

2. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.

3. *Элькин, П. М.* Метрические соотношения для естественных колебательных координат в задачах обертоновой спектроскопии / П. М. Элькин, В. И. Березин, В. И. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 73, № 5. – С. 694–696.

4. *Choo, J.* Infrared and Raman spectra and molecular mechanics calculations of 4H-pyran and related molecules / J. Choo, K. Lee, J. Laane // Journal of Molecular Structure. – 1996. – Vol. 376. – P. 255–259.

5. *Frisch, M. J.* Gaussian 03. Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

6. *Moon, S.* Vibrational spectra and conformation of 1,4-cyclohexadiene and its oxygen analogues: ab initio and density functional calculation / S. Moon, Y. Kwon, J. Choo // Journal of Molecular Structure. – 1998. – Vol. 470. – P. 265–275.

УДК 539.196.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ. СПИРТЫ

М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова

На примере молекул метанола и этанола описывается методика учета ангармонических резонансов при построении структурно-динамических моделей кислородосодержащих соединений. Расчеты спектров осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний неэмпирическим квантовым методом DFT/B3LYP для 12-ти базисных наборов от 6–31 G(d) до 6–311 ++G(d,p).

Ключевые слова: спирты, метанол, этанол, адиабатический потенциал, молекулярное моделирование, неэмпирические методы, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

Key words: spirits, methanol, ethanol, adiabatic potential, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

Одна из основных задач молекулярного моделирования – анализ параметров адиабатического потенциала молекулярных соединений. Существуют две методики. Первая основана на решении обратных колебательных задач [4, 8]. Недостатки этой методики подробно описаны в диссертации [1]. Вторая методика использует неэмпирические квантовые методы оценки геометрической и электронной структуры молекул [7]. Здесь предпочтение отдается методам функционала плотности (DFT-методам) [10], а основной проблемой является выбор базиса расчета. Критерием служит хорошее совпадение результатов расчета фундаментальных колебательных состояний с экспериментом.

Для кислородосодержащих соединений ситуация иная. Для ряда простых молекул до настоящего времени нет устоявшейся интерпретации частот колебаний. Имеет место смещение полос при проведении эксперимента для различных фазовых состояний из-за образования димеров.

Предметом данной публикации является отработка методики использования современных компьютерных технологий в моделировании геометрической структуры и колебательных спектров различных кислородосодержащих соединений. Объект исследования – спирты.

Анализ колебательных состояний. Метиловый спирт (CH₃OH) хорошо изучен методами колебательной спектроскопии. Приведенная в монографии [8] интерпретация колеба-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

тельного спектра метанола и дейтерозамещенных метанола считается весьма надежной. Гармоническое силовое поле является «эффективным», поскольку получено на основании решения обратной механической задачи для изотопического ряда.

Молекула метилового спирта имеет плоскость симметрии и принадлежит группе симметрии C_s . Колебания распределены по двум типам симметрии $\Gamma = 8 A' + 4 A''$. Определенные микроволновым методом геометрические параметры молекулы [1]: $R_{CO} = 1,43 \text{ \AA}$; $R_{OH} = 0,96 \text{ \AA}$; $R_{CH} = 1,10 \text{ \AA}$; $A_{COH} = 108,9^\circ$; $A_{HCH} = 109,1^\circ$. Оптимизация геометрии в рассмотренных базисах дает отклонение от эксперимента для длин связей не более $0,01 \text{ \AA}$, для валентных углов $\sim 0,7^\circ$.

Моделирование параметров адиабатического потенциала осуществлялось в рамках метода функционала плотности B2LYP для 12-ти различных базисных наборов от 6–31 G(d) до 6–311 ++G(d,p). Результаты численного эксперимента приведены в таблицах 1–5.

Первый этап методики моделирования параметров адиабатического потенциала состоит в расчете гармонических силовых постоянных и выявлении тех фундаментальных колебаний, для которых может иметь место резонансное взаимодействие (резонанс Ферми [6]). Для метанола такие данные представлены в табл. 1. Для предварительной теоретической интерпретации колебательного спектра метилового спирта в гармоническом приближении можно пользоваться любым базисом, поскольку энергетическая щель между частотами колебаний значительно превышает величину смещения колебательного уровня за счет выбора базиса.

