

Теоретическое исследование ИК-полос валентных колебаний молекул воды и их дейтериевых аналогов в комплексах с триацетином методами теории функционала плотности

© К.В. Березин,¹ Е.Ю. Степанович,² К.Н. Дворецкий,³ Е.М. Антонова,⁴ А.М. Лихтер,² И.Ю. Янина¹

¹ Институт физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

² Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, 414056 Астрахань, Россия

³ Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского Министерства здравоохранения Российской Федерации, 410012 Саратов, Россия

⁴ Астраханский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, 414000 Астрахань, Россия
e-mail: dcn@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2025 г.

Принято к публикации 30 ноября 2025 г.

Проведено теоретическое исследование ИК-полос валентных колебаний молекул воды и их дейтерированных аналогов в комплексах с триацетином методами теории функционала плотности. Построены молекулярные модели димера триацетина с различными типами водородных связей: одинарной и двойной, а также водных кластеров. Рассчитаны термодинамические параметры ассоциации комплексов, включая энтальпию и константы равновесия, с учетом суперпозиционной ошибки. Модельные ИК-полосы поглощения построены с использованием гауссовских контуров, учитывающих резонанс Ферми, и показали хорошее соответствие экспериментальным данным. Установлено, что комплекс с одинарной водородной связью энергетически более стабилен, чем с двойной, а присутствие водного мостика влияет на параметры ассоциации второй молекулы воды. Результаты подтверждают экспериментальные наблюдения структуры и динамики водородных связей в системах триглицерид-вода, внося вклад в понимание гидратации жиров.

Ключевые слова: триглицериды, водородные связи, теория функционала плотности, гидратация жиров, термодинамика ассоциации, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2026.05.62759.328-25

Введение

Триглицериды как основные компоненты жиров и масел представляют собой сложные эфиры глицерина и трех цепей жирных кислот, играющие ключевую роль в различных научных и промышленных областях, включая пищевую промышленность, энергетику и фармацевтику [1–3]. Их взаимодействия с молекулами воды определяют свойства систем, таких как эмульсии, липидные носители и биологические мембраны, где гидрофобность триглицеридов ограничивает растворимость в воде, но на границах раздела фаз молекулы могут ориентироваться для минимизации межфазной энергии [4–6].

Молекулярное моделирование, включая молекулярную динамику, показывает, что на границе с водой триглицериды располагают глицериновый фрагмент в сторону водной фазы, способствуя проникновению воды через взаимодействия с кислородными атомами сложноэфирных групп [3]. Такие ориентации стабилизируют водно-органические интерфейсы, что критично для эмульсий [7]. Кроме того, наличие воды в триглицерид-

ной матрице влияет на растворимость малых молекул, что важно для липидных систем доставки лекарств [8]. В сложных продуктах, таких как сливочное масло, границы жир-вода ограничивают диффузию ароматизаторов, подчеркивая сложную организацию интерфейса [9].

Экспериментальные методы, такие как 2D-IR-спектроскопия, выявляют, что вода в триглицеридных маслах стабилизируется в виде мономеров или кластеров, образуя сильные одиночные водородные связи (ВС) с карбонильными группами и слабые двойные связи, возможно, в виде „мостиков“ между соседними молекулами [10]. Однако молекулярная картина этих взаимодействий остается не полностью ясной. Квантово-химические исследования, включая теорию функционала плотности, позволяют детально анализировать гидролиз и метанолиз триглицеридов, таких как триацетин, моделируя энергетические барьеры и роль ВС в реакциях с водой [11,12]. Аналогично расчеты теорией функционала плотности ИК-спектров воды на интерфейсах с гидрофобными полимерами подтверждают конфигурации

ВС, где ОН-растяжения разлагаются на компоненты, зависящие от силы связей [13].

Несмотря на прогресс, механизмы гидратации триглицеридов, влияние ненасыщенности и длины цепей жирных кислот на ВС требуют дальнейшего изучения. Современные методы молекулярной динамики и квантовой химии предоставляют инструменты для атомного уровня анализа этих процессов.

Целью настоящей работы является теоретическое объяснение экспериментально зарегистрированных форм ИК-полос валентных колебаний молекул воды и их дейтериевых аналогов, образующих ВС с триацетином [10]. Для этого методами теории функционала плотности были построены и исследованы молекулярные модели комплексов димера триацетина с молекулами воды.

1. Методика расчета

Все квантово-химические расчеты молекулярных структур выполнялись с использованием программного пакета Gaussian [14]. Оптимизация геометрических параметров и расчет колебательных спектров проводилась с использованием гибридного функционала B3LYP [15,16] и базисного набора гауссовских функций 6-31+G(d) [17–19]. С целью обеспечения высокой точности и сходимости расчетов оптимизация геометрии, расчет самосогласованного поля и интегрирование выполнялись с жесткими критериями: opt=tight, SCF=Tight и Int=UltraFine соответственно. Волновые числа после расчета уточнялись с помощью метода линейного масштабирования [20–22] по эмпирическому соотношению

$$\omega_{\text{exp}}/\omega_{\text{theor}} = a\omega_{\text{theor}} + b, \quad (1)$$

где ω_{exp} и ω_{theor} — экспериментальные и рассчитанные волновые числа, $[\text{cm}^{-1}]$, a и b — коэффициенты, подлежащие определению. Для базиса 6-31+G(d) $a = -8.71 \cdot 10^{-6}$, $b = 0.9863$.

