
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ключевые слова: колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК-спектры, ангармонизм колебаний, карбоновые кислоты, димеры карбоновых кислот, адиабатический потенциал, межмолекулярное взаимодействие, внутримолекулярное взаимодействие, силовые постоянные.

SYSTEMS ANALYSIS MODEL CALCULATION THE ADIABATIC POTENTIAL PARAMETERS OF CARBOXYLIC ACID DIMERS

Elkin Mihail D., Professor, Doctor of Physics, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: elkinmd@mail.ru.

Nuralieva Diana M., postgraduate student, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20 a, e-mail: kofl@aspu.ru.

Dzhalmuhambetova Elena A., Ph.D., Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: kof@aspu.ru.

Gaisina Alfiya R., Assistant, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru.

Alykova Olga M., Ph.D., Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20a, e-mail: kof@aspu.ru.

This work is devoted to the construction of structural-dynamic models of carboxylic acid dimers compounds. The geometric parameters of molecules are defined for researching compounds, such as a valence bond lengths and angles between them. A method is described for evaluation of the anharmonic shift of bands in vibrational spectra of polycyclic compounds based on the results of ab initio quantum calculations for the adiabatic potential – cubic and quartic force constants. The frequencies of the vibrational spectra and their integrated intensities are obtained. Modeling of molecular geometry and anharmonic vibrational spectra was carried out under the suggestion of planar configuration of the compounds. The calculation was performed by density functional quantum method DFT/B3LYP with different basis. A complete interpretation of the fundamental vibrational states of the compounds is carried out. Accounting for polarization and diffusion effects of the atomic basis does not impact on the interpretation of vibrational spectra. Analysis of the adiabatic potential parameters suggests and the anharmonic shift was carried out. A modeling results of the studied compounds were compared with the available experimental data on vibrational spectra of the investigated compounds. It can be concluded that predictive quantum calculations for the adiabatic potential of carboxylic acid dimers is reliable and give the possibility of their spectral identification.

Key words: vibrational spectra, molecular spectra, IR-spectra, anharmonicity of vibration, carboxylic acid, carboxylic acid dimers, adiabatic potential, intermolecular interaction, intramolecular interaction, force constants.

Введение. Построение структурно-динамических моделей димеров карбоновых кислот связано с оценками гармонических и ангармонических силовых постоянных в рамках неэмпирических квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений.

Цель данной публикации – изложение подхода к интерпретации колебательных состояний димеров карбоновых кислот в высокочастотной области спектра, использующей системный анализ результатов модельных расчетов кубических и квартичных силовых постоянных.

Одной из основных проблем такого подхода является выбор метода расчета и атомного базиса. Доминирующим является метод функционала плотности DFT/B3LYP [8]. Выбор

базиса практически не влияет на результаты оптимизации геометрических параметров и теоретической интерпретации фундаментальных колебаний в диапазоне ниже 1800 см^{-1} .

В таблицах 1–2 представлена интерпретация фундаментальных колебательных состояний простейшего представителя данного класса соединений – мономера и димера муравьиной кислоты (МК). Пример иллюстрирует характер поведения полос в ИК- и КР-спектрах, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента ($X=\text{COOH}$) соединения при переходе от мономера к димеру соединения.

Таблица 1

Интерпретация колебательных состояний мономера МК

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [9]	6_311G*		6_311+G*		6_311G**		6_311+G**		Мин		Макс	
		$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ИК	КР
Q_{OH}	3566	3702	3482	3735	3533	3698	3480	3736	3535	30	76	62	82
Q_{CH}	2943	3055	2890	3039	2878	3069	2897	3054	2887	43	117	59	123
$Q_{\text{C=O}}$	1770	1842	1808	1838	1803	1821	1786	1817	1783	340	5,5	409	11
β, β_{OH}	1387	1419	1353	1412	1384	1412	1414	1404	1384	2,3	6,6	4,4	10
β_{OH}	1229	1319	1266	1311	1256	1299	1238	1294	1227	3,9	0,3	9,1	1,1
Q_{CO}	1105	1141	1108	1134	1102	1134	1100	1127	1094	251	1,7	281	2,4
γ_{OCO}	625	633	627	633	626	630	623	630	623	44	3,8	49	4,6
ρ_{CH}	1032	1053	1032	1059	1037	1047	1027	1053	1032	1,5	1,4	2,9	1,6
χ_{OH}	638	721	677	703	658	697	655	680	637	150	0,7	175	2,3

