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

9. Paul, S. O. The Fourier Transform Raman and infrared spectra naphthazarine / S. O. Paul, C. J. H. Schutte, P. J. Hendra // Spectrochim. Acta. – Vol. 46A. – P. 323–329.

УДК 539.194: 541.183.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗОМАНА

М.Д. Элькин, С.И. Татаринов, А.С. Кладиева

На основании модельных неэмпирических расчетов параметров адиабатического потенциала зомана показана возможность предсказательных расчетов ИК- и КР-спектров высокотоксичных фосфорорганических соединений.

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

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

Использование оптического эксперимента, в первую очередь колебательных спектров молекул в различных фазовых агрегатных состояниях, для изучения свойств высокотоксичных фосфорорганических соединений продиктовано предсказательными возможностями теоретических методов колебательной спектроскопии.

На этом пути четко прослеживаются два подхода. Первый из них, заявленный в работе [6], опирается на известный фрагментарный метод анализа колебательных состояний сложных молекулярных соединений [4]. Метод использует библиотеку изученных молекулярных фрагментов, для которых имеется полный набор экспериментальных данных в ИК- и КР-спектрах, подтвержденных теоретической интерпретацией фундаментальных колебаний. До недавнего времени он был доминирующим в арсенале теоретических методов ИК-спектроскопии при осуществлении предсказательных расчетов сложных молекулярных систем. На то были веские причины, главная из которых – недостаточная точность имеющихся квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений для оценки гармонических силовых постоянных.

Отметим, что в периодической литературе по физике молекул информация, связанная с интерпретацией экспериментальных данных в колебательных спектрах на основании теоретических расчетов фундаментальных колебаний, нередко оказывалась противоречивой. Особенно это касается расчетов в рамках классического метода решения прямых и обратных задач теории молекулярных колебаний [8]. Причины такой ситуации подробно описаны в диссертации [1].

Достоверность базы данных молекулярных параметров фрагментарного метода [4] нуждается в дополнительном подтверждении. Таковым на сегодняшний день следует считать неэмпирические квантовые методы, в том числе и DFT-методы [14]. Отдельные результаты таких исследований представлены, к примеру, в монографии [7].

Тонким местом фрагментарного подхода [4] считается методика сшивки фрагментов, а также база данных метода для циклических фрагментов. В последнем случае возникает проблема зависимых координат. Нельзя списывать со счетов и определенный произвол при формировании базы данных фрагментарного подхода для силовых постоянных и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов. Кроме того, подход редко ис-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

пользует информацию о спектрах комбинационного рассеяния отдельных молекулярных фрагментов и не учитывает влияние ангармонизма колебаний.

Вместе с тем практическая ценность накопленной информации по молекулярным параметрам, представленной в исследованиях [4, 8], не поддается сомнению. При проведении предсказательных неэмпирических квантовых расчетов геометрической, конформационной и электронной структуры сложных молекулярных соединений, для которых имеющийся экспериментальный материал охватывает лишь отдельные диапазоны колебательного спектра, хотя бы качественное согласие с подобными расчетами для отдельных молекулярных фрагментов в рамках классического подхода дает основание полагать получаемые результаты достоверными.

Второй подход в задачах молекулярного моделирования связан с использованием неэмпирических квантовых методов расчета структуры и спектров многоатомных молекул. В настоящее время этот подход доминирует в предсказательных расчетах колебательных спектров сложных молекулярных соединений. В рамках этого подхода и решалась задача построения структурно-динамической модели зомана.

Анализ модельных расчетов. Структура молекулы зомана ($C_6H_{14}PFO_2$) представлена на рисунке. Молекулярный фрагмент $PFOCH_3$ мостиком SOP связан с фрагментами парафиновых углеводородов. От зарина эта часть соединения отличается заменой двух атомов водорода в метильной группе на фрагменты CH_3 .

