
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 539.193/194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

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

Нуралиева Диана Мухамеджановна, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: kofl@aspu.ru.

Лихтер Анатолий Михайлович, доктор технических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: kofl@aspu.ru.

Гордеев Иван Иванович, старший преподаватель, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: g2i@mail.ru.

Гайсина Альфия Рафаиловна, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru.

*Построены структурно-динамические модели моногидроксизамещенных бензойной кислоты с учетом ангармонических эффектов. В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP с базисом 6-311G** выполнены модельные расчеты геометрической структуры и электронной структуры конформеров пара-, мета- и ортогидроксизамещенных бензойной кислоты. На основании модельных неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала дана интерпретация колебательных состояний мономеров и димеров моногидроксизамещенных бензойной кислоты. Описана методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах трифторбензойной кислоты на основании результатов неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала – кубических и квартичных силовых постоянных. Дана оценка механизма внутри- и межмолекулярного взаимодействия в мономерах и димерах моногидроксизамещенных бензойной кислоты. Оценено влияние межмолекулярного взаимодействия на сдвиг колебательных спектров.*

Согласно модельным расчетам для пара- и метаизомеров гидроксibenзойной кислоты влиянием взаимного расположения гидроксильного и карбоксильного фрагментов на частоты фундаментальных колебаний можно пренебречь. Имеющееся расхождение лежит в границах критерия достоверности предсказательных расчетов фундаментальных колебательных состояний многоатомных молекул ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$). Исключение составляет полоса, интерпретированная как крутильное колебание связи ОН гидроксильной группы.

Ключевые слова: колебательные спектры, ангармонизм колебаний, гидроксibenзойная кислота, адиабатический потенциал, межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие.

STRUCTURAL-DYNAMIC MODELS OF HYDROXYENZOIC ACID

Elkin Mikhail D., Full Professor, D.Sc. in Physics, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: elkinmd@mail.ru.

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

Likhter Anatoly M., D.Sc. in Technics, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: kofl@aspu.ru.

Gordeev Ivan I., Senior Lecturer, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: g2i@mail.ru.

Gaisina Alfiya R., Lecturer, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

*The structural-dynamic models of hydroxybenzoic acid are made with consideration of anharmonic effects. Model calculations of geometrical structure and electronic structure of p-, m-, and o-hydroxybenzoic acid is carried out by the hybrid method DFT/B3LYP with basis 6-311G**. Interpretation of vibrational states of hydroxybenzoic acid monomers and dimers is given on the basis of modeling not empirical quantum calculations of adiabatic potential. The estimation procedure for anharmonic shift of vibrational lines in hydroxybenzoic acid is described. It based on results of ab initio quantum calculations of anharmonic cubic and quartic force constants. The estimation of the mechanism intramolecular and intermolecular interaction for hydroxybenzoic acid monomers and dimers is given. The influence of intermolecular interaction is estimated for shift of vibrational lines.*

Influence of a relative positioning of hydroxyl and carboxyl fragments on frequencies of fundamental vibrations for p- and m-hydroxybenzoic acid can be neglected according to modeling calculations. Some difference is in borders of criterion of reliability of predictive calculations for fundamental vibrational states of polyatomic molecules ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$). Exception is made with a strip interpreted as torsional vibration of hydroxyl fragment.

Key words: *vibrational spectra, anharmonicity of vibration, hydroxybenzoic acid, adiabatic potential, intermolecular and intramolecular interaction.*

Гидроксизамещенные бензойной кислоты нашли широкое применение в медицине как компоненты антиоксидантных и антиканцерогенных препаратов, в технологиях создания современных жидких кристаллов и синтетических полимеров. Данные об этом приведены в литературном обзоре работы [11], посвященной теоретическому и экспериментальному изучению колебательных спектров мономера и димера 4-гидроксibenзойной кислоты.