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний димера МК

Номер колеб	Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [5, 6]	6_311G*		6_311+G*		6_311G**		6_311+G**		Интенсив	
			$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{Г}}$	$\nu_{\text{анг}}$	Мин	Макс
1(A_g)	Q_{OH}	2802	3212	2890	3238	2936	3128	2776	3165	2834	189	221
	Q_{CH}	2949	3080	2906	3088	2897	3063	2890	3073	2885	335	378
	$Q_{\text{C=O}}$	1670	1735	1690	1721	1676	1719	1674	1707	1661	11,4	19,7
	β_{OH}	1439	1474	1427	1448	1408	1483	1434	1459	1412	16,3	12,8
	β, β_{OH}	1373	1411	1375	1396	1360	1406	1373	1394	1359	6,11	7,98
	Q_{CO}	1228	1256	1228	1242	1214	1261	1235	1249	1220	5,96	8,25
	γ_{OCO}	680	687	682	680	676	690	686	684	679	6,16	7,52
10(A_u)	ρ_{CH}	1060	1092	1064	1080	1058	1103	1072	1092	1062	51,5	68,3
	χ_{OH}	945	975	943	949	930	995	960	976	951	179	272
14(B_g)	ρ_{CH}	1050	1072	1053	1066	1049	1081	1059	1074	1053	3,11	3,65
	χ_{OH}	917	947	911	918	896	972	932	951	908	0,36	1,00
17(B_u)	q_{OH}	3000	3300	3010	3313	3015	3239	2930	3261	2967	1705	2156
	q_{CH}	2944	3075	2900	3084	2897	3056	2884	3068	2885	229	365
	$Q_{\text{C=O}}$	1734	1797	1759	1781	1743	1790	1751	1774	1735	791	892
	β_{OH}	1415	1448	1405	1435	1397	1452	1406	1438	1394	0,07	4,11
	β, β_{OH}	1365	1406	1371	1388	1351	1405	1372	1391	1356	46,2	49,6
	Q_{CO}	1218	1257	1225	1245	1217	1263	1233	1252	1220	342	394
	γ_{OCO}	697	711	706	701	697	720	715	711	705	43,6	56,2

Иная ситуация имеет место для диапазона $3200\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связей CH и OH, а также обертоны деформационных колебаний этих связей. Расхождение для вычисленных частот валентных колебаний связей OH доходит до величины $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ [4, 5].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Указанная зависимость результатов модельных расчетов колебательных состояний от метода и базиса приводит к различной интерпретации экспериментальных данных в высокочастотной области колебательного спектра в димерах карбоновых кислот [9–18].

Ангармоническая модель молекулярных колебаний. Будем исходить из модельного квантового уравнения для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения [19]

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + \mu^{1/4}P_\alpha\mu^{-1/2}P_\beta\mu^{1/4} + \frac{1}{3}F_{srt}Q^sQ^rQ^t + \frac{1}{12}F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u, \quad (1)$$

