
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ных на подвыборки в соответствии со статистическими критериями. Построены различные модели на основе коннективистских моделей и выбрана наилучшая в соответствии с целевыми функциями (1, 2). Рассчитан потенциал энергосбережения для фиксированных моментов времени.

Данную методику целесообразно применять на начальном этапе планирования мероприятий по повышению энергетической эффективности предприятия. Методика достаточно универсальна и инвариантна к объектам потребления электроэнергии.

Библиографический список

1. **Камаев В. А.** Применение коннективистских систем для прогнозирования потребления электроэнергии в торговых центрах / В. А. Камаев, М. В. Щербаков, Д. П. Панченко, Н. Л. Щербакова, А. Бребельс // Управление большими системами. – М. : ИПУ РАН, 2010. – Вып. 31. – С. 92–109.
2. **Макоклюев Б. И.** Анализ и планирование электропотребления / Б. И. Макоклюев. – М. : Энергоатомиздат, 2008. – 296 с.
3. **Методы** классической и современной теории автоматического управления : в 5 т. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – Т. 5: Методы современной теории автоматического управления / под ред. К. А. Пупкова, Н. Д. Егупов. – 784 с.
4. **Щербаков М. В.** Методика выбора значимых параметров для краткосрочного прогнозирования энергопотребления / М. В. Щербаков, Н. Л. Щербакова, А. Бребельс // Изв. ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – № 11, вып. 9. – С. 68–71. – (Сер. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах).
5. **Щербаков М. В.** Специфика применения интеллектуальных моделей анализа данных для повышения энергетической эффективности / М. В. Щербаков, Н. Л. Щербакова, Д. П. Панченко, А. Бребельс, А. П. Тюков, М. А. Аль-Гунаид // Изв. ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – № 11, вып. 9. – С. 72–76. – (Сер. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах).
6. **Brebels A.** Mathematical and statistical framework for comparison of neural network models with other algorithms for prediction of Energy consumption in shopping centres / A. Brebels, M. V. Shcherbakov, V. A. Kamaev et al // Proceedings of the 37 Int. Conf. Information Technology in Science Education Telecommunication and Business. – Yalta – Gursuf, 2010. – P. 96–97.
7. **Frawley W. J.** Knowledge discovery in databases: an overview / W. J. Frawley, G. Patetsky-Shapiro, and C. J. Mathews. – Cambridge : AAAI/MIT Press, 1991.
8. **Larose D. T.** Discovering knowledge in data: an introduction to data mining / Daniel T. Larose. – N.Y. : John Wiley & Sons Inc., 2005.
9. **Zhao H. T.** Data Mining with SQL Server 2005 / ZhaoHui Tang, Jamie MacLennan. – N.Y. : Wiley Publishing Inc., 2005.

УДК 539.194: 541.183.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛА

**М.Д. Элькин, А.Р. Гайсина, Е.А. Джалмухамбетова,
О.Н. Гречухина, И.И. Гордеев**

*Построены структурно-динамические модели моно- и дигидроксизамещенных фенола с учетом ангармонических эффектов. В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP с базисами 6-311G** и 6-311++G** выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных спектров исследуемых молекул. Описана мето-*

дика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах замещенных фенола на основании неэмпирических квантовых расчетов.

Ключевые слова: колебательные состояния, гидроксильный фрагмент, ангармоничность, замещенные фенола.

Key words: vibrational spectra, hydroxyl fragment, anharmonicity, phenol substitutes.

Исследование конформационных свойств и колебательных состояний гидроксизамещенных (ОН) шестичленных циклических соединений естественно начать с гидроксифенолов, поскольку интерпретация колебательных состояний различных моно- и дизамещенных бензола в периодической литературе не подвергается сомнению, хотя и основана на решении обратных задач [5, 8–9]. Неэмпирические квантовомеханические расчеты фундаментальных колебательных состояний замещенных бензола, представленные в монографии [4], подтверждают правильность предложенного в работах [5, 8–9] отнесения. В работах [5, 8–9] использовалось приближение свободного внутреннего вращения, а соответствующие низкочастотные колебания (крутильные колебания) не рассматривались. Использование неэмпирических квантовых расчетов гармонических параметров адиабатического потенциала позволило оценить конформацию заместителей относительно плоскости бензольного кольца. Критерием являлась воспроизводимость крутильных колебаний заместителей.