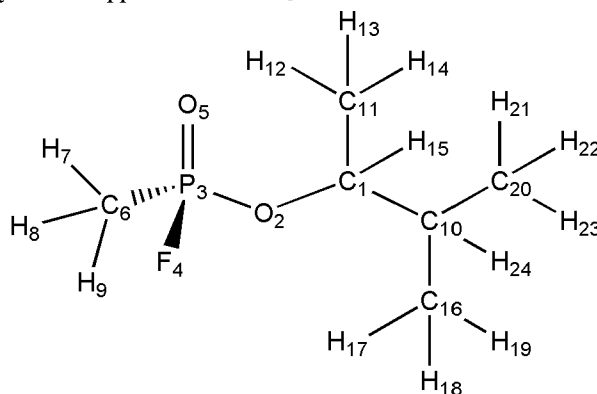


Рис. Структура молекулы зомана

Число колебаний, интерпретируемых как внутреннее вращение фрагментов CHX_2 ($X = H, CH_3$) вокруг связей CC , увеличивается с трех до пяти. Известно, что полосы в колебательных спектрах, отнесенные к указанным колебаниям, располагаются в диапазоне ниже 250 см^{-1} [8] и легко интерпретируются по форме колебаний [7]. Вместе с тем воспроизведение частот указанных крутильных колебаний в модельных расчетах позволяет сделать вывод о конформационном строении молекулы. Это касается и конформации фрагмента $PFOCH_3$ относительно плоскости мостика SOP . Для этого проведены модельные расчеты оптимальной геометрии и фундаментальных колебательных состояний молекулы зарина при различных значениях угла между плоскостями $C_1O_2P_3$ и $O_2P_3O_5$.

Результатами оптимизации геометрии молекулы являются следующие значения длин валентных связей и валентных углов: $R(1, 2) = 1,48\text{ Å}$, $R(1, 10) = 1,54\text{ Å}$, $R(1, 11) = 1,52\text{ Å}$, $R(2, 3) = 1,60\text{ Å}$, $R(3, 4) = 1,61\text{ Å}$, $R(3, 5) = 1,48\text{ Å}$, $R(3, 6) = 1,80\text{ Å}$, $R(10, 16) = 1,53\text{ Å}$, $R(10, 20) = 1,54\text{ Å}$; $A(1, 2, 3) = 120,2\text{--}122,7^\circ$, $A(2, 3, 4) = 102,5\text{--}102,8^\circ$, $A(2, 3, 5) = 116,8\text{--}117,4^\circ$, $A(2, 3, 6) = 102,5\text{--}103,7^\circ$, $A(5, 3, 4) = 111,7\text{--}112,2^\circ$, $A(4, 3, 6) = 101,4\text{--}102,3^\circ$, $A(5, 3, 6) = 117,8\text{--}118,6^\circ$. Указанные границы диапазона изменения углов фрагмента $PFOC$

определяются конформацией фрагмента относительно мостика СОР. Длины связей СН лежат в диапазоне 1,09–1,1 Å.

В парафиновом фрагменте отступление величины валентных углов от тетраэдрического значения достигает 4,5° для $A_{\text{ССС}}$. Для $A_{\text{ССН}}$ такое расхождение не превышает 3°. Влиянием базиса на значения длин валентных связей можно пренебречь (~ 0,02 Å), для валентных углов парафинового фрагмента расхождение не превышает 0,3°. Следовательно, выбор базиса расчета на предсказательные результаты для длин валентных связей и значений валентных углов принципиального значения не имеет. От соответствующих геометрических параметров в молекуле зарина расхождение находится в этих же пределах.

Крутильные колебания фрагментов СНХ_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{СН}_3$) воспроизводятся лишь в случае, если в исходной модели задается трансконформация соседних фрагментов относительно связей СС. Искажение указанной конформации после оптимизации не превышает 8,4°.

Для зомана реализуется одна конформационная модель, где углы между плоскостью мостика $\text{С}_1\text{О}_2\text{Р}_3$ и плоскостями молекулярного фрагмента $\text{Р}_3\text{F}_4\text{О}_5\text{С}_6$ имеют величину $D(1, 2, 3, 4) = -90,8^\circ$; $D(1, 2, 3, 5) = 32,4^\circ$; $D(1, 2, 3, 6) = 16,6^\circ$. Углы между плоскостями $\text{О}_2\text{С}_1\text{С}_{10}$, $\text{О}_2\text{С}_1\text{С}_{11}$, $\text{О}_2\text{С}_1\text{Н}_{15}$ и плоскостью мостика равны (данные приведены для базиса 6–31 G(d) [9]). Использование других базисов приводит к изменению указанных двугранных углов не более чем 2,8°. Следовательно, при моделировании геометрической структуры можно использовать любой базис от 6–31 G(d) до 6–311++ G(d, p).

