



2УДК 539.193/.194;535.33/.34

УЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКОГО СМЕЩЕНИЯ ПОЛОС В МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТАХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

М. Д. Элькин, Л. М. Бабков*

Саратовский государственный технический университет
E-mail: elkinmd@mail.ru* Саратовский государственный университет
E-mail: babkov@sgu.ru

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP на примере различных димеров карбоновых кислот описана методика учета ангармонического смещения полос в колебательных спектрах димеров с водородной связью.

Ключевые слова: димеры карбоновых кислот, адиабатический потенциал, ангармонизм колебаний, водородная связь.

Angarmonic Shift of Lines in Modelling Calculations of Vibrational Spectra for Carbonic Acid Dimer with Hydrogen Bond

M. D. Elkin, L. M. Babkov

Using by DFT/B3LYP methods scheme of value for angarmonic shift of vibrational lines in carbonic acid monomer and dimmer is described.

Key words: carbonic acid dimer, adiabatic potential, anharmonic shift, hydrogen bond.

Введение

Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах с водородной связью до настоящего времени является предметом научных публикаций. Сошлемся для примера на различную интерпретацию [1–4] колебательного спектра димеров карбоновых кислот в диапазоне 2700–3100 см⁻¹, куда попадают валентные колебания связей ОН карбоксильного фрагмента и связей СН базового фрагмента карбоновых кислот.

Попытки систематизировать результаты модельных расчетов колебательных состояний для различных представителей класса карбоновых кислот были предприняты в работах [5, 6] и диссертации [7], которые следует рассматривать как начальный этап в исследовании возможностей метода функционала плотности DFT/B3LYP для оценки ангармонического смещения полос фундаментальных колебаний в кислородосодержащих соединениях [8, 9].

Основной проблемой в задачах молекулярного моделирования является выбор ме-

тода и атомного базиса неэмпирического квантового расчета параметров адиабатического потенциала. Доминирующим следует признать метод функционала плотности DFT/B3LYP [10]. Рекомендации по выбору базиса в периодической литературе исследователи зачастую связывают с исследуемым классом соединений. Выбор базиса практически не влияет на результаты оптимизации геометрических параметров. Расхождение для вычисленных в гармоническом приближении частот фундаментальных колебаний может достигать ~ 100 см⁻¹. Очевидно, что операция масштабирования [11], осуществляемая для предварительного учета ангармонического смещения полос в колебательных спектрах молекул, проблемы не решает, если не привязывать параметры масштабирующего соотношения к базису.

Цель данной публикации – изложение методики оценки ангармонического смещения колебательных полос, использующей результаты модельных расчетов кубических и квартичных силовых постоянных.

Ангармоническая модель молекулярных колебаний

В теории молекул для интерпретации колебательных спектров используются следующие два подхода [12]. Первый подход использует нормальные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов [13]:

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q_s^2)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q_r Q_s Q_t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u + \dots, \quad (1)$$

где $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q_s P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹; Q_s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно



связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srts} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Модельный гамильтониан, записанный в системе естественных колебательных координат, принимает вид [14]

$$H = 1/2 v_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{rst} Q_r Q_s Q_t + C(rs; t) P_r Q^t P_s + F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u + C(rs; tu) P_r Q^t Q^u P_s + \dots, \quad (2)$$

где $C(rs; t)$, $C(rs; tu)$ – параметры кинематической ангармоничности [15].

Решение уравнения (1) и (2) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [16]

$$E^V = v_s (V_s + 1/2) + \chi_{sr} (V_s + 1/2)(V_r + 1/2) \dots, \quad (3)$$

где V_s – квантовые числа колебательного состояния.

Второе слагаемое в выражении (3) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2 \chi_{ss}$ и $X_s = 1/2 \chi_{sr}$.