Для гидроксизамещенных шестичленных циклических соединений принято считать [6, 10, 12], что гидроксильная группа лежит в плоскости кольца, хотя из соображений симметрии, к примеру, для моногидроксibenзола (фенола) плоскости бензольного кольца и фрагмента СОН должны быть нормальны друг к другу. Для дигидроксизамещенных бензола (орто-, мета- и пара-) возможно наличие изомеров, связанных с взаимным расположением гидроксильных фрагментов как относительно плоскости шестичленного кольца, так и относительно друг друга (см. рис.).

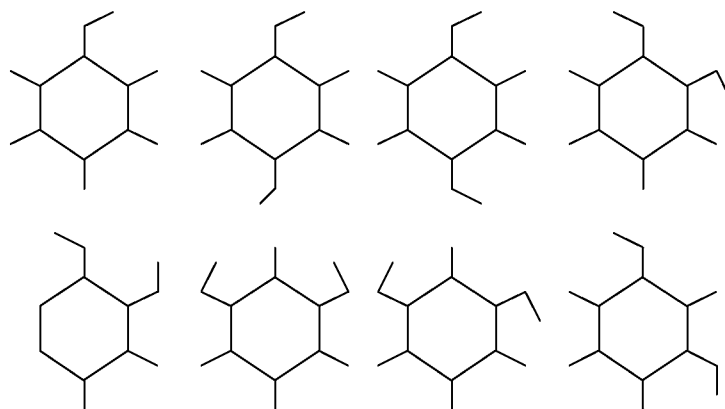


Рис. Молекулярные модели фенола (1), парагидроксифенола (2, 3), ортогидроксифенола (4, 5), метагидроксифенола (6–8).

Цель данной работы – анализ конформационных свойств и колебательных состояний моно- и дигидроксизамещенных фенола, основанный на модельных расчетах параметров адиабатического потенциала исследуемых соединений в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Ангармоническая модель молекулярных колебаний. Для описания молекулярных колебаний будем исходить из модельного гамильтониана вида [10]:

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

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

χ_{sr} ; $X_s = \chi_{sr}/2$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtr} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (1) методами теории возмущения известно [11]:

$$E^V = v_s (V_s + 1/2) + \chi_{sr} (V_s + 1/2)(V_r + 1/2). \quad (2)$$

Здесь V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$. Полученные нами в рамках классической схемы теории возмущения ангармонические постоянные χ_{sr} в выражении (2) имеют вид:

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

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

Расхождение резонирующих колебательных состояний v_s, v_r, v_t (резонанс Ферми [3]) можно оценить с помощью соотношения [1]:

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm \left[(F_{srt}/16)^2 (2 - \delta_{rt}) + (v_s - v_r - v_t)^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями (резонанс Дарлинг-Деннисона) v_s и v_r определяется выражением:

$$2E = (v_s + v_r) \pm \left[(F_{ssrr}/8)^2 + (v_s - v_r)^2 \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где F_{ssrr} – квартичная силовая постоянная.

Анализ гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала (квадратичных, кубических и квартичных силовых постоянных), конформационных свойств исследуемых гидроксизамещенных фенола осуществлялся в различных атомных базисах: от 6-31G* до 6-311++G**, что позволило выяснить влияние поляризационных и диффузионных свойств базиса на расчетные значения геометрических параметров и силовые постоянные соединений.

Модельные расчеты проводились для различного положения плоскостей гидроксильного фрагмента относительно плоскости шестичленного кольца. Положительные значения частоты крутильного колебания гидроксильного фрагмента (χ_{COH}) достигаются лишь для пло-

ской конфигурации соединения. Этот факт исключает возможность свободного вращения фрагмента ОН относительно оси СО и дает основание предполагать наличие двух локальных минимумов для соответствующего сечения адиабатического потенциала, разделенных высоким потенциальным барьером. В качестве доказательства отметим, что если исходную конформационную модель фенола выбрать неплоской, когда плоскость симметрии молекулы перпендикулярна плоскости бензольного кольца ($\chi_{\text{ССОН}} = 90^\circ$), то квантовый расчет квадратичных параметров адиабатического потенциала фундаментальных колебаний фиксирует значение ниже $\sim 350 \text{ см}^{-1}$. Все остальные исходные неплоские конфигурации фенола (симметрия C_1) в результате оптимизации геометрии приводятся к плоской конформации соединения с одинаковым набором фундаментальных колебательных состояний.