Отклонение метильной группы фрагмента РFOCH_3 от транс-конформации с фрагментом $\text{РО}_2\text{F}$ относительно связи РС достигает 10,7°.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний зомана приведены в табл. 1–3. Их условно можно разбить на колебания парафинового фрагмента соединения и фрагмента ОРFOCH_3 , отвечающего за токсичные свойства молекулы. Расчетные значения фундаментальных частот колебаний парафинового фрагмента зомана представлены в табл. 1. Они сопоставлены с экспериментом из монографии [8] для молекул изобутана и 2,3-диметилбутана. Учитывая, что в зомане замена фрагмента ОРFOCH_3 на метильную группу (СН_3) приводит к молекулярной диаграмме 2,3-диметилбутана, то хорошее совпадение эксперимента и результатов модельных расчетов геометрии и колебательных состояний, отнесенных к парафиновому остову, служит фактором, подтверждающим достоверность данных проведенного численного эксперимента. Не противоречат эти данные и эксперименту в диапазоне 1500–900 см^{-1} , представленному в публикации [10].

Расчеты в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний указали на наличие более 210 частотных резонансов типа Ферми, более 20 резонансов типа Дарлинг-Деннисона [12]. Резонансное взаимодействие типа Ферми имеет место для фундаментальных состояний, интерпретированных как валентные колебания связей СН и обертоновых состояний, интерпретированных как деформационные колебания метильных групп. Однако расхождение резонирующих состояний за счет возмущения, вносимого кубическими силовыми постоянными F_{ijk} по схеме (1) из монографии [2]

$$E = \frac{1}{2} \left\{ (v_i + v_j + v_k) \pm \sqrt{\frac{1}{2} F_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk}) + (v_i - v_j - v_k)^2} \right\} \quad (1)$$

существенно меньше ангармонического смещения фундаментальных состояний, рассчитанного в втором порядке адиабатической теории возмущения по схеме из монографии [3]

$$E^{(v)} = v_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \chi_{sr} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\delta_{sr}}{2} \right) \quad (2)$$

Поэтому приведенные в табл. 1 результаты операции масштабирования [5] частот гармонических колебаний согласуются с ангармоническим смещением уровней, рассчитанным

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

по схеме (2). Более того, аналогичный результат имеет место, если использовать метод спектроскопических масс.

