

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАР-  
СТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт физики  
Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

**Влияние водородной связи на структуру и ИК спектр *мета*-крезола**

АПВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4022 группы  
направления 03.03.02 «Физика» Института физики  
Алексюниной Полины Игоревны

Научный руководитель  
профессор, д.ф.-м.н.

Л. М. Бабков

Заведующий кафедрой  
общей, теоретической и  
компьютерной физики  
профессор, д.ф.-м.н.

В.М. Аникин

Саратов  
2024

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Выпускная квалификационная работа (ВКР) посвящена исследованию органического соединения изомера крезола – мета-крезола, построению димера вещества на основе метода функционала плотности и расчёту колебательного инфракрасного спектра в гармоническом приближении. Тема работы является актуальной, так как мета-крезол является важным органическим соединением, которое широко используется в фармацевтической и химической промышленности. Исследование его структуры и спектров может дать новые данные о его физико-химических свойствах, что важно для его применения и понимания его поведения в различных соединениях. Водородная связь определяет свойства твердых, жидких тел, жидких кристаллов, биообъектов и даже некоторых газообразных веществ. И структура, и свойства вещества проявляются в спектрах. Каждый объект уникален с точки зрения проявления в нем водородной связи, с чем в частности столкнулись в изомерах крезола.

**Цель работы** – определение влияния водородной связи на структуру и ИК-спектр мета-крезола.

### **Задачи работы:**

1. Освоение метода теории функционала плотности.
2. Построение структурно-динамической модели мета-крезола в программном комплексе Gaussian.
3. Выяснение влияния водородной связи на ИК-спектр мета-крезола и объяснение полученных результатов.

**Научная новизна.** В ВКР отражены результаты моделирования структуры и ИК-спектров мономера и димера мета-крезола и их физическая интерпретация.

**Структура работы.** Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух разделов, заключения, списка использованных источников и двух приложений.

В первом разделе описаны объект исследования, используемый программный продукт, элементы учения о водородной связи, метод теории функционала.

Второй раздел содержит оригинальную часть ВКР: результаты моделирования структуры и ИК-спектров мономера и димера мета-крезола и их анализ. Моделирование проводилось методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G(d).

В заключении приведены основные выводы о проведенном исследовании.

Список использованных источников содержит 23 наименования.

Таблицы, содержащие в себе полные результаты расчетов структуры и спектров мономера и димера приведены в приложении А и приложении Б.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **Раздел 1 Теоретические сведения об объекте исследования и водородной связи, метод теории функционала плотности и программный продукт**

Данный раздел является обзорным. В нем описаны: объект исследования (мета-крезол), учение о водородной связи, метод теории функционала плотности и используемые программы.

Мета-крезол – это один из изомеров крезола, который внешне выглядит как бесцветная вязкая жидкость. Как и любой крезол, мета-крезол является органическим ароматическим соединением, состоящим из бензольного кольца, в котором один водород замещен метильной группой, а второй водород – гидроксильной группой. Различия изомеров заключается в положении метильной группы ( $\text{CH}_3$ ) относительно гидроксильной ( $\text{OH}$ ) [1].

Водородная связь – это связь между электроотрицательным атомом и атомом водорода, который связан ковалентно с другим электроотрицательным атомом. Она может быть внутримолекулярной и межмолекулярной [2, 3].

Водородная связь, образовавшаяся в веществе (чистом или растворе), влияет на большинство физических и химических свойств полученного соединения.

Основное положение метода функционала плотности основывается на возможности расчета электронной структуры системы, состоящей из большого количества частиц, с помощью функционала электронной плотности. Этот функционал представляет собой скалярную функцию трех переменных, которая определяет всю информацию об основном состоянии и спектре возбуждения [4].

Главная идея метода исходит из двух теорем, которые связывают между собой электронную плотность, волновую функцию и внешний потенциал. Эти теоремы носят название — теоремы Кона-Хоэнберга.

Первая теорема Кона-Хоэнберга или теорема существования говорит, что для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале, внешний потенциал определяется однозначно электронной плотностью основного состояния вплоть до несуществующей константы [4,5].

Вторая теорема Кона-Хоэнберга или вариационный принцип говорит о том, что полная энергия системы определяется распределением электронной плотности в ее основном состоянии и устанавливает, что функционал, определяющий энергию квантового состояния системы, определяет минимальную энергию, когда электронная плотность соответствует основному состоянию [5, 6].

