	4,58	100w	78	3,89

3. Идентификация моногалоидозамещенных бензонитрила может быть осуществлена по частотам и интенсивностям колебаний, относящимся к самому заместителю (qCX , βCCX , ρCX ; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), а также по частотам кольцевых деформационных колебаний γ (валентные углы CCC). Поведение этих колебаний определяется типом галоидозамещения (пара-, орто-, метаположения относительно фрагмента CCN) и свойствами самого заместителя. В общей классификации замещенных бензола исследуемые соединения относятся к дизамещенным бензола. Поэтому данные, представленные в табл. 2–4, коррелируют с данными по колебательным спектрам для дигалоидозамещенных бензола из монографии [3]. Расхождение экспериментального значения частоты валентного колебания связи CN с расчетными данными по всем исследуемым соединениям ($\Delta v_{\text{anh}} \sim 70 \text{ cm}^{-1}$) можно объяснить выбором базиса атомных функций квантового метода. Однако указанное колебание является характеристичным по частоте, форме и интенсивности, отделено от остальных колебаний и легко идентифицируется. Фрагмент CCN является линейным, что и подтверждается расчетными данными в табл. 1–4 (γ_{CCN} и ρ_{CN}) для частоты колебания угла CCN ($\sim 150 \text{ cm}^{-1}$).

Таблица 3
Интерпретация колебательного спектра *m*-галоидозамещенных бензонитрила ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

Тип сим	Форма колеб	<i>m</i> -F-C ₆ H ₄ N			<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ N			<i>m</i> -Br C ₆ H ₄ N		
		v _{exp}	v _{anh}	ИК	v _{exp}	v _{anh}	ИК	v _{exp}	v _{anh}	ИК
A'	q _{CN}	2238s	2262	20,3	2230s	2262	19,7	2235s	2262	20,3
A'	Q, γ	1610s	1610	24,1	1594m	1595	6,40	1494m	1593	5,14
A'	Q, γ	1586vs	1590	57,1	1575s	1568	34,3	1569s	1564	35,5
A'	β	1482s	1485	41,2	1477s	1473	26,1	1484s	1471	23,5
A'	β	1434s	1433	24,5	1415m	1411	12,5	1411m	1409	12,0
A'	Q, β	1311m	1321	3,60	1308w	1313	1,35	1307w	1313	1,22
A'	β	1269s	1276	29,2	1269w	1277	0,69	1269w	1280	1,24
A'	q _{cx}	1253s	1265	48,7	845s	832	44,2	824s	807	35,4
A'	β	1165m	1163	0,25	1166w	1170	0,19	1174w	1171	0,15
A'	Qc, β	1127s	1137	15,4	1198s	1191	18,9	1193s	1188	13,7
A'	β	1084m	1079	3,14	1099m	1095	8,07	1093m	1095	2,91
A'	Q, γ	1005m	991	0,35	1000w	988	1,60	999m	986	3,35
A'	Q, γ	929s	931	29,1	1085m	1079	22,8	1077s	1068	19,3
A'	γ	708m	710	2,06	677	675	6,75	667m	661	7,80
A'	β_{ccc}	569m	565	0,82	583m	556	0,55	576m	555	0,65
A'	γ	523s	515	5,17	462w	454	0,11	459m	454	0,21
A'	γ	457m	451	0,26	417w	402	5,76	308m	304	3,60
A'	β_{ccx}	391	385	0,83	294w	291	0,39	256m	257	1,07
A'	γ_{CCN}	158	146	5,53	143	132	5,15	142sh	120	4,36

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

A''	ρ	979w	956	0,15	977w	962	0,31	977w	970	0,36
A''	ρ	911sh	890	0,00	911w	902	0,65	912m	912	0,72
A''	ρ	875s	864	19,7	885m	880	10,7	887m	898	9,10
A''	ρ	792s	782	40,7	788m	784	31,9	787m	790	28,4
A''	ρ,χ	675s	673	10,5	677s	677	14,6	677s	683	15,2
A''	ρ,χ	606m	608	1,16	559w	589	1,25	554w	591	1,30
A''	ρ_{CX}	470s	472	5,19	450s	451	5,76	439s	449	5,80
A''	ρ_{CN}	393m	393	1,43	381m	387	1,48	378m	388	1,60
A''	χ	244w	237	0,17	194w	190	0,20	183m	178	0,81
A''	ρ_{CC}	154s	139	3,02	140m	134	2,62	128m	130	1,97

4. Проведенный теоретический анализ колебательных состояний бензонитрила и его моногалоидозамещенных дает основание для пересмотра интерпретации этих состояний, предложенной в работах [1, 9, 11]. Для бензонитрила это касается частот неплоских колебаний типа A_2 , неактивным, согласно правилам отбора [3] и проявляющим слабую интенсивность за счет ангармонизма колебаний. Для моногалоидозамещенных бензонитрила в диапазоне 220–650 cm^{-1} имеет место перераспределение частот по типам симметрии $B_1(A'')$ и $B_2(A')$ (табл. 2–4) по сравнению с предложенными в работе [9]. Учитывая, что формы колебаний для частот этого диапазона малы по абсолютной величине, а разница в значениях интерпретированных частот достигает $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$, результаты для гармонических силовых полей, полученных путем решением обратных спектральных задач [5], могут оказаться неадекватными.