В программном продукте «Gaussian» используется модель (1). Выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (3) заимствованы из работы [13]. Для решения поставленной задачи анализа ангармонического смещения полос в высокочастотной части спектра получим явные выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} . Воспользуемся обычной схемой теории возмущения квантовой механики

$$\Delta E_V = \langle V | \Delta E | V \rangle + \langle V | \Delta E | V' \rangle \langle V' | \Delta E | V \rangle / (E_V - E_{V'}), \quad (4)$$

где ΔE – второе и третье слагаемое правой части уравнения (1), а также известным рекуррентным соотношением для волновых функций (функций Эрмита–Гаусса [13]) гармонической части уравнения (1)

$$Q^s | V_s \rangle = ((V_s + 1)/2)^{1/2} | V_s + 1 \rangle + (V_s/2)^{1/2} | V_s - 1 \rangle. \quad (5)$$

Несложные алгебраические преобразования приводят к следующим соотношениям для ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (2):

$$\chi_{ss} = 3/2 (F_{ssss}/24) - 15/4 (F_{sss}/6)^2 / v_s + 1/8 (F_{ssr}/2)^2 (1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r) (1 - \delta_{sr}). \quad (6)$$

$$\chi_{sr} = 1/4 (F_{ssrr}/4) - 1/2 (F_{ssr}/2)^2 (1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r)) (1 - \delta_{sr}) + 3/8 (F_{srt})^2 (1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s)) (1 - \delta_{sr}) (1 - \delta_{st}) (1 - \delta_{rt}) + L(\alpha; sr)^2 (1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \quad (7)$$

Резонансные слагаемые в соотношениях (6) и (7) ограничивают область их использования. К примеру, в компьютерной технологии «Caussian» при величине энергетической щели между фундаментальными (v_s) и обертонами ($v_r + v_t$) состояниями менее 10 см^{-1} по умолчанию предполагается наличие резонанса типа Ферми [13], а расхождение взаимодействующих колебательных состояний вычисляется с помощью соотношения [16]

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm ((F_{srt})^2 (2 - \delta_{rt}) / 16 + (v_s - v_r - v_t)^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_s и v_r снижает квартичная силовая постоянная F_{ssrr} :

$$2E = (v_s + v_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (v_s - v_r)^2)^{1/2}. \quad (9)$$

Отметим, что полученные выражения для ангармонических постоянных несимметричны по индексам. Это позволяет оценить роль каждого слагаемого в выражениях (6) и (7) в ангармоническом смещении частот в различных диапазонах спектра.

Проиллюстрируем сказанное на различных представителях класса карбоновых кислот. К ним относятся муравьиная, уксусная, бензойная кислоты, изомеры акриловой кислоты. Для модельных расчетов использованы базы 6-311G** и 6-311+G**.

Оптимизация геометрических параметров приводит к следующим результатам для карбоксильного COOH фрагмента (длины связей в Å, значения валентных углов в градусах): $R_{CO} = 1.34-1.36$, $R_{C=O} = 1.21$, $R_{OH} = 0.97-0.98$, $A_{OC=O} = 122.4-125.3$, $A_{COH} = 105.5-108.6$, $A_{XCO} = 109.2-113.5$. Длина связи между основным и карбоксильным фрагментами (R_{CX}) равна 1.1 для муравьиной кислоты (X–H) и меняется в диапазоне 1.48–1.52 для остальных рассматриваемых соединений (X–C). Эти данные хорошо согласуются с эксперимен-



том для муравьиной и уксусной кислоты, представленным в монографии [17]. Учет диффузионных эффектов атомного базиса (+) приводит к изменению лишь третьего знака мантиссы.

Образование циклических димеров приводит к изменению длин валентных связей карбоксильного фрагмента не более чем 0.02 \AA , углов в пределах 3° . Длины водородных связей лежат в диапазоне $1.68\text{--}1.71 \text{ \AA}$.

Интерпретация колебаний гидроксильного фрагмента в различных мономерах и димерах ряда карбоновых кислот представлена в табл. 1, 2. Полная интерпретация колебательных состояний исследуемых молекул на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала дана в работах [5–7].

Результаты модельных расчетов колебательных состояний для мономеров исследуе-

мых карбоновых кислот указывают на необходимость учета ангармонического смещения частот. При этом для качественной оценки ангармонического смещения можно использовать процедуру масштабирования с параметрами из работ [5, 6]. Характер поведения ангармонических силовых постоянных, определяющих ангармоническое смещение валентных и неплоских деформационных колебаний связи ОН, отражен в табл. 2.

Частота валентного колебания связи ОН в мономерах отделена значительной щелью даже от ближайшего обертона, поэтому ангармоническое смещение для нее полностью определяется первыми двумя слагаемыми выражений (6) и первым слагаемым выражения (7). Доминирующий вклад ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) в ангармоническое смещение полосы валентного колебания гидроксильной группы вносит кубическая силовая постоянная F_{qqq} .

