5. Elkin P. M. Sturno-dinamicheskie modeli i anharmonicheski analys kolebatelnih sostoyanei polihlorzameschennyh dibenzo-n-dioxinov / P. M. Elkin, M. A. Erman, O. V. Pulin // Journal Pricladnoi Spectroscopii. – 2007. – T. 74, № 1. – S. 21–24.

6. Gaussian 03. Revision B.03. Frisch M.J. [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian. Inc., 2003.

УДК 539.193/.194.535/.33/34

АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

***Эрман Евгений Анатольевич**, кандидат технических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof1@aspu.ru.*

***Степанович Екатерина Юрьевна**, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof1@aspu.ru.*

***Смирнов Владимир Вячеславович**, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof@aspu.ru.*

***Нуралиева Диана Мухамеджановна**, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: kof1@aspu.ru.*

***Гайсина Альфия Рафаилевна**, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru*

Глиоксиловая кислота (СОН-СООН) является простейшим представителем класса карбоновых кислот. Соединение может образовывать димеры с сильной водородной связью, сложная структура колебательных спектров которых в диапазоне выше 2500 $см^{-1}$ до настоящего времени является темой для научных дискуссий. Димеры глиоксиловый кислоты (ДГК) являются хорошим объектом для тестирования расчетной схемы, использующей оценки параметров адиабатического потенциала соединений из модельных неэмпирических квантовых расчетов. Практический интерес исследователей к глиоксиловой кислоте связан с гипотезами атмосферной химии о происхождении живых организмов.

Расчеты показали, что образование димеров не сказывается на положении полос валентных колебаний связей СН глиоксиловой кислоты, что дает основание для надежной интерпретации колебательного спектра димеров в высокочастотном диапазоне (выше 2500 $см^{-1}$). В указанный диапазон попадают валентные колебания связей СН и ОН, обертоны деформационных колебаний связей СН, валентных связей СО, С=О и деформационных колебаний связей СН, ОН. При этом интенсивность обертонных полос на порядок меньше интенсивностей полос фундаментальных колебаний. В работе приведены наборы значений ангармонических силовых констант для валентных колебаний связей ОН, по которым возможно оценить параметры адиабатического потенциала, касающихся связей ОН, и взаимодействие связи ОН с водородными связями.

Результаты проведенного численного эксперимента для димеров глиоксиловой кислоты дают основание полагать, что применяемая методика оценки ангармонического смещения полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра мономеров и димеров карбоновых кислот позволяет осуществить достоверную интерпретацию колебательного спектра данного класса соединений.

***Ключевые слова:** глиоксиловая кислота, карбоновая кислота, колебательнй спектр, димеры, валентные колебания связей, деформационные колебания, фундаментальные колебания, ангармоническое смещение полос, ангармонические силовые константы, адиабатический потенциал.*

ANALYSIS OF MODEL CALCULATIONS OF VIBRATIONAL STATE DIMERS OF GLYOXYLIC ACID

***Erman Evgeny A.**, Cand. in Technics, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: kof1@aspu.ru.*

***Stepanovich Ekaterina Y.**, Post-graduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: kof1@aspu.ru.*

***Smirnov Vladimir V.,** Cand. in Physics and Mathematics, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str, Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: kof@aspu.ru.*

***Nuralieva Diana M.**, Post-graduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail: kof1@aspu.ru.*

***Gaisina Alfiya R.,** Lecturer, Astrakhan State University, 20a Tatishchev str., Astrakhan, 414056, Russia, e-mail:gaisinaalfiya@mail.ru.*

Glyoxylic acid (CPA-COOH) is the simplest representative of the class of carboxylic acids. The compound can form dimers with a strong hydrogen bond, the complex structure of the vibrational spectra are in the range above 2500 cm-1 to the present time is the subject of scientific debate. Dimers of glyoxylic acid (DHA), are a good target to test a design scheme that uses the parameter estimates of the adiabatic potential of compounds from ab initio quantum calculations of the model. The practical interest of researchers to glyoxylic acid is associated with the hypotheses on the origin of the atmospheric chemistry of living organisms.