Отметим, однако, что применяемая в работе [11] процедура масштабирования частот фундаментальных колебаний для учета влияния ангармонизма может быть использована лишь для свободных молекул. В димерах карбоновых кислот, к которым относится и бензойная кислота, указанная процедура не позволяет добиться хорошего согласия с экспериментом для высокочастотного диапазона колебательного спектра. Как было указано в публикации [8], модельные расчеты димеров карбоновых кислот необходимо осуществлять в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. В этом случае удастся дать полную интерпретацию экспериментальных данных в ИК- и КР-спектрах димеров карбоновых кислот в диапазоне выше 2600 cm^{-1} , куда попадают валентные колебания связей ОН карбоксильного фрагмента (СООН) и связей СН основного молекулярного фрагмента. Более того, согласно выводам, сделанным в работе [8], валентные колебания связей ОН карбоксильного фрагмента следует считать характеристичными по частоте, форме и интенсивности в ИК- и КР-спектрах. Соответствующие им полосы располагаются в диапазоне $2750\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$. Щель между частотами симметричного (Ag) и антисимметричного (Bu) колебаний достигает величины $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Модельные расчеты подтвердили, что механизм межмолекулярного взаимодействия носит характер водородной связи.

Цель данной работы – теоретический анализ фундаментальных колебаний возможных изомеров пара-, мета- и ортогидроксизамещенных мономеров и димеров бензойной кислоты, анализ влияния межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия на поло-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

жение полос, интерпретированных как колебания карбоксильного и гидроксильного фрагментов с учетом ангармонизма колебаний.

Моделирование колебательных состояний. Для описания молекулярных колебаний выбран модельный гамильтониан вида [12]:

$$2H^{(v)} = v_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + \mu^4 \mathcal{F}_\alpha \mu^{-\frac{1}{2}} \mathcal{F}_\beta \mu^{\frac{1}{4}} + \frac{1}{3} F_{srt} Q^s Q^r Q^t + \frac{1}{12} F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u, \quad (1)$$

где $\mathcal{F}_\alpha = L_{sr}^\alpha Q^s P_r$; L_{sr}^α – 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_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [14]:

$$E^V = v_s \left(V_s + \frac{1}{2} \right) + \chi_{sr} \left(V_s + \frac{1}{2} \right) \left(V_r + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

здесь V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2 \chi_{ss}$ и $X_s = 1/2 \chi_{sr}$. Выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} приведены в работе [8]. Они получены в рамках схемы теории возмущения [2].

Для моделирования параметров адиабатического потенциала и оптимизации геометрии исследуемых соединений использовался метод функционала плотности DFT/B3LYP с атомными базами 6–311G**, 6–311+G**, 6–311+G** [13]. Отметим, что учет диффузионных параметров атомного базиса (+, ++) сказывается лишь на расчетных значениях интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах. При этом их качественная оценка сохраняется. Влиянием указанных параметров базиса на ангармонические параметры адиабатического потенциала можно пренебречь. Эти выводы совпадают с таковыми из работы [8], где приведены результаты соответствующих модельных расчетов.

Сравним результаты оптимизации геометрии исследуемых изомеров гидроксibenзойной кислоты. Для мономеров длины кольцевых связей бензольного кольца (Q) укладываются в интервал 1,38–1,39 Å, связи СО гидроксильной группы – 1,35–1,36 Å, для карбоксильного фрагмента – 1,35–1,38 Å, связи С=О карбоксильной группы – 1,20–1,23 Å, связей ОН – 0,96–0,98 Å. Внутренние углы бензольного кольца (A_{ccc}) отличаются от таковых в бензоле не более, чем на 0,8°, внешние (A_{cco} и A_{ccc}) не более, чем на 2,8°. Для карбоксильной группы имеем: $A_{cco} = 120,3$ – $121,1^\circ$, $A_{coh} = 105,9$ – $106,1^\circ$, $A_{cco} = 111,9$ – 115° . Для валентного угла гидроксильного фрагмента – $A_{coh} = 108,6$ – $109,6^\circ$.