Таблица 1

**Влияние базиса на расчетные значения в гармоническом приближении
фундаментальных частот колебаний**

v	6–31 G(d) – 6–311 G(d,p)				6–31 +G(d) – 6–311 +G(d,p)				6–31 ++ G(d) – 6–311 ++G(d,p)			
3	2997	2989	2980	2974	3011	3003	2994	2989	3010	3003	2994	2989
4	1542	1527	1528	1508	1527	1511	1522	1506	1526	1510	1521	1505
5	1511	1500	1501	1489	1496	1484	1491	1480	1495	1484	1491	1480
9	3039	3034	3020	3015	3059	3055	3041	3037	3059	3055	3041	3037
10	1525	1508	1512	1492	1517	1501	1511	1495	1516	1499	1509	1494

Достоверность найденного силового поля проверяется расчетом фундаментальных состояний дейтерозамещенных метанола по методике, предложенной в диссертации [9]. Результаты приведены в табл. 2. Операция масштабирования (v_m) [5] улучшает совпадение рассчитанных частот фундаментальных колебаний с экспериментом.

Ответ на вопрос, является операция масштабирования корректировкой результатов расчета гармонического силового поля молекулы квантовыми методами или это метод учета ангармонизма колебаний, могут дать модельные расчеты колебательных спектров в ангармоническом приближении. Это второй этап моделирования параметров адиабатического потенциала.

В технологии “Gaussian” [11] по умолчанию резонансы между фундаментальными (v_i) и составными состояниями ($v_j + v_k$) рассматриваются в случае, если энергетическая щель между ними не превышает 10 см^{-1} .

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров метанола и его дейтерозамещенных

Форма колеб.	CH ₃ OH			CH ₃ OD			CD ₃ OH			CD ₃ OD		
	V _{exp}	V _h	V _m	V _{exp}	V _h	V _m	V _{exp}	V _h	V _m	V _{exp}	V _h	V _m
Колебания типа симметрии A'												
q _{OH}	3687	3846	3627	2720	2780	2663	3690	3820	3627	2724	2782	2665
q _{CH}	2973	3112	2973	2965	3115	2976	2235	2309	2221	2228	2308	2220
q _{CD}	2845	2989	2859	2840	2972	2843	2077	2135	2057	2080	2135	2057
β _{OH}	1475	1505	1458	1475	1515	1468	1081	1082	1052	1083	1090	1060
β _{CH}	1425	1480	1434	1327	1484	1438	–	1151	1118	1071	1082	1052
β _{CD}	1345	1357	1316	865	882	859	1297	1327	1287	775	788	768
β _{CO}	1070	1071	1041	1210	1260	1223	858	874	851	1029	1067	1038
Q _{CO}	1034	1042	1013	1041	1055	1026	988	1001	974	983	997	970
Колебания типа симметрии A''												
q _{CH}	2973	3037	2903	2965	3025	2892	2235	2244	2160	2228	2244	2160
β _{OH}	1455	1494	1447	1458	1497	1450	1134	1083	1053	1135	1160	1127
β _{CH}	1160	1168	1135	1160	1165	1132	890	901	877	888	901	877
XX	270	300	294	–	261	256	–	311	304	–	239	234

Примечание. Отнесение основано на расчетах в базисе 6–311 ++G(d,p)

Таблица 3

Влияние резонансов Ферми на интерпретацию валентных колебаний связей СН

i	j	k	F _{ijk}	v ₁	v ₂	i	j	k	F _{ijk}	v ₁	v ₂
6–31 G(d)						6–311+ G(d)					
9	5	10	52,1	2877	2967	9	4	10	48,7	2897	2958
6–31 G(d,p)						6–311 G(d,p)					
9	4	10	45,7	2903	2961	3	5	4	-31,0	2863	2910
6–311 G(d)						3	10	10	78,0	2863	2907
9	5	10	48,5	2858	2948	6–31 ++ G(d,p)					
6–311 G(d,p)						3	5	4	-30,5	2853	2919
3	5	5	158,7	2796	2904	3	10	10	82,1	2853	2914
6–31 +G(d,p)						6–311 ++ G(d,p)					
3	5	4	-30,9	2861	2921	3	5	4	-30,5	2858	2909
3	10	10	82,0	2861	2916	3	10	10	78,1	2858	2904

При такой щели для метанола имеет место резонансное взаимодействие для валентных колебаний связи СН метильной группы (v₃ и v₉) и составных тонов деформационных колебаний этих же связей (v₄ + v₅; v₄ + v₁₀; v₅ + v₁₀). Расчеты с использованием технологии “Gaussian-3” подтверждают сказанное. Указанные резонансы и базисы, в которых они учитываются по умолчанию, представлены в таблице 3. Также имеют место резонансы между основными состояниями v₄, v₅ и обертоном v₁₁ + v₁₂. Последние за счет возмущения, вносимого соответствующей кубической силовой постоянной F_{ijk}, расходятся на величину, не превышающую 15 см⁻¹, что меньше смещений, вызванных сменой базиса расчета.