Calculations showed that dimer formation does not affect the position of the bands valence vibrations of CH bonds glyoxylic acid, which gives grounds for reliable interpretation of the vibrational spectra of dimers in the high range (above 2500 cm-1). In the specified range there are stretching vibrations of CH bonds and the OH overtones of the de-formational vibrations of the CH valence bonds of CO, C = O and bending vibrations of CH bonds, OH. The intensity of the overtone bands in the order of magnitude lower intensities of the bands of fundamental vibrations. The article presents a set of values anharmonic force constants for stretching vibrations of OH, which is possible to estimate the parameters of the adiabatic potential on the OH bond and the interaction of the OH bond condition with hydrogen bonds.

The results of numerical experiment for dimers glyoxylic ki slots suggest that the used technique of the estimation of anharmonic shift of bands in the high-frequency vibrational spectrum of monomers and dimers of carboxylic acids allows accurate interpretation of the vibrational spectrum of this class of compounds.

***Key words:** glyoxylic acid, carboxylic acid, vibrational spectra, dimers, stretching vibrations of bonds, bending vibrations, the fundamental vibrations, the anharmonic shift of the bands, the anharmonic force constants, the adiabatic potential.*

Введение. Глиоксиловая кислота (COH-COOH) является простейшим представителем класса карбоновых кислот. Соединение жадно присоединяет к себе воду и существует в виде гидрата. Как и все карбоновые кислоты, оно может образовывать димеры с сильной водородной связью, сложная структура колебательных спектров которых в диапазоне выше 2500 $см^{-1}$ до настоящего времени является темой для научных дискуссий [4, 6]. Выяснение причин различной интерпретации полос, связанных с валентными колебаниями связей ОН, были, к примеру, предметом публикации [2], где изложена методика оценки ангармонического смещения полос.

Димеры глиоксиловый кислоты (ДГК), на наш взгляд, – хороший полигон для тестирования расчетной схемы указанной методики, использующей оценки параметров адиабати-

ческого потенциала соединений из модельных неэмпирических квантовых расчетов. Для карбоновых кислот такие достоверные данные можно получить в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [5]. Для примера сошлемся на публикации [1, 3].

Практический интерес исследователей к глиоксиловой кислоте связан с гипотезами атмосферной химии о происхождении живых организмов [7].

Математическая модель ангармонического сдвига колебательных состояний. Воспользуемся известным соотношением для оценки колебательных состояний:

$$E_v = \nu_s(n_s+\frac{1}{2})+\chi_{sr}(n_s+\frac{1}{2})(n_r+\frac{1}{2}) \quad (1)$$

Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикации [3]:

$$\chi_{ss}=\frac{1}{16}F_{ssss}-\frac{5}{48}\frac{(F_{sss})^2}{\nu_s}+\frac{1}{32}(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r)-\Omega(s;s;r)-12\Omega(r;r;r))\cdot(1-\delta_{sr}) \quad (2)$$

$$\chi_{sr}=\frac{1}{16}F_{ssrr}-\frac{1}{8}(F_{ssr})^2(\Omega(s;s;-r)+\Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr})+\frac{3}{8}(F_{srt})^2(\Omega(s;r;t)-\Omega(s;r;-t)+$$

$$+(\Omega(s;-r;t)-\Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}))+L(\alpha;sr)^2\cdot\frac{1}{2}(\Omega(s;;0r)+\Omega(s;-r;0)) \quad (3)$$

В соотношениях (1)-(3) $P_\alpha = L(\alpha;sr)Q^sP_r$; $L(\alpha;sr)$ – постоянные Кориолиса, 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, $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (\nu_s \pm \nu_r \pm \nu_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Величина ангармонического сдвига отдельной полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ *и* $X_s = \chi_{sr}/2$.

Модельные расчеты геометрических параметров и силовых констант осуществлены в базисах 6-311G**, 6-311+G**, 311+G** [5].