В димерах гидроксibenзойной кислоты оптимизация геометрии привела к следующим результатам. Изменением длин валентных связей и валентных углов бензольного остова можно пренебречь. Для карбоксильного фрагмента имеют место следующие оценки: $A_{cco} = \sim 123,4^\circ$; $A_{coh} = \sim 110,2^\circ$. $A_{c-o-h} = \sim 126,2^\circ$. Длина водородной связи $\sim 1,65$ Å. Изменение длин валентных связей карбоксильного фрагмента не превышает 0,02 Å.

Интерпретация колебательных спектров мономеров гидроксibenзойной кислоты представлена в таблицах 1–3.

Таблица 1

Интерпретация колебаний парагидроксизамещенной бензойной кислоты

Форма колебания	V _{эксп} * [14]	V _Г	V _{анг}	Изомер 1		Изомер 2	
				ИК	КР	ИК	КР
Q _{OHg}		3826	3632	75,5	146	75,1	146
Q _{OH}	3570	3774	3584	91,0	152	91,4	152
Q _{C=O}	1775	1797	1767	357	88,1	355	82,9
Q, β, β _{COH}	1325	1380	1338	40,8	6,09	147	17,7
Q, β _{OH} , β _{COH}		1370	1328	127	10,7	29,1	2,18
Q _{CO}		1302	1264	101	8,59	112	9,16
Q _{CC} , β _{COH} , β	1190	1215	1180	109	28,2	75,5	25,4
β _{OH} , β, Q		1197	1163	142	7,09	125	8,04
Q _{CO} , Q		1100	1070	132	1,10	192	2,04
γ _{OCO} , γ	630	603	589	58,1	0,48	61,7	0,44
β _{CCO} , β _{CO}		511	499	13,2	0,43	5,67	0,72
β _{COg}		402	393	11,3	0,70	8,52	0,23
β _{CCO}		194	190	0,21	0,07	3,24	0,09
χ, χ _{OH} , ρ _{CO}	710	707	690	35,7	0,50	35,1	0,53
χ _{OH}	560	591	577	49,4	6,93	48,4	7,01
χ _{OHg}		382	374	112	2,89	115	2,79
ρ _{CC}		288	282	0,34	0,78	0,42	0,80

Примечание. Приведены экспериментальные данные для карбоксильного фрагмента бензойной кислоты.

Таблица 2

Интерпретация колебаний метагидроксизамещенной бензойной кислоты

Форма колебаний	V _{анг}	Изомер_1		Изомер_2		Изомер_3		Изомер_4	
		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q _{OHg}	3638	63,3	123	59,3	101	61,8	99,8	63,6	122
Q _{OH}	3583	88,2	154	88,6	151	90,1	153	88,9	155
Q _{C=O}	1742	308	57,3	318	59,6	316	59,6	314	56,4
β _{COH} , Q _{CC} , Q _{CO}	1337	131	16,7	123	19,0	109	14,1	172	13,7
Q, β, β _{OH}	1321	21,1	0,61	28,7	2,01	38,0	1,88	14,8	0,52
q _{CO} , β, β _{OH}	1251	50,9	16,9	69,7	17,4	83,3	14,6	36,5	15,7
β, Q, β _{OH}	1175	118	10,3	184	3,41	24,6	4,09	243	8,15
β, β _{COH} , Q _{CO}	1144	242	13,6	115	9,80	94,1	7,49	148	11,1
Q _{CO} , β	1058	87,4	1,03	84,9	1,21	13,3	4,42	44,5	0,93
β _{OCO} , γ	633	44,5	0,04	42,5	0,21	45,7	2,62	48,7	2,24
β _{CCO} , β _{COg}	496	5,58	3,33	4,26	2,13	0,75	1,98	6,57	2,89
β _{COg} , β _{CCO}	389	3,89	0,67	12,1	1,10	4,55	1,78	10,3	1,65
β _{COg}	364	4,25	4,16	6,18	5,06	8,76	3,71	0,26	2,93
β _{CCO}	184	2,67	0,17	0,50	0,15	2,78	0,20	1,20	0,21
χ, ρ _{CO}	673	1,02	0,53	0,87	0,51	0,67	0,40	0,76	0,41
χ _{OH}	597	96,1	5,47	89,2	5,56	87,9	5,24	96,7	5,20
ρ _{CO} , χ	519	2,79	1,71	3,98	1,61	10,2	2,10	7,81	2,23
ρ _{CC} , χ	425	5,16	0,67	15,6	0,61	10,2	0,42	2,96	0,50
χ _{OHg}	326	108	3,02	109	2,59	112	2,54	107	3,02
ρ _{CC}	150	4,18	2,67	0,03	2,24	0,04	2,17	4,27	2,61

