

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

### Библиографический список

1. *Очередко Ю. А.* Математическое моделирование и экспериментальное изучение сорбционных характеристик хлорсодержащих бифенилов и фенолов на различных поверхностях / Ю. А. Очередко // *Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : мат-лы II Междунар. конф. (15–17 апреля 2008 г.)*. – Астрахань, 2008. – С. 222–225.
2. *Свидетельство* о регистрации базы данных. № 2010620482. Воздействие диоксинов на компоненты клеточной мембраны / Ю. А. Очередко, Л. И. Жарких, Н. М. Алыков ; заявитель и патентообладатель Астраханский государственный университет. – № 2010620344; заяв. 05.07.10; опубл. 01.09.10.
3. *Филатов Б. Н.* Диоксин (тревоги сегодня, трагедия завтра) / Б. Н. Филатов, А. Е. Данилина, Г. М. Михайлов, М. Ф. Киселев. – М. : Медбиоэкстрем, 1997. – 132 с.

УДК 539.194

### СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИМЕРОВ БЕНЗОЙНОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ

**М.Д. Элькин, Д.М. Нуралиева, И.И. Гордеев**

*В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP построены структурно-динамические модели димеров бензойной и изоникотиновой кислот. Исследовано влияние ангармонизма колебаний, выяснен механизм межмолекулярного взаимодействия.*

**Ключевые слова:** колебательные спектры, бензойная, изоникотиновая кислоты, ангармонизм колебаний, межмолекулярное взаимодействие.

**Key words:** vibrational spectra, benzoic acid, isonicotinic acid, anharmonicity of vibrations, intermolecular interaction.

Вопрос об интерпретации колебательных спектров карбоновых кислот до настоящего времени является предметом научных дискуссии и касается частотного сдвига валентного и деформационного колебаний связи *ОН* при образовании димеров. Сошлемся на публикации [13, 15, 17], где речь идет о простейших соединениях – муравьиной и уксусной кислотах.

Для решения задачи о колебаниях гидроксильного фрагмента *ОН* авторы работ [11, 13, 15, 17] использовали неэмпирические квантовые методы оценки фундаментальных колебательных состояний муравьиной и уксусной кислот. Проведенные модельные расчеты указали на зависимость результатов от выбранного квантового метода и используемого атомного базиса. Тем не менее была поставлена под сомнение интерпретация колебаний гидроксильного фрагмента, предложенного в монографии [6] на основании решения обратных колебательных задач [2].

Интерпретация колебаний карбоксильной группы, основанная на оценке параметров адиабатического потенциала молекул в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [14] для ряда карбоновых кислот (муравьиной и уксусной, ротамеров и конформеров малоновой, гликоликовой и бензойной кислот), предложена в публикациях [5, 7] и в диссертации [4]. Модельные расчеты, проведенные для 12-ти различных атомных базисов (от 6–31 G\* до 6–311++ G\*\*), позволили сделать вывод, что влиянием базиса на оптимизацию геометрических параметров можно пренебречь, качественная оценка интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах сохраняется, однако смещение полос валентных колебаний связи О–Н может достигать величины  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с выводами из работ [11, 13, 15, 17]. Этот факт свя-

зан с методикой применения компьютерной технологии “Gaussian” в предсказательных расчетах кислородосодержащих соединений, рассмотренной, к примеру, в публикациях [8, 9].

Цель данной работы – апробация предложенной методики предсказательных расчетов геометрии и колебательных состояний на димерах пиридинкарбоксильных кислот, построение их структурно-динамических моделей. В качестве объектов исследования выбраны бензойная и изоникотиновая кислоты. Для первого соединения мы располагаем экспериментальными данными для диапазона 1800–500 см<sup>-1</sup> [10]. Для второго соединения такие данные для трех интенсивных полос представлены в работе [12].

