

УДК 539.193/.194;535/33/34

**МОДЕЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО СМЕЩЕНИЯ ПОЛОС
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ДИМЕРОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Е.А. Эрман, М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова

Предложена методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах димеров карбоновых кислот, использующая результаты неэмпирических квантовых расчетов кубических и квартичных силовых постоянных.

Ключевые слова: ангармонизм колебаний, карбоновые кислоты, адиабатический потенциал.

Key words: anharmonic vibrational spectra, carbonic acid, adiabatic potential.

Для оценки ангармонического смещения фундаментальных полос в колебательных спектрах многоатомных молекул используют следующие методы: введение спектроскопических масс атомов и длин валентных связей [4], масштабирование силового поля и частот колебаний [3], применение теории возмущения второго порядка [13].

Первый метод применяется при решении задачи о молекулярных колебаниях в рамках классической механики. В диссертации [1] дан анализ достоинств и недостатков такого подхода.

Второй метод использует результаты расчета гармонических силовых постоянных и частот нормальных колебаний методами квантовой механики молекул. Коэффициенты масштабирующих соотношений определяются на основании статистической обработки результатов модельных расчетов и их сопоставления с экспериментом.

Третий метод связан с модельными расчетами гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала (кубических и квартичных силовых постоянных) в рамках неэмпирических квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений. Основной проблемой такого подхода является выбор метода расчета и атомно-го базиса. Доминирующим на сегодняшний день является метод функционала плотности DFT/B3LYP [9].

Ангармоническое приближение позволяет добиться лучшего согласия с экспериментом, что имеет место при отсутствии резонансов Ферми и Дарлинга-Деннисона [13]. В противном случае проявляется зависимость результатов модельных расчетов колебательных состояний от метода и базиса. Это приводит к различной интерпретации результатов численного эксперимента. В качестве примера, сошлемся на публикации [8, 14], связанные с интерпретацией колебательных спектров простейших представителей класса карбоновых кислот – димеров муравьиной и уксусной кислот в диапазоне 2700–3200 см⁻¹.

Цель данной публикации – изложение методики оценки ангармонического смещения колебательных полос, использующей результаты модельных расчетов кубических и квартичных силовых постоянных, и результатов ее апробирования на димерах ряда карбоновых кислот.

Ангармоническая модель молекулярных колебаний. Ограничимся следующим модельным уравнением

$$2H^{(v)} = v_s \left(P_s^2 + (Q^s)^2 \right) + \frac{1}{3} F_{srt} Q^s Q^r Q^t + \frac{1}{12} F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u. \quad (1)$$

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к выражению для энергий колебательных состояний [13]:

$$E^V = \nu_s \left(V_s + \frac{1}{2} \right) + \chi_{sr} \left(V_s + \frac{1}{2} \right) \left(V_r + \frac{1}{2} \right). \quad (2)$$

Здесь ν_s – частоты гармонических колебаний, в см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \frac{1}{2}\chi_{sr}$.

В рамках обычной схемы теории возмущения, в базисе волновых функций гармонической части уравнения (1) для ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (2) будем иметь

$$\chi_{ss} = \frac{1}{16} F_{ssss} - \frac{5}{48} (F_{sss})^2 \frac{1}{\nu_s} + \frac{1}{32} (F_{ssr})^2 \left(\frac{1}{2\nu_s - \nu_r} - \frac{1}{2\nu_s + \nu_r} - \frac{4}{\nu_r} \right) (1 - \delta_{sr}), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & \frac{1}{16} F_{ssrr} - \frac{1}{8} (F_{ssr})^2 \left(\frac{1}{2\nu_s - \nu_r} + \frac{1}{2\nu_s + \nu_r} \right) (1 - \delta_{sr}) + \\ & + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 \left(\frac{1}{\nu_t + \nu_r + \nu_s} + \frac{1}{\nu_t - \nu_r - \nu_s} + \frac{1}{\nu_t - \nu_r + \nu_s} + \frac{1}{\nu_t + \nu_r - \nu_s} \right) \times \\ & \times (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}). \end{aligned} \quad (4)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями ν_s и ν_r снимает квартичная силовая постоянная F_{ssrr}