соотношения для энергий колебательных состояний [20]

$$E^n = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2), \quad (2)$$

и аналитических выражений для ангармонических постоянных [6, 7], полученных в рамках обычной схемы теории возмущения,

$$\chi_{ss} = \frac{1}{16}F_{ssss} - \frac{5}{48}(F_{sss})^2 \frac{1}{v_s} + \frac{1}{32}(F_{ssr})^2 \left(\frac{1}{2v_s - v_r} - \frac{1}{2v_s + v_r} - \frac{4}{v_r} \right) (1 - \delta_{sr}), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & \frac{1}{16}F_{ssr} - \frac{1}{8}(F_{ssr})^2 \left(\frac{1}{2v_s - v_r} + \frac{1}{2v_s + v_r} \right) (1 - \delta_{sr}) + \\ & + \frac{3}{8}(F_{srt})^2 \left(\frac{1}{v_t + v_r + v_s} + \frac{1}{v_t - v_r - v_s} + \frac{1}{v_t - v_r + v_s} + \frac{1}{v_t + v_r - v_s} \right) \times \\ & \times (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + \frac{1}{2}L(\alpha, sr)^2 \left(\frac{1}{v_s - v_r} + \frac{1}{v_s + v_r} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

В соотношениях (1)–(4) $P_\alpha = L(\alpha, sr)Q^sP_r$; $L(\alpha, sr)$ – 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_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, n_s – квантовые числа колебательного состояния.

Для сравнения результатов модельных расчетов параметров адиабатического потенциала в различных атомных базисах необходимо установить связь между системами вводимых нормальных координат (аналог соотношению Душинского [1]). Поскольку в реальных модельных расчетах используется единая система естественных колебательных координат, а различиями в оптимизации геометрии можно пренебречь, то общее выражение для коэффициентов связи между наборами нормальных колебательных координат, предложенное в работе [6], упрощается до соотношения

$$Q^{s'} = v_{s'}^{1/2}B_{s'a}B_{as}v_s^{-1/2}Q^s, \quad (5)$$

где B_{as} – матрица форм нормальных колебаний (L_q – матрица), $B_{s'a} - L_p$ – матрица [3].

Схему анализа ангармонического смещения полос, интерпретированных как валентные колебания связей ОН димеров карбоновых кислот, продемонстрируем на примере димера МК. Используем для этого оценочные значения кубических и квартичных силовых постоянных (табл. 3, 4), а также вычисленные в гармоническом приближении значения частот фундаментальных колебаний.

Вычисленные значения кубических (F_{sr}) и квартичных (F_{srty}) силовых постоянных карбоксильного фрагмента (X) димеров карбоновых кислот

Индексы	(H-X) ₂		(H3C-X) ₂		(H2C=HX) ₂		(HC≡CX) ₂		(C ₆ H ₅ X) ₂	
	Мин	Макс	Мин	Макс	Мин	Макс	Мин	Макс	Мин	Макс
1;1;1	2051	2084	1968	2070	2089	2127	2088	2109	2125	2126
11;11;1	523	660	749	770	702	766	773	787	463	761
15;15;1	726	804	801	853	758	841	838	860	808	843
17;17;1	1898	1960	1934	1998	1867	1994	1977	2006	1368	1740
17;15;11	599	713	770	815	759	786	793	814	498	741
1;1;1;1	821	836	769	823	810	905	822	842	915	924
11;11;1;1	-499	-395	-600	-547	-570	-490	-600	-572	-542	-328
11;11;11;11	253	454	531	666	512	518	494	521	188	474
15;15;1;1	-603	-536	-645	-584	-627	-533	-654	-621	-611	-574
15;15;11;11	398	401	505	676	560	569	541	619	306	-
15;15;15;15	456	602	561	712	645	697	607	730	540	-
17;17;1;1	816	825	820	837	759	886	824	842	629	791
17;17;11;11	-484	-378	-589	-544	-562	-526	-584	-570	-460	-225
17;17;15;15	-586	-514	-635	-585	-614	-570	-638	-605	-517	-382
17;17;17;17	784	796	810	822	792	846	806	814	428	672
	G*	+G**	G*	+G**	G*	+G**	G*	+G**	G**	+G**
8;1;1	154	209	160	199	178	265	182	246	210	214
9;1;1	138	199	103	183	178	36	56	83	23	24
17;17;8	116	146	126	159	140	208	141	194	117	148
17;17;9	108	154	81	151	139	31	44	65	14	52
4;3;1	75	89	32	34	81	95	98	105	98	72
5;3;1	64	69	52	55	52	42	70	73	31	23
5;4;1	75	71	64	68	186	134	204	208	62	67
19;17;4	33	40	23	24	25	35	35	36	31	27
19;17;5	25	28	46	47	42	33	52	51	38	46
20;17;4	161	172	66	62	88	114	158	160	74	84
21;19;1	38	44	24	24	30	31	37	39	41	42
21;20;1	122	128	113	121	162	131	210	215	36	42
22;19;1	29	31	34	38	38	28	38	37	25	21

