

2. Ten G. N., Burova T. G., Baranov V. I. Analiz IK spektrov i vodorodnyh svyazei uracila [Analysis of IR spectra and hydrogen bonds of uracil]. *Zhurnal Strukturnoj Himii* [Journal of Structural Chemistry], 2001, vol. 42, no. 4, pp. 666-676.
3. El'kin M. D., Babkov L. M. Uchet angarnonicheskogo smesheniya polos v model'nyh raschetah kolebatel'nyh spektrov dimerov s vodorodnoi svyaz'yu [Accounting of anharmonic shift of bands in model calculations of vibrational spectra of dimers with hydrogen bond]. *Izvestiya SGU* [News of SSU], 2011, vol. 11, iss. 1, pp. 20-25.
4. El'kin M. D., Dzhalnambetova E. A., Grechuhina O. N. Proyavlenie mezhmolekulyarnogo vzaimodeistviya v dimerah uracila [Manifestation of intermolecular interaction in uracil dimers]. *Izvestiya SGU* [News of SSU], 2008, vol. 8, iss. 2, pp. 24-30, (Ser. Fizika).
5. El'kin P. M., Pulin O. V., Dzhalnambetova E. A. Strukturno-dinamicheskie modeli i angarnonicheskii analiz kolebatel'nyh sostoyanii zameshennyh uracila [Structural and dynamic models and anharmonic analysis of vibrational conditions of uracil-substituted]. *Vestnik SGTU* [Bulletin of SSTU], 2005, no. 4 (9), pp. 36-45.
6. Erman E. A., El'kin M. D., Dzhalnambetova E. A. Model'nye ocenki angarnonicheskogo smesheniya polos v kolebatel'nyh spektrah dimerov karbonovyh kislot [Model estimates of anharmonic shift of bands in vibrational spectra of dimer of carboxylic acids]. *Prikaspiiskii zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2010, no. 4 (12), pp. 53-58.
7. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision B.03. 2003. Pittsburg PA: Gaussian Inc.
8. Fulara J., Nowak M. J., Lapinski L. Theoretical and matrix-isolation experimental study of the infrared spectra of 5-azauracil and 6-azauracil. *Spectrochimica Acta*, 1991, vol. 47A, no. 5, pp. 595-613.
9. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation. *J. Mol. Phys*, 1972, vol. 21, no. 6, pp. 1265-1290.
10. Kumar H., Sharm M., Sharm R., Rai B. K., Joe H., Srivastava M., Rastogi V. K. FTIR and FT-Raman spectra of complex Cu (II) with 6-azauracil. *AIP Conference Proceeding* 1267, 2010, pp. 672-673.
11. Mitran R. A., Bascornea A. C. Some unusual spectral properties of 6-azauracil derivatives. *U.P.B. Sci. Bull.*, 2011, vol. 73, no. 1, pp. 67-74, (Ser. B).
12. Potter B. S., Palmer R. A., Withnall R., Chowdhry B. Z. Aza analog of nucleic acid bases: Infrared spectra of 5-azauracil and crystal structure of 5-azauracil monohydrate. *New Journal of Chemistry*, 1999, vol. 23, no.1, pp. 117-122.

УДК 539.193/.194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Эрман Михаил Анатольевич, аспирант

Элькин Павел Михайлович, кандидат физико-математических наук

Карташов Максим Вячеславович, магистрант

Гречухина Оксана Николаевна, старший преподаватель

Астраханский государственный технический университет

414025, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 18

Энгельский технический институт

Саратовского государственного технического университета

413100, Россия, г. Энгельс, пл. Свободы, 17

Астраханский государственный университет

414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а

E-mail: kof@aspu.ru, kofl@aspu.ru

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Данная работа посвящена построению структурно-динамических моделей димеров бензойной кислоты. Для исследуемых соединений определены геометрические параметры молекул, такие как длины валентных связей и величины углов между ними. Описана методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах полициклических соединений, на основании результатов неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала – кубических и квартичных силовых постоянных. Получены частоты колебательных состояний и величины их интегральных интенсивностей. Моделирование димеров молекул и их ангармонических колебательных состояний осуществлялась в предположении плоской конфигурации соединений. Расчет проводился квантовым методом функционала плотности DFT/B3LYP с различными базисами. Проведена полная интерпретация фундаментальных колебательных состояний исследуемых соединений. Оценивается влияние поляризационных и диффузионных эффектов атомного базиса на интерпретацию колебательных состояний. Проведен анализ параметров адиабатического потенциала, оценивается ангармоническое смещение полос колебательных спектров. Сопоставление результатов моделирования рассмотренных молекул с имеющимся экспериментальными данными по колебательным спектрам исследуемых соединений позволяют сделать вывод о достоверности предсказательных квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала для димеров бензойной кислоты и о возможности их спектральной идентификации.