$$2E = (\nu_s + \nu_r) \pm \left[\left(\frac{1}{8} F_{ssrr} \right)^2 + (\nu_s - \nu_r)^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальным состоянием ν_s и обертоном $(\nu_r + \nu_t)$ снимает кубическая силовая постоянная F_{srt}

$$2E = (\nu_s + \nu_r + \nu_t) \pm \left[\frac{1}{8} (F_{ssrr})^2 (2 - \delta_{rt}) + (\nu_s - \nu_r - \nu_t)^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Для сопоставления результатов модельных расчетов в различных базисах следует установить связь между различными наборами нормальных координат. Если система естественных колебательных координат не привязана к базису расчета, а оптимизация геометрии от базиса практически не зависит, то для оценки матрицы поворота нормальных координат можно ограничиться соотношением

$$Q^{s'} = \nu_s^{1/2} B_{s'a} B_{as} \nu_s^{-1/2} Q^s \quad (7)$$

Здесь $B_{s'a} \in B_{as}$ – метрические соотношения, связывающие естественные и нормальные координаты.

Применим предлагаемую методику для оценки ангармонического смещения частот фундаментальных колебаний карбоксильного фрагмента X – COOH в простейших карбоновых кислотах – муравьиной (X = H), уксусной (X = CH₃), транс- и цис-изомерах акриловой (X = CH = CH₂), пропионовой (X = C ≡ CH) и их циклических димерах (симметрия C_{2h}).

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ,
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Таблица 1

**Интерпретация фундаментальных колебаний
карбоксильного фрагмента карбоновых кислот**

Форма колебаний	НСООН				СН ₃ СООН			
	V _{эксп} [4]	V _Г	V _{анг}	ИК	V _{эксп} [4]	V _Г	V _{анг}	ИК
q _{ОН}	3570	3736	3535	62,3	3583	3759	3561	63,0
Q _{С=О}	1770	1817	1783	400	1788	1819	1785	366
β _{СОН} , Q _{СО}	1229	1294	1227	9,12	1280	1332	1317	36,8
Q _{СО} , β _{СОН}	1105	1127	1094	277	1178	1205	1159	228
γ _{ОСО}	625	630	623	44,3	581	586	577	38,1
ρ _{СХ}	1033	1053	1032	2,51	534	543	532	31,9

Форма колебаний	V _{экс} [10]	C ₂ H ₃ СООН Т			C ₂ H ₃ СООН С			C ₂ НСООН			
		V _Г	V _{анг}	ИК	V _Г	V _{анг}	ИК	V _{эксп} [12]	V _Г	V _{анг}	ИК
q _{ОН}	3552	3773	3576	84,4	3765	3567	83,6	3550	3752	3553	99,9
Q _{С=О}	1752	1792	1760	337	1795	1763	298	1753	1788	1758	408
β _{СОН} , Q _{СО}	1334	1354	1296	60,1	1354	1315	23,7	1297	1347	1287	89,4
Q _{СО} , β _{СОН}	1191	1205	1174	181,	1155	1118	372	1145	1168	1124	414
γ _{ОСО}	584	587	576	41,3	624	620	18,9	525	530	527	26,0
ρ _{СХ}	480	481	469	19,9	480	467	27,4	754	775	762	70,4

Примечание: частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в ИК-спектрах в км/моль, в КР-спектрах Å⁴/а.е.м.

Основанием для выбора базиса расчета в рамках метода DFT/B3LYP послужили результаты моделирования колебательных спектров ряда карбоновых кислот, представленные в работах [2, 5–6]. Для интерпретации колебательных спектров (табл. 1, 2) выбран базис 6–311+ G(d,p). Сопоставление результатов модельных расчетов дано для базисов 6–311 G(d) и 6–311+ G(d,p). Это позволяет оценить влияние поляризационных и диффузионных параметров атомных орбиталей на величину ангармонического смещения фундаментальных полос карбоксильного фрагмента X – СООН.