Таблица 1

Интерпретация колебаний гидроксильного фрагмента в мономерах карбоновых кислот

Форма колебания	ν_{exp} [7, 17, 18]	Базис 6-311G**				Базис 6-311+G**			
		ν_h	ν_{anh}	ИК	КР	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР
Муравьиная кислота									
ν_{OH}	3570	3735	3533	49.9	77.6	3736	3535	62.3	76.4
ρ_{OH}	638	703	658	150	2.10	680	637	160	0.70
Уксусная кислота									
ν_{OH}	3583	3759	3560	51.03	101	3759	3561	62.8	95.8
ρ_{OH}	642	679	659	102	1.50	662	644	99.7	0.25
Бензойная кислота									
ν_{OH}	3570	3771	3573	87.8	152	3771	3577	99.4	137.8
ρ_{OH}	560	597	564	64.2	7.30	577	576	70.5	2.52
Акриловая кислота (транс-изомер)									
ν_{OH}	3552	3774	3574	72.1	100	3773	3576	84.4	91.7
ρ_{OH}	609	604	564	89.3	8.63	585	557	89.6	3.20
Акриловая кислота (цис-изомер)									
ν_{OH}	3552	3764	3565	70.6	117	3765	3567	83.6	100
ρ_{OH}	609	655	613	82.1	9.00	637	602	84.2	3.30

Примечание. Интенсивность в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР $\text{\AA}^4/\text{a.e.m.}$

Таблица 2

Ангармонические силовые постоянные гидроксильного фрагмента мономеров карбоновых кислот. см^{-1}

F	Муравьиная		Уксусная		Акриловая Т		Акриловая Ц		Бензойная	
	G**	+G**	G**	+G**	G**	+G**	G**	+G**	G**	+G**
F_{qqq}	2565	2561	-2568	-2567	-2570	-2567	-2568	-2564	-2566	-2563
F_{rrq}	-1602	-1666	1318	1214	1877	1890	1625	1649	1840	1959
F_{qqq}	1498	1492	1489	1490	1496	1493	1492	1487	1489	1489
F_{rrq}	-1476	-1526	-1200	-1105	-1707	-1711	-1482	-1495	-1669	-1763
F_{rrr}	1990	2176	1411	1211	2766	2887	2056	2162	2653	3210



Характер поведения ангармонических силовых постоянных, определяющих ангармоническое смещение валентных ($\rho_{ОН}$) и неплюских деформационных ($\rho_{ОН}$) колебаний связи ОН в мономерных карбоновых кислот, демонстрирует табл. 2. Следует отметить близость значений ангармонических силовых постоянных F_{qqq} и F_{qqqq} . Значения остальных ангармонических постоянных претерпевают заметные изменения в ряду исследуемых соединений, а для ангармонической силовой постоянной F_{pppp} , связанной с неплюским деформационным колебанием связи ОН ($\rho_{ОН}$), имеет место существенная зависимость от базиса расчета. На интерпретации колебаний этот факт не оказывает влияния. Сравнение с данными, приведенными в табл. 3, позволяет оценить влияние межмолекулярного взаимодействия на значение соответствующих ангармонических силовых постоянных в димерах исследуемых карбоновых кислот (нумерация индексов соответствует номерам колебаний табл. 4). Особенно заметное изменение

претерпевают ангармонические силовые постоянные, связанные с неплюскими деформационными колебаниями связей ОН.

Таблица 3

Ангармонические силовые постоянные гидроксильного фрагмента в димерах карбоновых кислот, см⁻¹

F	МК	УК	АКТ	АКЦ	БК
F ₁₁₁	2054	-2061	2110	2105	2125
F ₂₂₁	-523	749	-766	-745	-463
F ₃₃₁	-726	801	-841	-806	-808
F ₄₃₂	-599	770	-786	-759	-498
F ₄₄₁	1898	-1962	1950	1958	1368
F ₁₁₁₁	836	823	850	905	924
F ₂₂₁₁	-395	-552	-570	-549	-328
F ₂₂₂₂	253	469	584	513	188
F ₃₃₁₁	-536	-592	-627	-593	-574
F ₃₃₂₂	333	505	640	560	306
F ₃₃₃₃	456	561	793	697	540
F ₄₄₁₁	823	837	834	886	629
F ₄₄₂₂	-378	-544	-543	-526	-225
F ₄₄₃₃	-514	-585	-599	-570	-382
F ₄₄₄₄	784	822	792	846	428