Ключевые слова: колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК спектры, ангармонизм колебаний, бензойная кислота, димеры бензойной кислоты, адиабатический потенциал, межмолекулярное взаимодействие, внутримолекулярное взаимодействие, силовые постоянные.

THE MODELING OF STRUCTURE AND SYSTEM ANALYSIS OF VIBRATIONAL STATES OF BENZOIC ACID

Erman Mikhail A., post-graduate student

Astrakhan State Technical University
18 Tatishchev st., Astrakhan, 414025, Russia

Elkin Pavel M., Ph.D. (Physics and Mathematics)

Engels Technological Institute of Saratov State Technical University
17 Svoboda sq., Engels, 413100, Russia

Kartashov Maxim V., undergraduate student

Astrakhan State University
20a Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russia

Grechukhina Oksana N., Senior Lecturer

Astrakhan State University
20a Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russia
E-mail: kof@aspu.ru, kof1@aspu.ru

This work is devoted to the construction of structural and dynamic models of benzoic acid dimers. The geometric parameters of molecules such as valence bond lengths and angles between them are defined for the researched compounds. The technique 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 is described. The frequencies of the vibrational states 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 bases. A complete interpretation of the fundamental vibrational states of the compounds is carried out. The influence of polarization and diffusion effects of the atomic basis is evaluated. The analysis of the adiabatic potential parameters is carried out and the anharmonic shift of bands of vibrational spectra is evaluated. The results of the studied molecule modeling were compared with the available experimental data on vibrational spectra of the investigated compounds. One can conclude that the predictive quantum calculations of the adiabatic potential for benzoic acid is reliable and give the possibility of their spectral identification.

Keywords: *Vibrational spectra, Molecular spectra, IR spectra, Anharmonicity of vibrations, Benzoic acid, Benzoic acid dimers, Adiabatic potential, Intermolecular interaction, Intramolecular interaction, Force constants.*

Введение. Предлагаемая в литературе теоретическая интерпретация колебательных состояний димеров карбоновых кислот в диапазоне 2500–3500 см⁻¹, куда попадают валентные колебания связей ОН и СН, обертоны валентных колебаний связей С=О и деформационных колебаний связей ОН и СН, противоречива даже для простейших представителей данного класса соединений. Достаточно сослаться на публикации [7, 9–12, 18].

Если опираться на результаты, представленные в цитируемых публикациях, то свойства характеристичности фундаментальных колебательных состояний карбоксильной группы (СООН), имеющие место для мономеров карбоновых кислот кардинально нарушаются при образовании димеров соединений.

Констатируя наличие проблемы для димеров бензойной кислоты и ее различных замещенных, авторы статей [8, 16, 17] используют для ее решения процедуру масштабирования расчетных значений частот фундаментальных колебаний [1]. Однако в диапазоне 2500–3500 см⁻¹ такой подход не согласуется с решением задачи в ангармоническом приближении для различных атомных базисов [3–6].

Для иллюстрации влияния выбора атомного базиса (пример DFT/B3LYP [13]) достаточно сопоставить результаты интерпретации валентных колебаний связей ОН, предложенные в публикациях [12] и [18] для димера муравьиной кислоты. Расхождение достигает величины ~400 см⁻¹. В первой публикации использовался базис 6-31G**, второй – 6-311++G** [13]. Показательны и результаты, представленные авторами работы [7], в которой ангармоническое смещение антисимметричной полосы колебания связи ОН (Bu) в димере бензойной кислоты оценено положительной величиной ~113 см⁻¹, что противоречит результатам исследований [3–6].

Цель данной работы – изложение подхода к интерпретации колебательных состояний димера бензойной кислоты в диапазоне 2500–3500 см⁻¹, анализ причин имеющихся разногласий в отнесении частот валентных колебаний связей ОН, основанных на использовании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала.