**Ангармоническая модель анализа колебательных состояний.** Для описания колебаний ядер сложной молекулярной системы можно ограничиться следующим модельным квантовым уравнением

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

где  $v_s$  – частоты гармонических колебаний, см<sup>-1</sup>;  $Q^s$  – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов;  $F_{srt}$  и  $F_{srtu}$  – кубические и квартичные силовые постоянные. От квантового уравнения для ядерной подсистемы, предложенного в работе [16], модель (1) отличается отсутствием слагаемого, описывающего колебательно-вращательное взаимодействие в рамках адиабатического приближения в теории молекул [2, 6].

Такое приближение для исследуемых молекулярных объектов физически обосновано [2, 6]. Отметим, что оно использовано для модельных расчетов колебательных состояний мономеров и димеров бензойной кислоты в публикации [10]. Авторы использовали предлагаемые в работе [16] выражения для ангармонических постоянных  $\chi_{sr}$ , полагая нулевыми значения кориолисовых постоянных.

Для решения уравнения (1) воспользуемся обычной схемой теории возмущения, что приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [16], где  $V_s$  – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

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

Для ангармонических постоянных  $\chi_{sr}$  будем иметь

$$\chi_{sr} = \frac{1}{16} \left( \frac{F_{ssrr}}{4} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{F_{ssr}}{2} \right)^2 \left( \frac{1}{2v_s - v_r} - \frac{1}{2v_s + v_r} \right) (1 - \delta_{sr}) + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 (1 - \delta_{sr}) \times \\ \times (1 - \delta_{st}) (1 - \delta_{rt}) \left( \frac{1}{v_s + v_r + v_t} + \frac{1}{v_t - v_r - v_s} + \frac{1}{v_s - v_r + v_t} + \frac{1}{v_t + v_r - v_s} \right) \quad (3)$$

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

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

Область применения соотношений (3) и (4) ограничивают резонансные слагаемые. Все определяется величиной энергетической щели между фундаментальными  $v_s$  и обертонами  $v_r + v_t$  состояниями. Если щель меньше принятой за пороговое значение (в компьютер-

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ной технологии “Gaussian” по умолчанию  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ), то расхождение резонирующих колебательных состояний (резонанс Ферми [16]) можно оценить с помощью соотношения [3].

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm \sqrt{\frac{1}{8}(F_{srt})^2(2 - \delta_{rt}) + (v_s - v_r - v_t)^2} \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями  $v_s$  и  $v_r$  снимает кватеричная силовая постоянная  $F_{ssrr}$ .

$$2E = (v_s + v_r) \pm \sqrt{\left(\frac{F_{ssrr}}{8}\right)^2 + (v_s - v_r)^2} \quad (6)$$

Для сопоставлений значений кубических и кватеричных силовых постоянных, полученных для различных атомных базисов, следует установить связь между различными наборами нормальных координат, связанными с используемыми базисами.

Будем исходить из определения для естественных колебательных координат [6]:

$$q^{a'} = \Delta_{a'a} + B_{a'a} q^a + \dots \quad (7)$$

Переход к нормальным координатам  $q^a = B_s^a \tilde{O}^s$ , диагонализующим матрицу кинетической и потенциальной энергии ядерной подсистемы, в гармоническом приближении дает соотношение:

$$\tilde{O}^{s'} = B_{s'a'} (B_{a'a} B_{as} \tilde{O}^s + \Delta_{a'a}) \quad (8)$$

где  $B_{as}$  – матрица форм нормальных колебаний ( $L_q$  – матрица).

В модельных квантовых расчетах принято использовать безразмерные нормальные колебательные координаты  $\tilde{O}^s = (h/2\pi v_s)^{-1/2} Q^s$ . Выражение (8) принимает вид:

$$Q^{s'} = v_s^{1/2} B_{s'a'} B_{a'a} B_{as} v_s^{-1/2} Q^s + (h/2\pi v_s)^{1/2} B_{s'a'} \Delta_{a'a} \quad (9)$$