Энтальпию ассоциации комплексов рассчитывали, применяя гибридную схему расчета. Геометрические параметры и волновые числа рассчитывались методом B3LYP/6-31+G(d), а электронная энергия уточнялась с помощью однократной процедуры самосогласованного поля с использованием функционала wB97XD [23] с расширенным базисным набором 6-311+G(d, p). Для этого базиса вычислялась суперпозиционная базисная ошибка (BSSE) [24]. Энтальпия рассчитывалась по формуле

$$\Delta H_T^0 = \Delta E + \Delta ZPE + \text{BSSE} + \Delta H_{\text{term}}, \quad (2)$$

где ΔE — разница полных электронных энергии димера и мономеров, ΔZPE — разница нулевых колебательных энергий, BSSE — суперпозиционная ошибка, ΔH_{term} — термодинамическая поправка, которая рассчитывалась по формулам [25].

2. Построение молекулярных моделей

Триглицериды жирных кислот обладают высокой подвижностью, что приводит к образованию множества конформаций с незначительными энергетическими различиями, сравнимыми с величиной RT (R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура). Триацетин представляет собой самый простой триглицерид уксусной кислоты и имеет 109 различных конформеров, из которых более 30 встречаются с вероятностью выше 1% [26]. Таким образом, жиры представляют собой равновесную смесь множества близких по энергии форм триглицеридов. В настоящей работе использовались молекулярные модели триглицеридов, находящиеся в одном из возможных локальных минимумов потенциальной энергии. Эти же структуры ранее применялись для анализа спектральных свойств растительных масел [27–29]. В выбранной модели углеводородные цепи образуют „трезубец“, располагаясь в одной полуплоскости, тогда как две карбонильные группы находятся в другой. Подобная структура может формироваться и на границе раздела жир-вода, когда карбонильные группы ориентируются в сторону водной фазы для снижения энергии взаимодействия. В работе [10] было установлено, что триацетин образует два вида комплексов с молекулой воды. Один путем образования одной сильной ВС со своей карбонильной группой, а второй путем образования двух слабых ВС предположительно с карбонильными группами двух разных триацетинов. Исходя из этого, в качестве молекулярной модели был выбран димер триацетина. Изначальная структура димеров строилась прямым накладыванием двух триглицеридов. Оптимизированная структура димера триацетина показаны на рис. 1, а.

При построении молекулярных моделей комплексов димеров триглицеридов с молекулами воды для случая с двойной ВС изначально к оптимизированному димеру добавлялось три молекулы воды по числу карбонильных групп с последующей оптимизацией. В результате получился комплекс с тремя молекулами воды. Оптимизированная структура этого комплекса представлена на рис. 1, б. В результате получился комплекс с тремя разными вариантами присоединения молекулы воды: одна молекула воды образует две ВС с кислородами сложноэфирных групп двух разных триацетинов (К1), вторая молекула воды образует две ВС с карбонильной группой одного триглицерида и с кислородом сложноэфирной группы другого (К2), а третья молекула воды с двумя карбонильными группами (К3). Дальше был проведен дополнительный анализ этих структур раздельно. Комплекс К1 отдельно не стабилизируется, а трансформируется в комплекс К3. Комплексы К2 и К3 стабилизируются, их структура показана на рис. 1, с, д.

Анализ термодинамических параметров двух комплексов К2 и К3 показал, что энергетическая стабильность у комплекса К2 выше $\Delta H_T^0 = -19.9 \text{ kJ/mol}$, чем у К3 $\Delta H_T^0 = -15.9 \text{ kJ/mol}$. При этом константа равновесия

