

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

Институт физики  
Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

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

АПВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4022 группы  
направления 03.03.02 «Физика» Института физики  
Мольковой Марии Алексеевны

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.** В данной выпускной квалификационной работе (ВКР) исследовано влияние водородной связи на структуру и инфракрасный спектр одного из изомеров крезола: орто-крезола. Актуальность данной работы определяется возникшим интересом к крезолам со стороны физики твердого тела, в частности ее раздела, изучающего на микроскопическом (атомном) уровне фазовые переходы, стеклофаза. В этой связи становится полезным исследование структуры, динамики и их проявлений в ИК спектрах. Анализ измеренных ИК спектров крезолов выявил наличие в образцах водородной связи. Водородная связь определяет химические и физические свойства веществ, в частности и орто-крезола.

**Цель работы** – выяснение ее влияния на структуру и ИК спектр орто-крезола.

### **Задачи работы:**

1. Освоение метода теории функционала плотности.
2. Моделирование структуры и ИК-спектров орто-крезола – изолированной молекулы и ее Н-комплекса (димера). Моделирование производится с помощью комплекса программ Gaussian 09, содержащий программный продукт, в котором реализован метод теории функционала плотности.
3. Выяснение влияния водородной связи на ИК-спектр орто-крезола и объяснение полученных результатов.

**Научная новизна.** В ВКР отражены результаты моделирования структуры и ИК-спектров орто-крезола – изолированной молекулы и ее Н-комплекса (димера) – и их физическая интерпретация.

**Структура ВКР.** Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух разделов, заключения, списка используемых источников, содержащего двадцать пять наименований.

В разделе 1 описаны объект исследования, используемый программный продукт, элементы учения о водородной связи, метод теории функционала плотности.

Раздел 2 содержит оригинальную часть ВКР: результаты моделирования структуры и ИК-спектров мономера и димера орто-крезола и их анализ. Моделирование проводилось методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G(d).

В заключении сформулированы основные результаты и выводы ВКР

Приложения 1 и 2 содержат таблицы с полными результатами расчетов структуры и спектров мономера и димера.

## Раздел 1. Объект исследования и метод моделирования его структуры и ИК-спектра

### 1.1. Объект исследования

Изомеры — это молекулы, которые имеют одинаковый состав, но расположение каких-либо групп атомов различно.

Орто-крезол — это одна из форм крезола, то есть один из изомеров. Строение орто-крезола представлено на рисунке 1 в виде структурной формулы.

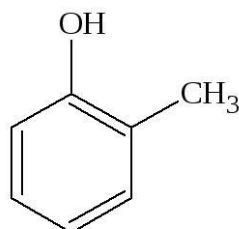


Рисунок 1— Строение орто-крезола.

Орто-крезол является твёрдым бесцветным (иногда белым) веществом. Орто-крезол может быть получен из кастровых желез бобра, термической обработке горючих сланцев и пиролизе древесины или алкилирование фенола метанолом.

Орто-крезол применяют для получения красителей, лаковых смол фенольного типа, получения гербицидов, для стабилизации синтетических каучуков.

### 1.2. Используемые программы

Для моделирования структуры и спектра изолированной молекулы орто-крезола и димера орто-крезола, использовался GAUSSIAN 09 — представляющий собой программный пакет для расчета структуры и свойств молекулярных систем, реализующий метод функционала электронной плотности.

Визуализатором квантово-химических расчетов является GaussView, программа из комплекса программного обеспечения Gaussian.

### 1.3. Водородная связь

Водородная связь — это связь между атомом электроотрицательным и атомом водорода, ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом.

Внутримолекулярная водородная связь возникает внутри одной молекулы.

Межмолекулярная водородная связь возникает, между молекулами одного и того же или разных веществ.

Водородная связь способна изменить химические и физические свойства вещества.

### 1.4. Метод функционала плотности [1-4].

**1.4.1. Основная идея метода.** Метод функционала плотности — это метод расчета электронной структуры системы, состоящей из большого количества частиц, с помощью функционала электронной плотности.

Электронная плотность и волновая функция связаны формулой:

$$n(\vec{r}) = |\Psi|^2 \quad (1)$$

где  $\Psi$  — волновая функция. Данное уравнение показывает, что электронная плотность имеет тот же вероятностный смысл, что и волновая функция.