Если система естественных колебательных координат не привязана к базису расчета, то  $B_{a'a} = \delta_{aa'}$ , а оптимизация геометрии от базиса практически не зависит, то для оценки матрицы поворота нормальных координат можно ограничиться соотношением:

$$Q^{s'} = v_s^{1/2} B_{s'a'} B_{as} v_s^{-1/2} Q^s \quad (10)$$

Результаты оптимизации геометрии получены в предположении плоской конфигурации мономеров (симметрия  $C_s$ ) и димеров ( $C_{2h}$ ) бензойной и изоникотиновой кислот. Значения длин валентных связей (в Å) и валентных углов (в °) изменяются в диапазонах:

Для бензойной кислоты:  $Q_{CC} = 1,39\text{--}1,40$ ;  $A_{CCC} = 119,8\text{--}120,2$ ;  $A_{CCH} = 118,5\text{--}120,6$ ;  $A_{CC-C} = 118,6\text{--}121,6$ .

Для изоникотиновой кислоты:  $R_{CN} = 1,33\text{--}1,34$ ;  $R_{CC} = 1,39\text{--}1,40$ ;  $R_{C-C} = 1,48\text{--}1,50$ ;  $R_{CH} = 1,08\text{--}1,09$ ;  $A_{CNC} = 117,2\text{--}118,1$ ;  $A_{NCC} = 123,3\text{--}126,6$ ;  $A_{CCC} = 118,4\text{--}118,9$ ;  $A_{CCH} = 117,7\text{--}123,1$ ;  $A_{CC-C} = 118,6\text{--}122,9$ .

Для карбоксильного фрагмента:  $R_{C=O} = 1,20\text{--}1,21$ ;  $R_{CO} = 1,34\text{--}1,36$ ;  $R_{OH} = 0,97\text{--}0,98$ ;  $A_{OCO} = 123,3$ ;  $A_{OCH} = 106,3\text{--}107,2$ ;  $A_{CCO} = 123,1\text{--}125,8$ . Длина водородной связи попадает в интервал  $1,68\text{--}1,70$ .

Результаты модельных расчетов колебательных состояний исследуемых соединений в базисах 6-311 G\*\* и 6-311+ G\*\*, их интерпретация представлены в табл. 1–4. Из рассмотрения исключены валентные колебания связей СН, а также колебания низкой интенсивности в ИК- и КР-спектрах. Для спектральной идентификации соединений они не представляют интереса. Отметим только, что учет диффузионных эффектов атомного базиса (+) приводит к смещению по-

лос не более чем на  $10 \text{ см}^{-1}$ . Исключение составляет частота неплоского деформационного колебания связи ОН карбоксильной группы ( $\nu_{\text{ОН}}$ ), что связано со значением соответствующей квартичной силовой постоянной (табл. 2). Качественная оценка интенсивностей полос сохраняется.