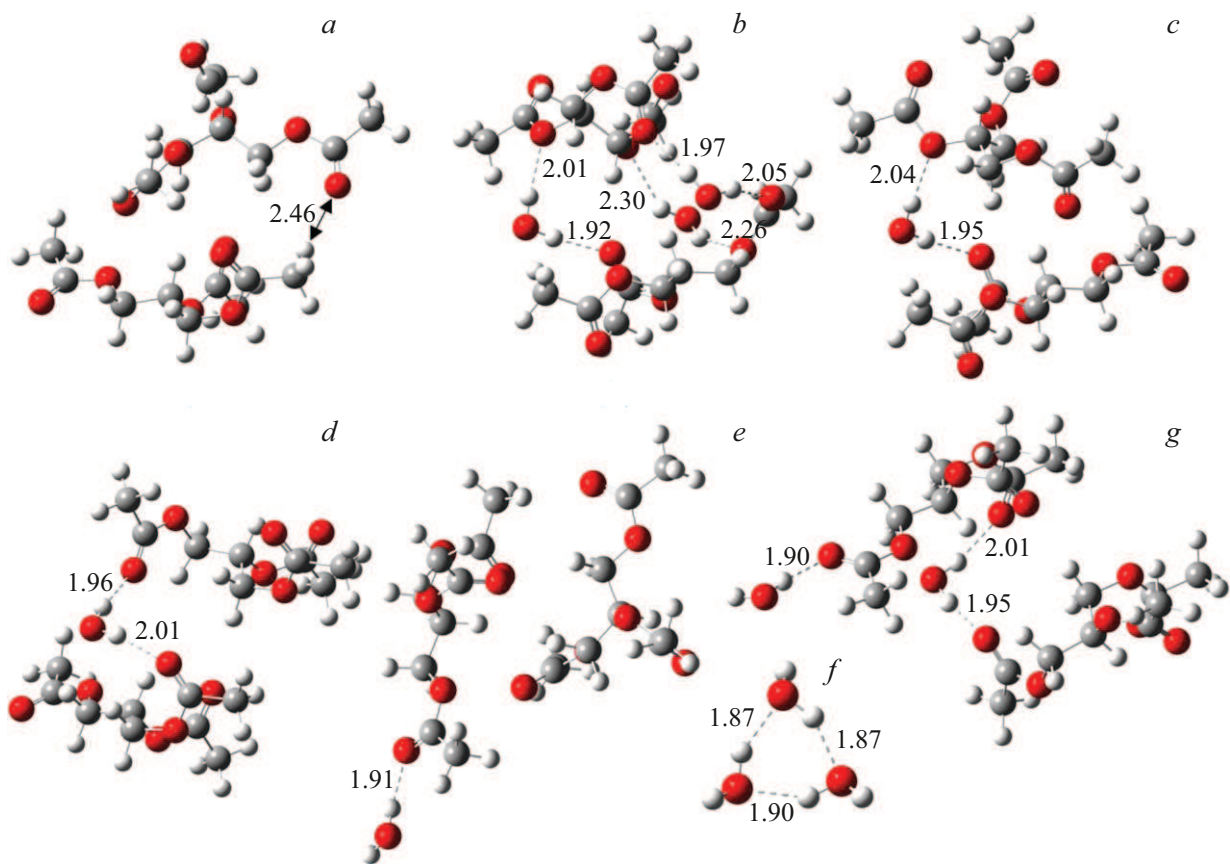


Рис. 1. Молекулярные модели димера триацетина, его комплексов и тримера H_2O оптимизированных методом V3LYP/6-31+G(d): *a* — структура димера триацетина; *b* — комплекс димера с тремя молекулами H_2O ; *c* — комплекс K2; *d* — комплекс K3; *e* — комплекс K4; *f* — структура кольцевого тримера H_2O ; *g* — комплекс K5. Двойной стрелкой обозначено минимальное расстояние между атомами двух триацетинов в димере. ВС показаны штриховыми линиями, их длины (в ангстремах) указаны цифрами.

у комплекса K2 в 3.2 раза меньше. Это связано с большими энтропийными потерями у K2 параметр $T\Delta S = -39.2 \text{ kJ/mol}$ против -32.2 kJ/mol у K3. Это говорит, что комплекс K2 имеет более жесткую структуру из-за сочетания карбонильной и эфирной ВС, которые ограничивают свободу движения молекул сильнее, чем там, где обе ВС образуются с карбонильными группами. За счет выгодного стерического расположения карбонильных групп вероятность образовать комплекс с ними гораздо выше. В работе [10] отмечается, что ВС имеют стабильную энергию, что говорит о том, что существуют комплексы определенного типа. Исходя из этого, при дальнейшем моделировании мы использовали комплекс K3.

Дальше строилась модель комплекса с одной ВС. Молекула воды добавлялась таким образом, чтобы образовывалась одинарная ВС с кислородом свободной карбонильной группы одного триглицерида (K4). Структура комплекса K4 показана на рис. 1, *e*. Эта модель использовалась для оценки термодинамических параметров ассоциации и влияния такого присоединения на геометрические параметры димера.

Эту оценку мы делали для двух случаев. Первый случай, когда сначала образуется комплекс K3, а потом к нему присоединяется молекула воды с одинарной ВС. Второй случай, когда к комплексу K4 с одной ВС присоединяется молекула воды с двумя ВС. В итоге получился комплекс, содержащий две молекулы воды (K5), структура которого показана на рис. 1, *g*. Этот комплекс использовался для моделирования ИК полос поглощения водородносвязанных молекул воды. В работе [10] отмечается, что при взаимодействии триацетина с водой спектрально наблюдается присутствие водных кластеров. Для моделирования водных кластеров была построена структура циклического тримера воды (рис. 1, *f*), для которого экспериментально известна константа взаимодействия Ферми [30]. Термодинамические параметры ассоциации комплексов триацетина с молекулами воды показаны в таблице.