Полносимметричное (Ag) валентное колебание связи ОН. Согласно соотношению (3), доминирующий вклад в диагональную ангармоническую постоянную ($\Delta\nu \sim -140 \text{ см}^{-1}$) вносит второе слагаемое ($F_{111} \sim 2050 \text{ см}^{-1}$; $\nu_2 \sim 3100 \text{ см}^{-1}$). Первое слагаемое дает вклад $\Delta\nu \sim 50 \text{ см}^{-1}$ ($F_{1111} \sim 850 \text{ см}^{-1}$). Третье слагаемое отлично от нуля, если колебание ν_r также обладает симметрией Ag. Вкладом от остальных колебаний карбоксильного фрагмента можно пренебречь, поскольку максимальное расчетное значение кубических силовых постоянных $F_{1;1;2}$, $F_{1;1;3}$, $F_{1;1;4}$, $F_{1;1;5}$ не превышает величины $\sim 250 \text{ см}^{-1}$, а постоянных $F_{1;1;6}$, $F_{1;1;7}$ величины $\sim 70 \text{ см}^{-1}$.

Оценим вклад низкочастотных полносимметричных колебаний водородных связей $\nu_8 (\sim 180 \text{ см}^{-1})$ и $\nu_9 (\sim 75 \text{ см}^{-1})$. Расчетные значения кубических силовых постоянных $F_{1;1;8}$ и $F_{1;1;9}$ приведены в таблице 3. Суммарный вклад от этих колебаний оценивается величиной $\sim 50 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, вклад диагональной ангармонической постоянной χ_{11} в смещение полосы симметричного валентного колебания оценивается величиной $\sim -300 \text{ см}^{-1}$. Что согласуется с данными для $\nu_{\text{анг}}$, представленными в таблице 2.

Оценим величину недиагональных ангармонических постоянных χ_{lr} . Вкладом второго слагаемого можно пренебречь ввиду малости значений кубических постоянных F_{11r} ($r = 2, 3, 4, 5, 6$). Вклад третьего слагаемого определяется как величиной кубической постоянной F_{1rt} (колебания ν_r и ν_t должны обладать одной симметрией), так и величиной резонанс-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ного знаменателя $\Omega_{1rt} = \nu_l - \nu_r - \nu_t$. Отметим, что в технологии Gaussian по умолчанию резонансное взаимодействие (резонанс Ферми [20]) начинает учитываться при значении щели Ω_{irt} менее 10 см^{-1} . Согласно данным таблицы 5, такому условию удовлетворяет $\Omega_{1,3,5} \sim 3 \text{ см}^{-1}$ (базис 6-311G**), $\Omega_{1,3,4} \sim 1 \text{ см}^{-1}$ и $\Omega_{1,19,21} \sim 1 \text{ см}^{-1}$ (базис 6-311+G**). Значения соответствующих кубических силовых констант приведены в таблице 5.

При наличии резонанса применение соотношения (3) становится неправомерным, а расхождение резонирующих колебательных состояний можно оценить с помощью соотношения [2].

$$2E = (\nu_s + \nu_r + \nu_t) \pm \left[(F_{srt}/16)^2 (2 - \delta_{rt}) + (\nu_s - \nu_r - \nu_t)^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

Для указанных выше резонансных слагаемых расхождение имеют тот же порядок, что и соответствующие кубические силовые постоянные. Следовательно, вклад третьего слагаемого можно оценить с помощью соотношения $(3F_{srt}/8)$. Из таблицы 5 следует, что это имеет место для тех резонансных знаменателей Ω_{1rb} для которых значение Δ_{1rt} превышает 10 см^{-1} .

