

ную гауссовскую функцию, независимую от $C_1(r)$, с нулевым математическим ожиданием и корреляционным оператором K . При введенных предположениях находим:

$$\varphi_0 = (Z_0(r), \dots, Z(r, t)) = e^{-\frac{1}{2}(KZ, Z)} \varphi_2(Z_2(r)), \quad (12)$$

или

$$f_0 = (v_0(r, t)) = e^{-\frac{1}{2}(Kv_1, v_1)}, \quad (13)$$

где

$$v_1(r, t) = \int_{R^n} \int_t^\infty \Phi(q - r, s - t) v_0(q, s) dq ds \quad (14)$$

Первое приближение будет иметь вид:

$$f_1(v_0(r, t), v_1(r, t)) = f_0(v_0(r, t)) N(r, t) \quad (15)$$

Функция $N(r, t)$ зависит от $\Phi(r, t)$, $v_1(r, t)$ сложным образом, и ее выражение из-за громоздкости здесь не приводится. Интегрирование в этих выражениях производится по обобщенным мерам.

Библиографический список

1. *Гасанов, А. Б.* Исследование реакции вязкоупругих систем на случайные воздействия / А. Б. Гасанов // Известия НА Азербайджанской Республики. – 2005. – № 1. – С. 112–117. – (Сер. физико-технических и математических наук).
2. *Гасанов, А. Б.* Исследование случайных волновых полей сейсмодинамики с применением вероятностных мер // А. Б. Гасанов, А. Б. Садыхов // Известия АН Азербайджанской Республики. – 2006. – Т. 23, № 2. – С. 52–55. – (Сер. физико-технических математических наук).
3. *Гасанов, А. Б.* Реакция механических систем на нестационарные внешние воздействия / А. Б. Гасанов. – Баку : Элм, 2004. – 247 с.
4. *Курбанов, Н. Т.* Кручение вязкоупругой цилиндрической оболочки / Н. Т. Курбанов // Материалы IV Республиканской конференции по математике и механике. – Баку, 1983.
5. *Работнов, Ю. Н.* Элементы наследственной механики твердых тел / Ю. Н. Работнов. – М. : Наука, 1977.

УДК 539.193/.194;535.33/.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ 1,4-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА И ЕГО КИСЛОРОДОЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

А.М. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, И.И. Гордеев

Выполнен расчет параметров адиабатического потенциала 1,4-циклогексадиена, 4Н-пирана и диоксина в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Построены структурно-динамические модели исследуемых соединений, выяснено влияние ангармонических резонансов на сдвиг полос фундаментальных колебаний.

Ключевые слова: 1,4-циклогексадиен, 4Н-пиран, диоксин, адиабатический потенциал, молекулярное моделирование, неэмпирические методы, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

Key words: 1,4-cyclohexadiene, 4H-pyran and dioxin, adiabatic potential, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Введение. Рассматриваемые в данном сообщении молекулы (1,4-циклогексадиен, 4Н-пиран, 1,4-диоксин) являются базовыми циклическими фрагментами целого ряда соединений, являющихся спутниками различных промышленных производств и представляющих опасность экологического загрязнения окружающей среды.

Для использования методов оптической физики в экологическом мониторинге необходимо установить те диапазоны оптического спектра, полосы которых можно использовать для идентификации сложных соединений, состоящих из изученных как экспериментально, так и теоретически простых фрагментов. Из всех оптических спектров наибольшей информативностью обладают спектры инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния (КР). В этих спектрах проявляется динамика ядерной подсистемы молекулы, т.е. колебания отдельных ее фрагментов.

Молекула – квантовый объект. Все физико-химические свойства молекулярного соединения определяет ее адиабатический потенциал, в том числе и колебательные состояния. Адиабатический потенциал как функция ядерных координат является решением квантового уравнения для электронной подсистемы молекулы [1].

Реально возможно лишь численное решение таких квантовых уравнений, что позволяет оценить коэффициенты разложения адиабатического потенциала – квадратичные, кубические F_{srt} и квартичные F_{srtv} силовые постоянные.