В таблице видно, что образование комплекса с одинарной ВС не влияет заметно на параметры присоединения второй молекулы воды. Значения термодинамических параметров и константы равновесия в пределах заданной точности одинаковые у комплекса K3 и комплекса

Сравнительные термодинамические характеристики исследованных молекулярных комплексов

Комплексы	ΔE	BSSE	ΔZPE	ΔH_0^0	ΔH_T^0	$T\Delta S$	K_a
Димер триацетина	-57.7	4.9	5.6	-47.2	-45.2	-52.6	$5.1 \cdot 10^{-2}$
Комплекс К3	-29.6	5.2	11.0	-13.3	-15.9	-32.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Комплекс К4 + H ₂ O = К5	-29.6	5.2	11.0	-13.3	-15.9	-32.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Комплекс К4	-31.3	3.2	7.7	-20.4	-21.0	-30.9	$1.8 \cdot 10^{-2}$
Комплекс К3 + H ₂ O = К5	-31.3	2.0	7.8	-21.7	-22.4	-31.3	$2.8 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Энергетические параметры: ΔE — энергия связи комплекса; BSSE — суперпозиционная ошибка; ΔZPE — поправка на нулевые колебания, ΔH_0^0 — изменение энтальпии при 0 К; ΔH_T^0 — изменение энтальпии при 298.15 К; $T\Delta S$ — вклад энтропийного члена при 298.15 К, выражены в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, K_a — безразмерная константа равновесия.

К4 + H₂O. Комплекс К4 является более сильным и стабильным по сравнению с К3. Это видно по параметрам энтальпии и константе равновесия. Энтальпия образования двух ВС в комплексе К3 соотносится с энтальпией димера воды [31]. Можно подтвердить предположение авторов [10], что одна из молекул воды образует мостик между двумя карбонильными группами разных молекул триацетина, образуя две слабые ВС.

Отсутствие или наличие водного мостика в димере триацетина уже заметно влияет на параметры ассоциации к карбонильной группе одного из триацетиновых молекулы воды. Это видно из сравнения параметров комплекса К4 и К3 + H₂O в таблице. Значительный вклад в разницу параметров вносит различные значения BSSE и в итоге при наличии мостика образовывать комплекс со второй молекулой воды становится более выгодно, чем со свободным димером.

3. Моделирование ИК контуров

Модельные ИК полосы строились с использованием гауссовских контуров. Полуширины полос для описания выбирались в том же диапазоне значения, что и в работе [10] при разделении экспериментальных полос. Для полосы образованной симметричным валентным колебанием молекулы воды с одной ВС 220 cm^{-1} , для полосы антисимметричного колебания 38 cm^{-1} , для полосы обертона деформационного колебания 120 cm^{-1} . Для молекулы воды образующий мостик 90 , 65 и 100 cm^{-1} соответственно; для кластера воды аналогично 220 , 90 , 120 cm^{-1} . Исходя из сравнения значений, полуширин экспериментальных полос поглощения при переходе к молекулам D₂O и HDO полуширины модельных полос уменьшались в 1.25 раза. Константы взаимодействия Ферми для молекул H₂O в комплексе подбирались эмпирически, чтобы воспроизвести форму экспериментальной полосы. Потом они переносились без изменений для моделирования ИК полосы в комплексе с D₂O. Для молекулы воды с одинарной ВС значение константы Ферми получилось 75 cm^{-1} , а с двумя ВС 50 cm^{-1} . Перераспределение интенсивности

при резонансе Ферми рассчитывалось в приближении нулевой интенсивности обертона деформационного колебания. При моделировании спектров молекул HDO из-за большой разницы в массе, все осцилляторы О-Н и О-D являются отдельными и обертон деформационного колебания не взаимодействует с основным тоном валентного колебания О-D. Были рассчитаны все возможные комбинации осцилляторов О-Н и О-D, четыре для комплекса К5 и восемь для тримера HDO. Спектр тримера строился из эмпирического соотношения 1:15 количество кластеров и количество комплексов К5. Экспериментальные контуры ИК полос были оцифрованы из работы [10].

4. Результаты и обсуждение

Экспериментальные [10] и теоретические ИК полосы водородносвязанных молекул HDO в области $2300 - 2800\text{ cm}^{-1}$ показаны на рис. 2.

Общая форма теоретической полосы хорошо согласуется с экспериментальными данными. Основу интенсивности полосы определяют три колебания. Самое интенсивное из них колебание водородносвязанного осциллятора О-D $\omega_{theor} = 2536\text{ cm}^{-1}$ молекулы HDO образующую одинарную ВС. Две другие наложенные друг на друга полосы $\omega_{theor} = 2587\text{ cm}^{-1}$ и $\omega_{theor} = 2603\text{ cm}^{-1}$ относятся к колебаниям О-D осцилляторов второй молекулы HDO. Очень слабая полоса колебания не связанного осциллятора OD $\omega_{theor} = 2663\text{ cm}^{-1}$ проявляется только в виде очень небольшого изменения справа формы нижней части общего контура. Спектр кластеров воды в виде широкой полосы $\omega_{theor} = 2472\text{ cm}^{-1}$ несколько влияет на поднятие левой стороны контура.