Для системы, состоящей из  $N$  частиц электронную плотность можно записать так:

$$n(r) = N \cdot \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r, \dots, r_N) \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (2)$$

#### 1.4.2. Основные теоремы метода

*I Теорема Кона—Хоэнберга:* Между электронной плотностью внешним потенциалом атомных ядер существует взаимно-однозначное соответствие

*II Теорема Кона—Хоэнберга:* Полная энергия системы полностью определяется распределением электронной плотности в ее основном состоянии. Таким образом можно определить функционал энергии:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (3)$$

**1.4.3. Уравнение Кона-Шема.** Так как теоремы Кона-Хоэнберга не дают методов для вычисления электронной плотности, Кон и Шем предложили свой метод для её вычисления. Перезаписав функционал (3) в виде:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + U_H[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (4)$$

При варьировании данного выражения по волновым функциям получается так называемое уравнение Кона-Шема:

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) + v_{KS}(\vec{r}) \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (5)$$

**1.4.4. Обменно-корреляционный потенциал.** Основной сложностью при решении уравнения является тот факт, что в уравнении (4) последнее слагаемое — функционал обменно-корреляционной энергии 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 для  $E_{xc}$ , в данной работе приведены четыре вида:

- Приближение локальной плотности (LDA):
- Метод градиентной коррекции (GGA):
- Приближение локальной спиновой плотности (LSDA):
- Гибридные приближения — один из них приближение B3LYP он же трехпараметрический функционал Беке, Ли-Янга-Парра, который использовался в работе.

**1.4.5. Метод решения уравнения Кона-Шема.** Метод решения уравнения Кона-Шема представляет собой итерационную схему, в конце которой нужно получить электронную плотность, которая позволит произвести вычисления для остальных характеристик электронной системы.

**1.4.6. Базисные наборы.** 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, центрированные на атомах.

Для решения уравнения Кона-Шема волновую функцию молекулы или же ее электронную плотность представляют в виде разложения по базисным функциям:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j, \quad (6)$$

где  $\chi_j$  — базисные функции. На сегодняшний день выделяют три основных типа базисных функций:

- Слейтеровские,
- Гауссовы, данные функции также можно разделить на следующие типы: валентные, поляризованные и диффузные. Часто используемые базисы данного типа: STO-3G, 6-31G, 6-311G, cc-pVnZ,
- Базисы плоских волн, основная идея данного типа базисов, использование псевдопотенциалов, на сегодняшний день часто используемые псевдопотенциалы: LANL2DZ, LANL08, CRENBL/CRENBS.

## Раздел 2. Моделирование исследуемого объекта

### 2.1. Моделирование структуры и ИК-спектра мономера орто-крезола

Рассмотренная модель молекулы орто-крезола изображена на рисунке 2.

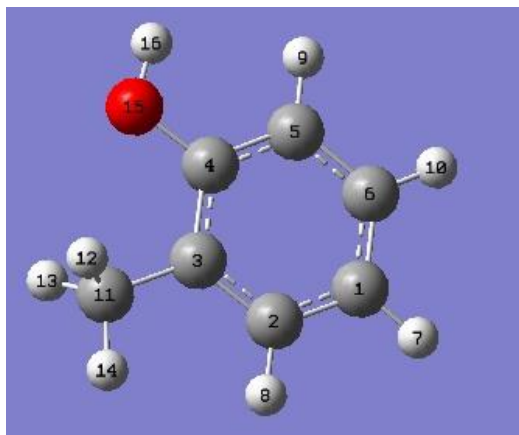


Рисунок 2 – Строение молекулы орто-крезола.

Рассчитанный ИК-спектр мономера орто-крезола представлен на рисунке 3.