Анализ результатов (табл. 3) показывает, что резонансное взаимодействие приводит к расхождению взаимодействующих колебательных состояний до величины ~110 см⁻¹, что приводит к удовлетворительному согласию с предложенным в монографии [8] экспериментальным отнесением для колебаний v₃ и v₉.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 4

Влияние ангармонизма колебаний на смещение фундаментальных полос

v	6-31G(d) – 6-311G(d,p)				6-31+G(d) – 6-311+G(d,p)				6-31++G(d) – 6-311++G(d,p)			
	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}
3	-63,5	-61,8	-64,9	-63,7	-61,9	-60,2	-62,2	-60,9	-62,0	-60,2	-62,3	-60,9
4	8,7	14,8	8,1	23,9	20,5	53,9	14,1	43,6	21,8	61,8	15,4	48,6
5	68,6	174	69,2	-7,8	-116	-68,8	-176	-75,0	-111	-67,5	-171	-73,8
9	-84,9	-83,4	-84,7	-84,1	-85,1	-84,1	-83,4	-82,6	-85,1	-84,1	-83,4	-82,6
10	-9,9	0,2	-7,0	-11,6	3,9	-11,3	-0,3	-11,4	5,2	-11,3	1,5	-11,2
v	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i
3	-265	-426	-264	-181	-58,1	-132	42,7	-107	-70,7	-144	32,5	-116
4	-67,8	-74,8	-75,4	-86,0	-88,1	-132	-79,5	-121	-90,1	-143	-80,9	-127
5	-139	-282	-139	-39,9	109	44,6	190	52,9	102	42,9	184	51,2
9	-130	-86,4	-130	-73,1	-62,8	-97,0	-105	-92,2	-68,1	-97,8	-63,1	-93,4
10	-41,8	-55,5	-43,4	-38,1	-61,0	-41,1	-52,3	-40,0	-62,8	-41,0	-54,2	-39,8

Для ряда базисов энергетическая щель между фундаментальными состояниями ν_3 , ν_9 и обертонами $\nu_4 + \nu_5$; $\nu_4 + \nu_{10}$; $\nu_5 + \nu_{10}$ превышает 10 см^{-1} . По умолчанию, технология “Gaussian-3” не рассматривает взаимодействие между ними как учет резонансов Ферми, а смещение колебательных состояний рассчитывается в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка. Данные приведены в табл. 5. У колебательного состояния ν_3 такое смещение для ряда базисов может достигать $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. За рамки адиабатической теории Борна-Оппенгеймера [2] ($\Delta < 0,1 \nu_3$) этот результат не выходит, однако приводит к расхождению с экспериментом $\sim 100 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 5

Влияние базиса на параметры колебательного спектра метилового спирта

Форма колеб.	V _{exp} [8] (ИК)	V _h	V _m	V _{anh}	ИК	КР	V _h	V _m	V _{anh}	ИК	КР
		6-31 ++G(d); 6-31 ++G(d,p); 6-311 ++G(d); 6-311 ++G(d,p)									
		Минимум					Максимум				
q _{OH}	3687 с	3760	3572	3576	12,4	75,1	3846	3650	3668	30,0	82,4
q _{CH}	2973 о.с.	3112	2973	2972	27,3	74,3	3141	3000	2995	30,6	76,9
q _{CH}	2845 с	2989	2859	2845	68,1	151	3010	2878	2960	74,3	159
β _{CH3}	1475 ср.	1505	1458	1463	4,97	12,5	1526	1478	1486	5,18	13,7
β _{CH3}	1425 сл.	1480	1434	1448	5,06	4,05	1495	1449	1465	7,72	5,39
β _{COH}	1345 с	1354	1313	1310	20,9	2,68	1369	1327	1325	24,1	3,26
β _{CH3}	1070	1071	1041	1055	0,20	7,46	1077	1047	1060	2,67	8,52
Q _{CO}	1034 о.с.	1042	1013	1014	127	1,40	1051	1022	1024	133	2,18
q _{OH}	2973 о.с.	3037	2903	2901	63,5	81,5	3059	2923	2937	72,3	86,8
β _{CH3}	1455 ср.	1494	1447	1457	2,49	12,7	1516	1469	1479	3,31	13,96
β _{CH3}	1160 сл.	1168	1135	1141	0,23	3,81	1176	1142	1150	0,37	4,88
xx	270	300	293	289	134	1,43	322	315	302	154	2,19

