
ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:

управление и высокие технологии № 1 (5) 2009

за колебательных состояний в рамках выбранной модели димера заметно оказывается лишь на интенсивности полос, при этом их качественная оценка сохраняется. Тем не менее проведенный численный эксперимент показывает, что при выполнении предсказательных расчетов электронной структуры и колебательных спектров данного класса соединений предпочтение следует отдать базису 6–311 G(d,p).

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 548 с.
3. *Джалмухамбетова, Е. А.* Моделирование геометрической структуры и спектров димеров с водородной связью/ Е. А. Джамухамбетова, В. И., Коломин, М. Д. Элькин // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 7 (20). – С. 117–124.
4. *Мясоедов, Б. Ф.* Фрагментарные методы расчета спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
5. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
6. *Элькин, П. М.* Теоретический анализ колебательных спектров тautомерных форм пурина / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джамухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 23–27.
7. *Элькин, П. М.* Теоретический анализ тautомерных форм пурина. / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джамухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 23–27.
8. *Frisch, M. J.* Gaussian 03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. // Revision A.7. Gaussian. – Pittsburgh, 2003.
9. *Fulara, J.* Theoretical and matrix-isolation experimental study of infrared spectra of 5-azauracil and 6-azauracil / J. Fulara, M. J. Nowak, L. Lapinski // Spectrochim. – Acta, 1991. – Vol. 47A, № 5. – P. 595–613.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

П.М. Элькин, О.Н. Гречухина, А.М. Лихтер

Исследованы возможности компьютерной технологии «Gaussian» для моделирования параметров адабатического потенциала в димерах ряда карбоновых кислот в ангармоническом приближении.

Ключевые слова: адабатический потенциал, моделирование параметров, ангармоническое приближение, димеры карбоновых кислот.

Keywords: adiabatic potential, modeling of parameters, unharmonic approach, dimers of carboxylic acids.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование параметров адиабатического потенциала для соединений, содержащих карбоксильный (X-COOH) фрагмент, производилось неоднократно. Указанные соединения могут существовать в виде различных конформеров и ротамеров для разных фазовых состояний и за счет водородных связей легко образуют димеры [1, 3]. Примером спектрального проявления межмолекулярного взаимодействия при образовании димеров может служить муравьиная кислота (X=H) [3].

В большинстве исследований оценка гармонических силовых постоянных молекул осуществлялась различными схемами решения обратных колебательных задач [3]. Получаемые результаты зависят от выбора исходного гармонического поля, метода решения обратных задач, принятой интерпретации фундаментальных частот колебаний. Надежность предлагаемой системы гармонических силовых постоянных даже для муравьиной кислоты [3] не раз подвергалась сомнению при появлении дополнительных экспериментальных данных по колебательным спектрам изотопозамещенных аналогов (более 30-ти [3]).

Найденная на этом пути эффективная (усредненная) система гармонических силовых постоянных не позволяет оценить влияние ангармонических эффектов в каждом изотопическом соединении.

Ангармонизм колебаний при таком подходе сводился к учету резонансов Ферми. Привлечение полуэмпирических квантовых методов оценки параметров адиабатического потенциала не решало задачи из-за их низкой предсказательной точности [4].

Попытки привлечь неэмпирические квантовые методы для анализа формы адиабатического потенциала карбоновых кислот [2] начались с появлением соответствующих программных продуктов, к числу которых относится и технология «Gaussian». Первые версии этой технологии позволяли оценить лишь гармоническую часть адиабатического потенциала. Корректировка расчетных данных гармонического приближения с помощью операции масштабирования [2, 4, 5] для достижения согласия с экспериментом привела к проблеме: является ли операция масштабирования методом учета ангармоничности колебаний или это полуэмпирический учет точности квантовых расчетов. Решить эту проблему можно, если осуществить анализ параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении. Такая возможность появилась сравнительно недавно [7].

Цель данной работы в оценке предсказательных возможностей технологии «Gaussian» при расчете гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала и использовании экспериментальных данных колебательной спектроскопии для идентификации соединений данного класса.

Численный эксперимент касался ротамеров гликоловой кислоты (CH_2OHCOOH), конформеров уксусной кислоты (CH_3COOH), изотопозамещенных муравьиной кислоты (HCOOH), бензойной ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) и дикарбоксильной ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) кислот.