Таблица 2

**Интерпретация фундаментальных колебаний связей ОН
в димерах карбоновых кислот**

Сим.	Форма колеб.	(НСООН) ₂				(СН ₃ СООН) ₂			
		V _{экс} [8]	V _Г	V _{анг}	Инт.	V _{экс} [6]	V _Г	V _{анг}	Инт.
AG	q _{ОН}	2802	3165	2834	221	2769	3139	2764	425
AU	ρ _{ОН}	917	976	951	210	935	995	973	202
BG	ρ _{ОН}	919	951	908	0,45	912	954	925	0,14
BU	q _{ОН}	3000	3261	2967	2156	2965	3235	2910	3335

Сим.	Форма колеб.	V _{экс} [11]	(C ₂ H ₃ СООН) ₂ Т			(C ₂ H ₃ СООН) ₂ С			(C ₂ НСООН) ₂			
			V _Г	V _{анг}	Инт.	V _Г	V _{анг}	Инт.	V _{экс} [16]	V _Г	V _{анг}	Инт.
AG	q _{ОН}	2770	3114	2716	493	3106	2716	571	–	3151	2779	672
AU	ρ _{ОН}	977	975	974	203	1000	978	216	–	964	932	237
BG	ρ _{ОН}	928	925	939	0,43	953	956	0,51	–	913	900	0,51
BU	q _{ОН}	2884	3212	2862	3934	3204	2874	3865	2960	3245	2925	3987

Как следует из табл. 1, модельные расчеты фундаментальных колебаний карбоксильного фрагмента в рамках метода DFT/B3LYP/6-311+ G(d,p) хорошо согласуются с экспериментальными данными при использовании ангармонического приближения.

Отсутствие резонансного взаимодействия частоты колебания связи ОН с обертонами карбоксильного фрагмента позволяет применить процедуру масштабирования [3] для качественной оценки ангармонического смещения соответствующей полосы.

Для указанной полосы ангармоническое смещение $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1) согласно квантовым расчетам определяется поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = (1/2)\chi_{sr}$. К примеру, для муравьиной кислоты $X_{11} \sim -182 \text{ см}^{-1}$, $X_1 \sim -21 \text{ см}^{-1}$. Основной вклад в диагональную ангармоническую постоянную χ_{ss} вносят первое (положительный сдвиг) и второе (отрицательный сдвиг) слагаемые в выражении (5), что связано со значением кубической и кватричной силовыми постоянными F_{111} и F_{1111} , вычисленные значения которых для рассматриваемых представителей класса карбоновых кислот сопоставлены в табл. 3. Влиянием базиса здесь можно пренебречь.

Таблица 3

Вычисленные значения кубических (F_{sr}) и кватричных (F_{srty}) силовых постоянных карбоксильного фрагмента в димерах карбоновых кислот

Индексы				НСООН		CH ₃ COOH		C ₂ H ₃ COOH_T		C ₂ H ₃ COOH_C		C ₂ НСООН	
s	r	t	v	G*	+G**	G*	+G**	G*	+G**	G*	+G**	G*	+G**
1	1	1		2084	2051	-2070	-1968	2089	2110	1753	2105	2109	2088
2	2	1		-579	-595	770	753	-758	-766	-702	-745	-787	-791
3	3	1		-764	-765	831	802	-821	-841	-764	-806	-857	-860
4	3	2		-648	-660	793	787	-778	-786	-779	-759	-809	-814
4	4	1		1957	1918	-1994	-1934	1994	1950	1867	1958	2006	1977
1	1	1	1	834	826	805	769	810	850	661	905	822	830
2	2	1	1	-447	-443	-584	-547	-573	-570	-490	-549	-600	-585
3	3	1	1	-580	-562	-632	-584	-625	-627	-533	-593	-654	-638
4	4	1	1	825	816	820	806	821	834	759	886	824	830
4	4	2	2	-430	-427	-577	-557	-562	-543	-556	-526	-584	-570
4	4	3	3	-560	-542	-625	-596	-614	-599	-608	-570	-638	-622
4	4	4	4	796	784	810	818	805	792	863	846	803	806

Достоверность модельных предсказательных расчетов подтверждается интерпретацией колебательных спектров дейтерозамещенных ряда карбоновых кислот, представленной в упомянутых выше работах [5–6]. В качестве примера оценим ангармоническое смещение полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи ОD в мономере DCOOD. Полагая, что параметры адиабатического потенциала при дейтерировании не меняются, получим следующие оценки. Для частоты валентного колебания связи ОD в гармоническом приближении будем иметь $\nu_r = 2725 \text{ см}^{-1}$. Из соотношения (7) следует, что $Q_{OH}/Q_{OD} \sim 0,853$. Для силовых постоянных имеем $F_{111} \sim 1590 \text{ см}^{-1}$, $F_{1111} \sim 790 \text{ см}^{-1}$. Ангармоническое смещение согласно соотношению (5) достигает величины $\sim -96 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальное значение рассматриваемого фундаментального колебания 2632 см^{-1} [4]. Проведенная оценка напрямую связана с характеристичностью по форме валентного колебания связи ОН (OD) в мономерах карбоновых кислот.