По сравнению с бензолом изменение длин валентных связей шестичленного цикла не превышает $0,01 \text{ \AA}$. Для валентных углов ССС такое изменение $\sim 0,6^\circ$, валентных углов ССН $\sim 0,05^\circ$. Значение длины связи СО дает величину $\sim 1,37 \text{ \AA}$. Длина связи ОН попадает в интервал $0,96\text{--}0,97 \text{ \AA}$. Значения смежных валентных углов ССО $\sim 117^\circ$ и 123° . Влияние базиса не превышает $0,4^\circ$. Значения валентных углов СОН гидроксильного фрагмента укладываются в интервал $108,3\text{--}109,7^\circ$.

Выбор атомного базиса несущественно отражается на величинах рассчитанных частот фундаментальных колебаний моно- и дигидроксизамещенных бензола в гармоническом приближении. Исключение составляет значение частоты валентного колебания связи ОН. Различие достигает величины $\sim 80 \text{ см}^{-1}$. Для сводных молекул такое различие не сказывается на интерпретации высокочастотной области колебательного спектра. Тем не менее предпочтение следует отдать базисам 6-311G** и 6-311++G**. При этом диффузионными эффектами (+, ++) можно пренебречь.

Для оценки ангармонического смещения частот фундаментальных колебаний воспользуемся формулами (3) и (4) для ангармонических постоянных. При этом необходимо учитывать тот факт, что численные методы оценки кубических и квартичных параметров адиабатического потенциала, заложенные в технологии Gaussian [7] зачастую неработоспособны в низкочастотном диапазоне. На что указывалось, к примеру, в публикации [2]. Особенно это касается многоминимумной потенциальной поверхности или отдельного сечения этой поверхности, что и имеет место для крутильных колебаний гидроксильного фрагмента. Модельные расчеты кубических и квартичных силовых постоянных, связанных с указанными колебаниями, дают значения, значительно превышающие оценки частот соответствующих фундаментальных колебаний. Вопрос о применимости теории возмущения к таким колебаниям отпадает, а формализованные ангармонические расчеты в рамках технологии Gaussian в таком случае лишены смысла.

Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра фенола

Симметрия	Форма	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{м}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
A'	$\rho_{\text{ОН}}$	3615	3834	3639	3636	54,1	106
A'	$\beta, \beta_{\text{ОН}}$		1371	1330	1338	35,1	0,32
A'	$Q_{\text{СО}}, \beta$		1289	1251	1260	78,5	7,97
A'	$\beta_{\text{ОН}}, \beta, Q$		1200	1165	1175	138	4,97
A'	$\beta_{\text{СО}}$		406	397	405	9,95	0,39
A''	$\rho_{\text{СО}}, \chi$		516	504	511	13,3	0,10
A''	$\chi_{\text{ОН}}$		342	335	—	111	2,77

Таким образом, оценка ангармонического смещения частот для гидроксизамещенных бензола в рамках метода DFT/B3LYP корректно может быть осуществлена лишь для высокочастотной области спектра, к примеру, для валентных колебаний связей ОН. Действительно, основ-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ной вклад в ангармоническое смещение частот вносят диагональные ангармонические постоянные (χ_{ss}). Согласно соотношению (3) за это ответственны первые два слагаемые. Третье слагаемое равно нулю ($F_{SSr} = 0$), если индекс r относится к неплоским (антисимметричным) колебаниям, что имеет место для крутильного колебания гидроксильного фрагмента.

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний парагидроксифенола

Форма колеб.	Модель симметрии C_{2h}				Модель симметрии C_{2v}				
	Тип	ν_T	ν_M	ИК/КР	Тип	ν_T	ν_M	ИК	КР
ν_{OH}	AG	3839	3644	210	A1	3839	3644	42,6	151
ν_{OH}	BU	3838	3643	110	B2	3838	3643	63,7	57,3
ν_{OH}, β_{OH}	BU	1362	1321	59,1	A1	1363	1322	10,1	2,63
β_{OH}, β_{OH}	AG	1361	1320	1,27	B2	1357	1316	102	0,56
ν_{CO}	AG	1295	1257	18,2	A1	1296	1258	0,02	18,5
ν_{CO}, γ, β	BU	1270	1233	165	B2	1271	1233	123	0,27
β_{OH}, β	AG	1205	1170	9,75	B2	1201	1167	325	3,66
$\beta_{OH}, \nu_{OH}, \beta$	BU	1188	1154	282	A1	1186	1152	9,40	4,09
β_{CO}	AG	449	438	0,45	B2	448	438	22,3	0,18
β_{CO}	BU	343	335	17,4	A1	342	335	0,01	0,40
χ, ρ_{CO}	BG	705	688	0,37	A2	705	687	0,00	0,35
ρ_{CO}, χ	AU	520	508	23,5	B1	519	507	23,6	0,00
ρ_{CO}	BG	370	362	1,99	A2	369	361	0,00	2,10
χ_{OH}	AU	300	293	221	B1	298	292	219	1,67
χ_{OH}	BG	296	290	5,53	A2	294	288	0,00	3,71

Влияние недиагональной ангармонической постоянной определяется величиной квартичной силовой постоянной F_{SSrr} . Остальные слагаемые малы ввиду большой щели между частотой валентного колебания связи OH и обертонами остальных фундаментальных колебаний. Если учитывать критерии применимости теории возмущения, то квартичные постоянные не должны превышать значения квадратичных (гармонических) параметров адиабатического потенциала.