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний

Для описания ангармонического сдвига колебательных состояний воспользуемся соотношением

$$\Delta E^n = \chi_{sr} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \left(n_r + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

Оно является решением модельного уравнения для описания молекулярных колебаний в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка [14].

$$2H = v_s \cdot \frac{P_s^2 + (Q^s)^2}{2} + \mu^{\frac{1}{4}} P_\alpha \mu^{-\frac{1}{4}} P_\beta \mu^{\frac{1}{4}} + \frac{1}{3} F_{rst} Q^r Q^s Q^t + \frac{1}{12} F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u + \dots \quad (2)$$

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикации [6]

$$\chi_{ss} = \frac{1}{16} F_{ssss} - \frac{5}{48} \frac{(F_{sss})^2}{v_s} + \frac{1}{32} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) - \Omega(s; s; r) - 12\Omega(r; r; r)) (1 - \delta_{sr}) \quad (3)$$

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

В соотношениях (1) – (4) $P_\alpha = L(a; sr) Q^s P_r$; $L(a; sr)$ – 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 (параметры адиабатического потенциала молекулы), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Величина ангармонического сдвига отдельной полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$.

Обсуждение результатов модельных расчетов. Модельные расчеты параметров адиабатического потенциала мономера и димера бензойной кислоты осуществлены в базисах 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G*, что позволяет оценить влияние поляризационных и диффузионных параметров атомных орбиталей базиса [14].

Набор фундаментальных колебаний мономера бензойной кислоты можно разделить на две части. Первая часть относится к колебаниям карбоксильного фрагмента (табл. 1), вторая – бензольного остова (табл. 2).

Таблица 1

**Интерпретация фундаментальных колебательных состояний
карбоксильного фрагмента мономера бензойной кислоты**

	$\nu_{\text{эксп}}$ [7,12]	6-311G*				6-311G**				6-311+G**			
		ν_r	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_r	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_r	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Q_{OH}	3567	3742	3528	57	160	3771	3573	87	152	3772	3577	99	137
$Q_{\text{C=O}}$	1752	1804	1771	334	55	1802	1769	326	55	1785	1753	395	91
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1347	1384	1360	84	8,2	1376	1344	107	10	1363	1327	116	12
$\beta_{\text{OH},\beta}$	1169	1222	1189	180	24	1213	1189	119	20	1211	1187	84	14
$Q_{\text{CO},\beta}$	1073	1121	1096	46	0,9	1118	1091	50	1,0	1114	1088	41	1,2
γ_{OCO}	628	643	637	53	0,3	642	635	51	0,3	640	634	49	0,4
β_{CCO}	–	498	482	6,2	0,9	498	483	5,8	0,9	497	481	6,1	1,1
χ_{OH}	571	620	587	66	7,7	597	564	64	7,3	578	577	71	2,5

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

Выбор базиса расчета не влияет на интерпретацию колебательных состояний мономера (расхождение в частотах колебаний не превышает величины $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ от указанных в табл. 1 и 2), качественная оценка интенсивностей сохраняется. Для оценки ангармонического смещения полос уместна процедура масштабирования [1, 3–6].

Таблица 2

**Интерпретация фундаментальных колебаний
бензольного остова бензойной кислоты**

Форма колеб	$V_{\text{эксп}}$ [2]	$V_{\text{эксп}}$ [15]	v_{Γ}	$v_{\text{анг}}$	Мономер				Димер			
					ИК		КР		ИК		КР	
Q,β,γ	1603	1609	1651	1609	17	19	62	75	53	60	199	241
Q,β,γ	1595	1591	1630	1592	5,4	5,5	3,8	5,4	42	52	8,6	15
β	1496	1500	1532	1501	1,3	1,8	0,7	1,3	9,3	14	0,6	0,8
β	1460	1455	1489	1463	15	17	1,3	1,5	58	73	14	21
Q,β	1326	1347	1358	1322	6,3	9,2	0,8	1,5	13	75	4,1	4,2
β	—	1291	1343	1319	2,5	4,4	0,4	0,7	224	377	28	32
β	1156	1187	1199	1179	111	156	12	20	56	63	5,4	5,6
β	—	1173	1188	1176	0,4	1,1	5,5	5,6	0,9	1,3	11	13
β	1065	1073	1096	1071	80	116	0,2	0,3	22	24	0,1	0,1
Q,β	1021	1026	1048	1033	14	20	7,9	11	22	25	20	26
Q,γ	1009	1000	1021	1006	0,3	0,4	31	42	1,7	1,9	74	97
β,Q	786	771	791	781	8,2	10	13	16	22	25	29	33
γ	623	631	633	627	0,1	0,2	6,1	6,5	0,6	0,7	12	13
γ*	521	—	530	524	6,1	6,2	0,9	1,1	81	101	1,2	1,3
ρ,ρ _{cc}	729	710	733	717	135	150	0,1	0,3	148	155	0,1	1,3
ρ,x	703	688	706	693	7,1	14	0,1	0,6	18	22	0,1	0,1

Результаты использования формул (3) и (4) и расчетных значений ангармонических силовых констант (табл. 5) дает основание считать величину $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ оценкой ангармонического смещения полос валентного колебания связи ОН в мономерах карбоновых кислот, что хорошо согласуется с данными, представленными в табл. 1 ($v_{\text{анг}}$). Доминирующий вклад ($\sim 180 \text{ см}^{-1}$) в значение диагональной ангармонической постоянной χ_{II} вносит второе слагаемое выражения (3). Его нивелирует квартичная силовая постоянная F_{III} ($\sim 90 \text{ см}^{-1}$). Для недиагональной ангармонической постоянной $\chi_{I\rho}$ суммарный вклад первого и второго слагаемых оценивается величиной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Вкладом остальных недиагональных ангармонических постоянных можно пренебречь из-за малости входящих в них значений ангармонических силовых постоянных и значительных размеров энергетических щелей $\Omega_{s,\Gamma,t}$ (v_s, v_{Γ}, v_t).

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют, что образование димера бензойной кислоты не сказывается на положении полос, интерпретируемых как валентные колебания связей СН, что позволяет использовать данный факт для интерпретации сложного контура полос димера в диапазоне $2500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний связей СН бензойной кислоты

$V_{\text{эксп}}$ [2]	v_{Γ}	$v_{\text{анг}}$	Мономер ($G^*, G^{**}, +G^{**}$)						Димер ($G^*, G^{**}, +G^{**}$)					
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
3100	3215	3078	3,7	112	2,5	118	2,2	118	9,2	246	4,1	241	6,6	252
3082	3206	3079	6,8	98	5,4	108	5,1	112	21	155	58	179	384	185
3067	3189	3045	25	144	16	136	12	131	101	327	2240	379	513	341
3053	3178	3061	17	107	13	109	11	101	36	256	31	248	22	229
3040	3166	3019	0,5	60	0,4	59	0,3	53	0,1	124	9,1	124	3,7	111

Нарушение в закономерности поведения интенсивностей в ИК спектре объясняют данные табл. 4. Для антисимметричного валентного колебания связи ОН (тип симметрии B_u) расчетные значения гармонических частот в базисах $G^{**}, +G^{**}$ отделены от частоты валентного колебания связи СН щелью менее 10 см^{-1} . Имеет место перепутывание форм нор-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

мальных колебаний, а следовательно, и перераспределение интенсивностей. В большей степени это касается базиса G^{**} , что наглядно иллюстрируют приведенные в табл. 5 данные по ангармоническим силовым константам (F_{qqQ}, F_{qqqq}).

Таблица 4

Интерпретация фундаментальных колебательных состояний карбоксильных фрагментов димера бензойной кислоты

Тип сим	Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$ [7,12]	G^*			G^{**}			$+G^{**}$		
			ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	Инт
AG	Q_{OH}	2720	3186	2842	1229	3088	2728	1070	3104	2726	1044
AG	$Q_{\text{C=O}}$	1693	1709	1659	264	1696	1644	277	1686	1627	329
AG	β_{OH}	1424	1484	1444	30	1481	1448	16	1474	1437	41
AG	$Q_{\text{CO}}, Q_{\text{CC}}$	1297	1313	1284	128	1317	1287	110	1309	1279	151
AG	$\gamma, \beta, Q_{\text{CO}}$	1176	1155	1134	17	1154	1133	18	1151	1127	19
AG	γ_{OCO}	—	671	666	0.5	672	666	0,6	669	663	0,8
AG	$\beta_{\text{CC=O}}$	—	513	500	1.3	514	505	1.3	512	499	1,6
AU	χ_{OH}	962	970	952	243	996	977	122	982	956	206
BG	ρ_{OH}	—	920	902	0,00	953	924	0,00	897	873	0.3
BU	q_{OH}	—	3268	2965	4639	3192	2955	3634	3198	2903	4852
BU	$Q_{\text{C=O}}$	1709	1750	1706	927	1745	1703	909	1731	1690	1010
BU	β_{OH}	1432	1462	1417	190	1466	1423	163	1453	1411	183
BU	$Q_{\text{CO}}, Q_{\text{CC}}$	1322	1320	1290	651	1324	1299	492	1318	1286	661
BU	$\gamma, \beta, Q_{\text{CO}}$	1126	1151	1132	16	1150	1126	12	1147	1124	19
BU	$\gamma_{\text{OCO}, \gamma}$	664	679	673	52	682	676	45	679	674	47
BU	$\beta_{\text{CC=O}}$	540	547	545	81	549	548	101	546	545	96

Для базиса G^* валентные колебания связей ОН и СН являются характеристичными по форме, энергетическая щель между ними превышает величину барьера учета резонансных взаимодействий (10 см^{-1} по умолчанию) в технологии Gaussuan [13]. Этот факт имеет место и для полносимметричного валентного колебания (тип симметрии Ag) связи ОН димера бензойной кислоты. Как результат – хорошее согласие кубических (F_{QQQ}) и квартичных (F_{QQQQ}) силовых констант в различных базисах. Такое же согласие между ангармоническими силовыми константами будем иметь и при переходе от координат симметрии к естественным колебательным координатам (с учетом перепутывания форм колебаний для резонирующих состояний связей ОН и СН в базисах $G^{**}, +G^{**}$).

Согласно данным табл. 4, выбор базиса существенно влияет на расчетные значения частот валентных колебаний связей ОН в гармоническом приближении (ν_{Γ}). Расхождение достигает величины $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Учет диффузионных поправок базиса сказывается на результатах модельных расчетов частот крутильных колебаний связей ОН ($\chi_{\text{OH}}, \rho_{\text{OH}}$) при решении задачи в ангармоническом приближении. В базисе $+G^{**}$ имеет место смещение полос в высокочастотный диапазон, причем для колебания типа симметрии BG это смещение выходит за рамки адиабатической теории возмущения [2]. Поэтому в табл. 4 приведены масштабированные значения. Такой характер поведения расчетных значений крутильных колебаний связей ОН в базисе $+G^{**}$ имеет место и для других представителей класса карбоновых кислот [3–6].

Таблица 5

Ангармонические силовые постоянные мономера и димера бензойной кислоты

Молекула	Базис	$F_{\alpha\alpha\alpha}$	$F_{\alpha\alpha\beta}$	$F_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	$F_{\alpha\alpha\alpha\beta}$	$F_{\alpha\alpha\beta\beta}$	$F_{\alpha\alpha\beta\gamma}$	$F_{\alpha\alpha\beta\delta}$	$F_{\alpha\alpha\beta\epsilon}$	$F_{\alpha\alpha\beta\zeta}$
Мономер	G*	2617	—	1514	–1541	—	—	—	—	—
	G**	2566	—	1489	–1669	—	—	—	—	—
	+G**	2563	—	1489	–1763	—	—	—	—	—
Димер	G*	2091	2015	869	–546	–610	881	–538	–604	871
	G**	2125	1368	924	–328	–574	629	–225	–382	428
	+G**	2116	1740	915	–611	–611	791	–460	–517	672

Ангармонический сдвиг полос валентных колебаний связей ОН в димере бензойной кислоты, рассчитанный по формулам (3), (4) с данными по частотам (ν_r) из табл. 4 и анггармоническим силовым постоянным из табл. 5 оценивается отрицательной величиной $\sim 270\text{--}350\text{ см}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с результатами, приведенными в табл. 4.

Таблица 6

Кубические силовые постоянные водородных связей и анггармоническое смещение валентных колебаний связей ОН в димерах бензойной кислоты

Базис	ν_α	ν_β	$F_{\alpha\alpha\alpha}$	$F_{\alpha\alpha\beta}$	$F_{\alpha\alpha\gamma}$	$F_{\alpha\alpha\delta}$	$\Delta\nu(\text{Ag})$	$\Delta\nu(\text{BU})$
G*	119	105	154	18	123	13	–26	–19
G**	116	107	214	30	117	16	–64	–16
+G**	114	105	210	22	148	14	–75	–27

Доминирующий вклад вносят кубические силовые константы ($\Delta\nu \sim 300\text{ см}^{-1}$). Влияние квартичных силовых констант очевидно ($\Delta\nu \sim 50\text{ см}^{-1}$). Оценка третьего слагаемого в выражении (3), если не подвергать сомнению возможности технологии «Gaussian» в предсказательных расчетах анггармонических силовых постоянных для низкочастотных колебаний, приведена в табл. 6. Указанное слагаемое определяет влияние водородных связей на анггармоническое смещение полос валентных колебаний связей ОН. Здесь наглядно проявляется влияние выбора базиса расчета.

Заключение

Проведенные модельные расчеты параметров адиабатического потенциала для мономера и димера бензойной кислоты дают основание утверждать следующее. На оценку анггармонического смещения полос для высокочастотной области колебательного спектра бензойной кислоты выбор базиса расчета не имеет принципиального значения. Сделанный вывод полностью согласуется с результатами, полученными для мономеров и циклических димеров различных представителей класса карбоновых кислот. Таким образом, появляется возможность осуществления достоверных предсказательных расчетов практически значимых молекулярных соединений, каковыми являются замещенные бензойной кислоты.

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. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – Москва : Наука, 1970. – 559 с.
3. Элькин М. Д. Структурно-динамические модели димеров бензойной и изоникотиновой кислот / М. Д. Элькин, Д. М. Нуралиева, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2011. – № 1 (13). – С. 35–42.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

4. Элькин М. Д. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2009. – Вып. 1, № 1 (37). – С. 76–81.
5. Эрман Е. А. Моделирование структуры и спектров замещенных бензойной кислоты / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, О. Н. Гречухина, А. М. Лихтер // Естественные науки. – 2011. – № 1 (34). – С. 206–212.
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. 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) 1–11.
8. Brandána S. A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer / S. A. Brandána, F. Márquez López, M. Montejó, J. J. López González, A. Ben Altabe // Spectrochim. Acta. – 2010. – Vol. 75, № 5. – P. 1422–1434.
9. 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.
10. 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. Varetto // Vibrational spectroscopy. – 2005. – Vol. 37. – P. 179–187.
11. 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.
12. 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. Phys. – 2003. – Vol. 118, № 4. – P. 1735–1746.
13. Frisch M. J. Gaussian 03. / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003 – Revision B.03.
14. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 21, № 6. – P. 1265–1290.
15. Kim Y. Vibrational spectra, normal vibrations and infrared intensities of six isotopic benzoic acid / Y. Kim, K. Machida // Spectrochim. Acta. – 1986. – Vol. 42A, № 4. – P. 881–889.
16. Mukherjee V. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study / V. Mukherjee, N. P. Singha, R. A. Yadav // Spectrochim. Acta. – 2010. – Vol. 77A, № 4. – P. 787–794.
17. 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. Yadav. – 2009. – Vol. 74A, № 5. – P. 1107–1114.
18. Olbert-Majkut A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majkut, J. Ahoras, J. Lundell, M. Pettersson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.

References

1. Krasnoshekov S. V., Stepanov N. F. Massshabiruyushie mnozhiteli kak effektivnye parametry dlya korrektsii neempiricheskogo silovogo polya [Scaling multipliers as effective parameters for correction of ab initio force field]. *Zhurnal Fizicheskoi Himii* [Journal of Physical Chemistry], 2007, vol. 81, no. 4, pp. 680–689.
2. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Krainov E. P. Kolebatel'nye spektry mnogoatomnykh molekul [Vibrational spectra of polyatomic molecules]. Moscow: Nauka, 1970. 559 p.
3. El'kin M. D., Nuralieva D. M., Gordeev I. I. Strukturno-dinamicheskie modeli dimerov benzoynoi i izonikotinovoi kislot [Structural and dynamic models of dimers of benzoic and isonicotinic acids]. *Pri-kaspiiskii zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2011, no. 1 (13), pp. 35–42.