Модельные расчеты указывают на низкую интенсивность полос карбоксильного фрагмента в КР-спектрах, за исключением полос, интерпретированных как валентные колебания связей ОН и С=О. По этой причине в табл. 1 они не приведены. Их численная оценка для 12-ти различных атомных базисов (от 6-31 G(d) до 6-311+ G(d,p)) представлена в работах [5–6].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Образование димеров карбоновых кислот, в первую очередь, сказывается на частотах валентного и неплюского деформационного колебаний связи ОН. Для исследуемых представителей данного класса соединений интерпретация указанных колебаний, базирующаяся на результатах модельных квантовых расчетов циклических димеров, представлена в табл. 2. В табл. 3 приведены ангармонические параметры адиабатического потенциала, определяющие смещение полос. Отметим, что выбор базиса для них принципиального значения не имеет.

Таблица 4

**Влияние базиса на расчетные значения частот валентных колебаний
связи ОН димеров карбоновых кислот**

Тип сим.	Молекула	V _{экс} [6, 8, 16]	6–311 G(d)				6–311+ G(d,p)			
			v _Г	v _М	v _{анг}	Инт.	v _Г	v _М	v _{анг}	Инт.
Ag	НСООН	2802	3101	2963	2849	563	3165	3022	2834	221
Bu		3000	3218	3072	2942	1899	3261	3111	2967	2156
Ag	СН ₃ СООН	2769	3207	3061	2851	437	3139	2998	2764	420
Bu		2965	3291	3139	2975	2468	3235	3087	2910	3052
Ag	C ₂ H ₃ СООН_Т	2770	3185	3041	2862	623	3114	2974	2716	493
Bu		2884	3273	3122	2943	3244	3212	3066	2862	3934
Ag	C ₂ H ₃ СООН_С	2770	3198	3053	2862	628	3106	2967	2716	570
Bu		2884	3281	3130	2980	3131	3204	3059	2874	3864
Ag	C ₂ НСООН	2780	3209	3063	2974	738	3151	3010	2779	672
Bu		2960	3293	3141	2968	3250	3245	3096	2925	3987

Расчетные данные подтверждают механизм межмолекулярного взаимодействия – образование водородной связи (~ 1,7 Å) между атомом водорода и кислорода мономеров.

Для решения вопроса о применимости процедуры масштабирования к димерам с параметрами масштабирующего соотношения, принятыми для мономеров, обратимся к данным по ангармоническим силовым постоянным, представленным в табл. 3, и формулам (5) и (6).

Основной вклад в ангармоническое смещение полос, интерпретированных как валентные колебания связей ОН, вносят первое и второе слагаемое соотношения (5) для симметричного колебания (AG), первое и третье слагаемое соотношения (5), первое и второе слагаемое соотношения (6) для антисимметричного колебания (BU). Однако положительные сдвиги, определяемые квартичными силовыми постоянными F_{1111} и F_{4444} , вдвое меньше, чем в мономерах.

Достоверность предлагаемой в табл. 2 интерпретации валентных колебаний связей ОН в циклических димерах подтверждается сопоставлением результатов модельных расчетов для дейтерозамещенных аналогов с экспериментальными данными. В качестве примера, как и в случае мономеров, ограничимся муравьиной кислотой. В гармоническом приближении модельные расчеты дают следующие значения для валентных колебаний связей ОН в базисе 6–311+ G(d,p): $\nu_1 = 2316 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 2374 \text{ см}^{-1}$. Ангармоническое смещение в этом же базисе оценивается как -24 см^{-1} и -43 см^{-1} соответственно. Экспериментальные данные в КР- и ИК-спектрах – 2300 см^{-1} [15] и 2322 см^{-1} [4].