Выбор системы силовых полей основан на результатах неэмпирических квантовомеханических расчетов параметров адиабатического потенциала. Такие расчеты позволяют выяснить влияние ангармонических резонансных эффектов, что нереально в рамках классического подхода к построению структурно-динамических моделей сложных молекулярных систем. Моделирование геометрической структуры и колебательного спектра мономеров и димеров карбоновых кислот осуществлялось в рамках неэмпирического метода функционала плотности DFT B3LYP с использованием 12-ти базисных наборов: от 6-31G*(**) до 6-311++G*(**) [7].

Анализ моделей. Модельный гамильтониан, выбранный для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения, имеет следующий вид:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left\{ \left[P_s^2 + (\omega_s \tilde{Q}^s)^2 \right] + \left[P_s G_r^{ss'} \tilde{Q}^r P_{s'} + F_{srt} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \right] + \left[P_s G_{rt}^{ss'} \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t P_{s'} + F_{srtv} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \tilde{Q}^v \right] \right\}, \quad (1)$$

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 1 (5) 2009

где \tilde{Q}^s – криволинейные колебательные координаты, линейно связанные с естественными колебательными координатами; P_s – соответствующие им операторы импульсов; F_{srt} – кубические, F_{srtv} – квартичные силовые постоянные. Явный вид постоянных кинематической ангармоничности $G_r^{ss'}$ и $G_n^{ss'}$ приведен в диссертации [4].

Решение уравнения (1) дает известное выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = \omega_s(v_s + g_s/2) + \chi_{sr}(v_s + 1/2)(v_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

где ω_s (см^{-1}) – частоты гармонических колебаний, χ_{sr} (см^{-1}), – поправки ангармонического приближения, v_s – квантовые числа колебательного состояния. Везде предполагается суммирование по индексам s, r, t, v.

Предварительный этап исследования состоял в теоретическом анализе колебательных состояний мономеров карбоновых кислот. В большинстве случаев интерпретация фундаментальных состояний, предложенная в экспериментальных работах [2, 3, 5–12], подтвердила неэмпирическими квантовыми расчетами. Исключение составляет частота деформационного колебания в области ~ 400 – 600 см^{-1} для мономера уксусной кислоты. Согласно квантовым расчетам это полоса ~ 418 см^{-1} , что совпадает с предложенной в работе [5].

Для дикарбоксильной кислоты исследование проведено как для плоских конформеров типа симметрии C_{2v} , так и для конформеров, полученных поворотом плоскости карбоксильной группы относительно мостика CCC на углы $\pi/2$. Поскольку в нашем распоряжении нет экспериментальных данных по геометрии мономера дикарбоксильной кислоты, то ориентиром служили расчетные и экспериментальные данные для муравьиной и уксусной кислоты (табл. 1).

Таблица 1
Геометрические параметры карбоксильной группы ($Y = \text{COOH}$)

Параметры	H-Y	H3-Y	C ₆ H ₅ -Y	H ₂ CY ₂	H ₂ COH-Y
R _{CX}	1,10	1,51	1,49	1,52	1,52
R _{C=O}	1,20	1,36	1,21	1,20	1,21
R _{CO}	1,34	1,21	1,36	1,36	1,37
R _{OH}	0,97	0,98	0,97	0,98	0,97
A _{XCO}	109,2	111,7	112,98	108,7	109,6
A _{OCO}	125,3	122,5	121,66	122,9	123,6
A _{CON}	108,6	107,6	105,49	105,8	107

Примечание. Длины связей в Å, углы в градусах.

Для гликоловой кислоты возможны восемь различных ротамеров (моделей) [9], отличающихся друг от друга взаимным положением фрагмента CH₂OH относительно карбоксильной группы. Для половины из них квантовые методы не воспроизводят частоту крутого колебания указанных двух фрагментов относительно связи CC. Тем не менее на поведении полос, идентифицирующих наличие димеров гликоловой кислоты, этот факт оказывается незначительно.