Таблица 1

**Интерпретация колебательного спектра мономера  
бензойной и изоникотиновой кислот**

| Форма колебаний                        | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ |                  |                    |       |      | $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ |                    |      |      |
|----------------------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------|-------|------|------------------------------------|--------------------|------|------|
|                                        | $\nu_{\text{эксп}} [10]$          | $\nu_{\text{Г}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК    | КР   | $\nu_{\text{Г}}$                   | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК   | КР   |
| $\nu_{\text{ОН}}$                      | 3567                              | 3772             | 3577               | 99,4  | 137  | 3768                               | 3575               | 104  | 153  |
| $\nu_{\text{C=O}}$                     | 1752                              | 1785             | 1753               | 395   | 91,8 | 1796                               | 1763               | 346  | 41,6 |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                  | 1605                              | 1642             | 1602               | 19,0  | 75,8 | 1603                               | 1559               | 24,8 | 2,13 |
| $\beta$                                | 1455                              | 1480             | 1455               | 15,4  | 1,51 | 1439                               | 1412               | 31,5 | 0,97 |
| $\beta_{\text{СОН}}, \nu_{\text{СС}}$  | 1325                              | 1363             | 1327               | 116   | 11,9 | 1364                               | 1328               | 124  | 7,39 |
| $\beta_{\text{СОН}}, \beta$            | 1187                              | 1211             | 1187               | 84,8  | 14,3 | 1242                               | 1221               | 9,65 | 5,84 |
| $\beta_{\text{СОН}}, \nu_{\text{СС}},$ | 1173                              | 1189             | 1170               | 156   | 20,0 | 1200                               | 1176               | 202  | 26,5 |
| $\nu_{\text{СО}}$                      | 1084                              | 1114             | 1088               | 41,9  | 1,19 | 1119                               | 1095               | 95,3 | 2,66 |
| $\beta$                                | 1063                              | 1090             | 1064               | 116   | 0,32 | 1100                               | 1076               | 26,3 | 0,82 |
| $\gamma, \beta$                        | 1026                              | 1045             | 1029               | 20,1  | 11,0 | 1087                               | 1071               | 34,9 | 1,23 |
| $\gamma$                               | 1002                              | 1018             | 1002               | 0,39  | 42,3 | 1011                               | 1221               | 9,65 | 5,84 |
| $\gamma$                               | 767                               | 775              | 767                | 8,23  | 16,6 | 782                                | 771                | 1,87 | 11,4 |
| $\gamma_{\text{ССО}}$                  | 630                               | 640              | 634                | 49,2  | 0,44 | 637                                | 632                | 65,7 | 0,68 |
| $\rho$                                 | —                                 | 823              | 810                | 0,06  | 0,82 | 773                                | 763                | 45,2 | 0,02 |
| $\rho, \rho_{\text{ОН}}, \chi$         | 703с                              | 727              | 715                | 136   | 0,30 | 728                                | 718                | 55,7 | 0,13 |
| $\rho_{\text{ОН}}$                     | 570                               | 578              | 577                | 70,5  | 2,52 | 589                                | 590                | 59,6 | 8,53 |
| $\chi, \rho_{\text{СС}}$               | —                                 | 432              | 428                | 12,11 | 0,18 | 446                                | 443                | 30,1 | 0,03 |

Примечание. Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК-спектрах в  $\text{км/моль}$ , в КР-спектрах  $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 2

**Кубические ( $F_{ijk}$ ) и квартичные ( $F_{ijkl}$ ) силовые постоянные  
мономеров бензойной и изоникотиновой кислот,  $\text{см}^{-1}$  (базисы 6–311 G\*\*, 6–311+ G\*\*)**

| Индексы постоянных | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ |       | $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ |       |
|--------------------|-----------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
|                    | G**                               | + G** | G**                                | + G** |
| (1; 1; 1)          | -2566                             | -2563 | -2564                              | -2561 |
| (16; 16; 1)        | 1840                              | 1959  | 1770                               | 1874  |
| (1; 1; 1; 1)       | 1489                              | 1489  | 1490                               | 1491  |
| (16; 16; 1; 1)     | -1669                             | -1763 | -1600                              | -1682 |
| (16; 16; 16; 16)   | 2653                              | 3210  | 2473                               | 2948  |

Таблица 3

**Кубические ( $F_{ijk}$ ) и квартичные ( $F_{ijkl}$ ) силовые постоянные  
димеров бензойной и изоникотиновой кислот,  $\text{см}^{-1}$  (базис 6–311 G\*\*)**

| Индексы          | БК   | ИНК  | Индексы          | БК   | ИНК  |
|------------------|------|------|------------------|------|------|
| (1; 1; 1)        | 2125 | 2120 | (20; 20; 1; 1)   | -574 | -577 |
| (16; 16; 1)      | -463 | -703 | (20; 20; 16; 16) | 306  | 462  |
| (20; 20; 1)      | -808 | -811 | (20; 20; 20; 20) | 540  | 538  |
| (21; 20; 16)     | -498 | -741 | (21; 21; 1; 1)   | 629  | 901  |
| (21; 21; 1)      | 1368 | 1963 | (21; 21; 16; 16) | -225 | -476 |
| (1; 1; 1; 1)     | 924  | 921  | (21; 21; 20; 20) | -382 | -553 |
| (16; 16; 1; 1)   | -328 | -498 | (21; 21; 21; 21) | 428  | 858  |
| (16; 16; 16; 16) | 188  | 399  |                  |      |      |