Таблица 4
Интерпретация колебательного спектра о-галоидозамещенных бенzonитрила ($X = F, Cl, Br$)

Тип сим	Форма колеб	o-F- C_6H_4N			o-Cl- C_6H_4N			o-Br- C_6H_4N		
		v_{exp}	v_{anh}	ИК	v_{exp}	v_{anh}	ИК	v_{exp}	v_{anh}	ИК
A'	q_{CN}	2237s	2265	22,6	2235s	2264	15,2	2229	2262	14,2
A'	Q,γ	1612s	1612	26,8	1593s	1594	12,1	1580	1592	11,8
A'	Q,γ	1576s	1582	17,5	1576w	1568	5,21	1566	1566	6,25
A'	β	1493s	1493	70,1	1473s	1470	28,6	–	1467	26,1
A'	β	1455s	1453	22,9	1436s	1434	25,8	–	1432	23,9
A'	Q,β	1298m	1311	1,93	1284m	1297	1,40	–	1297	2,37
A'	β	1278s	1274	31,2	1265m	1259	3,54	–	1259	3,31
A'	q_{CX}	1243s	1249	28,4	678s	672	14,2	658	654	11,4
A'	β	1158m	1156	1,85	1162m	1164	0,52	1159	1164	0,55
A'	Qc,β	1192m	1186	1,79	1205m	1196	0,98	1194	1197	0,30
A'	β	1103s	1101	11,1	1131s	1127	8,53	1118	1121	3,31
A'	Q,γ	1031m	1031	2,68	1058s	1048	23,7	–	1042	6,12
A'	Q,γ	837s	832	13,4	1033m	1033	20,8	1025	1022	33,5
A'	γ	724s	724	7,32	784m	775	6,85	768	769	4,11
A'	β_{CCC}	595m	590	0,73	578w	571	0,51	557	567	0,38
A'	γ	554m	546	1,18	506m	499	2,67	489	485	2,00
A'	γ	457m	452	2,23	396m	386	3,60	304	304	3,70
A'	β_{CCX}	364m	360	1,90	287m	285	0,90	–	252	0,70
A'	γ_{CCN}	151s	143	2,90	140s	135	2,65	134	126	2,74

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

A"	ρ	973w	964	0,01	—	971	0,05	—	983	0,08
A"	ρ	953m	933	2,23	947m	936	1,67	—	948	1,70
A"	ρ	867m	854	0,81	866w	862	0,01	—	878	0,00
A"	ρ	764s	757	57,6	755s	756	48,1	—	764	37,5
A"	$\rho\cdot\chi$	690w	710	2,12	712m	710	2,73	—	739	9,82
A"	$\rho\cdot\chi$	564m	567	1,84	558s	563	3,76	—	574	4,13
A"	ρ_{CX}	488s	489	6,22	459s	464	6,55	—	465	6,99
A"	ρ_{CN}	389m	394	0,99	382m	387	1,30	383	392	1,20
A"	χ	245m	240	1,04	203w	199	0,41	193	192	0,20
A"	ρ_{CC}	151s	129	1,15	132sh	119	1,21	134	116	1,45

На основании прямых квантовых расчетов адиабатического потенциала бензонитрила и его моногалоидозамещенных предложены структурно-динамические модели соединений. Данна интерпретация колебательных состояний, выяснено влияние ангармонических резонансов и межмолекулярного взаимодействия. Выделены колебания, способные идентифицировать соединения по их колебательным спектрам. Показано, что методы функционала плотности DFT/B3LYP могут быть использованы для предсказательных расчетов монозамещенных фенола с линейной структурой фрагмента-заместителя, что подтверждается результатами, представленными в публикациях [10, 12, 13, 14].