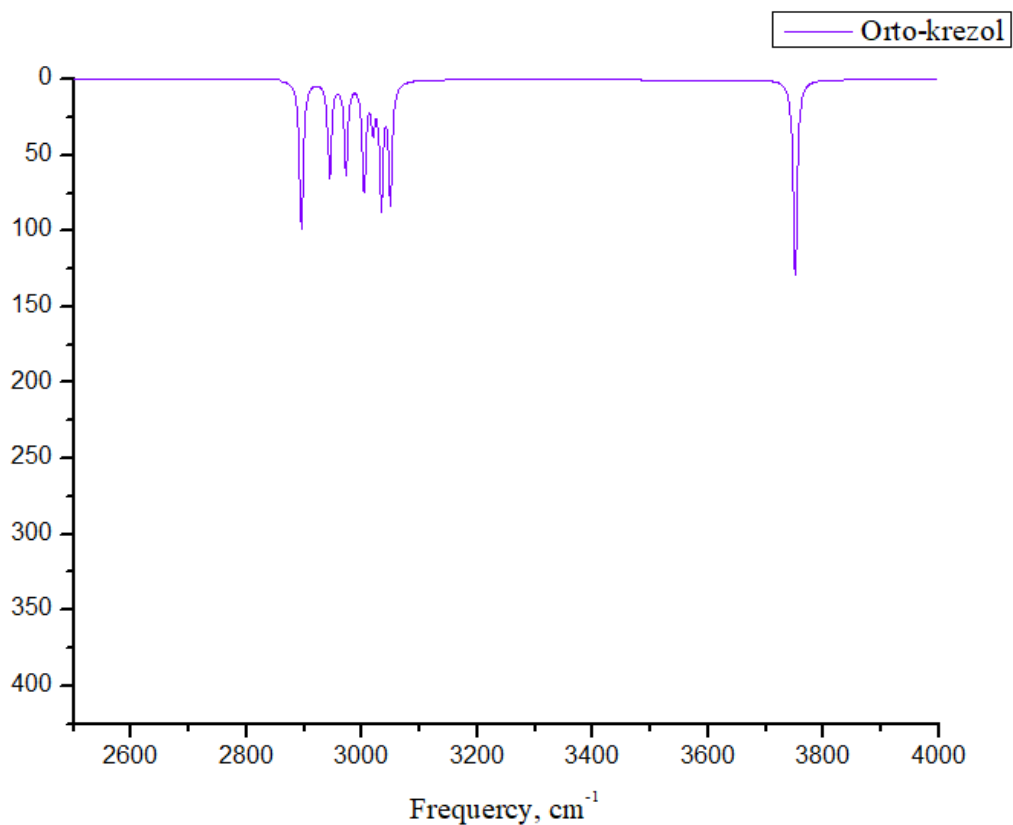


Рисунок 3 — Рассчитанный спектр молекулы орто-крезола в районе от 2500 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2. Моделирование структуры и ИК-спектра димера орто-крезола.

Рассчитанная модель димера орто-крезола представлена на рисунке 4.

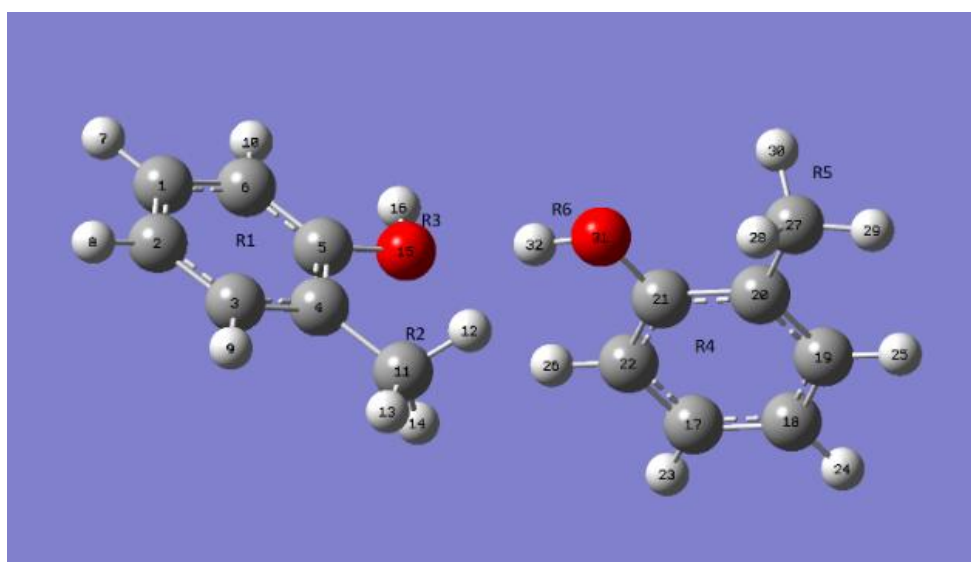


Рисунок 4 — Строение димера орто-крезола.

Рассчитанный ИК-спектр димера орто-крезола представлен на рисунке 5.