Кон и Шем предложили подход для вычисления функционала плотности. Идея состояла в том, чтобы заменить истинный функционал на функционал

вспомогательный системы свободных частиц [4]. Переписав функционал они получили уравнение:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r) \quad ,$$

где

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$$

В потенциал Кона-Шема входят внешний потенциал, энергия Хартри и обменно-корреляционный потенциал. [4, 6, 7].

Основной сложностью при решении этого уравнения является то, что в уравнении Кона-Шема последнее слагаемое является функционалом обменно-корреляционной энергии, который не имеет явного, точного вида. Поэтому данный функционал строят по-разному, от выбора вида данного функционала зависит не только точность модели, но и время, затрачиваемое электронно-вычислительной машиной на расчёты. На сегодняшний момент существует большое количество приближений. В данной работе рассматривается приближение локальной плотности (LDA), основные подходы его улучшения и гибридные функционалы.

Уравнение Кона-Шема позволяет найти электронную плотность и энергию основного состояния многоэлектронной системы в рамках одночастичного уравнения. Метод его решения можно представить в виде итерационной схемы [7].

На первом шаге задают некоторую произвольную электронную плотность. На втором шаге вычисляется потенциал. Формула для его вычисления приведена в разделе 3.2. Так же на этом шаге выбирается вид обменно-корреляционного потенциала. На третьем шаге подставляется потенциал Кона-Шема в одноименное уравнение. Из него находят волновые функции и энергии. Далее по формуле

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2$$

находится электронная плотность с использованием найденных волновых функций:

После всех шагов сравниваются пробная и полученная электронные плотности. Если они не совпали, то весь цикл повторяется заново пока они не совпадут. Если электронные плотности совпали, то можно проводить вычисления других величин, описывающих данную электронную систему [4].

Базисный набор – это набор функций, используемый для построения молекулярных орбиталей (волновых функций), которые представляются как линейная комбинация функций этого набора с определёнными весами или коэффициентами. Обычно этими функциями являются атомные орбитали, центри-

рованные на атомах [8]. На сегодняшний день выделяют три основных типа базисных функций: слейтеровские, гауссовы, базисы плоских волн.

Для моделирования структуры и ИК-спектра изолированной молекулы мета-крезола и его димера использовалась программа Gaussian03.

Gaussian – это комплекс программ, который позволяет рассчитывать энергию, структуры молекул, частоты их колебаний, а также разнообразные свойства молекул в газовой фазе и в растворе, как в основном, так и в возбужденных состояниях [9].

Визуализатором квантово-химических расчетов является GaussView, который позволяет легко конструировать рассчитываемые молекулярные и кластерные структуры в удобном и наглядном для пользователя представлении.

## Раздел 2 Результаты моделирования структур и ИК спектров мономера и димера мета-крезола и их анализ

Данный раздел посвящен моделированию структуры и ИК-спектров мономера и димера мета-крезола является оригинальной частью ВКР.

Для примера в автореферате представлено строение мономера мета-крезола (рисунок 1) и его рассчитанный ИК-спектр в диапазоне  $2500-4000\text{см}^{-1}$  (рисунок 2)