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Характер поведения частот колебаний циклического фрагмента соответствует таковому для монозамещенных бензола [6] и  $\gamma$ -замещенных пиридина [1]. Замена атома углерода в шестичленном цикле на атом азота приводит к смещению полос в пределах  $50 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает гипотезу авторов монографии [6] о возможности переноса системы силовых постоянных в ряду шестичленных азациклических соединениях при решении обратных механических задач.

Таблица 4

### Интерпретация колебательного спектра димера бензойной и изоникотиновой кислот

| Форма колебаний                                            | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ |                  |                    |       | $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH})_2$ |                    |       |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------------|-------|----------------------------------------|--------------------|-------|
|                                                            | $\nu_{\text{эксп}} [10]$              | $\nu_{\text{Г}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК/КР | $\nu_{\text{Г}}$                       | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК/КР |
| Тип симметрии $A_g$                                        |                                       |                  |                    |       |                                        |                    |       |
| $\nu_{\text{ОН}}$                                          | —                                     | 3088             | 2728               | 1067  | 3095                                   | 2731               | 928   |
| $\nu_{\text{C=O}}$                                         | 1618                                  | 1696             | 1644               | 273   | 1705                                   | 1650               | 214   |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1591                                  | 1646             | 1601               | 198   | 1636                                   | 1592               | 97,4  |
| $\nu_{\text{C}\text{OH}}$                                  | 1453                                  | 1499             | 1460               | 40,1  | 1495                                   | 1456               | 33,1  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      |                                       | 1481             | 1448               | 16,2  | 1440                                   | 1413               | 4,60  |
| $\nu_{\text{C}\beta, \text{C}\text{OH}}$                   | 1322                                  | 1350             | 1320               | 2,96  | 1355                                   | 1327               | 18,7  |
| $\nu_{\text{C}\beta, \text{C}}$                            |                                       | 1346             | 1319               | 43,7  | 1276                                   | 1243               | 20,1  |
| $\nu_{\text{C}\text{O}, \text{C}\beta, \text{C}\text{OH}}$ | 1297                                  | 1317             | 1287               | 110   | 1323                                   | 1293               | 92,1  |
| $\nu_{\text{C}\beta, \text{C}\text{O}, \text{C}}$          | 1126                                  | 1154             | 1133               | 18,3  | 1163                                   | 1140               | 26,2  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1022                                  | 1048             | 1030               | 21,8  | 1089                                   | 1071               | 3,53  |
| $\gamma$                                                   |                                       | 1019             | 1005               | 73,9  | 1011                                   | 996                | 67,1  |
| $\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$                              | 797                                   | 806              | 797                | 29,6  | 813                                    | 804                | 21,8  |
| $\gamma$                                                   | 624                                   | 633              | 627                | 12,9  | 682                                    | 675                | 16,3  |
| $\gamma$                                                   |                                       | 425              | 420                | 15,5  | 419                                    | 412                | 14,2  |
| Тип симметрии $A_u$                                        |                                       |                  |                    |       |                                        |                    |       |
| $\rho$                                                     |                                       | 999              | 983                | 80,3  | 1000                                   | 980                | 10,6  |
| $\rho_{\text{ОН}}$                                         | 962                                   | 996              | 977                | 122   | 997                                    | 970                | 195   |
| $\rho_{\text{C-C}, \rho}$                                  | 810                                   | 825              | 813                | 8,17  | 873                                    | 861                | 26,6  |
| $\rho_{\text{C-C}, \rho}$                                  | 719                                   | 723              | 716                | 150   | 777                                    | 767                | 36,4  |
| $\chi, \rho$                                               | 708                                   | 702              | 690                | 14,1  | 722                                    | 712                | 33,8  |
| Тип симметрии $B_g$                                        |                                       |                  |                    |       |                                        |                    |       |
| $\rho_{\text{ОН}}$                                         | —                                     | 955              | 924                | 0,7   | 953                                    | 924                | 0,02  |
| Тип симметрии $B_u$                                        |                                       |                  |                    |       |                                        |                    |       |
| $\nu_{\text{ОН}}$                                          | —                                     | 3192             | 2955               | 3634  | 3199                                   | 2906               | 5258  |
| $\nu_{\text{C=O}}$                                         | 1709                                  | 1745             | 1703               | 909   | 1756                                   | 1718               | 803   |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1618                                  | 1646             | 1610               | 53,7  | 1636                                   | 1593               | 4,05  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      |                                       | 1624             | 1584               | 45,7  | 1603                                   | 1560               | 91,4  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1498                                  | 1526             | 1492               | 14,1  | 1523                                   | 1489               | 24,8  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1453                                  | 1483             | 1452               | 73,5  | 1440                                   | 1413               | 55,2  |
| $\nu_{\text{C}\text{OH}}$                                  | 1432                                  | 1466             | 1423               | 163   | 1466                                   | 1419               | 228   |
| $\nu_{\text{C}\beta, \text{C}}$                            |                                       | 1350             | 1320               | 75,2  | 1356                                   | 1328               | 222   |
| $\nu_{\text{C}\beta, \text{C}}$                            | 1322                                  | 1350             | 1320               | 377   | 1277                                   | 1242               | 33,6  |
| $\nu_{\text{C-C}, \text{C}\text{OH}}$                      | 1297                                  | 1324             | 1299               | 492   | 1330                                   | 1297               | 544   |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1176                                  | 1198             | 1186               | 56,7  | 1239                                   | 1217               | 6,77  |
| $\nu_{\text{C}\text{O}, \text{C-C}, \text{C}\beta}$        | 1126                                  | 1150             | 1126               | 11,8  | 1160                                   | 1136               | 13,5  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1066                                  | 1101             | 1076               | 22,10 | 1103                                   | 1079               | 0,05  |
| $\nu_{\text{C}\beta}$                                      | 1022                                  | 1047             | 1030               | 22,4  | 1088                                   | 1071               | 28,3  |
| $\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$                              | 810                                   | 821              | 813                | 24,8  | 827                                    | 818                | 7,69  |
| $\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$                              | 682                                   | 682              | 676                | 45,7  | 680                                    | 673                | 87,1  |
| $\gamma$                                                   | 624                                   | 633              | 627                | 0,65  | 682                                    | 675                | 2,32  |
| $\nu_{\text{C}\text{CO}}$                                  | 540                                   | 549              | 548                | 101   | 548                                    | 544                | 90,4  |