Характер поведения остальных полос карбоксильного фрагмента в мономерах и димерах ряда карбоновых кислот подробно исследован в диссертации [2]. Представляет интерес апробирование методики на более сложных представителях класса карбоновых кислот, например, на бензойной ($X = \text{C}_6\text{H}_5$) кислоте. Известные нам публикации, связанные с использованием квантовых методов анализа параметров адиабатического потенциала для интерпретации колебательных спектров указанных соединений, ограничены рассмотрением диапазона ниже 1800 см^{-1} . Достаточно сослаться на работу [17].

Сопоставление результатов модельных расчетов колебательных спектров и интерпретация колебаний связи ОН бензойной кислоты (базис 6–311+ G**) с соответствующими данными из

табл. 1 и 2 подтверждает предложенную в работах [8, 14] интерпретацию спектра димеров муравьиной и уксусной кислот в области выше 2000 см^{-1} . Есть основание утверждать, что параметры адиабатического потенциала, определяющие положение и интенсивность в спектре полос, интерпретированных как колебания связи ОН карбоксильной группы, получаемые в рамках метода функционала плотности, следует считать достоверными. Для примера приведем вычисленные значения диагональных кубических и квартичных силовых постоянных этой связи для димера бензойной кислоты: $F_{111} = 2125\text{ см}^{-1}$, $F_{1111} = 924\text{ см}^{-1}$, $F_{444} = 428\text{ см}^{-1}$.

Выводы относительно характера поведения ангармонических параметров адиабатического потенциала карбоксильной группы в зависимости от фрагмента X в молекулах класса X – COOH можно будет сделать на основании проведения модельных расчетов изомеров карбоновых кислот, к примеру, пиридинкарбоксильных кислот.

Сопоставление экспериментальных данных по колебательным спектрам ряда карбоновых кислот с предложенной теоретической оценкой ангармонического сдвига полос дает основание считать достоверными результаты расчета параметров адиабатического потенциала для исследуемого класса соединений в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений [Текст] : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. *Гречухина, О. Н.* Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Астрахань, 2009.
3. *Краснощечков, С. В.* Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля [Текст] / С. В. Краснощечков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
4. *Свердлов, М. А.* Колебательные спектры многоатомных молекул [Текст] / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
5. *Элькин, Л. М.* Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот [Текст] / Л. М. Элькин, А. М. Лихтер, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5). – С. 52–58.
6. *Элькин, М. Д.* Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот [Текст] / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37), вып. 1. – С. 76–81.
7. *Anharmonic* midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer [Text] / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // J. Chem. Physics. – 2005. – Vol. 123. – P. 1–11.
8. *Durlak, P.* Molecular dynamics and Density Functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers [Text] / P. Durlak, Z. Latajka, P. Cal-Parinello // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477. – P. 249–254.
9. *Gaussian 03.* Revision B.03. [Text] / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
10. *Infrared* spectrum and rotational isomerism of acrylic acid [Text] / S. Charles, F. C. Cullen, N. L. Owen, G. A. Williams // J. Mol. Struct. – 1987. – Vol. 157. – P. 19–29.
11. *Krause, P. F.* The polarized i.r. spectrum of crystalline acrylic acid [Text] / P. F. Krause, J. E. Katon, K. K. Smith // Spectrochim. Acta. – 1975. – Vol. 32A. – P. 957–962.
12. *Ndip, E. M.* Vibrational analysis and ab initio studies of propiolic acid [Text] : dis. ... doct. of philosophy. – Texas, 1987.
13. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared [Text] // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.
14. *Raman* spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices [Text] / A. Olbert-Majrat, J. Ahokas, J. Lundell, M. Pettersson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.
15. *The Raman-active* O-H and O-D stretching vibrations and Raman spectra of gaseous formic acid- d_1 and OD [Text] / J. E. Bertie, K. H. Michaelian, H. H. Eysel, D. Hager // J. Chem. Phys. – 1986. – Vol. 85. – P. 4779–4789.
16. *Theoretical* interpretation of infrared lineshape of gaseous propynoic and acrylic acid dimers [Text] / M. Benmalti, D. Chamma, P. Blaise, O. Heri-Rousseau // J. Mol. Structure. – 2006. – Vol. 785. – P. 27–31.