Геометрические параметры карбоксильной группы от соединения к соединению существенно не меняются и не зависят от конформации молекул и выбранного базиса. Отличие в длинах валентных связей карбоксильного фрагмента связей не превышает 0,01 Å, валентных углов 1,5°. От выбора конформационной модели заметно зависят значения углов CCC и OCC для мономера дикарбоксильной кислоты. При этом минимум адиабатического потенциала для неплоских конформеров достигается при значении угла между плоскостью мостика CCC и плоскостью карбоксильной группы для угла 52,4–52,6°.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

При образовании димеров изменения длин валентных связей не превышают 0,04 Å, а валентных углов 2,5° по отношению к мономерам. Исключение составляет угол СОН центрального фрагмента, значение которого увеличивается до 110,2°, что следует связать с образованием водородной связи. Длины водородных связей лежат в пределах 1,67–1,69 Å, что совпадает с экспериментальной оценкой, данной в работе [2], углы, образованные ими С = О...Н и ОН...О в диапазоне 124,7–125,6°, 179,7–180°.

Сравнение колебательных состояний для карбоксильного фрагмента, приведенных в таблице 2, показывает, что только для валентных колебаний связей OH (ν_{OH}) и C = O ($\nu_{C=O}$) и неплоского деформационного колебания связи OH(ρ_{OH}) имеет место характеристичность колебаний по частоте, форме и интенсивности. Именно эти интенсивные в ИК спектрах колебания следует учитывать при идентификации карбоксильной группы в мономерах карбоновых кислот. Остальные колебания карбоксильного фрагмента можно использовать для идентификации всего соединения, содержащего этот фрагмент.

Интерпретация колебаний карбоксильной группы

Форма Колеб.	ν_{exp}	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР	ν_{exp}	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР
Муравьинная кислота					Уксусная кислота					
ν_{OH}	3570 с.	3736	3536	62,2	76,3	3583 сп.	3759	3561	62,8	95,8
$\nu_{C=O}$	1770 с.	1817	1783	399	10,8	1788 с.	1818	1785	366	10,2
β_{COH}	1383	1419	1376	1414	4,40	1382 сп.	1407	1372	46,7	0,49
ν_{CO}	1229 с.	1294	1227	9,1	1,21	1264 сп.	1357	1262	24,5	3,62
β_{COH}	1105 с.	1127	1102	277	2,35	1182 с.	1205	1159	228	2,48
γ_{OCO}	625 с.	630	623	44,2	3,82	581 сп.	586	577	37,8	2,42
ρ_{OH}	638 с.	679	636	160	0,69	642 с.	662	644	99,7	0,25
Бензойная кислота					Гликоловая кислота					
ν_{OH}	3570 сп.	3771	3573	87,88	137	3576 с.	3767	3569	75,6	98,5
$\nu_{C=O}$	1775 ос.	1785	1751	326,7	55,6	1773 с.	1850	1813	330	13,5
β_{COH}	1325 с.	1363	1316	107,8	10,3	1332 сп.	1315	1306	11,6	2,51
ν_{CO}	1190 ос.	1211	1186	84,80	14,3	1143 с.	1147	1115	108	4,81
β_{COH}	1090 с.	1114	1088	41,79	1,00	1090 с.	1097	1061	373	1,24
γ_{OCO}	630 с.	640	634	49,15	0,36	467 сп.	472	465	7,86	1,75
ρ_{OH}	560 с.	576	564	64,29	2,51	620 с.	638	613	109	0,12
Дикарбоксильная кислота*										
ν_{OH}	–	3761	3573	64,92	136,9	–	3760	3572	97,5	87,7
$\nu_{C=O}$	1735	1853	1790	44,2	20,1	1703	1832	1769	771	0,95
β_{HOC}	–	1379	1337	76,2	1,47	–	1358	1317	48,9	0,73
β_{HOC}	1216	1252	1216	66,8	13,7	1173	1181	1147	267	1,74
ν_{OC}	–	1145	1113	188	1,69	906	897	874	13,4	3,22
ρ_{OH}	665	683	666	105	0,13	655	639	624	154,1	6,04
γ_{OCO}	592	612	598	92,6	3,97	–	511	499	1,15	3,43

Примечание. Интенсивность в спектрах ИК в Км/Моль, в спектрах КР Å⁴/ а.с.м.

* Эксперимент для твердого состояния вещества, расчетные данные для свободной молекулы.

Интересным представляется поведение дублетов в дикарбоксильной кислоте. В высокочастотной области (>1350 см⁻¹) их различие не превышает 20 см⁻¹. В низкочастотной области доходит до 100 см⁻¹.

Анализ резонансных эффектов в мономерах карбоновых кислот показывает, что их влияние на смещение колебательных полос полностью перекрывается вторым порядком теории возмущения.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 1 (5) 2009

Операцию масштабирования следует рассматривать как качественный учет влияния ангармонизма колебаний.