Библиографический список

1. **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.
2. **Березин, К. В.** Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004. – 432 с.
3. **Волькенштейн, М. В.** Колебание молекул. / М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М. : Гостехиздат, 1949. – Т. 2. – 486 с.
4. **Грибов, Л. А.** Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
5. **Пулин, В. Ф.** Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 569 с.
6. **Свердлов, Л. М.** Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Kovner, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
7. **Элькин, П. М.** Квантомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005. – 179 с.
8. **Deadly, L.** Infrared intensities as a quantitative measure of intramolecular interations. – XXI. Substituted benzonitrilees / L. Deadly, A.R. Katritzky, R.A. Shanks, R.D. Topsom // Spectrochimica Acta. – 1973. – Vol. 29A, № 1. – P. 115–121.
9. **Green, J. H. S.** Vibrational spectra of benzene derivatives.–XVII. Benzonitrile and substituted behzonitriles / J. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica Acta. – 1976. – Vol. 32A, № 11. – P. 1279–1286.
10. **Hiremath, C. S.** Revised vibrational band assignments for the experimental IR and Raman spectra of 2,3,4-trifluorobenzonitrile based on ab initio, DFT and normal coordinate calculations / C. S. Hiremath, G. B. Kalkoti, M. K. Aralakkanavar // Spectrochimica acta. – 2009. – Vol. 74A, № 1. – P. 200–204.
11. **Kiwaе, A.** Vibrational spectra of benzonitrile-p-d and benzonitrile-d5 and force field of benzonitrile / A. Kiwaе, M. Katsunosuke // Spectrochimica Acta. – 1977. – Vol. 35A, № 7. – P. 841–845.
12. **Krishnakumar, V.** Scaled quantum chemical studies on the vibrational spectra of 4-bromo benzonitrile / V. Krishnakumar, N. Surumbarkuzhal, S. Muthunatesan // Spectrochimica Acta. – 2009. – Vol. 71A, № 5. – P. 1810–1813.
13. **Mukherjee, V.** Quantum chemical determination of molecular geometries and interpretation of FTIR and Raman spectra for 2,4,5- and 3,4,5-tri-fluoro-benzonitriles / V. Mukherjee, K. Singh, N. P. Singh, R. A. Yadav // Spectrochimica acta. – 2008. – Vol. 71A, № 4. – P. 1571–1580.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

14. Sundaraganesan, N. Molecular structure and vibrational spectra of 3-chloro-4-fluoro benzonitrile by ab initio HF and density functional / N. Sundaraganesan, C. Meganathan, B. D. Joshua, P. Mani, A. Jayaprakash // Spectrochimica Acta. – 2008. – Vol. 71A, № 3. – P. 1134–1139.

УДК 539.194: 541.183.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОНФОРМЕРОВ ЗАРИНА

М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, А.С. Кладиева

На основании модельных неэмпирических расчетов геометрической и электронной структуры зарина показана возможность предсказательных расчетов ИК и КР спектров высокотоксичных фосфорорганических соединений.

Ключевые слова: колебательные спектры зарина, конформеры зарина, DFT-методы, адиабатический потенциал, ангармоничность.

Key words: vibrational spectra, sarin, conformation, DFT methods, adiabatic potential, anharmonicity.

Пока еще не синтезированы и не исследованы многие высокотоксичные соединения, которые могут представлять экологическую угрозу. Контроль осуществляется международная Конвенция о запрещении химического оружия.

Для изучения свойств высокотоксичных соединений в научных целях Конвенцией разрешено использовать спектральные методы, что позволяет идентифицировать соединения по их структурным формулам. На сегодняшний день такими предсказательными возможностями обладают теоретические методы колебательной спектроскопии.

На этом пути четко прослеживаются два подхода. Первый из них, заявленный в работе [4], опирается на известный фрагментарный метод [3]. Метод использует библиотеку изученных молекулярных фрагментов. До недавнего времени он был доминирующим в арсенале теоретических методов ИК-спектроскопии при осуществлении предсказательных расчетов сложных молекулярных систем. На то были веские причины. Это и отсутствие соответствующей задачам вычислительной техники, но главное – точность имеющихся квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений, позволяющих оценить систему гармонических силовых постоянных.

Тонким местом метода считалась предложенная в [3] методика сшивки фрагментов, а также база данных метода для циклических фрагментов. В последнем случае возникает проблема зависимых координат. Нельзя списывать со счетов и определенный произвол при формировании базы данных фрагментарного подхода для силовых постоянных и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов. Кроме того, подход не использует информацию о спектрах комбинационного рассеяния (КР) отдельных молекулярных фрагментов. Влияние ангармонизма колебаний в фрагментарном подходе не учитывалось.

Второй подход связан с использованием неэмпирических квантовых методов расчета структуры и спектров многоатомных молекул. В настоящее время этот подход доминирует в предсказательных расчетах колебательных спектров сложных молекулярных соединений, а авторы этой статьи имеют опыт в подобных расчетах [5, 8–10].