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Из рассмотрения исключены валентные колебания связей СН бензольного остова и характеристические по частоте колебания для каждого типа замещения. Исследование диапазонов расположения соответствующих полос в колебательных спектрах, анализ характерности колебаний по частоте и форме колебаний подробно изложены в монографии [5] на примере дигалоидо- и диметилзамещенных бензола.

Согласно модельным расчетам для пара- и мета изомеров гидроксibenзойной кислоты влиянием взаимного расположения гидроксильного и карбоксильного фрагментов на частоты фундаментальных колебаний можно пренебречь. Имеющееся расхождение лежит в границах, предложенных в работе [4] в качестве критерия достоверности предсказательных расчетов фундаментальных колебательных состояний многоатомных молекул ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$). Исключение составляет полоса, интерпретированная как крутильное колебание связи ОН гидроксильной группы (ν_{OHg}). В изомерах метагидроксibenзойной кислоты указанное расхождение достигает 30 см^{-1} . На интерпретацию колебаний этот факт не влияет, поскольку указанное колебание отличается заметной интенсивностью от остальных полос в низкочастотном диапазоне ИК-спектра.

Общей закономерностью можно считать низкую интенсивность полос в КР-спектре для всех изомеров гидроксibenзойной кислоты в диапазоне ниже 1500 см^{-1} .

Как видно из таблицы 1, спектральная идентификация изомеров парагидроксibenзойной кислоты не представляется возможной, для метагидроксibenзойной кислоты можно использовать интенсивности полос в диапазоне $1000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$.

Сопоставление валентных колебаний связей ОН для карбоксильного(ν_{OH}) и гидроксильного(ν_{OHg}) фрагментов в мономерах пара- и метагидроксibenзойной кислоты указывает на отсутствие внутримолекулярного взаимодействия в мономерах указанных соединений, что полностью согласуется с выводами из публикаций [7, 15].

Иная ситуация в изомерах ортогидроксibenзойной кислоты (табл. 3).