Именно эти параметры входят в модельное квантовое уравнение, определяющее колебание ядер

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left[P_s^2 + (\omega_s Q^s)^2 \right] + [F_{srt} Q^s Q^r Q^t] + [F_{srtv} Q^s Q^r Q^t Q^v], \quad (1)$$

здесь Q^s – нормальные колебательные координаты [2]; линейно связанные с декартовыми смещениями атомов из положения равновесия при колебаниях; P_s – соответствующие им операторы импульсов.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения дает известное выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = \omega_s (v_s + 1/2) + \chi_{sr} (v_s + 1/2)(v_r + 1/2)(1 + \delta_{sr}/2). \quad (2)$$

Здесь χ_{sr} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями указанных выше параметров адиабатического потенциала, ω_s – частоты фундаментальных колебаний, v_s – колебательные квантовые числа.

Для получения параметров адиабатического потенциала в системе естественных колебательных координат [2], имеющих ясный физический смысл, можно воспользоваться алгоритмом, приведенным в работе [3].

Интерес к рассматриваемым соединениям можно проследить, по ряду публикаций [4, 6]. Тем не менее вопрос об интерпретации фундаментальных колебательных состояниях не закрыт. Экспериментальное отнесение для ряда полос отличается от полос, рассчитанных неэмпирическими квантовыми методами [6], на величины $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. Не очевиден выбор квантового метода расчета параметров адиабатического потенциала, базиса этого метода, не учитывалось влияние ангармонических резонансов.

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей 1,4-циклогексадиена, 4Н-пирана, 1,4-диоксина в рамках ангармонического приближения теории молекулярных колебаний, выяснение возможностей метода функционала плотности DFT/b3LYP [5] с различными базисными наборами в предсказательных расчетах колебательных состояний сложных молекулярных соединений, содержащих исследуемые молекулы в качестве фрагментов.

Анализ результатов численного эксперимента

Структурная модель 1,4-циклогексадиена $C_4H_4(CH_2)_2$ получится заменой в бензольном кольце атомов углерода в параположениях фрагментом CH_2 . Гибридизация атома углерода меняется с SP_2 на SP_3 . Замена атома углерода кольца на атом кислорода в параположении относительно фрагмента CH_2 приводит к структурной модели 4Н-пирана ($C_4H_4OCH_2$). Заменой двух фрагментов CH_2 на атом кислорода получим структурную модель диоксина ($C_4H_4O_2$). Молекула 4Н-пирана обладает симметрией C_{2v} , остальные – D_{2h} . Для последних имеет место правило альтернативного проявления интенсивностей в спектрах ИК и КР, не проявляются в спектрах колебания типа A_u .

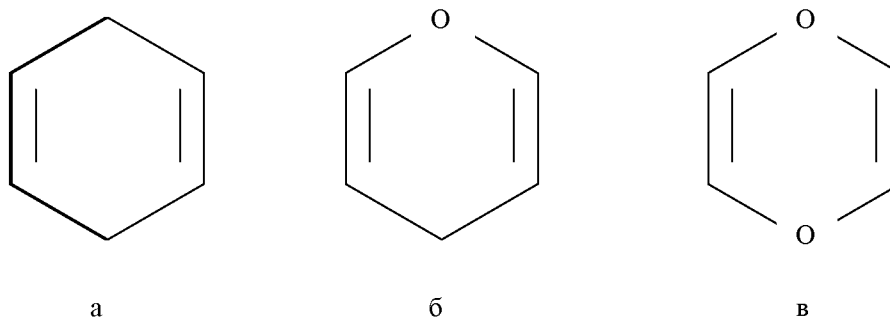


Рис. 1. структурные модели: а) 1,4-циклогексадиен; б) 4Н-пиран; в) 1,4-диоксин

Оптимизация геометрии молекул приводит к следующим результатам для 1,4-циклогексадиена: длина связи $C_1C_2 = 1,51 \text{ \AA}$, $C_2C_3 = 1,33 \text{ \AA}$, $CH = 1,09 \text{ \AA}$; величины углов: $C_1C_2C_3 = 123,6^\circ$; $C_3C_4C_5 = 112,9^\circ$; $C_1C_2H = 116,7^\circ$. Для фрагмента CH_2 : $CH = 1,10 \text{ \AA}$; $HCH = 104,3^\circ$, $CSH = 109,9^\circ$.