Таблица 4

Интерпретация колебательного спектра димеров карбоновых кислот

Тип симметрии	Форма колебания	V _{эсп} [3, 4, 7, 17]	Базис 6-311G**			Базис 6-311+G**		
			v _г	v _{анг}	ИК/КР	v _г	v _{анг}	ИК/КР
Бензойная кислота								
Ag	q _{ОН}	-	3088	2728	1067	3104	2276	1045
Au	p _{ОН}	962	996	977	122	982	-	207
Bg	p _{ОН}	-	955	924	0.7	897	-	0.3
Bu	q _{ОН}	-	3192	2955	3634	3198	2903	4853
Муравьиная кислота								
Ag	q _{ОН}	2802	3128	2776	189	3165	2834	221
Au	p _{ОН}	917	995	960	179	976	951	211
Bg	p _{ОН}	919	972	932	1.0	951	908	0.4
Bu	q _{ОН}	3000	3239	2930	2143	3261	2967	2156
Уксусная кислота								
Ag	q _{ОН}	2769	3116	2746	416	3139	2764	420
Au	p _{ОН}	935	1011	979	197	995	973	219
Bg	p _{ОН}	912	967	937	0.7	954	925	0.3
Bu	q _{ОН}	2965	3223	2906	3122	3235	2910	3052
Акриловая кислота (транс-димер)								
Ag	q _{ОН}	2770	3083	2686	501	3114	2716	623
Au	p _{ОН}	977	994	966	154	975	974	203
Bg	p _{ОН}	928	948	920	0.6	926	939	0.6
Bu	q _{ОН}	2884	3196	2908	2746	3212	2862	3934
Акриловая кислота (цис-димер)								
Ag	q _{ОН}	2770	3108	2748	571	3106	2716	571
Au	p _{ОН}	977	1006	977	152	1000	988	216
Bg	p _{ОН}	928	964	935	1.1	953	956	0.5
Bu	q _{ОН}	2884	3214	2897	3897	3204	2874	3865



Образование димера приводит к смещению полос, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента [5, 6]. Особенно это касается валентного (q_{OH}) и неплюского деформационного (ρ_{OH}) колебания связи О–Н. При этом, как следует из табл. 4, гармоническое значение частоты валентного колебания попадает в частотный диапазон, где проявляются валентные колебания связей СН соединений. Именно с этим связаны трудности в интерпретации полос указанного спектрального диапазона. Энергетическая щель между частотой валентного колебания связи ОН и обертонами деформационных колебаний становится такой, что может возникнуть необходимость в учете слагаемого в выражении (7), 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 (6) и (7) на ангармоническое смещение частот валентных колебаний связи ОН в димерах исследуемых 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 χ_{11} вносит второе слагаемое в выражении (6). Его влияние снижает первое слагаемое. 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 указывают на частоту валентного колебания водородной связи О–Н ($v_r \sim 160\text{--}120 \text{ см}^{-1}$, $F_{11r} \sim 180\text{--}265 \text{ см}^{-1}$). В этом случае ангармоническое смещение фундаментального колебания v_1 за счет ангармонической постоянной $\chi_{11} \sim 300 \text{ см}^{-1}$. Этот факт и отражен в табл. 4.

Если ставить под сомнение достоверность результатов расчета параметров адиабатического потенциала для низких частот, то ангармоническое смещение фундаменталь-

ного колебания v_1 за счет ангармонической постоянной $\chi_{11} \sim 150 \text{ см}^{-1}$. Такую же оценку дает операция масштабирования [11]. Однако полученные расчетные данные по частотам колебаний водородных связей хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [1–4], а значение кубической силовой постоянной F_{11r} представляется физически обоснованным.

Вклад в ангармоническое смещение фундаментальной полосы v_1 за счет недиагональной ангармонической постоянной χ_{1r} определяется величинами квартичных силовых постоянных F_{11rr} и кубической силовой постоянной F_{1sr} , если v_s и v_r принадлежат к типу симметрии A_g . При этом надо учитывать величину резонансного знаменателя $1/(v_1 - v_s - v_r)$. Значения кубических силовых постоянных F_{1sr} более чем на порядок меньше указанных в табл. 3. Ангармоническое смещение фундаментального колебания v_1 за счет ангармонической постоянной $\chi_{1s} \sim 30 \text{ см}^{-1}$.