Влияние первого слагаемого в формуле (3), связанное с оценкой квартичных силовых констант (табл. 4, 5), очевидно. Суммарное значение наиболее значимых – $F_{11;11;1;1}$, $F_{15;15;1;1}$, $F_{17;17;1;1}$ ($\sim 30 \text{ см}^{-1}$). Для сравнения в базисе 6-311G** технология [8] дает величину поправки $\sim 27 \text{ см}^{-1}$.

Согласно проведенным расчетам в различных базисах, значение недиагональных квартичных силовых постоянных F_{11rr} (колебания с номером r не относится к гидроксильному фрагменту) не превышает величины $\sim 210 \text{ см}^{-1}$ даже для $r = 4, 21, 22$ (табл. 5). К вкладу от этих констант, учитывая погрешности численных методов, следует относиться критически.

Таблица 4

Вычисленные значения квартичных (F_{ijij}) силовых постоянных димера МК

F_{ijij}	G*	+G**	F_{ijij}	G*	+G**	F_{ijij}	G*	+G**
4;4;1;1	-209	-203	20;20;1;1	-145	-162	21;21;1;1	-107	-85
17;17;4;4	-202	-195	20;20;17;17	-142	-157	22;22;1;1	-110	-108

Антисимметричное (Vu) валентное колебание связи ОН. Доминирующий вклад в диагональную ангармоническую постоянную $\chi_{17;17}$ вносит последнее слагаемое в выражении (3) ($F_{17;17;1}$, $\Delta\nu_{1;17} \sim 100 \text{ см}^{-1}$). Учитывая малость $\Delta\nu_{1;17}$, получим оценку соответствующего ангармонического смещения $\sim - (5/48) (F_{17;17;1})^2/\nu_1$. Согласно данным таблиц 3, 4 это будет величина $\sim - 130 \text{ см}^{-1}$. Квартичная силовая постоянная $F_{17;17;17;17}$ дает смещение $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Суммарный вклад от колебаний водородных связей ($F_{17;17;8}$, $F_{17;17;9}$) оценивается величиной $\sim - 25 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, вклад постоянной $\chi_{17;17}$ в смещение полосы антисимметричного валентного колебания связи ОН димера МК оценивается величиной $\sim - 200 \text{ см}^{-1}$.

Оценим влияние постоянной $\chi_{17;1}$. Вклад первого слагаемого $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Для второго слагаемого можно использовать соотношение $\sim - (1/6) (F_{17;17;1})^2/\nu_{17}$, что приводит к величине $\sim - 200 \text{ см}^{-1}$.

Суммарный вклад квартичных силовых постоянных $F_{17;17;11;11}$ и $F_{17;17;15;15}$ (табл. 4) составляет величину $\sim - 50 \text{ см}^{-1}$. Влиянием резонансных слагаемых для смещения полосы ν_{17} можно пренебречь (табл. 5).

Таблица 5

Влияние резонанса Ферми в димере МК

Базисы	$\Omega_{1;4;3}$		$\Omega_{1;21;19}$		$\Omega_{17;8;18}$		$\Omega_{1;5;3}$		$\Omega_{17;9;18}$	
	Δ	F	Δ	F	Δ	F	Δ	F	Δ	F
6-311G*	3	85	8	37	16	20	66	61	52	16
G**	-74	96	-66	38	-24	30	5	61	8	28
+G*	70	69	70	40	30	16	121	71	64	15
+C**	1	89	1	38	6	22	54	64	26	24

Таким образом, недиагональная ангармоническая поправка оценивается величиной $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, а ангармоническое смещение полосы ν_{17} – значением $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными, приведенными в таблице 2.