Оптимизация геометрии мономеров приводит к следующим значениям для длин валентных связей (Å) и валентных углов: R_{OH} = 0,97; R_{CO} = 1,34; $R_{C=O}$ = 1,20; R_{CC} = 1,53; R_{CH} =1,11; A_{HOC} = 107,8; $A_{OC=O}$ = 125,5; $A_{O=CC}$ = 121,4(125,2); $A_{CC=O}$ = 124,4(121,5); $A_{O=CH}$ = 123,8. Значения в скобках относится к цис-изомеру. Изменение остальных параметров в цис-изомере не превышает величины ~0,6°. Образование димера приводит к изменению параметров карбоксильного фрагмента на величину ~0,03 Å увеличивается длина связи C=O и уменьшается длина связи OH, на величину ~3° увеличивается значение валентного угла HOC. Длина водородной связи укладывается в интервал 1,68–1,72 Å. Смена базиса расчета приводит к изменению расчетных значений ~0,01 Å для длин валентных связей и ~0,5° для валентных углов.

Результаты модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний карбоксильного фрагмента изомеров ДГК, представлены в таблице 1.

Транс-транс и цис-цис димеры принадлежат группе симметрии C_{2h}. Для них выполняется правило альтернативного запрета для интенсивностей. Изомер транс-цис относится к группе симметрии C_s.

Таблица 1

Интерпретация колебаний карбоксильных фрагментов в ДГК

Тип сим	Форма колеб	G*		G**		+C**		Интенсив*	
		$\nu_г$	$\nu_{анг}$	$\nu_г$	$\nu_{анг}$	$\nu_г$	$\nu_{анг}$	Мин	Max
Транс-транс									
Ag	Q_{OH}	3224	2882	3135	2776	3172	2760	407	443
	$Q_{C=O}$	1729	1681	1717	1667	1707	1657	27	35
	β_{OH},Q_{CO}	1490	1438	1500	1448	1479	1430	21	23
	$Q_{CO},\beta_{OH},$	1316	1281	1324	1290	1312	1278	7,8	8,4
	γ_{OCO}	695	678	698	701	692	695	2,6	2,8
Au	χ_{OH}	966	935	993	956	962	962	248	275
Bg	ρ_{OH}	923	894	955	917	922	920	0,3	0,6
Bu	q_{OH}	3309	2995	3243	2930	3267	2938	2417	3064
	$Q_{C=O}$	1780	1751	1777	1735	1764	1724	725	767
	β_{OH},Q_{CO}	1465	1422	1471	1428	1459	1417	79	96
	Q_{CO},β_{OH}	1314	1276	1325	1288	1312	1275	218	245
	γ_{OCO}	717	724	723	729	715	728	108	120
Цис-Цис									
Ag	Q_{OH}	3203	2836	3102	2725	3137	2773	443	462
	$Q_{C=O}$	1758	1705	1744	1689	1740	1685	22	27
	β_{OH},Q_{CO}	1473	1426	1482	1432	1461	1414	21	24
	$Q_{CO},\beta_{OH},$	1271	1243	1279	1252	1265	1237	6,2	8,1
	γ_{OCO}	712	719	714	723	710	729	4,7	5,1
Au	χ_{OH}	979	947	1004	972	986	957	203	278
Bg	ρ_{OH}	939	908	970	933	949	919	0,4	0,8
Bu	q_{OH}	3292	2978	3215	2925	3237	2884	2495	3189
	$Q_{C=O}$	1805	1770	1800	1764	1792	1757	623	664
	β_{OH},Q_{CO}	1455	1416	1458	1418	1446	1407	56	69
	Q_{CO},β_{OH}	1277	1248	1286	1258	1273	1244	344	373
	γ_{OCO}	724	728	729	743	724	736	128	139
Транс-Цис									
A′	Q_{OH}	3296	3003	3230	2942	3252	2961	3052	1,8
		3208	2840	3120	2783	3153	2798	18	422
	$Q_{C=O}$	1798	1761	1792	1757	1784	1749	641	3,3
		1739	1689	1726	1675	1718	1667	78	27
	β_{OH},Q_{CO}	1484	1435	1493	1445	1474	1427	16	18
		1459	1417	1463	1421	1450	1409	63	3,1
	$Q_{CO},\beta_{OH},$	1316	1278	1325	1289	1313	1276	129	4,2
		1274	1245	1280	1253	1267	1239	168	4,1
	γ_{OCO}	720	733	724	738	720	727	90	2,6
		705	712	708	716	702	710	29	1,4
A″	χ_{OH}	976	947	1000	970	982	951	211	0,2
		935	903	964	928	931	950	37	0,3

Примечание: частоты колебаний в $см^{-1}$, интенсивности в ИКС в км/моль, в СКР в Å/аем. *Для транс-цис-изомера данные по интенсивностям в спектрах ИК и КР приведены для базиса 6-311+G**.