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра ортогидроксифенола

Форма колеб.	Модель симметрии C_s					Модель симметрии C_{2v}				
	Тип	ν_T	ν_M	ИК	КР	Тип	ν_T	ν_M	ИК	КР
ν_{OH}	A'	3850	3655	73,7	106	A1	3835	3640	13,7	171
ν_{OH}	A'	3789	3598	93,9	62,4	B2	3834	3639	101	42,6
ν_{OH}, β_{OH}	A'	1401	1358	36,1	2,37	A1	1379	1337	69,7	7,32
β_{OH}, β_{OH}	A'	1363	1322	66,1	1,61	B2	1370	1328	11,8	1,16
$\nu_{CO}, \nu_{OH}, \beta$	A'	1299	1261	177	7,07	A1	1308	1270	134	7,55
ν_{CO}, β	A'	1274	1236	81,9	1,86	B2	1286	1248	24,2	3,32
$\beta_{OH}, \nu_{OH}, \beta$	A'	1212	1177	44,1	4,25	A1	1200	1165	314	0,45
β_{OH}, β	A'	1170	1137	95,1	3,52	B2	1186	1152	14,4	3,45
β_{CO}	A'	448	438	7,77	0,76	B2	454	443	4,06	1,29
β_{CO}	A'	310	304	5,02	0,27	A1	311	305	12,2	0,63
χ, ρ_{CO}	A''	708	691	0,04	0,01	A2	709	691	0,00	0,00
ρ_{CO}, χ	A''	459	449	4,14	1,04	B1	462	452	1,70	0,28
χ_{OH}	A''	429	419	72,7	1,10	B1	344	336	174	1,45
χ_{OH}	A''	209	204	126	0,92	A2	321	314	0,00	4,68

Для подтверждения достоверности проведенного анализа ангармонического смещения полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи ОН, сравним ангармонические силовые постоянные, рассчитанные в различных базисах. Кубическая (F_{sss}) и квартичная (F_{ssss}) силовые постоянные укладываются, соответственно, в интервал 2590–2610 см^{-1} и 1505–1580 см^{-1} (для естественных колебательных координат). Есть основание говорить о характеристичности ангармонических силовых постоянных для валентного по форме колебания связи ОН в свободных молекулах (газы, пары, замороженные матрицы) гидроксизамещенных бензола. Отметим только, что квантовые расчеты исключают модель ортогидроксифенола, в которой гидроксильные фрагменты направлены навстречу друг другу (симметрия C_{2v}).

Набор фундаментальных колебаний моно- и дигидроксизамещенных бензола можно разделить на две части. Первая часть включает колебания бензольного остова, вторая – колебания фрагментов СОН. В таблицах 1–4 предложена интерпретация тех фундаментальных колебаний, в которых участвуют фрагменты СОН. Интерпретация колебаний бензольного остова (C_6H_5 и C_6H_4) находится в полном согласии с подобной интерпретацией моно- и дигидроксизамещенных бензола, представленной в монографии [5] и статьях [8–9]. Колебания бензольного остова попадают в предсказанные в работах [8–9] частотные интервалы. Для них сохраняется качественная оценка интенсивностей, а следовательно, и признаки спектральной идентификации моно- и дигидроксизамещенных бензола.

Интенсивные в ИК- и КР-спектрах полосы, интерпретированные как валентные колебания связей ОН, служат надежным признаком спектральной идентификации соединений. В рамках каждого типа дигидроксизамещенных бензола по интенсивностям ряда полос в ИК-спектрах можно идентифицировать конформационную модель. Для парадигматического бензола (табл. 2) это, в первую очередь, полосы $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$, 1200 см^{-1} . Для ортодигидробензола (табл. 3) следует обратить внимание на четыре полосы в диапазоне $1370\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$. Полосы в этом же диапазоне позволяют идентифицировать модели метадигидрофенола (табл. 4). Следует отметить, что спектральная идентификация соединений по полосам в диапазоне ниже 1700 см^{-1} по КР-спектрам соединений затруднена ввиду низких значений интенсивностей. Заслуживает внимания факт хорошего согласия результатов процедуры масштабирования частот колебаний с оценкой ангармонического смещения частот на основании квантовых расчетов.