При анализе колебательных состояний димеров карбоновых кислот возникает проблема учета ангармонических резонансов, которых в отличие от мономеров на порядок больше. Более того, энергетическая щель между фундаментальным тоном и обертонами может составлять всего лишь несколько обратных сантиметров, что приводит к расхождению таких квазивырожденных уровней на величину $\sim 200 \text{ см}^{-1}$. В этом случае при сравнении с экспериментом требуется детальное рассмотрение возможных ангармонических резонансов, поскольку заложенный в программном продукте «Gaussian» алгоритм рассматривает после снятия вырождения в качестве фундаментального состояния низкую частоту дублета. Высокая частота приписывается обертону. Именно эту частоту экспериментаторы интерпретируют как фундаментальное колебание связи OH, участвующей в образовании водородных связей в димерах карбоновых кислот.

Названная проблема тесно связана с выбором базиса расчета, поскольку для одних базисов имеет место квазивырождение основного тона с обертоном, для других резонансному взаимодействию подвержены два близких фундаментальных колебания. В димерах карбоновых кислот такая ситуация касается именно двух валентных колебаний связей OH. Одно из них принадлежит типу симметрии Ag, другое типу симметрии B1. Согласно правилу альтернативного запрета [3], первое колебание активно в спектрах комбинационного рассеяния, второе проявляется в инфракрасных спектрах. Оба колебания имеют сильную интенсивность, что характерно для межмолекулярного взаимодействия типа водородной связи в димерах.

Проиллюстрируем сказанное на примере димера муравьиной кислоты (рис.).

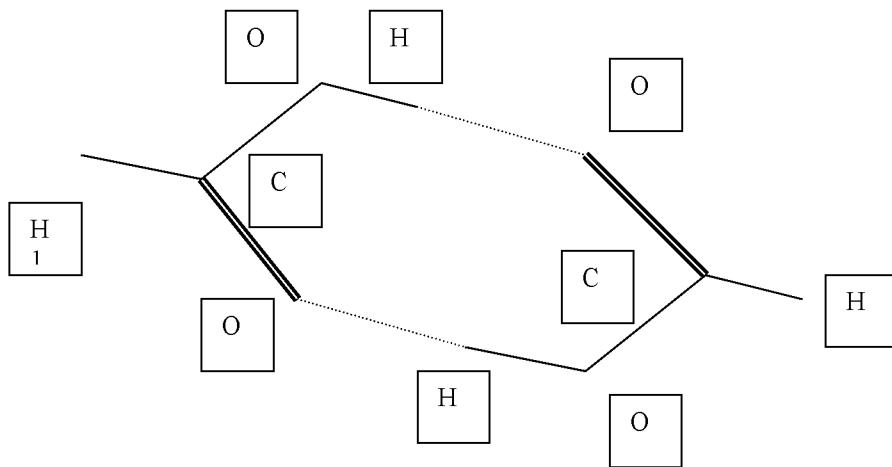


Рис. Димер муравьиной кислоты

В таблице 3 приведены значения рассчитанных в гармоническом приближении частоты фундаментальных колебаний, задействованные в резонансе Ферми. В последних двух колонках результат снятия квазивырождения обертона и составного тона за счет соответствующей кубической силовой постоянной.

Как видно из этой таблицы, наилучшими предсказательными способностями обладают последние два базиса, поскольку эксперимент дает для частоты колебания связи OH в димере муравьиной кислоты значение 3110 см^{-1} .

Подобная ситуация имеет место и для колебаний связей OH в других димерах карбоновых кислот. Для уксусной кислоты авторы работы [8] дают диапазон $3140\text{--}3193 \text{ см}^{-1}$, для димера дикарбоксильной кислоты эксперимент [6], выполненный для кристаллического состояния вещества, оценивает данное колебание $\sim 2990 \text{ см}^{-1}$.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 3