Таблица 3

Интерпретация колебаний ортогидроксibenзойной кислоты

Форма колебаний	$\nu_{\text{анг}}$	Изомер_1		Изомер_4		$\nu_{\text{анг}}$	Изомер_2		$\nu_{\text{анг}}$	Изомер_3	
		ИК	КР	ИК	КР		ИК	КР		ИК	КР
ν_{OHg}	3627	61,4	114	58,0	123	3507	286	91,7	3188	306	65,1
ν_{OH}	3569	76,0	158	85,7	148	3581	76,5	142	3570	106	144
$\nu_{\text{C=O}}$	1721	356	44,9	362	61,6	1750	391	61,3	1683	392	57,2
$\nu_{\text{COH}}, \nu_{\text{CC}}$	1341	85,8	7,56	89,9	4,02	1371	44,0	5,44	1393	169,	16,2
$\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}, \nu_{\text{COH}}$	1324	49,3	2,07	35,6	4,99	1315	40,8	8,97	1358	76,6	6,77
$\nu_{\beta}, \nu_{\alpha}$	1294	111	3,12	72,8	6,19	1291	93,3	10,2	1313	14,5	19,0
$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\alpha}$	1246	47,9	9,92	22,3	6,61	1240	125	3,21	1267	60,5	2,12
$\nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{COH}}$	1177	133	33,7	144	21,7	1224	113	15,2	1219	39,4	9,27
$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\beta}$	1167	59,1	4,38	67,2	13,1	1161	35,1	12,5	1174	241	20,1
ν_{CO}	1102	182	1,45	97,4	0,13	1054	97,3	8,67	1064	59,9	1,31
$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\gamma}$	627	45,1	2,74	44,5	0,15	622	40,6	2,35	639	52,6	0,48
$\nu_{\text{COg}}, \nu_{\text{CCO}}$	533	9,81	2,34	23,3	1,07	536	7,10	2,85	516	4,45	1,97
$\nu_{\text{COg}}, \nu_{\text{CCO}}$	369	0,51	2,54	1,90	3,01	403	7,90	2,27	434	3,39	3,64
ν_{COg}	356	3,74	2,19	1,30	1,89	372	1,97	2,74	361	9,31	1,21
ν_{CCO}	225	1,69	0,04	2,01	0,02	250	1,19	0,53	243	0,85	0,73
$\nu_{\alpha}, \nu_{\text{CO}}$	698	54,9	0,37	44,2	0,16	693	27,1	0,03	698	33,7	0,08
$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\alpha}$	586	64,4	6,52	82,9	7,00	547	152	5,76	573	81,6	6,46
$\nu_{\alpha}, \nu_{\text{CO}}$	526	0,34	1,04	3,21	0,56	520	8,52	2,65	526	5,30	0,18
$\nu_{\alpha}, \nu_{\text{CC}}$	427	2,63	0,57	0,32	1,00	422	9,70	1,02	418	8,27	0,75
ν_{OHg}	383	97,3	2,65	100	2,46	596	37,2	0,50	745	40,9	1,17
$\nu_{\alpha}, \nu_{\text{CC}}$	242	6,08	1,23	4,91	1,23	241	2,20	1,36	242	1,01	1,45

Имеет место смещение полосы, интерпретированной как валентное колебание связи ОН гидроксильного фрагмента в низкочастотную область на величину ~ 120 и 330 см^{-1} для второго и третьего изомеров соответственно (рис.).

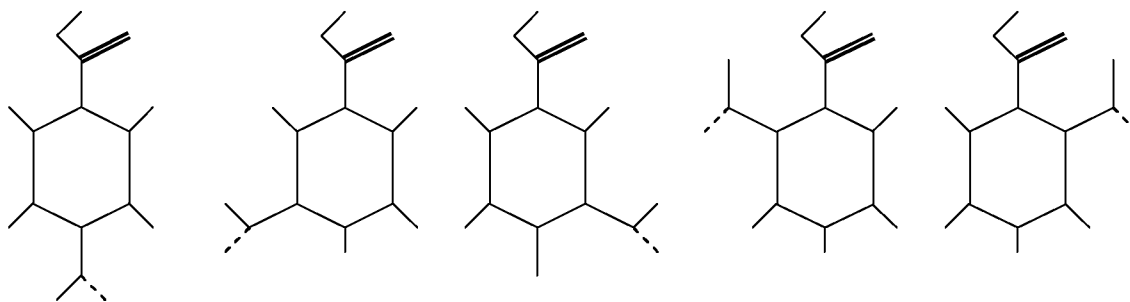


Рис. Молекулярные диаграммы пара-, мета- и ортогидроксибензойной кислоты (штриховая линия – изомеры с четными номерами)

Резко возрастает интенсивность полос в ИК-спектрах изомеров. В высокочастотную область на величину ~ 200 и 350 см^{-1} соответственно сдвинулись полосы, интерпретируемые как крутильные колебания связи ОН гидроксильного фрагмента. Заметно снизилась их интенсивность в ИК-спектрах. Такое поведение указанных полос дает основание говорить о наличии внутримолекулярного взаимодействия между атомом водорода гидроксильного фрагмента и атомом кислорода двойной связи карбоксильной группы. В изомере 2 его механизм следует отнести к типу Ван дер Ваальса, в изомере 3 к проявлению водородной связи [9]. Отметим, что в изомере 3 расстояние между взаимодействующими атомами карбоксильного и гидроксильного фрагментов, согласно модельным расчетам, оценивается как величина $\sim 1,75 \text{ \AA}$, что согласуется с устоявшимися оценками длины водородной связи [3].