Моделирование контуров колебаний водородносвязанных молекул H₂O и D₂O более сложное, чем в первом случае, так как необходимо учитывать резонансные взаимодействия, которые проявляются в спектрах и сильно влияют на форму контуров полос поглощения. Экспериментальные и теоретические ИК полосы поглощения H₂O в области $3100 - 3800\text{ cm}^{-1}$ и D₂O в области $2300 - 2800\text{ cm}^{-1}$ показаны на рис. 3.

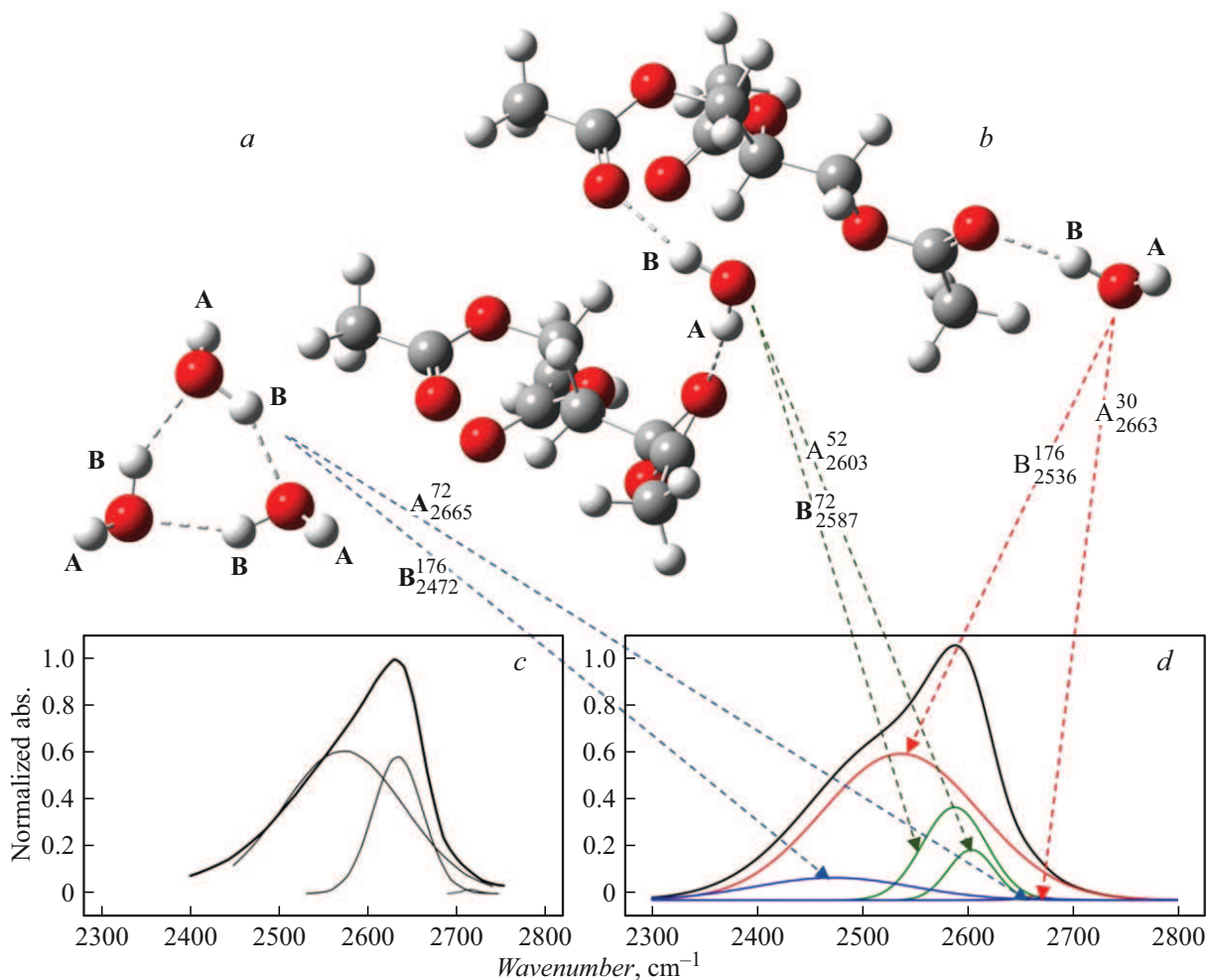


Рис. 2. Молекулярные модели водного кластера (*a*) и комплекса димера триацетина с двумя молекулами HDO (*b*), оптимизируемые методом B3LYP/6-31+G(*d*). Экспериментальная [10] ИК полоса поглощения молекул HDO (*b*), связанных ВС с молекулами триацетина (внутри основного контура показаны возможные контуры отдельных полос поглощения). Спектральная модель полосы поглощения молекул HDO (*d*) в комплексе с димером триацетина вместе с соответствующими кластером (HDO)₃. Штриховой линией показаны водородные связи. Штриховыми стрелками указаны отдельные полосы поглощения, соответствующие разным типам осцилляторов: *A* — осциллятор O-D(*A*), *B* — осциллятор O-D(*B*). Верхний индекс показывает полуширину модельной полосы, а нижний положение максимума полосы в ед., [cm⁻¹].