В 4Н-пиране: $C_1C_2 = 1,51 \text{ \AA}$, $C_2C_3 = 1,33 \text{ \AA}$, $C_3O_4 = 1,38 \text{ \AA}$, $CH = 1,09 \text{ \AA}$; $C_2C_1C_6 = 109,1^\circ$, $C_1C_2C_3 = 122,6^\circ$, $C_1C_2H = 119,3^\circ$, $C_2C_3C_4 = 124,9^\circ$, $C_3O_4C_5 = 115,7^\circ$. Для фрагмента CH_2 : $CH = 1,10 \text{ \AA}$, $HCH = 104,9^\circ$, $CSH = 110,6^\circ$.

Для 1,4-диоксина: $O_1C_2 = 1,39 \text{ \AA}$, $C_2C_3 = 1,33 \text{ \AA}$, $CH = 1,08 \text{ \AA}$; $O_1C_2C_3 = 124,0^\circ$, $C_3O_4C_5 = 112,0^\circ$, $O_1C_2H = 112,6^\circ$.

Смена базиса расчета от 6–31 G(*) до 6–311 G(**) приводит к изменению значений в третьем знаке мантиссы.

Такие изменения в геометрии при переходе от соединения к соединению сказываются на кинематической части модельного гамильтониана [1, 2] несущественно. Сдвиг колебательных уровней на порядок меньше чем сдвиг, вызванный ангармонизмом колебаний.

Таким образом, смещение колебательных состояний обусловлено изменением силовых постоянных шестичленного кольца при замене в нем атома углерода (C_1 и C_4) на атом кислорода.

Колебания фрагмента CH_2 следует считать характеристичными, а их положение в частотном диапазоне совпадает с таковым для нефтяных углеводородов [1].

Положение фундаментальных полос и их интенсивности заметно зависят от выбора базиса расчета, что и продемонстрировано в таблицах 1–3. Однако качественный характер интенсивностей полос сохраняется.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных колебаний 1,4-циклогексадиена

Тип симмет.	Форма колеб.	ν эксп. [4, 6]	Минимум			Максимум		
			ν_h	ν_{anh}	ИК/КР	ν_h	ν_{anh}	ИК/КР
AG	q_{CH}	3032	3156	3014	335	3176	3032	377
AG	q_{CH2}	2822	2975	2737	400	2989	2925	456
AG	Q, β	1680	1751	1701	17,92	1772	1721	22,2
AG	β_{CH2}	1426	1470	1432	68,84	1501	1462	84,2
AG	β_{CH}	1159	1223	1208	11,04	1238	1220	37,4
AG	Q, β	854	857	845	14,06	864	852	15,67
AG	γ	530	543	535	2,60	545	537	2,71
B1G	q_{CH}	3019	3131	2881	144	3152	2957	161
B1G	β_{CH}	1372	1403	1364	6,26	1419	1380	13,00
B1G	Q, β	1358	1367	1334	2,16	1380	1347	3,13
B1G	β_{CH2}	–	1044	1026	3,38	1053	1036	6,83
B1G	γ	574	579	574	1,47	581	576	1,67
B1U	q_{CH2}	2875	2979	2821	56,9	2997	2837	65,3
B1U	β_{CH2}	956	987	970	17,8	1003	984	26,8
B1U	ρ_{CH}	622	631	626	50,6	636	629	72,5
B1U	χ_{CC}	108	116	124	0,80	126	130	0,92
B2G	q_{CH2}	2877	2980	2822	269	2998	2838	273
B2G	β_{CH2}	–	1015	996	1,68	1021	1001	4,59
B2G	ρ_{CH}	985	967	946	0,73	978	956	1,77
B2G	χ_{CC}	403	405	403	3,14	406	405	3,78
B2U	q_{CH}	3130	3153	3010	81,7	3174	3031	98,9
B2U	Q, β	1639	1705	1663	5,85	1727	1685	6,31
B2U	Q, β	–	1382	1346	0,13	1402	1364	0,25
B2U	β_{CH}	1193	1181	1165	0,00	1190	1176	0,07
B2U	β_{CH2}	956	946	930	0,01	954	938	0,21
B3G	β_{CH2}	–	1223	1194	10,0	1233	1205	38,3
B3G	ρ_{CH}	706	718	716	13,48	724	718	26,22
B3U	q_{CH}	3019	3131	2986	18,9	3152	3030	28,1
B3U	q_{CH2}	2825	2977	2732	98,4	2990	2922	110
B3U	β_{CH2}	1430	1473	1434	2,47	1504	1464	7,03
B3U	β_{CH}	1405	1438	1403	0,00	1456	1422	0,20
B3U	Q, β	956	973	953	0,30	977	956	0,55
B3U	Q, β	887	891	873	9,08	900	883	12,2