Образование димеров гидроксибензойной кислоты, как и ожидалось, приводит к смещению полос, интерпретируемых как валентные колебания связей ОН карбоксильной группы (СООН), в низкочастотную область колебательного спектра, а крутильных колебаний указанной связи – в высокочастотную область спектра. Эти смещения являются надежным признаком спектральной идентификации димеров карбоновых кислот и их гидроксизамещенных соединений.

В таблице 4 сопоставлены результаты модельных расчетов спектра фундаментальных колебаний карбоксильного фрагмента в димерах бензойной и 4-гидроксибензойной кислот с имеющимися экспериментальными данными. Видно, что гидроксизамещение влияет на положение деформационных колебаний $\gamma_{\text{осо}}$ и $\rho_{\text{сс}}$ карбоксильного фрагмента. Для указанных полос такое различие оценивается величиной $\sim 60 \text{ см}^{-1}$.

Для димеров карбоновых кислот и их замещенных особый интерес представляет интерпретация колебательного спектра соединений в диапазоне выше 2700 см^{-1} . Сюда, как сказано выше, попадают валентные колебания связей СН бензольного остова и связей ОН карбоксильного фрагмента, обертоны деформационных колебаний. Экспериментальный спектр в этом частотном диапазоне имеет сложную структуру, поэтому до настоящего времени в периодической литературе ведется дискуссия относительно его теоретической интерпретации в указанном диапазоне. Единого мнения в этом вопросе нет, что подробно изложено в обзоре работы [11]. По нашему мнению, одной из причин различной интерпретации экспериментального спектра для валентных колебаний карбоксильного фрагмента являлся подход, основанный на применении процедуры масштабирования [1] для учета ангармонизма колебаний.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 4

**Интерпретация колебаний карбоксильного фрагмента
в димерах бензойной и 4-гидроксibenзойной кислот**

Форма колебаний	Тип сим.	$(C_6H_5-COOH)_2$				$(HO-C_6H_5COOH)_2$			
		$\nu_{экс}$ [15]	$\nu_{г}$	$\nu_{анг}$	Инт	$\nu_{экс}$ [1]	$\nu_{г}$	$\nu_{анг}$	Инт
Q_{OH}	AG	–	3088	2728	10440	–	3080	2944	1227
	BU	–	3192	2955	3634	3054	3182	3038	6247
$Q_{C=O}$	AG	–	1696	1644	3290	1614с	1694	1638	369
	BU	1690	1745	1703	909	1678с	1740	1682	955
β_{COH}	AG		1499	1460	14,60	1453m	1502	1455	59,1
	BU	1455с	1466	1423	163	1428s	1462	1417	136
$\beta, \beta_{COH}, Q_{CC}$	AG		1317	1287	1510	1297с	1317	1278	164
	BU	1291с	1324	1299	492	1297s	1322	1283	340
β, Q, Q_{CO}	AG		1154	1133	19,7	1133m	1153	1121	24,4
	BU	1130ср	1150	1126	11,8	1107m	1150	1117	14,1
γ_{OCO}	AG		672	666	0,85	596w	626	611	0,23
	BU	665	682	676	45,7	596	627	612	80,7
β_{CCO}, β_{CCC}	AG		514	505	1,66	507	524	512	0,79
	BU	548	549	548	101	550m	557	544	75,4
ρ_{OH}	BG	935	953	924	0,30	–	948	922	0,99
	AU	982	996	977	122	975sh	994	967	161
ρ_{CC}	BG	720	724	717	0,02	764sh	781	761	3,33
	AU	–	723	716	150	773s	781	762	60,1

Действительно, выбор базиса влияет на теоретическую оценку положения полос валентных колебаний связи OH. Проведенные в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP модельные расчеты для 12-ти базисов от 6–31G до 6–311G** показали, что расхождение достигает величины $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ и сохраняется при масштабировании. Сами коэффициенты масштабирующего соотношения, полученные путем статистической обработки результатов неэмпирических квантовых расчетов колебательных спектров и соответствующих экспериментальных данных, относятся к мономерам.