Рис. Транс- и цис- формы глиоксиловой кислоты

Понижение симметрии приводит к появлению в спектрах дублетов полос, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента. Расхождение достигает величины ~ 180 $см^{-1}$ для валентных колебаний связей ОН, для остальных ~ 100 $см^{-1}$. Следует отметить, что по сравнению с мономерами имеет место заметное смещение полос (~50 $см^{-1}$), интерпретированных как валентное колебание связи С=О карбоксильного фрагмента в длинноволновый диапазон спектра. Такое же смещение, но в высокочастотный диапазон наблюдается для полос, интерпретированных как валентное и деформационное колебание связи СО и угла НОС карбоксильного фрагмента. Этот факт согласуется с изменением геометрических параметров карбоксильного фрагмента при образовании димеров соединений. Существенно смещаются (~250 $см^{-1}$) в высокочастотную область полосы, интерпретируемые как крутильные (χ_{OH}) колебания связи ОН карбоксильного фрагмента. Наряду с валентными колебаниями этой связи, смещение которых по сравнению с мономерами достигает величины ~700 $см^{-1}$, их следует считать характеристическими по частоте форме и интенсивности. Явные признаки спектральной идентификации транс-транс и цис-цис изомеров ДГК отсутствуют.

В таблице 2 дана интерпретация колебательных состояний фрагмента СОН ДГК, положение которых в ИК- и КР-спектрах отличаются на величину ~10 $см^{-1}$. От соответствующих полос в спектрах мономеров они отличаются на величину ~30 $см^{-1}$. Исключение составляет низкочастотное колебание валентного угла $\beta_{O=CC}$ (последняя строка таблицы). Сильно по интенсивности ИК полоса в интервале 320–350 $см^{-1}$ следует считать признаком спектральной идентификации ДГК.

Таблица 2

Интерпретация колебаний в ДГК

Форма колебаний	Транс-транс						Цис-Цис					
	G*			+G**			G*			+G**		
	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР
q	2803	178	243	2807	129	237	2809	175	263	2810	129	258
$Q_{C=O}$	1817	155	44	1808	189	61	1820	193	31	1812	220	43
β	1351	23	10	1342	23	9,4	1356	49	14	1347	43	10
$\beta_{O=CC}$	874	42	16	872	41	16	875	86	14	871	82	15
$\beta_{O=CC},\gamma_{OCO}$	519	58	8,8	515	62	8,6	498	9,7	11	491	8,7	10
$\beta_{O=CC}$	289		2,4	286	0	3,1	307	0	0,4	307	0	0,5
	329	87	0	324	99	0	349	22	0	346	28	0

Тот факт, что образование димеров не сказывается на положении полос валентных колебаний связей СН глиоксиловой кислоты, дает основание для надежной интерпретации колебательного спектра димеров в высокочастотном диапазоне (выше 2500 $см^{-1}$). В указанный диапазон попадают валентные колебания связей СН и ОН, обертоны деформационных колебаний связей СН, валентных связей СО, С=О и деформационных колебаний связей СН, ОН. При этом интенсивность обертонных полос, как правило, на порядок меньше интенсивностей полос фундаментальных колебаний.

В таблице 3 сопоставлены два набора значений ангармонические ангармонических силовых констант для валентных колебаний связей ОН. Первый набор дает оценку параметрам адиабатического потенциала, касающихся связей ОН, второй иллюстрирует взаимодействие связи ОН с водородными связями.