На рис. 3 видно, что рассчитанные методом функционала плотности интенсивности и подобранные эмпирически константы Ферми позволяют хорошо описать сложную форму полосы поглощения водородносвязанных с триацетином молекул H₂O. В образовании полосы значимо принимают все колебания молекул воды в этой области, начиная от самого высокочастотного антисимметричного колебания $\omega_{theor} = 3647 \text{ cm}^{-1}$ молекулы воды с одной ВС, до самого низкочастотного обертона $\omega_{theor} = 3259 \text{ cm}^{-1}$ деформационного колебания этой же молекулы воды. Как видно из сравнения теоретического и экспериментального спектра, самое высокочастотное колебание выходит за рамки контура антисимметричного колебания $\omega_{theor} = 3259 \text{ cm}^{-1}$ второй молекулы воды, что создает искажения правой стороны контура. Это связано с ограничением нашей молекулярной модели, ко-

торая не учитывает ван-дер-ваальсовое взаимодействие несвязанного атома водорода с окружением, которое привело бы к небольшому сдвигу этой полосы влево. Кроме этого случая, остальные отдельные полосы по относительному положению совпадают с разделенными полосами на основе экспериментального контура.

При переходе к комплексу с молекулами D₂O ситуация несколько ухудшается. Кроме аналогичной проблемы с антисимметричным колебанием $\omega_{theor} = 2690 \text{ cm}^{-1}$, появляется сравнительно завышенное значение интенсивности симметричного колебания $\omega_{theor} = 2569 \text{ cm}^{-1}$ молекулы D₂O, которая является мостиком. Из-за этого форма контура искажается по сравнению с экспериментальной. Несмотря на это, качественное описание формы этой полосы можно считать удовлетворительной.