Ангармоническое смещение для антисимметричного (B_u) валентного колебания связи О–Н определяется первым и третьим слагаемыми в формулах (6) и (7) как упомянуто выше. При этом для кубической силовой постоянной F_{srt} нормальные колебания должны обладать симметрией B_u , B_g и A_u соответственно. Однако наибольший вклад в ангармоническое смещение вносит второе слагаемое в формуле (7) за счет кубической силовой постоянной F_{441} . Согласно проведенным модельным расчетам ангармоническое смещение частоты несимметричного валентного колебания связи О–Н достигает $\sim 230 \text{ см}^{-1}$. Вклад от X_{ss} и X_s практически равнозначен.

Если же, как сказано выше, усомниться в достоверности кубической силовой постоянной, связанной с колебанием водородной связи, то вклад от X_{ss} уменьшается на величину $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Принципиального характера этот факт не имеет. В публикациях [1–4] положение полосы несимметричного валентного колебания связи ОН в димерах карбоновых кислот связывают с диапазоном $3000\text{--}2930 \text{ см}^{-1}$ ИК спектров. Этот факт подтверждается модельными квантовыми расчетами колебательных состояний, представленными в диссертации [7].



Заключение

Предложена схема учета ангармонического смещения частот, основанная на использовании результатов модельных неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала. Схема позволяет оценить влияние слагаемых ангармонических констант на величину сдвига колебательных полос в спектрах ИК и КР. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по структуре и спектрам в мономерах и димерах карбоновых кислот дает основание утверждать, что рассмотренная математическая модель молекулярных колебаний и описанная методика оценки ангармонического сдвига полос в спектрах ИК и КР могут быть использованы в предсказательных расчетах колебательных состояний димеров с водородной связью.

Список литературы

1. *Flakus H. T., Tyl A.* Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals // *Chemical Physics*. 2007. Vol. 336. P. 36–50.
2. *Matanovic L., Doslic N.* Theoretical modeling of the formic acid dimer infrared spectrum. Shaping the O-H stretch bond // *Chemical Physics*. 2007. Vol. 338. P. 121–126.
3. *Olbert-Majrat A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M.* Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices // *Chemical Physics Lett.* 2009. Vol. 468. P. 176–183.
4. *Durlak P., Latajka Z.* Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers // *Chemical Physics Lett.* 2009. Vol. 477. P. 249–264.
5. *Элькин Л. М., Лихтер А. М., Гречухина О. Н.* Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот // *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*. 2009. № 1 (5). С. 52–58.
6. *Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Колесникова О. В.* Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот // *Вестн. СГТУ*. 2009. № 1 (37). Выпуск 1. С. 76–81.
7. *Гречухина О. Н.* Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Астрахань, 2009. 156 с.
8. *Эрман Е. А., Элькин П. М., Гречухина О. Н.* Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений // *Вестн. СГТУ*. 2009. № 2 (39). Выпуск 2. С. 108–114.
9. *Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гречухина О. Н.* Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений // *Изв. Сарат. ун-та. Новая сер.* 2009. Т. 9. Сер. Физика, вып. 1. С. 24–30.
10. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al.* Gaussian 03. Revision B.03. 2003. Pittsburg PA : Gaussian Inc., Pittsburg PA, 2003.
11. *Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф.* Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81, № 4. С. 680–689.
12. *Павлючко А. И., Грибов Л. А.* Соотношение решений ангармонических колебательных задач в криволинейных и линейных колебательных координатах // *Опт. и спектр.* 1985. Т. 58, № 6. С. 1247–1251.
13. *Nielsen H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // *Handbook der Physik*. 1953. Vol. 37, № 1. P. 173–313.
14. *Элькин М. Д.* Ангармонический анализ колебательных спектров многоатомных молекул // *Опт. и спектр.* 1983. Т. 54, вып. 4, С. 895–898.
15. *Элькин М. Д.* Ангармонический анализ интенсивностей в ИК колебательных спектрах многоатомных молекул // *Опт. и спектр.* 1984. Т. 57, вып. 3. С. 561–564.
16. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М. : Изд-во иностр. лит., 1949. 647 с.
17. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 550 с.
18. *Benmalti M., Chamma D., Blaise P., Heri-Rousseau O.* Theoretical interpretation of infrared lineshape of gaseous propynoic and acrylic acid dimers // *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 785. P. 27–31.