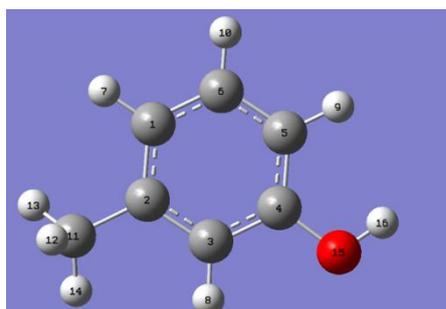


Рисунок 1 – Строение молекулы мета-крезола

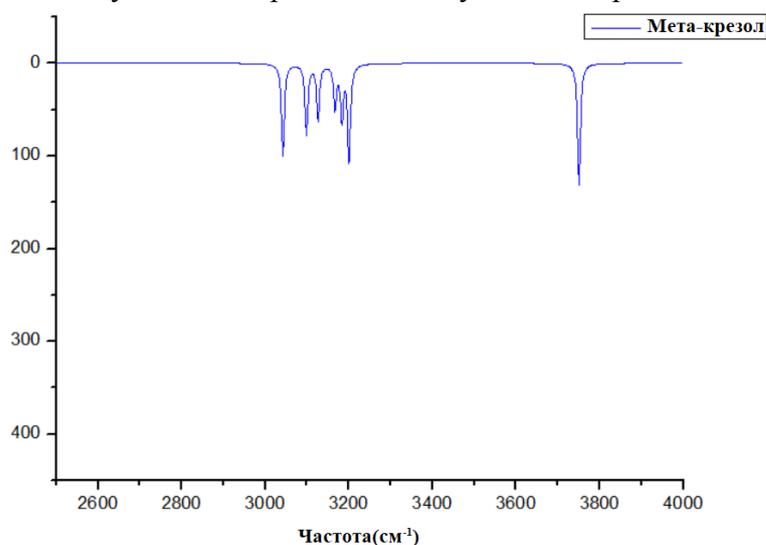


Рисунок 2 – Рассчитанный ИК спектр молекулы мета-крезола

На рисунке 3 представлено строение димера мета-крезола, а соответствующий рассчитанный ИК-спектр в диапазоне 2500-4000 см<sup>-1</sup> показан на рисунке 4.