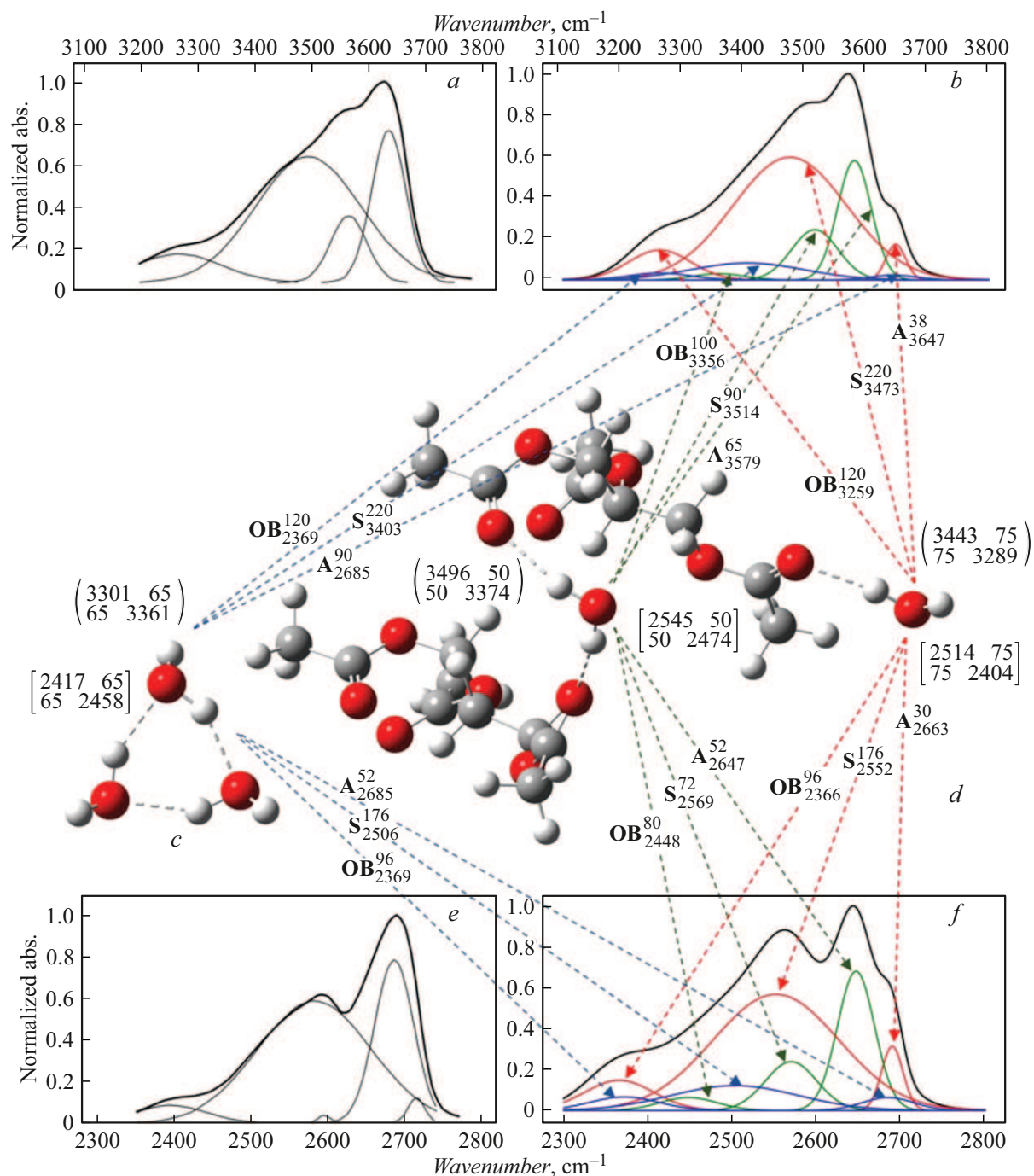


Рис. 3. Экспериментальные [10] ИК полосы поглощения молекул H_2O (a) и D_2O (e), связанных ВС с молекулами триацетина (внутри основного контура показаны возможные контуры отдельных полос поглощения). Молекулярные модели водного кластера (c) и комплекса димера триацетина с двумя молекулами воды (d), оптимизируемые методом V3LYP/6-31+G(d). Спектральные модели полос поглощения молекул H_2O (b) и D_2O (f) в комплексе с димером триацетина вместе с соответствующими кластерами $(\text{H}_2\text{O})_3$ и $(\text{D}_2\text{O})_3$. Штриховой линией показаны водородные связи. Штриховыми стрелками указаны отдельные полосы поглощения, соответствующие разным типам колебаний: А — антисимметричные валентные колебания связей О-Н и О-Д, S — симметричные валентные колебания, ОВ — обертона деформационного колебания. Верхний индекс показывает полуширину модельной полосы, а нижний положение максимума полосы в ед., $[\text{cm}^{-1}]$. В круглых скобках указаны параметры резонансов Ферми в ед., $[\text{cm}^{-1}]$ для молекул H_2O , а в квадратных для молекул D_2O .

Заключение

Проведенное исследование позволило объяснить экспериментально наблюдаемые формы ИК полос валент-

ных колебаний молекул воды и их дейтериевых аналогов в комплексах с триацетином. С использованием методов теории функционала плотности были построены и