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в км/моль , в КР-спектрах в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 2

Интерпретация фундаментальных колебаний 4Н-пирана

Тип сим.	Форма колеб.	ν эксп. [4, 6]	Минимум				Максимум			
			ν_h	ν_{anh}	ИК	КР	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР
A1	q_{CH}	3078	3218	3097	2,36	207	3243	3129	4,32	232
A1	q_{CH}	–	3178	2990	1,90	87,9	3200	3027	3,80	99,3
A1	q_{CH2}	2852	2971	2768	71,1	188	2987	2815	78,1	215
A1	Q, β	1694	1752	1703	49,8	16,8	1772	1720	53,1	20,8
A1	β_{CH2}	1455	1499	1456	0,07	30,4	1529	1490	1,16	36,1
A1	β_{CH}	–	1436	1405	0,03	1,42	1456	1425	0,30	1,78
A1	β_{CH}	1213	1241	1222	2,93	19,9	1253	1234	3,05	23,5
A1	Q, β	1008	1030	1017	1,71	4,37	1035	1020	1,89	5,91
A1	Q, β	880	922	905	54,5	1,51	929	912	63,3	2,02
A1	γ	729	888	873	2,17	15,6	895	881	3,04	16,8
A1	γ	523	534	528	0,96	1,54	536	529	1,01	1,69
A2	β_{CH2}	1184	1218	1188	0,00	5,77	1232	1201	0,00	8,00
A2	ρ	–	947	926	0,00	0,43	958	934	0,00	0,64
A2	ρ	–	762	747	0,00	6,95	770	757	0,00	15,8
A2	χ	450	413	407	0,00	0,13	418	412	0,00	0,36
B1	q_{CH2}	2920	2971	2813	37,10	129	2990	2830	42,1	134
B1	ρ	977	1011	983	11,1	0,48	1021	991	14,1	0,89
B1	ρ	929	940	920	1,14	0,18	950	928	3,05	1,52
B1	β_{CH2}	729	742	730	33,6	0,54	747	738	51,2	0,62
B1	χ	481	497	490	32,7	4,42	503	495	40,8	5,22
B1	χ	118	129	123	1,68	0,01	136	132	2,03	0,06
B2	q_{CH}	3076	3214	3089	29,8	49,5	3239	3110	38,4	53,7
B2	q_{CH}	3046	3178	3065	9,09	80,3	3200	3104	12,8	88,8
B2	Q, β	1634	1692	1656	43,1	0,10	1715	1673	45,2	0,15
B2	β_{CH}	–	1392	1358	0,22	1,85	1410	1375	1,46	3,71
B2	β_{CH}	–	1359	1331	1,22	0,21	1373	1344	3,18	0,33
B2	β_{CH2}	1262	1282	1251	108	1,00	1299	1268	113	1,10
B2	Q, β	1073	1085	1064	75,6	1,89	1099	1079	89,4	3,72
B2	Q, β	–	968	952	3,03	0,41	977	961	3,48	0,81
B2	γ	638	650	643	0,36	3,51	652	645	0,50	3,65