К согласованным результатам теоретической интерпретации колебаний в высокочастотном диапазоне ИК- и КР-спектров димеров указанных соединений приводят квантовые расчеты колебательных состояний в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний для выбранного атомного базиса.

Модельные расчеты кубических и квартичных силовых постоянных показали, что выбор базиса не имеет существенного значения, а полученные данные для разных представителей класса карбоновых кислот [8] хорошо согласуются. Это дает основание использовать ангармонические силовые постоянные карбоксильной группы для учета ангармонического смещения соответствующих полос в димерах замещенных карбоновых кислот. Методика такого подхода изложена в публикации [8], а результаты ее применения для димера парагидроксibenзойной кислоты, для которой мы располагаем экспериментальными данными по ИК- и КР-спектрам, представлены в таблице 4.

Для орто- и метадимеров гидроксibenзойной кислоты подобные модельные расчеты будут представлены в последующих публикациях.

Результаты проведенного вычислительного эксперимента, сопоставление полученных теоретических результатов с соответствующими экспериментальными данными дают основание утверждать, что DFT-методы позволяют осуществлять достоверные предска-

тельные расчеты конформационной структуры и колебательных состояний мономеров и димеров бензойной кислоты и ее гидроксизамещенных.

Список литературы

1. 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.
2. Ландау Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1989. – Т. 3. – 768 с.
3. Минкин В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов н/Д. : Феникс, 1997. – 560 с.
4. Мясоедов Б. Ф. Фрагментарные методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 449–456.
5. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
6. Элькин М. Д. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37), Вып. 1. – С. 76–81.
7. Элькин П. М. Структурно-динамические модели конформеров монохлоробензойной кислоты / П. М. Элькин, О. Н. Гречухина, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2010. – № 2 (10). – С. 70–77.
8. 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.
9. Яцимирский К. Б. Химическая связь / К. Б. Яцимирский, В. К. Яцимирский. – Киев : Вища школа, 1975. – 304 с.
10. Antony J. 014305 Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Heiden, G. Meijer, B. Schmidt // Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 123, № 1. – P. 11.
11. Brandána S. A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer / S. A. Brandána, López F. Márquez, M. Montejob, J. González, J. López, Ben A. Altabefa // Spectrochimica Acta. – 2010. – Vol. 75A, № 5. – P. 1422–1434.
12. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // Molecular Physics. – 1972. – Vol. 24, № 6. – P. 1265–1290.
13. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburgh, PA : Gaussian Inc., 2003.
14. Nielsen H. H. The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red / H. H. Nielsen // Handbuch der Physik. – Berlin : Springer-Verlag, 1959. – Vol. 37 (1). – P. 173–313.
15. Zierkiewicz W. Molecular Structures and Infrared Spectra of p-Chlorophenol and p-Bromophenol. Theoretical and Experimental Studies / W. Zierkiewicz, D. Michalska, T. Zeegers-Huyskens // Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – Vol. 104, № 50. – P. 11685–11692.