проанализированы молекулярные модели димера триацетина с различными конфигурациями ВС (одинарной и двойной), а также циклического тримера воды. Расчеты показали, что комплекс с одинарной водородной связью К4 обладает большей энергетической стабильностью ($\Delta H_T^0 = -21.0$ кДж/моль) по сравнению с комплексом с двойной связью К3, ($\Delta H_T^0 = -15.9$ кДж/моль). Модельные ИК полосы, построенные с учетом резонанса Ферми и эмпирически подобранных констант взаимодействия, демонстрируют качественное соответствие экспериментальным спектрам в области $2300\text{--}3800$ cm^{-1} . Наиболее значимый вклад в интенсивность полос вносят симметричные колебания однократно водородносвязанных осцилляторов О-Д и О-Н молекул с одинарной ВС, при этом высокочастотные антисимметричные колебания требуют учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Полученные результаты подтверждают экспериментальные данные и предположения о структуре водородных связей и их роли в гидратации триглицеридов, а также подчеркивают важность учета водных мостиков и кластеров при моделировании спектральных и термодинамических свойств таких систем. Работа вносит вклад в развитие молекулярного моделирования липид-водных интерфейсов, что имеет значение для биохимии, фармацевтики и пищевой промышленности.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-44-00082).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.J. McClements. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, 3rd ed. (CRC Press, Boca Raton, 2015), p. 714. DOI: 10.1201/b18868
- [2] R. Ravotti, J. Worlitschek, C.R. Pulham, A. Stamatou. *Molecules*, **25** (23), 5572 (2020). DOI: 10.3390/molecules25235572
- [3] A.S. Tascini, M.G. Noro, R. Chen, J.M. Seddon, F. Bresme. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (3), 1848 (2018). DOI: 10.1039/C7CP06889A
- [4] L.D.A. Chumpitaz, L.F. Coutinho, A.J.A. Meirelles. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76** (3), 379 (1999). DOI: 10.1007/s11746-999-0245-6
- [5] A. Javadi, S. Dowlati, S. Shourni, S. Rusli, K. Eckert, R. Miller, M. Kraume. *Langmuir*, **37** (44), 12919 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01963
- [6] B. Caruso, N. Wilke, M.A. Perillo. *Langmuir*, **37** (37), 10958 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01359
- [7] T.C. Kinard, S.P. Wrenn. *Langmuir*, **40** (5), 2500 (2024). DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c02473
- [8] Y. Cao, M. Marra, B.D. Anderson. *J. Pharm. Sci.*, **93** (11), 2768 (2004). DOI: 10.1002/jps.20126
- [9] T.B. Koch, H. Briesen. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **126** (12), 2300248 (2024). DOI: 10.1002/ejlt.202300248
- [10] C.C.M. Groot, K.P. Velikov, H.J. Bakker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (42), 29361 (2016). DOI: 10.1039/C6CP05883C
- [11] T. Limpanuparb, K. Punyain, Y. Tantirungrotechai. *J. Mol. Struct.: Theochem.*, **955** (1–3), 23 (2010). DOI: 10.1016/j.theochem.2010.05.022
- [12] A.R. Gabitova, A.I. Kurdyukov, F.M. Gumerov, E.N. Ofitserov. *J. Eng. Appl. Sci.*, **15** (2), 460 (2020). DOI: 10.36478/jeasci.2020.460.467
- [13] Y. Ikemoto, Y. Harada, M. Tanaka, S.-N. Nishimura, D. Murakami, N. Kurahashi, T. Moriwaki, K. Yamazoe, H. Washizu, Y. Ishii, H. Torii. *J. Phys. Chem. B*, **126** (22), 4143 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpbc.2c01702
- [14] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson et al. *Gaussian 09*, Revision A.02 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009).
- [15] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5648 (1993). DOI: 10.1063/1.464913
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37** (2), 785 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [17] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **77** (7), 3654 (1982). DOI: 10.1063/1.444267
- [18] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer. *J. Comput. Chem.*, **4** (3), 294 (1983). DOI: 10.1002/jcc.540040303
- [19] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley. *J. Chem. Phys.*, **80** (7), 3265 (1984). DOI: 10.1063/1.447079
- [20] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura. *Chem. Phys. Lett.*, **325** (4), 477 (2000). DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00680-1
- [21] К.В. Березин, В.В. Нечаев. *Журнал прикладной спектроскопии*, **71** (2), 152 (2004). [K.V. Berezin, V.V. Nechaev. *J. Appl. Spectros.*, **71** (2), 164 (2004). DOI: 10.1023/B:JAPS.0000032870.02752.5e]
- [22] К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривохижина. *Опт. и спектр.*, **94** (3), 398 (2003). [K.V. Berezin, V.V. Nechaev, T.V. Krivokhizhina. *Opt. Spectr.*, **94** (3), 357 (2003). DOI: 10.1134/1.1563679]
- [23] J.-D. Chai, M. Head-Gordon. *J. Chem. Phys.*, **128** (8), 084106 (2008). DOI: 10.1063/1.2834918
- [24] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg. *J. Chem. Phys.*, **105** (24), 11024 (1996). DOI: 10.1063/1.472902
- [25] А.Б. Файфель, К.В. Березин. *Проблемы оптической физики: Материалы 7-й Междунар. молодеж. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике, кн. 2 (Изд-во ГосУНЦ „Колледж“, Саратов, 2004)*, p. 180.
- [26] D.G. Papageorgiou, I.N. Demetropoulos, I.E. Lagaris, P.T. Papadimitriou. *Tetrahedron*, **52** (2), 677 (1996). DOI: 10.1016/0040-4020(95)00918-3
- [27] К.В. Березин, К.Н. Дворецкий, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.В. Нечаев, Е.М. Антонова, И.Т. Шагаудинова, А.М. Лихтер, О.Н. Гречухина. *Опт. и спектр.*, **127** (12), 883 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.12.48680.127-19 [K.V. Berezin, K.N. Dvoretiskii, M.L. Chernavina, A.V. Novoselova, V.V. Nechaev, E.M. Antonova, I.T. Shagautdinova, A.M. Likhter, O.N. Grechukhina. *Opt. Spectr.*, **127** (6), 955 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X1912004X]

- [28] К.В. Березин, К.Н. Дворецкий, М.Л. Чернавина, А.В. Новоселова, В.В. Нечаев, Е.М. Антонова, И.Т. Шагаутдинова, А.М. Лихтер. *Опт. и спектр.*, **125** (3), 297 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.09.46541.102-18 [K.V. Berezin, K.N. Dvoretzkiy, M.L. Chernavina, A.V. Novoselova, V.V. Nechaev, E.M. Antonova, I.T. Shagautdinova, A.M. Likhter. *Opt. Spectr.*, **125** (3), 311 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090059]
- [29] K.V. Berezin, E.M. Antonova, I.T. Shagautdinova, M.L. Chernavina, K.N. Dvoretzkiy, O.N. Grechukhina, L.M. Vasilyeva, A.V. Rybakov, A.M. Likhter. *Proc. SPIE*, 10716, 1071625 (2018). DOI: 10.1117/12.2316488
- [30] N.O.B. Luttschwager. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26** (14), 10120 (2024). DOI: 10.1039/d3cp06255d
- [31] B. Ruscic. *J. Phys. Chem. A*, **117** (46), 11940 (2013). DOI: 10.1021/jp403197t