Учет ангармонизма колебаний приводит к существенно лучшему согласию с экспериментом, при этом для качественной оценки ангармонического смещения частот в диапазоне ниже  $1800\text{ см}^{-1}$  можно использовать процедуру масштабирования с параметрами из работ [5, 7].

Влияние ангармонических резонансов типа Ферми на ангармоническое смещение частот фундаментальных колебаний не выходит за пределы, получаемые в рамках адиабатической теории возмущения (2).

Частота валентного колебания связи ОН в мономере разделена значительной щелью даже с ближайшим обертоном, поэтому ангармоническое смещение для нее полностью определяется первыми двумя слагаемыми выражений (4) и первым слагаемым выражения (3). Квартичные силовые постоянные, как видно из табл. 2, нивелируют друг друга. Главный вклад ( $\sim 180\text{ см}^{-1}$ ) в ангармоническое смещение полосы валентного колебания гидроксильной группы вносит кубическая силовая постоянная  $F_{111}$ .

Образование димера приводит к смещению полос, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента. Особенно это касается валентного ( $q_{OH}$ ) и неплоского деформационного ( $\rho_{OH}$ ) колебания связи ОН. При этом, как следует из табл. 4, гармоническое значение частоты валентного колебания попадает в частотный диапазон, где проявляются валентные колебания связей СН соединений. Этот факт имеет место для всех представителей класса карбоновых кислот [7]. Именно с этим связаны трудности в интерпретации полос указанного спектрального диапазона.