References

1. Krasnoshekov S. V. Masshtabiruushie mnozhiteli kak effektivnie parametri dlia korrek-cii neempiricheskogo silovogo polia / S. V. Krasnoshekov, N. F. Stepanov // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. – 2007. – Вып. 81, № 4. – P. 680–689.
2. Landau L. D. Teoreticheskaja fizika : v 10 t. / L. D. Landau, E. M. Lifshic. – M. : Nauka, 1989. – Т. 3. – 768 p.
3. Minkin V. I. Teoriia stroeniia molekul / V. I. Minkin, B. Ia. Simkin, R. M. Minaev. – Rostov n/D. : Feniks, 1997. – 560 p.
4. Myasoedov B. F. Fragmentarnie metodi rascheta IK spektrov fosfororganicheskix soedineniy / B. F. Myasoedov, L. A. Gribov, A. I. Pavluchko // Zhurnal strukturnoy khimii. – 2006. – Т. 47, № 1. – P. 449–456.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

5. Sverdlov L. M. Kolebatel'nie spektri mnogoatomnikh molekul / L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Kraynov. – M. : Nauka, 1970. – 560 p.
6. Elkin M. D. Model'nie ocenki angarmonicheskogo smesheniia polos v kolebatel'nix spektrax dimerov karbonovix kislot / M. D. Elkin, T. A. Shal'nova, O. V. Kolesnikova // Vestnik SGTU. – 2009. – № 1 (37), Вып. 1.
7. Elkin P. M. Strukturno-dinamicheskie modeli konformerov monoklorobenzoynoiy kisloti / P. M. Elkin, O. N. Grechukhina, I. I. Gordeev // Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i visokie tekhnologii. – 2010. – № 2 (10). – P. 70.
8. Erman E. A. Model'nie ocenki angarmonicheskogo smesheniia polos v kolebatel'nix spektrax dimerov karbonovix kislot / E. A. Erman, M. D. Elkin, E. A. Dzhalmuxambetova // Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i visokie tekhnologii. – 2010. – № 4 (12). – P. 53–58.
9. Iacimirskiy K. B. Ximicheskaya svyaz' / K. B. Iacimirskiy, V. K. Iacimirskiy. – Kiev : Visha shkola, 1975. – 304 p.
10. Antony J. 014305 Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Heiden, G. Meijer, B. Schmidt // Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 123, № 1. – P. 11.
11. Brandána S. A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer / S. A. Brandána, López F. Márquez, M. Montejob, J. González, J. López, Ben A. Altabefa // Spectrochimica Acta. – 2010. – Vol. 75A, № 5. – P. 1422–1434.
12. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // Molecular Physics. – 1972. – Vol. 24, № 6. – P. 1265–1290.
13. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburgh, PA : Gaussian Inc., 2003.
14. Nielsen H. H. The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red / H. H. Nielsen // Handbuch der Physik. – Berlin : Springer-Verlag, 1959. – Vol. 37 (1). – P. 173–313.
15. Zierkiewicz W. Molecular Structures and Infrared Spectra of p-Chlorophenol and p-Bromophenol. Theoretical and Experimental Studies / W. Zierkiewicz, D. Michalska, T. Zeegers-Huyskens // Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – Vol. 104, № 50. – P. 11685–11692.

УДК 519.872.7:658.51

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ГАУССОВСКИХ УСЛОВНО НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЗАДАЧАХ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СИСТЕМ

Якунин Павел Сергеевич, кандидат экономических наук, начальник отдела Московского областного банка (Мособлбанка), 109028, Россия, г. Москва, ул. Солянка, 3, e-mail: kafedra@asu.madi.ru.

Ягудаев Геннадий Георгиевич, кандидат технических наук, Северо-Кавказский филиал Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ), 125319, Россия, г. Москва, Ленинградский проспект, 64, e-mail: kafedra@asu.madi.ru.

Сатышев Сергей Николаевич, кандидат технических наук, Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 125319, Россия, г. Москва, Ленинградский проспект, 64, e-mail: kafedra@asu.madi.ru.

Котов Андрей Александрович, кандидат технических наук, Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 125319, Россия, г. Москва, Ленинградский проспект, 64, e-mail: kafedra@asu.madi.ru.

Жигарев Руслан Геннадьевич, аспирант, Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 125319, Россия, г. Москва, Ленинградский проспект, 64, e-mail: ruslan.zhigarev@mail.ru.