Примечание. Приняты обозначения: с – сильная, о.с. – очень сильная, ср. – средняя, сл. – слабая. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в км/моль , в КР – $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Влияние базиса на параметры колебательного спектра этилового спирта

Форма колеб.	v _{exp} [12]	Минимум				Максимум			
		v _h	v _{anh}	ИК	КР	v _h	v _{anh}	ИК	КР
qOH	3336 vs	3758	3581	10,8	105	3843	3676	28,0	116
qCH3	2950 s	3098	2957	29,8	62,2	3118	2973	35,7	65,4
qCH4	2920 s	3032	2911	16,6	143	3051	2939	18,8	156
qCH2	2880 s	2978	2843	71,2	120	2997	2870	78,6	128
βCH2	1480 w	1526	1484	1,52	3,30	1546	1503	1,77	3,92
βCH3	1474 s	1500	1458	3,21	12,5	1522	1481	4,15	14,5
βCH2	1422 m	1448	1396	13,3	3,08	1463	1414	18,5	3,62
βCH3	1381 s	1404	1371	0,44	0,08	1421	1386	2,06	0,25
βCOH	1273 m	1258	1224	68,8	3,20	1272	1240	76,2	4,03
βCH2	1099 s	1094	1071	22,2	6,87	1104	1082	29,1	7,29
QCO	1050 s	1032	1005	65,1	4,10	1038	1012	69,7	4,27
βCH3	880 s	897	879	14,2	5,85	903	886	14,9	6,46
βCCO	433 m	418	415	12,2	0,34	418	418	13,3	0,36
qCH3	2975 s	3105	2964	32,4	44,4	3126	2979	39,2	47,5
qCH2	2880 s	3004	2860	53,0	110	3024	2871	59,2	113
βCH3	1450 m	1482	1443	7,10	8,75	1506	1466	7,73	9,93
βCH2	1273 m	1299	1266	0,06	8,09	1309	1276	0,11	9,26
βCH2	1149 vw	1176	1143	3,73	0,65	1186	1156	3,91	0,88
βCH2	802 w	821	815	0,04	0,15	827	820	0,16	0,19
xxOH	–	271	263	58,2	1,34	299	313	117	1,86
XX	–	232	244	33,3	0,09	245	276	78,88	0,61

Заключительный этап методики: выяснить, за счет чего в ряде базисов имеет место расхождение с экспериментом, существенное для задач идентификации соединений по их колебательным спектрам. Для этого обратимся к ангармоническим поправкам, определяющим сдвиг фундаментальных полос колебаний (табл. 4):

$$X_{ii} = \frac{9}{4} \chi_{ii} X_i = \frac{3}{4} \sum_r \chi_{ir} \quad (1)$$

Указанные поправки получаются из известного выражения [11] для колебательных состояний

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

где χ_{sr} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями параметров адиабатического потенциала, ω_s – частоты фундаментальных колебаний, n_s – колебательные квантовые числа.

Диагональные поправки X_{ii} существенно зависят от базиса только для деформационных колебаний связей СН (v_4, v_5). Для поправок X_i такая зависимость имеет место для колебаний v_3, v_4, v_5, v_9 . Это как раз те колебания, для которых возможно резонансное взаимодействие с обертонами.

Выражения для ангармонических постоянных имеют вид [13]:

$$\chi_{ii} = \frac{1}{4} \left\{ F_{iii} - \frac{15F_{iii}^2}{v_i} - \frac{\sum F_{ij}^2}{v_j} \frac{8v_i^2 - 3v_j^2}{4v_i^2 - v_j^2} \right\} \quad (3)$$

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

$$\chi_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ F_{iij} - \frac{6F_{ij}F_{ij}}{v_i} - \frac{4F_{ij}^2 v_i}{4v_i^2 - v_j^2} - \sum \left(F_{ik} - \frac{F_{kij}}{v_k} \right) - \frac{F_{ijk} v_k (v_k^2 - v_i^2 - v_j^2)}{(v_i + v_k + v_k)(v_i + v_k - v_k)(v_i - v_k + v_k)(v_i - v_k - v_k)} \right\} \quad (4)$$

Последнее слагаемое в выражении (3), второе и четвертое слагаемые в выражении (4) содержат резонансные знаменатели, что отражается на величинах ангармонических поправок, приведенных в таблице 4.