Как следует из табл. 4, энергетическая щель между частотой валентного колебания связи ОН и обертонами деформационных колебаний становится такой, что может возникнуть необходимость в учете слагаемого в выражении (4), содержащем резонансный знаменатель  $1/(v_1 - v_i - v_j)$ . Зависит это от величины кубической силовой постоянной  $F_{1ij}$ .

Оценим влияние отдельных слагаемых в формулах (3) и (4) на ангармоническое смещение частот валентных колебаний связи ОН в димерах бензойной и изоникотиновой кислот, используя данные, представленные в табл. 3, и учитывая принадлежность одного колебания к типу симметрии  $A_g$ , а второго к  $B_u$ .

Основной вклад в значение диагональной ангармонической постоянной  $\chi_{11}$  вносит второе слагаемое. Его влияние снижает первое слагаемое в выражении (3). Третье слагаемое дает вклад, если нормальное колебание  $v_r$  принадлежит к типу симметрии  $A_g$ . Это слагаемое состоит из трех частей. Резонансные знаменатели первых двух того же порядка, что и сама частота  $v_1$ . Поскольку кубические силовые постоянные  $F_{11r}$  на порядок меньше представленных в табл. 3, то реальный вклад может дать лишь третья часть, если колебание  $v_r$  является низкочастотным. Модельные расчеты показывают частоту валентного колебания водородной связи О–Н ( $v_r \sim 120\text{ см}^{-1}$ ,  $F_{11r} \sim 200\text{ см}^{-1}$ ). В этом случае ангармоническое смещение фундаментального колебания  $v_1$  за счет ангармонической постоянной  $\chi_{11} \sim 300\text{ см}^{-1}$ .

Если ставить под сомнение возможности информационной технологии при расчетах параметров адиабатического потенциала для низкочастотной области, то ангармоническое смещение фундаментального колебания  $v_1$  за счет ангармонической постоянной  $\chi_{11} \sim 150\text{ см}^{-1}$ . Такую же оценку дает операция масштабирования [5].

Вклад в ангармоническое смещение фундаментальной полосы  $v_1$  за счет недиагональной ангармонической постоянной  $\chi_{1r}$  определяется величинами квартичных силовых постоянных  $F_{11rr}$  и кубической силовой постоянной  $F_{1sr}$ , если  $v_s$  и  $v_r$  принадлежит к ти-

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

пу симметрии  $A_g$ . Надо также учитывать величину резонансного знаменателя  $1/(v_1 - v_s - v_r)$ . Значения кубических силовых постоянных  $F_{1sr}$  на порядок меньше указанных в табл. 3. Анггармоническое смещение фундаментального колебания  $v_1$  за счет анггармонической постоянной  $\chi_{1s} \sim 30 \text{ см}^{-1}$ .

Анггармоническое смещение для антисимметричного ( $B_u$ ) валентного колебания связи ОН определяется первым и третьим слагаемыми в формулах (4) и (3). При этом для кубической силовой постоянной  $F_{srt}$  нормальные колебания должны обладать симметрией  $B_u$ ,  $B_g$  и  $A_u$  соответственно. Но наибольший вклад в анггармоническое смещение вносит второе слагаемое в формуле (4) за счет кубической силовой постоянной  $F_{ssr}$  (21; 21; 1 в табл. 3). Согласно проведенным модельным расчетам анггармоническое смещение частоты несимметричного валентного колебания связи ОН достигает  $\sim 230 \text{ см}^{-1}$ . Вклад  $X_{ss}$  и  $X_s$  ( $s = 21$  в табл. 4) почти равнозначен. Если усомниться в достоверности кубической силовой постоянной, связанной с колебанием водородной связи, то вклад  $X_{ss}$  уменьшается на величину  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . Принципиального характера этот факт не имеет, а в публикациях [13, 15, 17, 11] в ИК-спектрах димеров карбоновых кислот положение полосы несимметричного валентного колебания связи ОН связывают с диапазоном  $3000\text{--}2930 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждается модельными квантовыми расчетами колебательных состояний димеров карбоновых кислот, представленными в диссертации [4].