Таблица 1

Интерпретация колебаний парафинового фрагмента в молекуле зомана

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [8,13*]	Минимум					Максимум				
		ν_z	ν_M	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_z	ν_M	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
q_{CH}	2963*	3147	3006	3006	0,84	53,7	3171	3027	3022	1,64	55,9
q_{CH}		3144	3002	2998	0,54	68,1	3169	3026	3017	1,31	81,8
q_{CH}		3117	2978	2978	10,8	40,7	3149	3007	3000	20,1	45,2
q_{CH}		3112	2973	2970	17,8	53,5	3138	2997	2990	23,8	67,6
q_{CH}		3104	2965	2974	21,8	46,6	3133	2992	2987	25,1	54,8
q_{CH}	2904	3092	2955	2951	53,5	98,3	3119	2979	2970	59,8	101
q_{CH}		3088	2951	2949	28,5	43,4	3114	2975	2969	33,2	48,9
q_{CH}		3084	2947	2944	8,67	17,2	3110	2971	2962	12,5	22,2
q_{CH}		3061	2925	2930	0,02	53,5	3083	2946	2962	6,95	110
q_{CH}	2926*	3058	2922	2940	0,02	71,2	3081	2944	2945	12,9	157
q_{CH}		3045	2910	2958	8,74	142	3068	2932	2996	11,2	214
q_{CH}		3029	2896	2974	18,8	94,7	3053	2918	2987	23,9	132
q_{CH}	2894	3023	2891	2967	21,9	33,3	3046	2912	2978	25,2	39,1
q_{CH}	2880	3019	2887	2900	4,31	81,9	3034	2901	2905	15,2	116
α_{HCH}	1484*	1514	1467	1478	4,61	2,19	1544	1496	1482	9,78	9,13
α_{HCH}		1509	1462	1470	1,99	5,77	1539	1490	1480	11,0	11,5
α_{HCH}		1505	1458	1477	0,71	4,00	1537	1489	1485	7,82	13,2
α_{HCH}	1445	1492	1446	1443	1,25	1,53	1522	1474	1455	4,89	24,6
α_{HCH}		1490	1443	1455	0,62	1,55	1521	1474	1461	6,49	30,4
α_{HCH}	1463*	1488	1442	1454	0,42	10,7	1519	1471	1460	4,25	32,4
α_{HCH}		1458	1413	1425	6,63	5,28	1491	1445	1432	8,32	16,9
β_{CCH}	1416*	1429	1385	1393	6,92	0,50	1453	1408	1405	17,0	2,09
β_{CCH}		1426	1382	1391	14,2	0,83	1451	1407	1395	22,1	2,62
β_{CCH}	1397*	1404	1361	1372	4,62	0,76	1431	1387	1388	5,52	2,87
β_{CCH}	1382*	1397	1355	1365	1,96	0,94	1415	1372	1373	5,85	4,26
β_{OCH}	1364*	1390	1348	1356	0,65	4,75	1404	1361	1357	2,61	7,23
β_{CCH}	1321*	1350	1310	1321	0,68	0,13	1374	1333	1325	44,7	5,87
β_{CCH}	1301	1341	1301	1313	1,33	5,67	1351	1311	1317	3,61	9,03
Q_{CC}	1195	1219	1184	1190	0,72	3,00	1233	1197	1195	0,77	3,21
Q_{CC}	1163	1182	1148	1158	1,54	0,48	1194	1160	1163	2,81	0,87
Q_{CC}	1129	1149	1116	1121	2,64	4,67	1165	1132	1131	8,32	5,71
β_{CCH}	1079*	1110	1079	1082	29,7	2,48	1127	1096	1089	48,3	3,56
β_{CCH}	1038	1035	1007	1019	2,07	1,61	1046	1018	1021	7,00	2,39
β_{CCH}	957	969	943	952	1,52	3,05	977	951	965	9,03	4,31
Q_{CC}	910	909	885	889	2,29	5,16	920	896	894	4,40	6,30
β_{CCH}	799	804	783	781	14,1	5,66	817	796	789	28,6	6,36
Q_{CC}	752*	760	741	752	1,65	5,95	779	759	767	5,02	11,2
β_{CCC}	537	568	554	562	1,42	1,82	575	562	571	3,35	2,39
β_{CCO}	479	496	485	486	18,9	0,74	513	501	503	32,6	2,89
β_{CCC}	379	352	344	345	2,71	0,45	382	373	352	11,7	1,24
β_{CCC}	346	313	306	317	0,20	0,51	327	320	323	9,89	2,08
β_{CCC}	267	279	273	266	0,35	0,34	283	277	272	0,74	0,56
β_{CCO}	194	200	196	198	0,69	0,79	210	206	200	5,59	0,93

Указанные факты дают основание утверждать, что операцию масштабирования для парафиновых углеводородов следует рассматривать как метод качественной оценки влияния ангармонизма колебаний. Расчеты параметров адиабатического потенциала в рамках DFT-метода функционала плотности [11] дают возможность оценить значения гармонических силовых постоянных и констант ангармоничности, входящих в соотношение (2), что необходимо для оценки обертоновых состояний молекулы.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний фрагмента PFOCH_3 приведены в табл. 2 и сопоставлены с экспериментальными данными из работы [10]. Расчетное значение частоты колебания $\nu_{\text{P=O}}$ совпадает и с полосой в спектре из работы [10], и с соответствующими данными из монографии [8] для молекул типа POX_3 . Другими экспериментальными данными для указанного фрагмента мы не обладаем, однако можем провести сравнение с модельными расчетами для молекулы зарина, приведенными в работе [9].