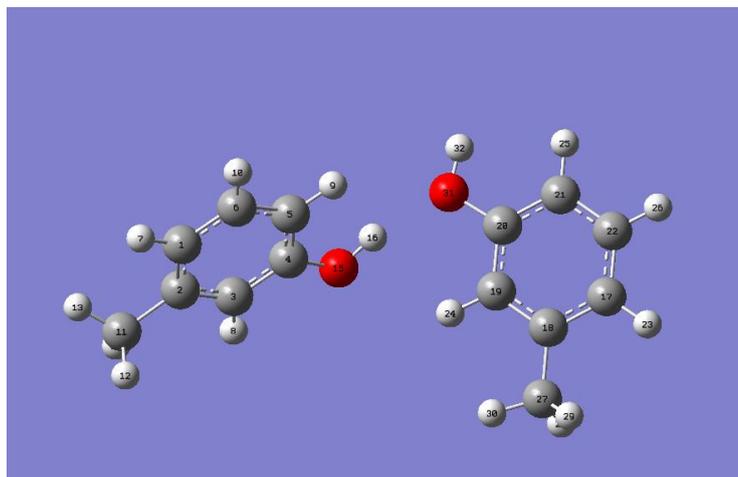


Рисунок 2 – Строение димера мета-крезола

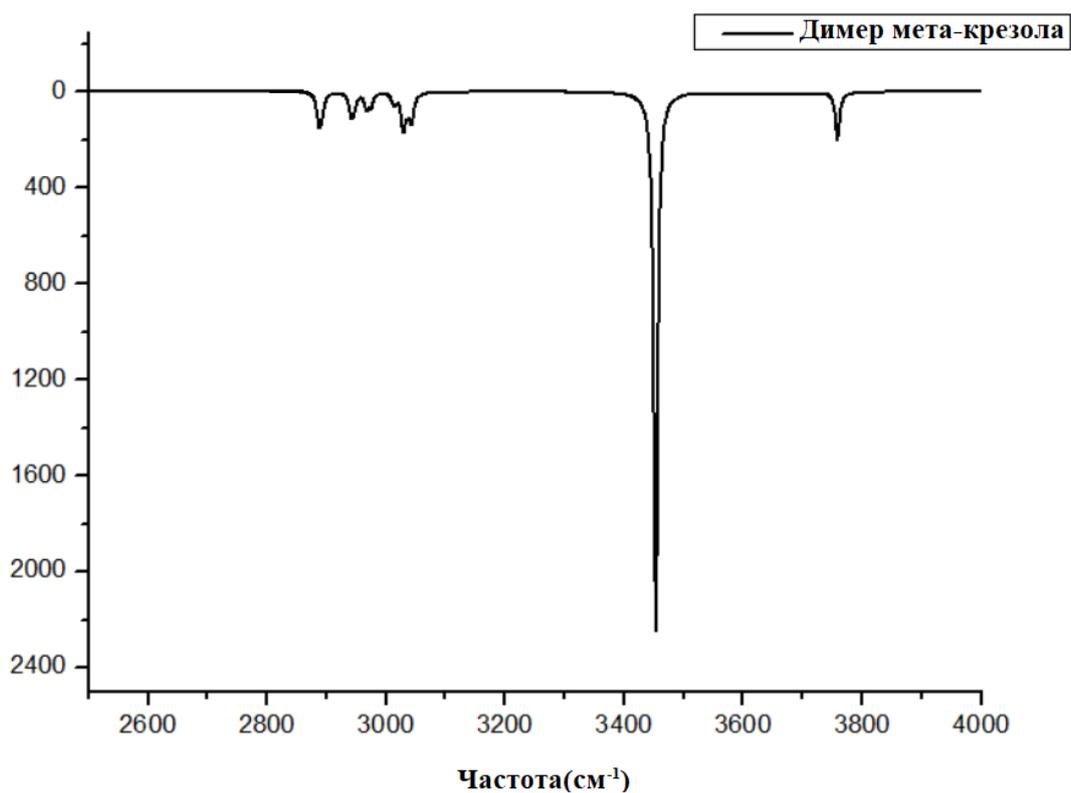


Рисунок 4 – Рассчитанный ИК спектр димера мета-крезола

Для оценки энергии водородной связи использовалась эмпирическая формула Иогансена [10]:

$$-\Delta H = 0,3 \cdot \sqrt{\Delta\nu - 40}$$

где:

$\Delta H$  – приращение энтальпии, являющееся термодинамической мерой энергии связи ( $\Delta H$ , kcal/mol),

$\Delta \nu$  – величина частотного сдвига валентных колебаний водородных связей ( $\Delta \nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ).

Исходя из данных расчета спектров:  $\Delta \nu = 300 \text{ cm}^{-1}$ , приращение энтальпии составило 4,84 kcal/mol. Исходя из расчета энергий мономера и димера приращение энергии составило -8,705335 kcal/mol.

На рисунке 5 приведено сравнение спектров мономера и димера в области от  $3400 \text{ cm}^{-1}$  до  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре димера наблюдается пик интенсивности, который соответствует тому, что в веществе присутствует водородная связь, образованная двумя молекулами мета-крезола.