Для колебательных состояний, энергетическая щель между которыми меньше 10 см^{-1} , как сказано выше, теория возмущений сводится к учету резонанса Ферми. Расхождение резонирующих уровней определяется соотношением [3].

$$E = \{(v_i + v_j + v_k) \pm (K_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk}) / 2 + (v_i - v_j - v_k)^2)^{1/2}\} / 2 \quad (5)$$

Приведенные в таблице 3 расчетные данные иллюстрируют применение соотношения (5). Для базисов, которые не вошли в таблицу 3, расхождение с экспериментом для частот валентных колебаний связей СН (v_3, v_9) достигает 100 см^{-1} , для остальных не превышает 50 см^{-1} (табл. 5–6).

Зависимость от базиса расчетных значений кубических и квартичных силовых постоянных, входящих в выражения для ангармонических постоянных χ_{ij} , несущественна. Следовательно, основная причина расхождения экспериментальных значений фундаментальных состояний с модельными расчетами заключается в выборе барьера учета резонансного взаимодействия. Его увеличение исключит имеющиеся существенные отклонения расчетных значений фундаментальных частот колебаний от экспериментальных данных.

1. Выбор базиса для теоретической интерпретации фундаментальных колебательных состояний метанола не имеет решающего значения. Подбор энергетической щели для учета резонансного взаимодействия колебательных состояний позволяет устранить имеющееся расхождение экспериментальных и расчетных значений валентных фундаментальных колебаний метильной группы.

2. Неэмпирические квантовые методы позволяют дать достоверную оценку гармонических силовых постоянных метилового спирта. Операцию масштабирования следует рассматривать как возможность качественного учета эффектов ангармоничности.

3. Расчетные значения интенсивностей в спектрах ИК и КР зависят от выбора базиса. Однако качественная оценка указанных молекулярных параметров при этом не меняется.

Проиллюстрируем применение предложенной методики на молекуле этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). В табл. 6 приведены данные по расчету параметров колебательных спектров для всего базисного набора.

За исключением частоты валентного колебания связи ОН результаты вычислительного эксперимента позволяют дать надежную интерпретацию фундаментальным состояниям соединения. Имеющееся расхождение объясняется тем, что экспериментальные данные приведены для конденсированного состояния [12], где имеет место межмолекулярное взаимодействие (типа водородной связи) между мономерами. Такое взаимодействие понижает частоту валентного колебания до 200 см^{-1} .

Библиографический список

1. Березин, В. И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Березин Валентин Иванович. – Саратов, 1983.
2. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : ЛГУ, 1983. – 232 с.
3. Герцберг, Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Мир, 1969. – 772 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. Краснощеков, С. В. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
6. Лисица, М. П. Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 250 с.
7. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов н/Д. : Феникс, 1997. – 560 с. – ISBN 5-222-00106-7.
8. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
9. Элькин, П. М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Элькин Павел Михайлович. – Саратов, 2005.
10. *A new approach* to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method / H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsui // Journal of Physical Chemistry. A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.
11. *Gaussian 03*. Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc, 2003.
12. Mikawa, Y. Polarized infrared spectra of crystals of ethyl alcohol / Y. Mikawa, J. W. Brasch, R. J. Jakobsen // Spectrochimica Acta. – 1971. – Vol. 27A. – P. 529–539.
13. Nielsen, H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЯТИЧЛЕННЫХ
АЗАЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
1,2,5- и 1,3,4-ОКСОДИАЗОЛЫ И ТИАДИАЗОЛЫ**

М.Д. Элькин, А.П. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова

Построены структурно-динамические модели пятичленных циклических соединений 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазола и тиадиазола с учетом ангармонических эффектов. Выявлено влияние выбора базисного набора на результаты теоретического анализа колебательных состояний исследуемых соединений. Расчеты спектров осуществлены неэмпирическим квантовым методом DFT/B3LYP для 12-ти базисов от 6–31 G(d) до 6–311 ++G(d,p).

Ключевые слова: оксодиазол, тиадиазол, молекулярное моделирование, неэмпирические методы, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

Key words: oxodiazole and thiadiazole, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

Пятичленные азациклические соединения – 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолы и тиадиазолы (см. рис.) являются фрагментами сложных молекулярных систем, имеющих важное практическое назначение. При построении структурно-динамических моделей таких соединений спектроскопические методы исследования, в том числе и колебательная спектроскопия, являются доминирующими. На этом пути появляется возможность оценить адиабатический потенциал молекулярной системы, отвечающий за физико-химические свойства соединений.