Таблица 3

Кубические и квартичные силовые постоянные (в $см^{-1}$) ДГК

Силовые постоян	Транс-Транс			Цис-Цис		
	G*	G**	+G**	G*	G**	+G**
F_{QQQ}	2099	2089	2072	2107	2098	2083
$F_{\chi\chi Q}$	776	745	784	731	562	695
$F_{\rho\rho Q}$	852	822	858	824	790	813
F_{qqQ}	1965	1966	1963	2003	1973	1972
F_{QQQQ}	833	853	837	848	873	855
$F_{\chi\chi QQ}$	-587	-550	-577	-559	-417	-517
$F_{\rho\rho QQ}$	-643	-606	-630	-627	-586	-602
F_{qqQQ}	833	850	834	848	871	853
$F_{qq\chi\chi}$	833	-534	-562	-544	-405	-504
$F_{qq\rho\rho}$	-628	-589	-615	-612	-571	-588
F_{qqqq}	812	823	810	827	843	829
$F_{\alpha QQ}$	113	148	133	197	269	261
$F_{\beta QQ}$	121	174	177	10	10	0
$F_{\alpha qq}$	85	115	105	152	210	207
$F_{\beta qq}$	93	135	139	8	8	1

Первый набор вносит определяющий вклад в ангармоническое смещение ($\Delta<0$) частот валентных колебаний связей ОН ДГК. Расчеты по методике (1)–(3) дают оценку величины Δ~-175–195 $см^{-1}$, что дает основание считать ее зависимость от базиса расчета несущественной. Второй набор зависит как от конформера, так и базиса расчета. Если не подвергать сомнению достоверность расчетных данных этой группы ангармонических силовых констант, то ангармоническое смещение полосы симметричного валентного колебания связи ОН (Ag) укладывается в интервал 240–300 $см^{-1}$, для антисимметричного валентного колебания связи ОН (Bu) имеем 280–320 $см^{-1}$. Результаты такой оценки хорошо согласуются с аналогичными данными из таблицы 1.

Выводы. Результаты проведенного численного эксперимента для димеров глиоксиловой кислоты дают основание полагать, что применяемая методика оценки ангармонического смещения полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра мономеров и димеров карбоновых кислот позволяет осуществить достоверную интерпретацию колебательного спектра данного класса соединений.

Список литературы

1. Элькин М. Д. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Известия Саратовского государственного университета. – 2011. – № 11 (1). – С. 20–25.

2. Элькин М. Д. Математические модели в молекулярном моделировании / М. Д. Элькин, В. Ф. Пулин, А. Б. Осин // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2010. – № 4 (49). – С. 36–40.

3. Элькин М. Д. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, В. Ф. Пулин // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2009. – № 1 (37). – С. 109–114.

4. Durlak P. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimmers / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477. – P. 249–254.

5. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Caussian 03. Revision B.03. – Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003.

6. Olbert-Majrat A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimmers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majrat, J. Ahokas, J. Lundell, M. Pettersson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.

7. Plath K. Gas-phase vibrational spectra of glyoxilic acid and its gem diol monohydrate/ K. Plath, J. Axson, G. Nelson., K. Takanashi, S. R. Wkodie, V. Vaidia// Implication for atmospheric chemistry. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2009. – Vol. 96, № 2. – P. 209–224.

References

1. El'kin M. D. Uchet angarmonicheskogo smesheniya polos v model'nyh raschetah kolebatel'nyh spektrov dimerov s vodorodnoi svyaz'yu / M. D. El'kin, L. M. Babkov // Izvestiya Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2011. – № 11 (1). – S. 20–25.

2. El'kin M. D. Matematicheskie modeli v molekulyarnom modelirovanii / M. D. El'kin, V. F. Pulin, A. B. Osin // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta. – 2010. – № 4 (49). – S. 36–40

3. El'kin M. D. Modelirovanie adiabaticheskih potencialov karbonovyh kislot / M. D. El'kin, T. A. Shal'nova, V. F. Pulin // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta. – 2009. – № 1 (37). – S. 109–114.

4. Durlak P. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimmers / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477. – P. 249–254.

5. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al.Caussian 03. Revision B.03. – Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003.

6. Olbert-Majrat A. Raman spectroscopy of formic acid and its dimmers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majrat, J. Ahokas, J. Lundell, M. Pettersson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.

7. Plath K. Gas-phase vibrational spectra of glyoxilic acid and its gem diol monohydrate / K. Plath, J. Axson, G. Nelson., K. Takanashi, S. R. Wkodie, V. Vaidia // Implication for atmospheric chemistry. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2009. – Vol. 96, № 2. – P. 209–224.