

02

Моделирование спектров комбинационного рассеяния света глицина и аланина в рамках дискретно-континуальной модели воды и с учетом ангармоничности

© А.В. Головин¹, И.В. Крауклис^{1,¶}, А.А. Назарова¹, Ю.В. