
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

4. Щербаков М. В. Методика выявления потенциала энергосбережения на основе интеллектуального анализа данных / М. В. Щербаков, Т. А. Яновский, А. Бребельс, Н. Л. Щербакowa // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2011. – № 2. – С. 51–55.

5. Kasabov N. Evolving connectionists systems. The Knowledge Engineering Approach / N. Kasabov // Originally published in the Series: Perspectives in Neural Computing. – 2nd ed. – XXII. – 451 p.

References

1. Zaboloeva-Zotova A. V. Razvitie sistemy avtomatizirovannogo opredelenija jemocij i vozmozhnye sfery primeneniya / A. V. Zaboloeva-Zotova, Ju. A. Orlova, V. L. Rozaliev, A. S. Bobkov // Otkrytoe obrazovanie. – 2011. – № 2. – С. 59–62.

2. Kamaev V. A. Intel'ktual'nye sistemy avtomatizacii upravlenija jenergosberezheniem / V. A. Kamaev, M. V. Shcherbakov, A. Brebels // Otkrytoe obrazovanie. – 2011. – № 2. – С. 227–231

3. Kamaev V. A. Primenenie konnektivistskih sistem dlja prognozirovaniya potrebleniya jelektroenergii v togovyh centrakh / V. A. Kamaev, M. V. Shcherbakov, D. P. Panchenko, N. L. Shcherbakova, A. Brebel's // Upravlenie bol'shimi sistemami. – М. : IPU RAN, 2010. – Vyp. 31. – С. 92–109.

4. Shcherbakov M. V. Metodika vyjavlenija potenciala jenergosberezhenija na osnove intellektual'nogo analiza dannyh / M. V. Shcherbakov, T. A. Janovskij, A. Brebels, N. L. Shcherbakova // Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii. – 2011. – № 2. – С. 51–55.

5. Kasabov N. Evolving connectionists systems. The Knowledge Engineering Approach // Originally published in the Series: Perspectives in Neural Computing. 2nd ed. – XXII. – 451 p.

УДК 539.193/.194; 535/.33/34

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗОЦИКЛОВ. ТЕТРАХЛОРДИБЕНЗОФУРАН

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

Смирнов Александр Петрович, старший преподаватель, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: apsmir@yandex.ru.

Джалмухамбетова Елена Азатуллаевна, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: alenna@list.ru.

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

Алыкова Ольга Михайловна, кандидат педагогических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru

Данная работа посвящена построению структурно-динамических моделей полихлорзамещенных дибензогетероциклических соединений. Для тетрахлордибензофурана 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 геометрии молекул и ангармонических колебательных состояний осуществлялась в предположении плоской конфигурации соединений. Расчет проводился квантовым

методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-311G**. Проведена полная интерпретация фундаментальных колебательных состояний исследуемых соединений. Учет поляризационных и диффузионных эффектов атомного базиса не сказывается и на интерпретации колебательных состояний. Анализ параметров адиабатического потенциала позволяет сделать вывод, что ангармоническое смещение можно оценить с помощью процедуры масштабирования. Со-поставление результатов моделирования исследуемых дибензоциклов с имеющимся экспериментальными данными по колебательным спектрам исследуемых соединений позволяют сделать вывод о достоверности предсказательных квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала для полихлорированных дибензоциклов и о возможности их спектральной идентификации.

Ключевые слова: колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК-спектры, адиабатический потенциал, силовые постоянные, полихлорзамещенные, дибензоциклы, тетрахлордибензофуран, дибензофуран.

MODELLING OF ADIABATIC POTENTIAL OF POLYCHLORINATED DIBENZOCYCLES. TETRACHLORDIBENZOFURAN

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

Smirnov Alexander P., Senior Lecturer, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: apsmir@yandex.ru.

Dzhalmukhambetova Elena A., Ph. D., Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: alenna@list.ru.

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

Alykova Olga M., Ph. D., Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: kof@aspu.ru.

This article is devoted to the construction of structural-dynamic models of polychlorosubstituted dibenzoheterocycled compounds. The geometric parameters of molecules are defined for tetrachlordibenzofuran, such as a valence bond lengths and angles between them. A method is described 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. The frequencies of the vibrational spectra 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/6-311G **. A complete interpretation of the fundamental vibrational states of the compounds is carried out. Accounting for polarization and diffusion effects of the atomic basis does not impact on the interpretation of vibrational spectra. Analysis of the adiabatic potential parameters suggests that the anharmonic shift can be measured by scale-up procedures. Modeling results of the studied dibenzocycles were compared with the available experimental data on vibrational spectra of the investigated compounds. It can be concluded that predictive quantum calculations for the adiabatic potential of polychlorinated dibenzocycles is reliable and gives the possibility of their spectral identification.

Key words: vibrational spectra, molecular spectra, IR-spectra, adiabatic potential, force constants, polychlorinated, dibenzocycles, tetrachlordibenzofuran, dibenzofuran.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Введение. Исключительная опасность диоксиновых экотоксикантов делает актуальной задачу изучения их физико-химических свойств, разработку высокочувствительных методов обнаружения и количественного анализа. Наиболее перспективными принято считать методы колебательной спектроскопии, обладающие предсказательными возможностями.

Литературные данные по колебательным спектрам полихлорированных диоксинов (к ним относятся и TCDF) крайне ограничены. Для одного из представителей данного класса соединений, тетрахлордibenзо-*p*-диоксиана, такие данные сопоставлены с модельными расчетами колебательных состояний в статьях [1, 5]. Хорошее согласие с экспериментальными данными дает основание считать достоверными предсказательные расчеты колебательных спектров других диоксиновых экотоксикантов.

Цель данной публикации – построение структурно-динамических моделей симметричных таутомеров TCDF, анализ колебательных состояний соединений и выявление спектральных полос для их идентификации.

Анализ колебательных состояний тетрахлордibenзофурана. Модельные расчеты геометрической и электронной структуры соединений осуществлялись в предположении плоской конфигурации соединений (рис.) в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP с базами 6-311 G**, 6-311+ G**, 6-311++ G** [6].

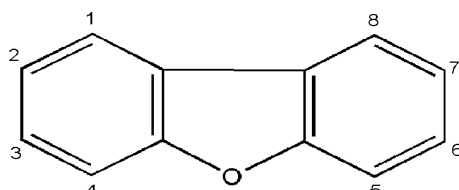


Рис. Структурная формула дибензофурана

Влияние диффузионных параметров атомного базиса (+,++) приводит к смещению колебательных полос, не выходящему за рамки критерия, предложенного в работе [2] для оценки достоверности модельных расчетов спектра фундаментальных колебаний. Качественный характер интегральных интенсивностей полос сохраняется, а количественное расхождение не выходит за границы точности численных методов, используемых в технологии «Gaussian 03» [6]. Ангармоническое смещение полос ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$) сказывается, в первую очередь, на валентных колебаниях связей C-H соединений. Однако для спектральной идентификации соединений указанные полосы неинформативны, поэтому в работе исключены из рассмотрения. Остальные колебания таутомеров TCDF лежат в диапазоне ниже 1650 см^{-1} . Оценка их ангармонического смещения во втором порядке адиабатической теории возмущения хорошо согласуется с результатами операции масштабирования.

Построение структурно-динамических моделей сложных молекулярных соединений связано с выбором колебательной модели для ядерной подсистемы молекулы. Доминирующим является подход, связанный с использованием нормальных координат, линейно связанных с декартовыми смещениями атомов. Соответствующий гамильтониан имеет вид:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \sum_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt} Q^s Q^r Q^t + F_{strtu} Q^s Q^r Q^t Q^u + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4}. \quad (1)$$

Здесь $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q^s \cdot P_r$; $L(\alpha; sr)$ – кориолисовы постоянные.

При использовании естественных колебательных координат гамильтониан (1) преобразуется по схеме, предложенной в работах [3, 4].

Оптимизация геометрии приводит к следующим значениям длин валентных связей и валентных углов соединений: $R_{(1,2)} = 1,36\text{--}1,37 \text{ \AA}$, $R_{(3,9)} = 1,45\text{--}1,48 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-Cl}} = 1,73\text{--}1,76 \text{ \AA}$, $R_{\text{C-C}} = 1,38\text{--}1,41 \text{ \AA}$, $A_{(2,1,8)} = 105,6\text{--}106,6^\circ$, $A_{(1,2,3)} = 111,8\text{--}112,3^\circ$, $A_{(1,2,7)} = 123,0\text{--}125,9^\circ$,

$A_{(2,3,9)} = 104,7-105,3^\circ$, $A_{(4,3,9)} = 134,7-140,0^\circ$. Отклонение валентных углов шестичленных циклов не превышает $3,5^\circ$ от значений (120°) в феноле.

Таблица 1

Интерпретация колебательных состояний таутомеров тетрахлордифенилэфира

Форма	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР	Форма	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР
2,3,6,7-тетрахлордифенилэфир									
Тип симметрии A1					Тип симметрии B1				
Q, γ , β	1668	1613	4,15	1310	P	886	863	60,2	0,00
Q, γ , β	1611	1560	0,37	6,62	P	868	845	6,45	0,76
β	1489	1443	10,1	243	X	444	434	17,0	0,02
Q, β	1425	1381	76,2	4,19	Тип симметрии B2				
Q, β	1332	1292	0,54	189	Q, γ , β	1631	1578	37,3	21,5
Q,Q _{CO} , β	1283	1245	13,1	577	β , γ ,Q	1470	1425	271	0,55
β	1242	1206	1,21	15,5	β , γ ,Q	1415	1372	0,19	7,09
Q _{CO} , γ	1193	1159	16,0	48,5	Q, β	1319	1280	75,2	5,57
β ,Q	1112	1081	8,57	21,7	B	1246	1210	10,5	0,00
Q _{CCl}	938	913	54,2	24,1	Q _{CO}	1219	1184	31,5	1,15
Q	815	794	18,6	47,2	B	1110	1079	218	0,35
γ o, γ	739	721	9,90	1,95	Q _{CCl} , γ	930	906	115	0,17
Q _{CCl}	650	634	6,92	31,7	Г	710	692	10,1	0,34
β Cl	487	476	5,95	0,75	Q _{CCl} , γ	678	661	43,4	0,70
Q _{CCl}	261	256	0,01	7,50	Q _{CCl}	454	444	26,9	0,85
Q _{CCl}	349	342	0,02	2,29	Q _{CCl}	400	392	0,26	4,62
β Cl	195	191	0	3,86	β Cl	254	249	0,03	2,40
1,4,5,8-тетрахлордифенилэфир									
Тип симметрии A1					Тип симметрии B1				
Q, γ	1651	1598	3,74	381	ρ	820	799	56,1	0,07
Q, γ , β	1599	1548	1,54	64,1	χ	599	585	13,2	0,55
β ,Q	1506	1459	125	28,3	χ	527	515	9,48	0,07
Q _{CO} ,Q	1388	1346	37,9	169	Тип симметрии B2				
Q, β	1361	1320	3,11	0,53	Q, γ , β	1621	1569	10,6	0,83
β	1272	1235	6,46	58,6	Q, γ , β	1587	1536	16,6	2,54
β ,Q	1258	1221	0,13	187	β , γ ,Q	1495	1448	10,4	10,3
γ , β	1167	1133	221	79,8	β , γ ,Q	1386	1344	82,8	0,02
β ,Q	1144	1111	3,74	50,5	Q, β	1331	1292	5,55	12,2
Q _{CCl}	953	927	27,8	6,66	Q _{CO} , β	1276	1239	79,4	0,27
Q _{CCl} , γ o	899	875	80,5	24,8	β ,Q	1209	1175	33,4	1,81
γ	691	674	12,1	0,21	β	1149	1117	11,4	0,36
Q _{CCl}	534	522	29,2	3,30	γ , β	1076	1046	41,7	0,69
β Cl	498	487	9,31	13,1	Q _{CCl} ,Q _{CO}	951	925	47,1	2,79
β Cl	413	404	0,09	3,01	Q _{CCl} , γ	740	722	14,3	0,25
Q _{CCl}	329	322	0,32	13,1	γ	605	590	1,04	9,94
Тип симметрии A2					Q _{CCl}	468	458	3,01	0,01
ρ Cl	286	280	0	4,69	β Cl	170	166	0,02	6,73

Примечание: в таблицах интенсивности полос в ИК-спектрах приведены в км/моль, в КР-спектрах – в $\text{\AA}^4/\text{a.e.m.}$

Результаты модельных расчетов колебательных состояний таутомеров TCDF представлены в таблицах 1–3. Общей особенностью колебательных спектров соединений является наличие интенсивной полосы в диапазоне $1600-1660 \text{ см}^{-1}$ в КР-спектре, интерпретируемой как колебания фрагментов фенольного цикла(Q, γ). Интенсивность компонентов этой полосы можно использовать для идентификации отдельных таутомеров.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний таутомеров тетрахлордифенилметана

Форма	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР	Форма	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР
1,2,3,4-тетрахлордифенилметан									
Тип симметрии A'					Q_{CO}, Q_{CCl}	986	959	31,5	6,53
Q, β, γ	1662	1608	5,40	574	γ_O, Q	897	873	1,67	4,22
Q, β, γ	1626	1574	0,08	20,2	γ, Q_{CCl}	865	842	42,1	22,1
Q, γ	1615	1563	19,2	133	Q, γ	799	779	65,6	0,52
Q, γ	1577	1527	2,13	18,6	Q_{CCl}	743	725	7,41	5,35
β, Q	1510	1463	4,91	32,9	γ, β_{Cl}	677	660	21,62	0,34
β, Q	1483	1437	36,6	33,0	Q, Q_{CCl}, γ	633	618	3,39	2,94
Q, Q_{CCl}	1415	1372	91,3	13,3	γ, β_{Cl}	600	586	24,2	1,59
Q_{CO}, Q	1403	1360	129	178	γ, β_{Cl}	548	535	3,63	2,78
β, γ	1359	1318	15,4	13,1	Q_{CCl}	372	363	1,06	10,5
β, γ	1318	1279	5,45	18,5	Q_{CCl}, Q	355	348	0,25	11,3
Q, γ, β	1297	1259	77,0	31,5	Q, γ, β_{CCl}	333	326	0,39	7,58
Q, Q_{CCl}	1265	1228	32,8	271	Q_{CCl}, γ	297	291	1,34	4,13
Q, β	1234	1199	98,4	46,8	γ, β_{CCl}	140	137	0,63	2,24
Q, β, γ	1214	1179	20,2	10,8	Тип симметрии A''				
β	1134	1102	1,24	3,47	ρ	768	749	70,2	0,23
Q, γ, β	1078	1048	52,2	1,38	χ	445	435	6,07	0,26
β, Q	1036	1008	5,16	41,1	ρ_{Cl}	214	210	0,04	2,25
1,2,7,8-тетрахлордифенилметан									
Тип симметрии A1					ρ	743	724	2,53	0,51
Q, γ, β	1656	1602	0,96	1297	ρ	602	588	9,19	0,03
Q, γ, β	1610	1558	15,7	40,1	χ	347	340	3,93	0,66
β, Q, γ	1492	1445	28,5	30,6	Тип симметрии B2				
β, Q, γ	1430	1386	30,1	51,3	Q, γ, β	1625	1573	53,8	2,12
β, Q, γ	1358	1317	6,50	159	Q, γ, β	1601	1549	7,65	0,61
Q, Q_{CO}, β	1308	1269	16,9	437	β, γ, Q	1466	1421	20,9	3,30
β, γ	1222	1187	2,41	35,2	β, γ, Q	1450	1405	171	2,63
β, γ	1180	1146	36,9	168	Q, β	1334	1295	6,33	1,93
$Q_{CCl}, \gamma, \gamma_O$	922	898	60,2	14,1	Q_{CO}, β	1227	1192	58,5	1,39
γ	877	854	12,1	10,7	β, Q	1196	1162	98,0	0,00
Q_{CCl}, γ_O	755	736	4,36	36,7	β, Q	1149	1116	6,29	0,61
Q_{CCl}, β_{Cl}	595	581	6,78	2,04	γ, Q_{CCl}	1080	1050	19,8	0,85
Q_{CCl}, β_{Cl}	486	475	6,47	18,6	Q_{CCl}, Q_{CO}	937	912	228	0,86
Q_{CCl}, β_{Cl}	374	366	0,01	3,29	γ	598	584	3,05	2,80
Q_{CCl}, β_{Cl}	259	254	0,34	7,86	Q_{CCl}	459	449	14,8	4,96
Тип симметрии B1					Q_{CCl}	398	390	9,67	1,16
	812	792	62,8	1,35	β_{Cl}	196	192	0,03	3,88

Полосы в диапазоне $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, интерпретируемые как деформационные колебания β связей C-H, проявляются в обоих спектрах, но существенно отличаются по интенсивности в разных соединениях. Налицо признак спектральной идентификации таутомеров TCDF. То же касается полос диапазона $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, которые интерпретированы как колебания фрагментов фенольных циклов, а в отдельных таутомерах как колебания мостика C-O. Полосы в диапазоне $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ интерпретированы как деформационные колебания связей C-H. Это характерно для хлорзамещенных бензола. То же касается и полос в диапазоне $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. По интенсивностям в ИК-спектре можно идентифицировать 2,3,6,7- и 1,3,6,8-TCDF таутомеры.

Таблица 3

Интерпретация колебательных состояний таутомеров тетрагидродибензофурана

Форма	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,3,6,8-тетрахлордибензофуран									
Тип симметрии A1					Тип симметрии B1				
Q, γ , β	1661	1607	1,09	451	P	864	842	56,0	0,03
Q, γ , β	1614	1562	136	26,5	ρ , χ	735	716	14,7	0,60
Q, γ , β	1475	1430	64,6	46,1	ρ , χ	587	574	14,1	1,36
β , Q, Q _{CO}	1436	1392	48,1	124	Тип симметрии B2				
β , Q	1351	1311	0,29	12,2	Q, γ , β	1625	1573	19,1	1,83
β , Q	1292	1254	10,1	383	Q, γ , β	1604	1552	1,08	8,27
β , Q _{CO}	1251	1215	0,20	21,2	β , γ , Q	1487	1441	119	10,6
β , γ	1199	1164	4,23	21,7	β , Q	1407	1364	42,7	0,00
β , Q	1098	1067	16,4	22,9	Q	1334	1294	14,1	1,36
Q _{CCl} , γ , γ_{O}	938	913	19,2	21,9	Q _{CO} , β	1252	1216	70,5	0,20
γ , Q _{CCl}	868	845	59,4	51,9	β , Q _{CO}	1218	1183	59,4	0,49
Q _{CCl} , γ , γ_{O}	783	763	102	4,15	β , Q _{CCl}	1118	1086	180,8	0,01
Q _{CCl} , β_{Cl}	582	568	14,3	0,97	γ , β	1084	1054	89,3	0,04
Q _{CCl} , γ , β_{Cl}	415	406	1,36	9,05	Q _{CCl}	772	753	16,1	0,01
Q _{CCl} , β_{Cl}	312	306	0,01	12,5	Γ	671	654	50,9	0,62
β_{Cl}	154	151	0,07	5,12	Q _{CCl}	385	376	5,33	3,81
Тип симметрии A2					β_{Cl}	219	215	0,01	2,88
χ	341	334	0	3,11	β_{Cl}	186	182	0,08	4,65
χ	246	241	0	3,57					
2,4,5,7-тетрахлордибензофуран									
Тип симметрии A1					Тип симметрии B1				
Q, γ , β	1656	1602	13,2	1027	P	855	833	68,6	0,05
Q, γ , β	1594	1543	88,6	45,4	ρ , χ	726	708	6,87	0,46
Q, γ , β	1493	1447	34,3	142	ρ , χ	605	590	17,3	0,04
β , Q, Q _{CO}	1417	1374	90,3	233	Тип симметрии B2				
Q, β	1350	1309	0,67	10,8	Q, γ , β	1624	1571	242	8,78
β	1266	1229	0,28	296	Q, γ , β	1580	1530	17,4	0,00
Q _{CO} , Q	1252	1215	0,11	58,7	β , γ , Q	1464	1419	20,6	4,55
β , γ	1158	1125	59,9	112	β , Q	1414	1371	101	0,32
β , Q	1104	1073	2,84	158	Q, γ	1335	1295	56,5	21,6
Q _{CCl} , γ	955	930	53,7	17,1	Q _{CO} , β	1256	1219	5,99	1,50
γ , Q _{CCl}	854	832	58,1	9,12	β , Q, γ	1218	1183	11,5	6,70
Q _{CCl} , β_{Cl}	598	584	6,92	2,17	β , Q	1111	1080	73,1	0,06
Q _{Cl}	407	398	3,13	18,8	Γ	1017	989	8,53	0,60
Q _{CCl} , β_{Cl}	290	284	0,71	5,43	γ , Q _{CCl} , β_{Cl}	982	955	228	1,24
γ , γ_{O}	739	720	4,73	3,57	Q _{CCl}	811	790	35,1	0,02
γ , β_{Cl}	439	429	4,47	0,05	Q _{CCl}	403	394	12,6	2,14
β_{Cl}	199	195	0,16	2,13	Γ	584	570	0,01	4,55
Тип симметрии A2					Q _{CCl} , β_{Cl}	429	420	10,89	0,06
χ	392	383	0	2,11	β_{Cl}	168	165	0,01	5,78

В диапазон 900–1000 см⁻¹, согласно модельным расчетам, попадает валентное колебание связи C-Cl (Q_{CCl}). При этом интенсивность полос существенно зависит от рассматриваемого таутомера. Этот факт можно использовать для их спектральной идентификации, т.к. располагающиеся в этом диапазоне неплоские деформационные колебания ρ связей C-H имеют крайне низкую интенсивность и в таблицах не приводятся. Отметим, что эта полоса характерна для дихлорзамещенных бензола.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Заметные по интенсивности в обоих спектрах полосы в диапазоне $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ интерпретированы как валентные колебания связей C-Cl.

Следует учесть, что в ИК-спектрах ряда таутомеров TCDF проявляется заметная по интенсивности полоса деформационного колебания ρ связи C-H. Таким образом, наличие интенсивных полос в диапазоне $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ является характерным признаком спектральной идентификации TCDF, а их расположение идентифицирует конкретный таутомер TCDF.

В диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные полосы в ИК-спектре, интерпретированные как валентные колебания связи C-Cl для 1,3,6,8- TCDF и неплоское деформационное колебание связи CH для 1,2,3,4- TCDF. В диапазоне $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ проявляются заметные по интенсивности полосы в ИК-спектре, интерпретируемые как валентные колебания связей C-Cl для 2,3,6,7- и 1,3,6,8- TCDF. Низкая интенсивность полос, попадающих в диапазон ниже 600 см^{-1} , делает затруднительным использование указанного диапазона для спектральной идентификации TCDF. Возможное исключение составляют полосы, интерпретированные как валентные колебания связей C-Cl.

Характеристические плоские деформационные колебания β_{Cl} связей C-Cl располагаются в диапазоне ниже 250 см^{-1} . Этот факт имеет место и в спектрах тетрахлорированных бензолов, что является подтверждением достоверности проведенных предсказательных расчетов колебательных состояний TCDF.

Закключение. Анализ полученных модельных расчетов характеристических колебаний TCDF, сопоставление указанных колебаний с экспериментальными данными для тетрахлордibenzo-*p*-диоксинов и хлорбензолов позволяют сделать вывод о достоверности предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний полихлорированных dibenzoфуранов в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Список литературы

1. Джалмухамбетова Е. А. Структурно-динамические модели и колебательные спектры дибензогетероциклов / Е. А. Джалмухамбетова, Л. М. Элькин // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (2). – С. 7–12.
2. 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.
3. Пулин В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Изд-во СГТУ, 2002. – 569 с.
4. Элькин М. Д. К вопросу об использовании функции плотности вероятности в ангармонической теории рассеяния электронов молекулами / М. Д. Элькин // Журнал структурной химии. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 33–37.
5. Элькин П. М. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний полихлорзамещенных дибензо-*p*-диоксинов / П. М. Элькин, М. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 1. – С. 21–24.
6. Gaussian 03. Revision B.03. Frisch M.J. [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian. Inc., 2003.

References

1. Dzhalmuhambetova E. A. Strukturno-dinamicheskie modeli i kolebatelnie spectri dibenzogeterotsiklov / E. A. Dzhalmuhambetova, L. M. Elkin // Vestnic SGTU. – 2007. – № 2 (2). – S. 7–12.
2. Miasoedov B. F. Fragmentarnie metodi rascheta IK spektrov fosfororganicheskikh soedineniiy / B. F. Miasoedov, L. A. Gribov, A. I. Pavluchko // Journal strukturnoiy himii. – 2006. – T. 47, № 1. – S. 449–456.
3. Pulin V. F. Issledovanie dinamiki molekulyarnih soedinenii razlichnih classov / V. F. Pulin, M. D. Elkin, V. I. Berezin. – Saratov : SGTU, 2002. – 569 s.
4. Elkin M. D. K voprosu ob ispolzovanii funkci plotnosti veroyatnostiv angarmonicheskoi teorii rasseyaniya elektronov molekulami / M. D. Elkin // Journal strukturnoiy himii. – 1989. – T. 30, № 6. – S. 33–37.

5. Elkin P. M. Sturno-dinamicheskie modeli i anharmonicheski analys kolebatel'nykh sostoyaniy polihlorzameschennykh dibenzo-n-dioxinov / P. M. Elkin, M. A. Erman, O. V. Pulin // Journal Prikladnoi Spectroscopii. – 2007. – T. 74, № 1. – S. 21–24.

6. Gaussian 03. Revision B.03. Frisch M.J. [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian. Inc., 2003.

УДК 539.193/.194.535/.33/34

АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Эрман Евгений Анатольевич, кандидат технических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof1@aspu.ru.

Степанович Екатерина Юрьевна, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof1@aspu.ru.

Смирнов Владимир Вячеславович, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru.

Нуралиева Диана Мухамеджановна, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof1@aspu.ru.

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

Глиоксиловая кислота (СОН-СООН) является простейшим представителем класса карбоновых кислот. Соединение может образовывать димеры с сильной водородной связью, сложная структура колебательных спектров которых в диапазоне выше 2500 см^{-1} до настоящего времени является темой для научных дискуссий. Димеры глиоксиловой кислоты (ДГК) являются хорошим объектом для тестирования расчетной схемы, использующей оценки параметров адиабатического потенциала соединений из модельных неэмпирических квантовых расчетов. Практический интерес исследователей к глиоксиловой кислоте связан с гипотезами атмосферной химии о происхождении живых организмов.

Расчеты показали, что образование димеров не сказывается на положении полос валентных колебаний связей СН глиоксиловой кислоты, что дает основание для надежной интерпретации колебательного спектра димеров в высокочастотном диапазоне (выше 2500 см^{-1}). В указанный диапазон попадают валентные колебания связей СН и ОН, обертоны деформационных колебаний связей СН, валентных связей СО, С=О и деформационных колебаний связей СН, ОН. При этом интенсивность обертоновых полос на порядок меньше интенсивностей полос фундаментальных колебаний. В работе приведены наборы значений ангармонических силовых констант для валентных колебаний связей ОН, по которым возможно оценить параметры адиабатического потенциала, касающихся связей ОН, и взаимодействие связи ОН с водородными связями.

Результаты проведенного численного эксперимента для димеров глиоксиловой кислоты дают основание полагать, что применяемая методика оценки ангармонического смещения полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра мономеров и димеров карбоновых кислот позволяет осуществить достоверную интерпретацию колебательного спектра данного класса соединений.

Ключевые слова: глиоксиловая кислота, карбоновая кислота, колебательный спектр, димеры, валентные колебания связей, деформационные колебания, фундаментальные колебания, ангармоническое смещение полос, ангармонические силовые константы, адиабатический потенциал.