Таблица 2

Интерпретация колебаний фрагмента PFOCH_3 в молекуле зомана

Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [10, 13*]	Минимум					Максимум				
		ν_z	ν_M	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_z	ν_M	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
α_{PCH}	1430	1460	1415	1426	3,41	5,64	1492	1446	1433	4,50	13,5
α_{PCH}	1320	1357	1316	1326	1,73	1,79	1383	1341	1334	39,8	5,86
$\nu_{\text{P=O}}$	1276*	1282	1245	1279	171	4,16	1306	1267	1290	206	9,33
ν_{CO}	1016	1007	979	982	220	3,71	1023	995	987	277	4,03
ν_{OP}	970	979	953	960	325	1,33	985	958	961	389	4,34
β_{PCH}	930	940	915	923	41,5	0,71	959	933	930	50,4	2,50
β_{PCH}	920	937	912	929	1,46	0,95	946	921	930	4,68	1,32
β_{PCH}	910	924	900	908	19,6	2,86	941	916	916	23,6	6,90
ν_{PF}	838	796	776	796	88,5	1,94	848	826	834	115	3,76
ν_{PC}	731*	719	702	714	27,1	12,3	738	719	725	41,4	17,0
β_{OPC}	470*	454	444	449	17,5	3,04	466	456	450	29,3	5,39
β_{ORO}	440*	431	422	422	12,3	0,58	454	444	448	35,1	2,23
α_{OPF}	—	396	387	391	9,78	2,01	408	399	401	13,5	2,92
α_{FPC}	—	267	262	239	0,18	0,09	271	265	273	0,41	0,62
β_{OPF}	—	233	228	212	0,31	0,36	239	234	225	0,88	0,66
β_{COP}	—	129	126	125	6,54	0,30	139	137	132	8,90	0,59

Различие частот валентных колебаний связей составляет не более 25 см^{-1} , деформационных колебаний – не превосходит 12 см^{-1} , что удовлетворяет критерию точности предсказательных расчетов фосфорорганических соединений, предложенному в работе [6]. В диапазоне ниже 400 см^{-1} различие колебательных спектров зомана и зарина незначительно. Таким образом, для идентификации фрагмента PFOCH_3 следует использовать сильные по интенсивности в ИК-спектрах полосы, интерпретированные в табл. 2 как валентные колебания связей PF, PO, PC. К признаку спектральной идентификации соединений можно отнести средние по интенсивности в ИК-спектрах полосы в диапазоне $450\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, интерпретированные как деформационные колебания валентных углов с центральным атомом фосфора. Выбор базиса расчета принципиального значения не имеет, влияние поляризационных параметров атомного базиса сказывается на высокочастотном диапазоне спектра. Смещение полос, которое достигает величины около 25 см^{-1} , на интерпретации спектра в этом диапазоне не сказывается. Диффузионными эффектами атомного базиса можно пренебречь. Качественная оценка интенсивностей полос при смене базиса сохраняется.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Влияние ангармонического смещения полос, в зависимости от используемого в предсказательных расчетах базиса, иллюстрирует табл. 3.