4. El'kin M. D., Shal'nova T. A., Kolesnikova O. V. Modelirovanie adiabaticheskikh potencialov karbonovykh kislot [Modeling of adiabatic potentials of carboxylic acids]. *Vestnik SGTU* [Bulletin of SSTU], 2009, no. 1 (37), iss. 1, pp. 76–81.
5. Erman E. A., El'kin M. D., Grechuhina O. N., Lihter A. M. Modelirovanie struktury i spektrov zameshennykh benzoinoy kisloty [Modeling of structure and spectra of benzoic acid substituted]. *Estestvennyye nauki* [Natural Sciences], 2011, no. 1 (34), pp. 206–212.
6. Erman E. A., El'kin M. D., Dzhalnambetova E. A. Model'nye ocenki angarmonicheskogo smesheniya polos v kolebatel'nykh spektrakh dimerov karbonovykh kislot [Model estimates of anharmonic shift of strips in vibrational spectra of dimer of carboxylic acids]. *Prikaspiiskii zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2010, no. 4 (12), pp. 53–58.
7. Antony J., Helden G., Meijer G., Schmidt B. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer. *J. Chem. Physics*, 123, 014305 (2005) 1–11.
8. Brandána S. A., Márquez López F., Montejob M., López González J. J., Ben Altabefá A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer. *Spectroch. Acta*, 2010, vol. 75, no. 5, pp. 1422–1434.
9. Durlak P., Latajka Z. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers. *Chemical Physics Letters*, 2009, vol. 477, pp. 249–254.
10. Fernandez L. E., Gomez Marigliano A. C., Varette E. L. The vibrational properties of formic acid as monomer and dimer: a DFT study. *Vibrational spectroscopy*, 2005, vol. 37, pp. 179–187.
11. Flakus H. T., Tyl A. Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals. *Chemical Physics*, 2007, vol. 336, pp. 36–50.
12. Florio G. M., Zwier T. S., Myshakin E. M., Jordan K. D., Sibert E. L. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers on first-principles anharmonic coupling. *J. Chem. Phys.*, 2003, vol. 118, no. 4, pp. 1735–1746.
13. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003, Revision B.03.
14. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation. *J. Mol. Phys.*, 1972, vol. 21, no. 6, pp. 1265–1290.
15. Kim Y., Machida K. Vibrational spectra, normal vibrations and infrared intensities of six isotopic benzoic acid. *Spectrochim. Acta*, 1986, vol. 42A, no. 4, pp. 881–889.
16. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study. *Spectrochim. Acta*, 2010, vol. 77A, no. 4, pp. 787–794.
17. Mukherjee V., Singha N. P., Yadav R. A. Experimental and calculation aspects of vibrational spectra and optimized geometry of 2,3,4-tri-fluoro-benzoic acid dimer, 2009, vol. 74A, no. 5, pp. 1107–1114.
18. Olbert-Majkut A., Ahoras J., Lundell J., Petterson M. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices. *Chemical Physics Letters*, 2009, vol. 468, pp. 176–183.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

УДК: 519.876.5

МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ СРЕДСТВ АВТОМАТИЗАЦИИ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ (Computer Aided Innovation – CAI)

Зарипова Виктория Мадияровна, кандидат технических наук
Петрова Ирина Юрьевна, доктор технических наук, профессор

Астраханский государственный университет
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а
E-mail: vtempus2@gmail.com, petrova@aspu.ru

В статье рассмотрено новое научное направление, объединяющее различные междисциплинарные исследования в сфере инноватики с целью повышения эффективности создания новой продукции (New Product Development – NPD), которое получило название «Автоматизация инновационных процессов» (Computer-Aided Innovation – CAI). Существует большое количество разрозненного программного обеспечения (ПО) для осуществления большинства функций на каждом из этапов жизненного цикла инновационного решения, что становится препятствием для создания интегрированной системы автоматизации инновационных процессов на предприятии с целью повышения эффективности создания новой продукции.

В результате анализа зарубежных работ и программных продуктов в области автоматизации инновационных процессов, дана классификация компьютерных средств CAI, рассмотрены дальнейшие перспективы развития этого направления. В приложении приведен систематизированный перечень более 150 программных продуктов Computer-Aided Innovation – CAI. При анализе рынка авторы не рассматривали отраслевое программное обеспечение или уникальные частные решения, а также не специализированное офисное ПО, не предназначенное для сопровождения инновационных процессов. Таким образом, анализируемый пул программного обеспечения – это предлагаемые на рынке продукты, предназначенные для массового использования на предприятиях.

Ключевые слова: *средства автоматизации инновационных процессов, CAI, программное обеспечение, инновации, изобретения, ТРИЗ, разработка нового продукта, NPD, управление идеями, управление патентами, управление стратегией развития продукта.*

MODEL OF DEVELOPMENT OF COMPUTER AIDED INNOVATION TOOLS (CAI)

Zaripova Viktoria M., Ph.D. (Engineering)
Petrova Irina Yu., D.Sc. (Engineering), Professor

Astrakhan State University
20a Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russia
E-mail: vtempus2@gmail.com, petrova@aspu.ru