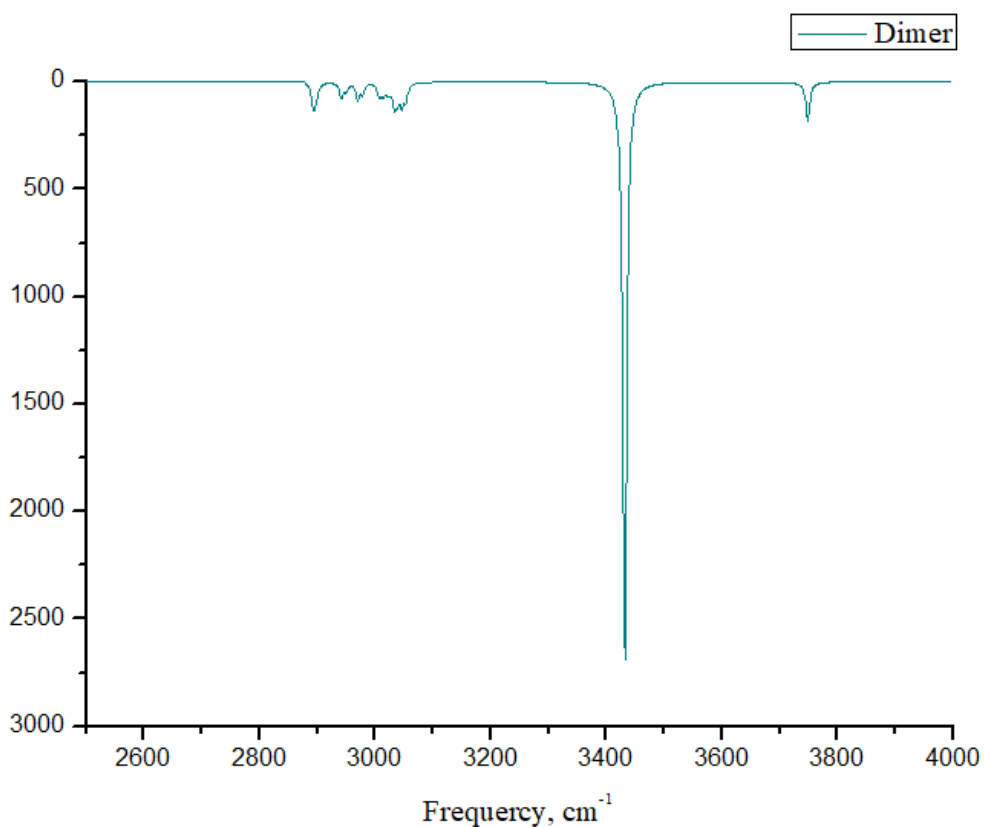


Рисунок 5 — Рассчитанный спектр димера орто-крезола в районе от 2500 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3. Анализ результатов.

В данном подразделе проведено сравнение результатов моделирования, с данными измерений ИК спектров орто-крезола.