Как видно из приведенных таблиц, учет ангармонизма колебаний приводит к лучшему согласию экспериментальных и рассчитанных значений частот колебаний. Для подавляющей части частот экспериментальные значения попадают в интервал рассчитанных значений при решении задачи в ангармоническом приближении. В гармоническом приближении приведенные результаты численного эксперимента согласуются с таковыми из работ [4, 6]. Однако следует учесть, что интерпретация спектра в работах [4, 6] осуществлялась на основании теоретического анализа колебательных состояний в гармоническом приближении в рамках методов HF, MP2, DFT. Поэтому отнесение по форме, предложенное нами в табл. 1–3 для колебаний фрагмента CH_2 , отличается от предложенного в работах [4, 6]. Для деформационных колебаний связей CH в области $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ согласие с экспериментом можно считать лишь качественным. Особенно это касается 1,4-диоксина. Однако речь идет о слабых по интенсивности полосах в спектрах ИК и КР. Исключение составляет полоса $\sim 1300\text{ см}^{-1}$ типа симметрии B_{2U} 1,4-диоксина. Как и в работах [4, 6] расхождение с экспериментальной полосой достигает 80 см^{-1} .

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний 1,4-диоксина

Тип сим.	Форма колеб.	v эксп. [4, 6]	Минимум			Максимум		
			vh	vanh	ИК/КР	vh	vanh	ИК/КР
AG	q _{CH}	3121	3254	3127	257	3280	3144	272
AG	Q	1686	1768	1685	10,1	1789	1747	14,3
AG	β	1211	1241	1221	20,5	1253	1232	24,2
AG	Q	938	930	917	24,3	941	926	24,8
AG	γ	542	526	519	0,67	526	520	0,78
B1G	ρ	748	750	746	0,00	758	750	11,6
B1U	q _{CH}	3121	3235	3141	0,00	3260	3174	0,52
B1U	β	1395	1422	1392	3,90	1443	1410	4,80
B1U	β	990	1074	1054	2,99	1079	1058	3,53
B1U	γ	901	906	890	123	911	895	135
B2G	ρ	857	869	851	0,29	881	866	2,29
B2G	χ	516	544	538	7,70	559	550	7,97
B2U	q _{CH}	3130	3252	3125	17,0	3277	3142	25,4
B2U	Q	1640	1707	1657	107	1733	1673	114
B2U	β	1201	1309	1283	116	1322	1295	132
B2U	γ	1011	1028	1013	101	1043	1025	107
B3G	q _{CH}	3221	3231	3124	122	3257	3145	124
B3G	β	1312	1332	1311	1,11	1349	1324	1,73
B3G	β	1078	1041	1012	3,68	1067	1035	5,25
B3G	γ	697	704	697	5,02	705	699	5,35
B3U	ρ	739	749	746	62,9	757	749	90,8
B3U	χ	124	87	95	21,7	89	96	23,8

Отметим, что авторы работ [4, 6] не приводят полный экспериментальный спектр, нет и оценки интенсивностей тех полос, которые они, согласно квантовым расчетам, интерпретировали как фундаментальные.

При этом эксперимент для КР-спектров осуществлялся для жидкого состояния. В то же время расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются в диапазоне ниже 900 см⁻¹. Влияние ангармонизма колебаний здесь, как и следовало ожидать, несущественно (~10–20 см⁻¹)

1. Учет ангармонизма колебаний позволяет довести численный эксперимент до такого уровня согласия с экспериментальными данными, при котором предсказательные расчеты параметров адиабатического потенциала можно считать достоверными.

2. Учет резонансных эффектов Ферми и Дарлинг-Деннисона не приводит к лучшему согласию с экспериментом. Это можно достигнуть решением ангармонической механической задачи во втором порядке теории возмущения.

3. Согласно результатам проведенного численного моделирования гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала предпочтение следует отдать базису 6–311 G^(**).

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : ЛГУ, 1983. – 232 с.

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

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

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

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

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

УДК 539.196.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ. СПИРТЫ

М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова

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

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

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

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

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

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

Анализ колебательных состояний. Метиловый спирт (CH_3OH) хорошо изучен методами колебательной спектроскопии. Приведенная в монографии [8] интерпретация колеба-