Таблица 3

Влияние базиса расчета на положение фундаментальных полос зомана

Форма колеб	6-31G(d)		6-311G(d, p)		Форма колеб	6-31G(d)		6-311G(d, p)	
	ν	$\chi_{анг}$	ν	$\chi_{анг}$		ν	$\chi_{анг}$	ν	$\chi_{анг}$
q_{CH}	3170	-148	3148	-142	Q_{CC}	1162	-29	1150	-28
q_{CH}	3168	-151	3145	-147	β_{CCH}	1126	-32	1112	-29
q_{CH}	3142	-149	3119	-140	β_{CCH}	1046	-17	1037	-16
q_{CH}	3139	-146	3114	-144	Q_{CO}	1027	-31	1012	-30
q_{CH}	3131	-145	3107	-133	Q_{OP}	990	-23	983	-23
q_{CH}	3118	-148	3094	-143	β_{CCH}	979	-6	970	-17
q_{CH}	3114	-144	3089	-141	β_{PCH}	959	-22	945	-22
q_{CH}	3110	-148	3086	-142	β_{PCH}	946	-11	937	-7
q_{CH}	3083	-113	3061	-131	β_{PCH}	939	-20	927	-19
q_{CH}	3081	-125	3059	-115	Q_{CC}	918	-20	909	-20
q_{CH}	3068	-70	3046	-88	Q_{PF}	846	-14	811	-14
q_{CH}	3052	-86	3031	-71	β_{CCH}	812	-26	804	-22
q_{CH}	3046	-83	3025	-72	Q_{CC}	767	-11	761	-9
q_{CH}	3039	-128	3022	-119	Q_{PC}	735	-13	727	-12
α_{HCH}	1542	-46	1515	-37	β_{CCC}	570	-10	568	2
α_{HCH}	1538	-45	1510	-39	β_{CCO}	514	-14	513	-9
α_{HCH}	1535	-39	1506	-29	β_{OPO}	456	-14	456	-6
α_{HCH}	1521	-51	1493	-50	β_{OPC}	434	-6	433	-11
α_{HCH}	1518	-41	1490	-35	α_{OPF}	410	-9	408	-6
α_{HCH}	1517	-41	1489	-34	β_{CCC}	356	-7	355	-3
α_{HCH}	1492	-43	1462	-36	β_{CCO}	319	-4	318	-1
β_{CCH}	1491	-43	1460	-35	α_{FPC}	280	-14	280	-7
β_{CCH}	1453	-34	1430	-36	β_{CCC}	270	-32	270	3
β_{CCH}	1451	-43	1426	-33	β_{FPC}	256	-32	253	13
β_{CCH}	1430	-29	1405	-33	xx_{CH3}	241	-28	238	-3
β_{CCH}	1415	-30	1398	-33	xx_{CH3}	236	-27	233	-8
β_{CCH}	1404	-36	1390	-33	xx_{CH3}	215	-17	213	5
α_{PCH}	1382	-31	1358	-33	β_{CCO}	201	-10	201	-3
β_{CCH}	1372	-37	1355	-31	xx_{PCH3}	172	-137	169	34
β_{CCH}	1353	-27	1341	-25	β_{COP}	142	-4	139	-8
$Q_{P=O}$	1305	-18	1296	-18	xx	65	-24	64	-4
Q_{CC}	1232	-29	1220	-30	xx	47	-29	47	12
Q_{CC}	1197	-29	1184	-21	xx	12	-15	16	79

Предпочтение следует отдать базисам 6-311 G(d, p), 6-311+ G(d, p), 6-311++ G(d, p), поскольку известный недостаток численных методов технологии Gaussian 03 в оценке ангармонических параметров для низкочастотной области колебательного спектра в указанных базисах не сказывается на крутильных колебаниях метильной группы, в том числе для фрагмента PCN_3 .

Анализ полученных модельных расчетов геометрии и колебательных состояний молекулы зомана, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными для отдельных молекулярных фрагментов позволяют сделать вывод о возможности предсказательных рас-

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

четов колебательных спектров фосфорорганических соединений в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. *Браун, П. А.* Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 223 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. *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, № 3. – С. 449–456.
7. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 546 с.
8. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
9. *Элькин, П. М.* Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, А. С. Кладиева // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 176–181.
10. *Ernest, H.* FT-IR analysis of chemical warfare agents / H. Ernest, Jr. Braue, M. G. Pannella // Microchimica Acta. – 1988. – Vol. 94. – № 1. – P. 11–16.
11. *Frisch, M. J.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
12. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.
13. *Yoshida, H.* 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. Matsuura // Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.

УДК 539.194

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МОНОГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, И.И. Гордеев

Выполнен теоретический анализ колебательных спектров моногалогидозамещенных бензальдегида (C_6H_4XCOH ; $X=F, Cl, Br$). Выявлены колебания, идентифицирующие тип и место замещения. Рассмотрено влияние ангармонических резонансных эффектов и межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: галогидозамещенные бензальдегида, колебательные спектры, ангармонические резонансы, межмолекулярное взаимодействие.