Интерпретация колебаний связей ОН в димере муравьиной кислоты

Базис	v_i	v_j	v_k	F_{ijk}	v_1	v_2
6-31G+d	3246	1459	1785	-33,3	2960	3157
6-31G++(d)	3243	1461	1785	-33,8	2957	3158
6-31G (d,p)	3013	1283	1727	-50,7	2599	2938
	3013	1501	1501	-218,1	2599	2901
6-31G+(d,p)	3176	1404	1778	-34,6	2855	3115
	3054	1269	1778	-22,3	2666	2975
6-31G++(d,p)	3212	1405	1778	-35,0	2857	3115
6-311G(d)	3212	1474	1735	-84,6	2895	3118
	3212	1406	1797	-37,2	2895	3133
6-311G(d,p)	3128	1406	1719	-60,6	2778	3055
	3239	175	3056	-28,2	2931	3049
6-311C+(d,p)	3165	1459	1707	-89,0	2839	3077
	3261	199	3068	-22,3	2968	3073
	3165	1391	1774	-37,7	2839	3096
6_311++_(d,p)	3165	1460	1707	-89,3	2839	3076
	3261	199	3068	-22,3	2968	3074
	3165	1391	1774	-37,8	2839	3096

Примечание. Размерность частот колебаний v_i и кубических силовых постоянных F_{ijk} в см^{-1} . v_i , $v_j + v_k$ – частоты основной и составной взаимодействующих мод; v_1 и v_2 – моды после снятия квазивырождения.

При образовании димеров карбоновых кислот специфически ведут себя частоты не-плоских колебаний связей ОН карбоксильной группы. Они возрастают на $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Их интенсивность в спектрах ИК резко возрастает по сравнению с мономерами.

Характеристическими следует считать полосы, интерпретируемые как колебания связей С = О, хотя в димерах эти частоты почти на 100 см^{-1} меньше, чем в мономерах.

Для остальных колебаний сдвиг частот карбоксильного фрагмента при переходе от мономера к димеру (дублеты отсутствуют согласно правилам отбора) не превышает $\sim 70 \text{ см}^{-1}$. Использовать такой сдвиг для идентификации соединения из группы карбоновых кислот, на наш взгляд, затруднительно.

Предсказательные возможности компьютерной технологии «Gaussian» позволяют осуществить надежную интерпретацию колебательных состояний мономеров и димеров карбоновых кислот, оценить геометрическую структуру соединений и систему гармонических силовых постоянных. Для этого численный эксперимент следует осуществлять в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний с учетом ангармонических резонансных эффектов. Особенно это касается димеров. Операция масштабирования позволяет лишь качественно оценить влияние ангармоничности.

Библиографический список

1. Бабков, Л. М. Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко. – Киев : Наукова Думка, 1989. – 159 с.
2. Джалимухамбетова, Е. А. Моделирование геометрической структуры и спектров димеров с водородной связью / Е. А. Джалимухамбетова, В. И. Коломин, М. Д. Элькин // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 5 (18). – С. 107–117.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 1 (5) 2009

3. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Kovner, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
4. *Элькин, П. М.* Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах: дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005.
5. *Berney, C. V.* Infrared spectra of Vfnrix-Isolated Acetic Asid Monomers / C. V. Berney, R. I. Redington, K. C. Lin // Journal of Chemical Phesics. – 1970. – Vol. 53, № 5. – P. 1713–1721.
6. *Bougeard, D.* Vibrational spectra and dynamics of crystalline malonic acid at room temperature / D. Bougeard, J. Villepin, A. Novak // Spectrochim. – Acta, 1988. – Vol. 44A, № 12. – P. 1281–1286.
7. *Frisch, M. J.* Caussian 03. Revision B.03. / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburg PA.: Gaussian Inc, 2003.
8. *Fukushima, K.* Normal-Coordinate Treatment of Acid Monomer and Dimer / K. Fukushima, B. J. Zwolinski // Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 50, № 2. – P. 737–749.
9. *Hollenstein, H.* A transferable valence force field for polyatomic molecules. A sheme for glycolic acid and methyl glycolate / H. Hollenstein, R. W. Schar, N. Schwizgebel // Spectrochimica Acta, 1983. – Vol. 29A, № 3. – P. 193–213.
10. *Kim, Y.* Vibrational spectra, normal vibration and infrared intensities of six isotopic benzoic acids / Y. Kim, K. Machida // Spectrochimica Acta, 1986. – Vol. 42A, № 8. – P. 881–889.
11. *Reva, I. D.* An infrared study on matrix-isolated benzoic acid / I. D. Reva, S. G. Stepanian // Journal of Molecular Structure. – 1995. – Vol. 349. – P. 337–340.
12. *Tarakeshwar, P.* Conformations and vibration of dicarboxylic acids. An ab initio study / P.Tarakeshwar, S. Manogaran // Jornal of Molecular Structure. – 1996. – Vol. 362. – P. 77–99.