Интерпретация валентных колебаний связей СН в димере МК затруднений не вызывает. Дублетное расщепление не превышает 8 см^{-1} (табл. 2). Ангармонические параметры адиабатического потенциала, связывающие валентные колебания связей ОН и СН, согласно модельным расчетам, малы по величине (менее 140 см^{-1}), а характеристичность колебаний по форме позволяет оценить величину кубических и квартичных силовых постоянных в естественных координатах. Для мономера и димера МК это соответственно величины $F_{qqq} = 2203 \text{ см}^{-1}$ и 2105 см^{-1} , $F_{qqqq} = 1211 \text{ см}^{-1}$ и 1112 см^{-1} .

Затруднения с интерпретацией обертонов димера МК в диапазоне свыше 2500 см^{-1} связаны с отсутствием надежных численных методов оценки интенсивностей указанных полос (проблема оптической ангармоничности [3]).

Заключение. Проведенные модельные расчеты параметров адиабатического потенциала для ряда димеров карбоновых кислот показали зависимость результатов гармонического приближения в расчете фундаментальных валентных колебаний связей ОН от выбранного атомного базиса. Расхождения в оценке ангармонического смещения полос несущественны и имеют практически одинаковый порядок величины как для симметричных, так и антисимметричных колебаний этих связей.

Близость результатов модельных расчетов ангармонических силовых постоянных для разных представителей исследуемого класса соединений дает основание полагать, что выбор конкретного атомного базиса приведет к единой теоретической интерпретации фундаментальных колебаний карбоксильного фрагмента, а, следовательно, к решению задачи о структуре полос в высокочастотном диапазоне для димеров с водородной связью.

Список литературы

1. Березин В. И. Криволинейные координаты и соотношение Душинского в теории молекулярных спектров / В. И. Березин, М. Д. Элькин // Журнал прикладной спектроскопии. – 1991. – Т. 55, № 1. – С. 69–73, № 2. – С. 225–229.
2. Герцберг Г. Х. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Х. Герцберг. – М.: ИЛ, 1949.
3. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 550 с.
4. Элькин Л. М. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот / Л. М. Элькин, А. М. Лихтер, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5). – С. 52–58.
5. Элькин М. Д. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, О. В. Колесникова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2009. – № 1 (37). – С. 76–81.
6. 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.
7. Эрман Е. А. Учет ангармонизма в модельных расчетах колебательных состояний многоатомных молекул / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, А. П. Смирнов, О. В. Колесникова // Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов: Новый ветер, 2010. – С. 272–277.
8. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision B.03. 2003 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburg PA: Gaussian Inc.
9. Bertie J. The Raman spectra of gaseous formic acid -h₂ and d₂ / J. Bertie, K. H. Michaelian // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 72 (2). – P. 886–890.
10. Antony J. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // J. Chem. Physics. – 123. – 014305 (2005). – P. 1–11.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

11. Brandána S. A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer / S. A. Brandána, F. Márquez López, M. Montejob, J. J. López González, A. Ben Altabefa // *Spectroch. Acta.* – 2010. – 75. – № 5. – P. 1422–1434.
12. Durlak P. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers / P. Durlak, Z. Latajka // *Chemical Physics Letters.* – 2009. – Vol. 477. – P. 249–254.
13. Fernandez L. E. The vibrational properties of formic acid as monomer and dimer: a DFT study / L. E. Fernandez, A. C. Gomez Marigliano, E. L. Varetti // *Vibrational spectroscopy.* – 2005. – Vol. 37. – P. 179–187.
14. Flakus H. T. Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals / H. T. Flakus, A. Tyl // *Chemical Physics.* – 2007. – Vol. 336. – P. 36–50.
15. 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.
16. Mukherjee V. Experimental and calculation aspects of vibrational spectra and optimized geometry of 2,3,4-tri-fluoro-benzoic acid dimer / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadavb. – 2009. – Vol. 74A, № 5. – P. 1107–1114.
17. Mukherjee V. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study *Spectroch* / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadavb // *Acta.* – 2010. – Vol. 77A, № 4. – P. 787–794.
18. Olbert-Majkut A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majkut, J. Ahorás, J. Lundell, M. Petterson // *Chemical Physics Letters.* – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.
19. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // *J. Mol. Phys.* 21. – 1972. – № 6. – P. 1265–1290.
20. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // *Handbook der Physik.* – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.