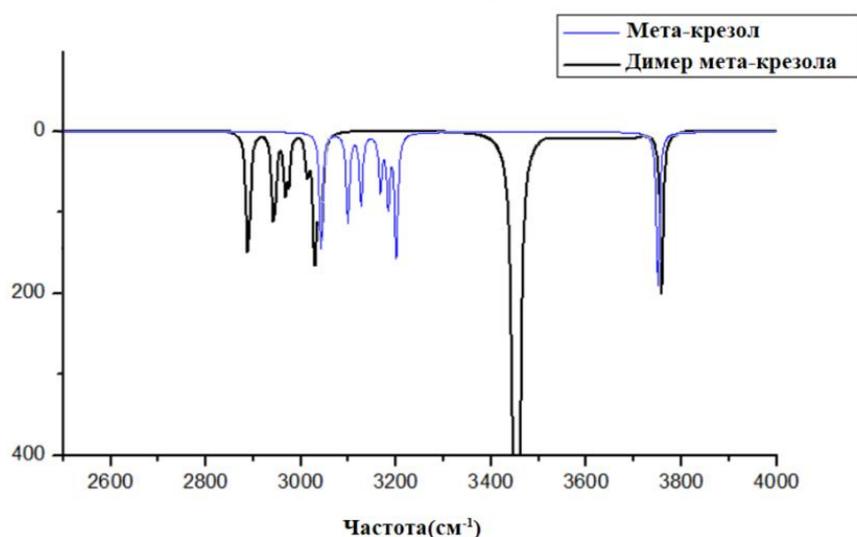


Рисунок 5 – Сравнение рассчитанных ИК-спектров молекулы и димера мета-крезола

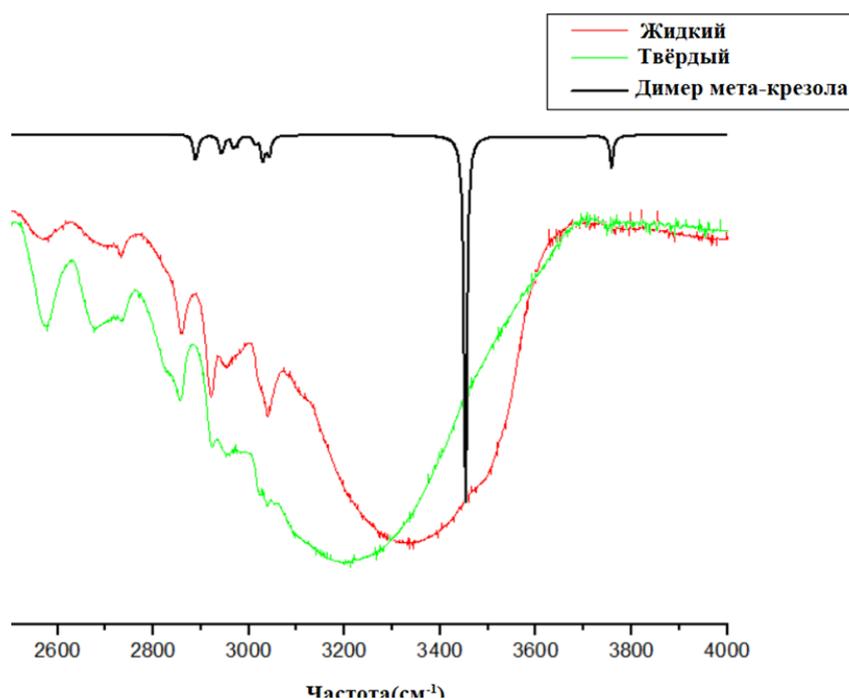


Рисунок 6 – ИК-спектры димера мета-крезола: теория и эксперимент

На рисунке 6 можно увидеть, что в районе от  $3000\text{ см}^{-1}$  до  $3700\text{ см}^{-1}$  имеются пики как в экспериментальном спектре, так и в теоритическом. Однако измеренная полоса, аномально шире теоретической, хотя пики полос почти совпадают (по крайней мере для жидкости). Аномальная ширина и интенсивность измеренной полосы валентного колебания связи О-Н есть следствие нелинейных эффектов: взаимодействия двух осцилляторов:  $q(\text{O}-\text{H})$  и  $q(\text{O}\dots\text{H})$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключение сформулируем основные результаты и выводы выполненной работы.

1. С помощью программного комплекса Gaussian09, реализующего метод теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) рассчитаны минимальные энергии, оптимальные структуры, силовые постоянные, дипольные моменты и ИК-спектры изолированной молекулы мета-крезола и ее димера.

2. Из сравнения теоретических ИК-спектров изолированной молекулы и димера мета-крезола дана оценка энергии водородной связи ( $\Delta H=4,84\text{ kcal/mol}$ ): связь средней силы, приближающаяся к слабому типу.

## Список использованных источников

- 1 Wikipedia [Электронный ресурс]: интернет-энциклопедия – URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D1%8B> (дата обращения: 12.05.24)
- 2 ЗШТФ [Электронный ресурс]: Сайт онлайн школы с открытыми статьями – URL: <https://zftsh.online/articles/5534> (дата обращения: 19.05.24)
- 3 Сатинин, А. М./ Введение в теорию функционала плотности// А. М. Сатинин. Нижний Новгород: НГУ. 2009.
- 4 Шкловский, А. Г., Береговой А. В./ Теория функционала плотности для атомов и простых молекул// А. Г. Шкловский, А. В. Береговой. Белгород: ИД “Белгород”НИУ”БелГУ”. 2014.
- 5 Кручинин, Н. Ю./ Метод Функционала плотности для расчетов свойств молекул и твердых тел// Н. Ю. Кручинин. Оренбург: ОГУ. 2017.
- 6 Robert G., Parr Yang, Wettao Yang/ Density-functional theory of atoms and molecules// Oxford UniversityPress.1994.
- 7 Марч Н., Кон В., Вашингта П., Лундквист С., Уильяме А., У. Барт., Лэнг Н./ Теория неоднородного электронного газа// Н. Марч, В. Кон, П. Вашингта, С. Лундквист, А. Уильяме, Барт У., Н. Лэнг. М.: Мир. 1987
- 8 Wikipedia [Электронный ресурс]: интернет-энциклопедия – URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B0%D0%B7%D0%B8%D1%81%D0%BD%D1%8B%D0%B9\\_%D0%BD%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%80](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B0%D0%B7%D0%B8%D1%81%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BD%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%80) (дата обращения: 01.06.24)
- 9 Wikipedia [Электронный ресурс]: энциклопедия — URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Gaussian> (дата обращения: 02.06.24)
- 10 Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. // Водородная связь / отв. ред. Н. Д. Соколов. М.: Наука, 1981. С.112-155.