Результаты модельных расчетов колебательных состояний бензойной и изоникотиновой кислот, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными дают основание использовать предлагаемую методику учета анггармонического смещения фундаментальных колебаний при построении структурно-динамических моделей димеров пиридин-карбоксильных кислот.

### Библиографический список

1. **Бабков Л. М.** Теоретический анализ колебательных спектров нитробензола и нитропиридинов / Л. М. Бабков, М. А. Эрман, И. И. Гордеев // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 7 (20). – С. 23–32.
2. **Волькенштейн М. В.** Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М. : ГИТТЛ, 1949. – 1200 с.
3. **Герцберг Г.** Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949. – 648 с.
4. **Гречухина, О. Н.** Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот : дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. Н. Гречухина. – Астрахань, 2009. – 232 с.
5. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин [и др.] // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37). – С. 109–114.
6. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
7. **Элькин П. М.** Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5). – С. 52–58.
8. **Элькин П. М.** Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений. 1. Спирты / П. М. Элькин, Т. А. Шальнова, О. Н. Гречухина // Известия СГТУ. – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 53–61. – (Новая сер. Физика).
9. **Эрман Е. А.** Информационная технология “Gaussian” и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений / Е. А. Эрман, П. М. Элькин, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2009. – № 2 (39), вып. 2. – С. 108–114.

10. *Anharmonic* midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 123, № 1.
11. *Durlak P.* Car-Parrinello molecular dynamics and density functional theory simulations of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477, № 4-6. – P. 249–254.
12. *Experimental* and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids / P. Koczon [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2003. – Vol. 655, № 1. – P. 89–95.
13. *Flakus H. T.* Polarized IR spectra of the hydrogen bond in acetic acid crystals / H. T. Flakus, A. Tyl // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 336, № 1. – P. 36–50.
14. Gaussian 03. Revision B.04 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh PA. : Gaussian Inc., 2003.
15. *Matanovic I.* Theoretical modeling of the formic acid dimer infrared spectrum: Shaping the O–H stretch band / I. Matanovic, N. Doslic // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 338, № 2–3. – P. 121–126.
16. *Nielsen H. H.* The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red / H. H. Nielsen // Handbuch der Physik. – Berlin : Springer-Verlag, 1959. – Vol. 37 (1). – P. 173–313.
17. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majkut [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468, № 4–6. – P. 176–183.

УДК 539.193/.194;535/33.34

### **КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ И ПРИЗНАКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТАБУНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ВОДОЙ**

**М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, А.С. Кладиева**

*Проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров табуна (GA-агента) в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP. Предложены признаки спектральной идентификации соединения и его комплекса с водой.*

**Ключевые слова:** колебательные спектры, табун, конформационная структура.

**Key words:** vibrational spectra, tabun, conformational structure.

Табун (*Ethyl N,N-dimethylphosphorocyanidate*) – известное токсичное соединение группы G-агентов. Гидролиз является одним из способов его ликвидации. При использовании методов колебательной спектроскопии для контроля такого технологического процесса следует установить признаки спектральной идентификации соединения и продуктов его распада – наиболее сильные по интенсивности полосы в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Для этого необходима теоретическая интерпретация имеющихся экспериментальных данных.

По известным причинам, литературные данные по ИК- и КР-спектрам табуна весьма ограничены. Большинство из этих данных представлено в виде спектрограмм [1, 3, 5] в отдельных спектральных диапазонах. Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра в рамках классического подхода [10], связанного с переносом силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, не представляется возможным, поскольку для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющих оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточной степенью достоверности [8].

Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра табуна и продуктов его распада можно на основании неэмпирических квантовых расчетов конформационных свойств и параметров адиабатического потенциала. Для фосфорорганических соедине-