References

1. Berezin V. I. Krivolinejnye koordinaty i sootnoshenie Dushinskogo v teorii molekulyarnyh spektrov / V. I. Berezin, M. D. Jel'kin // *Zhurnal prikladnoj spektr.* – 1991. – T. 55, № 1. – S. 69–73, № 2. – S. 225–229.
2. Gercberg G. H. Kolebatel'nye i vrawatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul / G. H. Gercberg. – M. : IL, 1949.
3. Sverdlov L. M. Kolebatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul / L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krajnov. – M. : Nauka, 1970. – 550 s.
4. Jel'kin L. M. Modelirovanie mezhmolekuljarnogo vzaimodejstvija v dimerah karbonovyh kislot / L. M. Jel'kin, A. M. Lihter, O. N. Grechuhina // *Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii.* – 2009. – № 1 (5). – S. 52–58.
5. Jel'kin M. D. Modelirovanie adiabaticheskikh potencialov karbonovyh kislot / M. D. Jel'kin, T. A. Shal'nova, O. V. Kolesnikova // *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta.* – 2009. – № 1 (37). – S. 76–81.
6. Jerman E. A. Model'nye ocenki angarmoničeskogo smewenija polos v kolebatel'nyh spek-trah 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.
7. Jerman E. A. Uchet angarmonizma v model'nyh raschetah kolebatel'nyh sostojanij mnogoatomnyh molekul / E. A. Jerman, M. D. Jel'kin, S. A. P.mirnov, O. V. Kolesnikova // *Problemy optičeskoj fiziki i biofotoniki.* – Saratov : Novyj veter, 2010. – S. 272–277.
8. Frisch M. J. Caussian 03. Revision B.03. 2003 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburg PA : Gaussian Inc.
9. Bertie J. The Raman spectra of gaseous formic acid -h₂ and d₂ / J. Bertie, K. H. Michaelian // *J. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 72 (2). – P. 886–890.
10. Antony J. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // *J. Chem. Physics.* – 123. – 014305 (2005). – P. 1–11.

11. Brandána S. A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer / S. A. Brandána, F. Márquez López, M. Montejob, J. J. López González, A. Ben Altabefa // Spectroch. Acta. – 2010. – 75. – № 5. – P. 1422–1434.
12. Durlak P. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimmers / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477. – P. 249–254.
13. Fernandez L. E. The vibrational properties of formic acid as monomer and dimer: a DFT study / L. E. Fernandez, A. C. Gomez Marigliano, E. L. Varetti // Vibrational spectroscopy. – 2005. – Vol. 37. – P. 179–187.
14. Flakus H. T. Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals / H. T. Flakus, A. Tyl // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 336. – P. 36–50.
15. 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.
16. Mukherjee V. Experimental and calculation aspects of vibrational spectra and optimized geometry of 2,3,4-tri-fluoro-benzoic acid dimer / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadavb. – 2009. – Vol. 74A, № 5. – P. 1107–1114.
17. Mukherjee V. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study Spectroch / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadavb // Acta. – 2010. – Vol. 77A, № 4. – P. 787–794.
18. Olbert-Majkut A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimmers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majkut, J. Ahorás, J. Lundell, M. Petterson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.
19. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. 21. – 1972. – № 6. – P. 1265–1290.
20. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194.535/33/34

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА

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

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

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

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

Амантаева Луиза Садыховна, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru.

На основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в данной работе предложена интерпретация колебательных состояний тринитротолуола. Построены структурно-динамические модели изомеров TNT, выявлены признаки их