Таблица 4

Интерпретация колебательных состояний метадигидроксифенола

Форма колеб	Модель сим. C_s				Модель сим. C_{2v}				Модель сим. C_{2v}			
	Тип	ν_M	ИК	КР	Тип	ν_M	ИК	КР	Тип	ν_M	ИК	КР
ρ_{OH}	A'	3639	55,3	110	A1	3641	4,30	206	A1	3641	90,5	158
ρ_{OH}	A'	3637	58,9	96,5	B2	3640	112	1,54	B2	3640	12,2	43,7
Q, β_{OH}	A'	1337	22,5	1,10	B2	1333	139	0,02	A1	1335	56,5	1,47
β, β_{OH}	A'	1307	6,11	3,06	B2	1303	37,7	1,02	A1	1301	30,1	8,37
Q_{CO}, γ	A'	1295	72,8	7,64	A1	1294	76,6	9,72	B2	1184	98,9	4,95
β_{OH}, Q_{CO}	A'	1196	13,2	2,81	B2	1201	0,06	0,93	B2	1178	123	0,09
β_{OH}, Q_{CO}	A'	1170	243	2,92	A1	1181	62,8	4,92	B2	1152	108	4,27
β	A'	1138	135	2,25	B2	1123	223	0,08	B2	1134	138	0,84
β_{CO}	A'	468	6,67	0,24	B2	464	17,6	0,20	A1	471	21,9	0,18
β_{CO}	A'	325	11,7	0,80	A1	326	3,31	0,26	A1	325	4,18	1,40
ρ_{CO}, χ	A''	668	15,9	0,03	B1	664	15,1	0,04	B1	667	19,5	0,00
ρ_{CO}, χ	A''	613	1,48	0,04	A2	615	0,00	0,02	A2	610	0,00	0,04
χ_{OH}	A''	350	181	1,79	A2	333	0,00	5,38	A2	322	0,00	1,24
χ_{OH}	A''	330	38,2	3,72	B1	327	206	0,02	B1	320	210	4,12

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Результаты проведенного вычислительного эксперимента по моделированию конформационных моделей гидроксизамещенных бензола дают основание утверждать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний соединений, содержащих исследуемые молекулярные фрагменты. Ангармоническое смещение полос можно оценить с помощью процедуры масштабирования. Использование численных методов для оценки ангармонических параметров адиабатического потенциала, заложенных в технологии Gaussian, для низкочастотной области может привести к некорректным результатам.

Библиографический список

1. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949. – 647 с.
2. *Гречухина О. Н.* Использование информационной технологии Gaussian в моделировании адиабатических потенциалов кислородосодержащих соединений / О. Н. Гречухина, А. М. Лихтер, П. М. Элькин // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2008. – № 2 (6). – С. 37–44.
3. *Лисица М. П.* Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 261 с.
4. *Пулин В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Изд-во СГТУ, 2002. – 569 с.
5. *Свердлов Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
6. *Evans J. C.* The vibrational spectra phenol and phenol-OD / J. C. Evans // Spectrochim. Acta. – 1960. – 26A, № 16. – P. 1913–1938.
7. *Gaussian 03.* Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
8. *Green J. H. S.* Vibrational spectra of disubstituted benzenes / J. H. S. Green // Spectrochim. Acta. – 1970. – 26A, № 7. – P. 1503–11533.
9. *Green J. H. S.* Vibrational spectra of monosubstituted benzenes / J. H. S. Green // Spectrochim. Acta. – 1970. – 26A, № 9. – P. 1925–1938.
10. *Hoy A. R.* Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 24, № 6. – P. 1265–1290.
11. *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.
12. *Rao P. R.* Vibrational analysis of substituted phenols / P. R. Rao, G. R. Rao // Spectrochim. Acta. – 2002. – Vol. 58A, № 14. – P. 3039–3065.

УДК 539.194: 541.183.12

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛИГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА. 1. ТРИГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОЛА

*М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.А. Джалмухамбетова,
И.И. Гордеев, А.Р. Гайсина*

*Построены структурно-динамические модели тригидроксизамещенных бензола с учетом ангармонических эффектов. В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP с базисами 6-311G**, 6-311+G** и 6-311++G** выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных спектров исследуемых молекул. Описана методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах замещенных*