*Сравнение ИК-спектров молекулы и димера орто-крезола:*

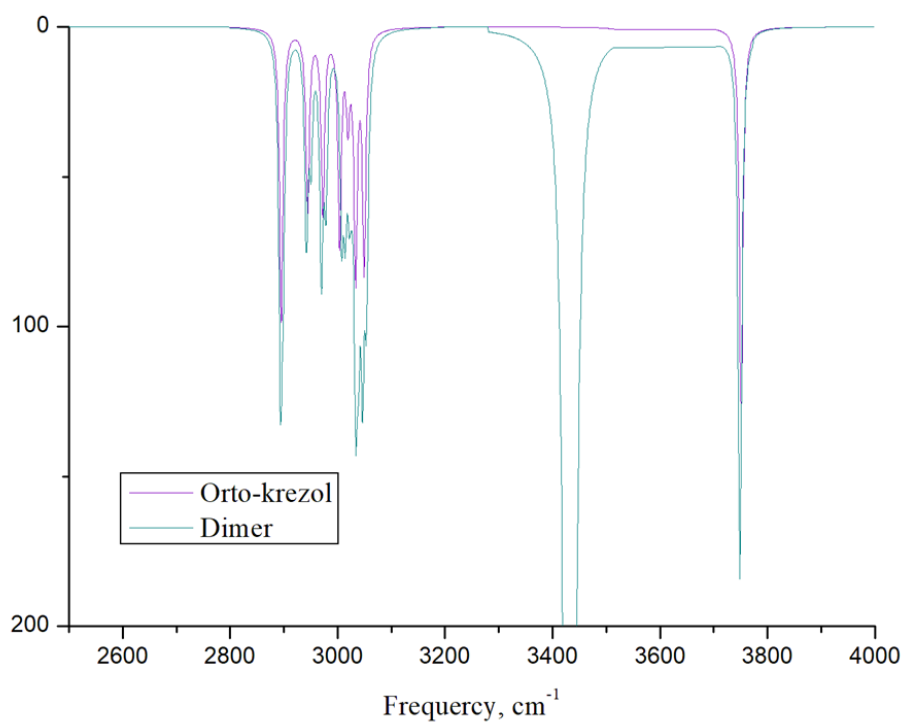


Рисунок 6 — Рассчитанные спектры мономера и димера орто-крезола в области от 2500 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис.6 видно, что у димера приблизительно от  $3350\text{ см}^{-1}$  до  $3500\text{ см}^{-1}$  наблюдается пик интенсивности, приходящийся на некоторую полосу частот, это говорит о том, что в веществе присутствует водородная связь.

*Влияние водородной связи.*

Для оценки энергии водородной связи использована эмпирическая формула Иогансена:

$$-\Delta H = 0.3 \cdot \sqrt{\Delta\nu - 40},$$

где  $-\Delta H$  - приращение энтальпии, являющееся термодинамической мерой энергии связи,  $\Delta\nu$  - величина частотного сдвига валентных колебаний водородных связей ( $\Delta H, \text{kcal/mol}$ ,  $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ ). Исходя из данных расчета спектров  $\Delta\nu = 310\text{ см}^{-1}$ , приращение энтальпии составило  $-4,93\text{ kcal/mol}$ . Исходя из расчета энергий мономера и димера приращение энергии составило:  $-5,08\text{ kcal/mol}$ . Полученное значение есть величина водородной связи.

*Экспериментальные результаты:*

Данные эксперимента приведены на рисунке 7, где жидкое (liquid) и твердое (crystal) состояние.

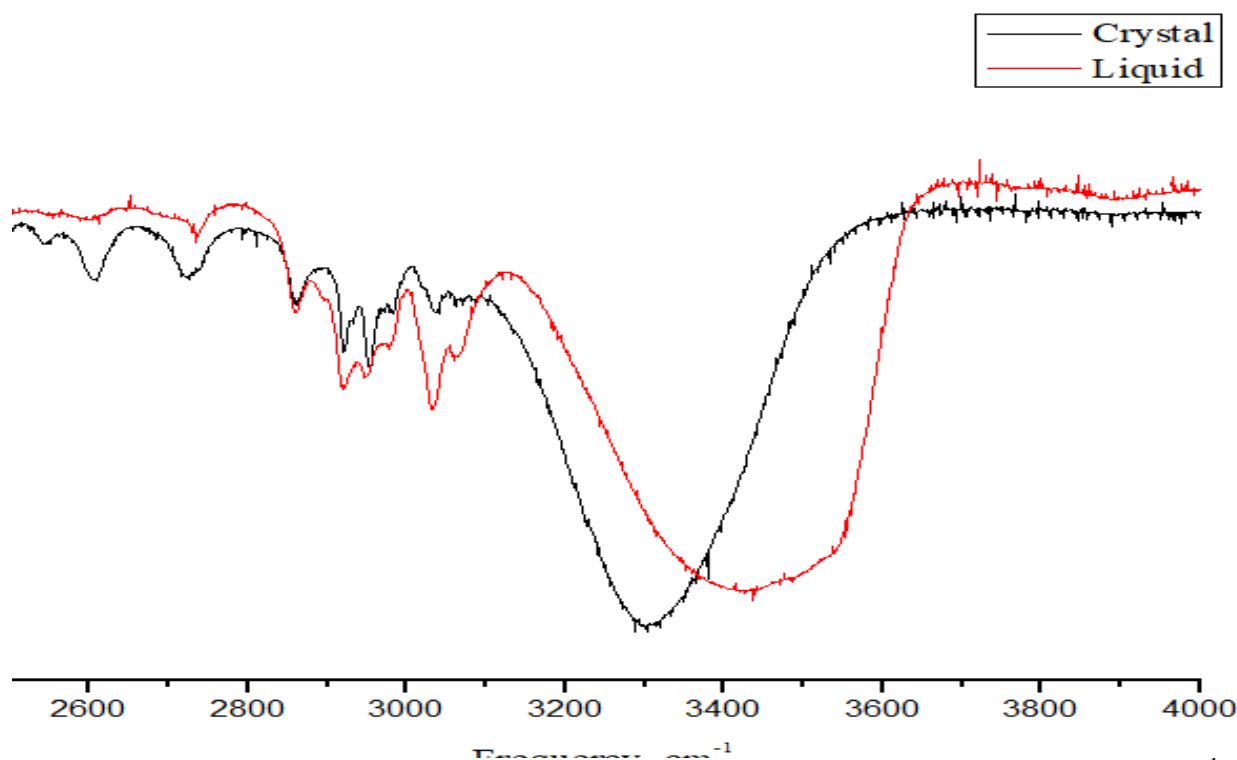


Рисунок 7 — Измеренный спектр димера орто-крезола в районе от  $2500$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ .

*Сравнение теоретического и экспериментального результатов:*

На рисунке 8 можно увидеть, что в районе от  $3100\text{ см}^{-1}$  до  $3700\text{ см}^{-1}$  имеются пики как в измеренном спектре, так и в теоретическом. Рассчитанная полоса хорошо согласуется с измеренной в ИК спектре жидкого орто-крезола.



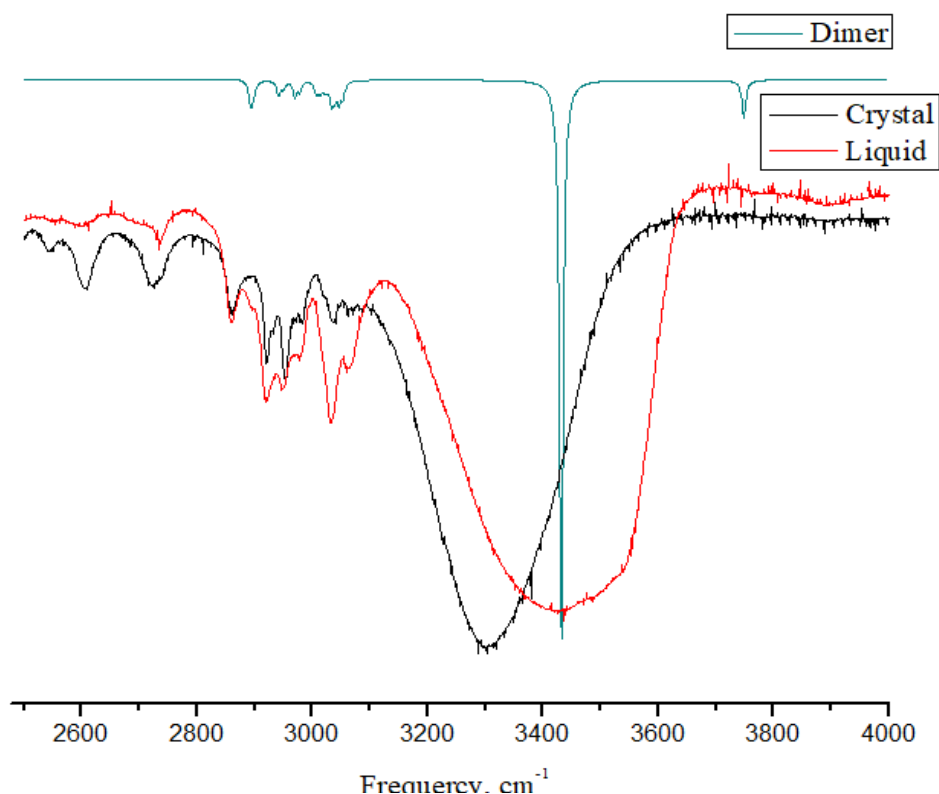


Рисунок 8 — ИК-спектры димера: теория и эксперимент 2500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

При выполнении ВКР:

1. Освоен метод теории функционала плотности: основная идея и теоремы метода, уравнение Кона-Шема и алгоритм его решения.
2. Освоено моделирование с помощью комплекса программ Gaussian09 и редактора GaussView.
3. 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 орто-крезола и ее димера.
4. Из сравнения теоретических ИК-спектров изолированной молекулы и димера орто-крезола дана оценка энергии водородной связи ( $\Delta H=4,93 \text{ kcal/mol}$ ): связь средней силы, приближающаяся к слабому типу.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кручинин Н. Ю. Метод Функционала плотности для расчетов свойств молекул и твердых тел. Оренбург: ОГУ. 2017.
2. Сатинин А. М. Введение в теорию функционала плотности. Н. Новгород: ННГУ. 2009.
3. Шкловский А. Г., Береговой А. В. Теория функционала плотности для атомов и простых молекул. Белгород: НИУ "БелГУ". 2014.
4. Robert G., Parr Yang, Wettao Yang. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press. 1994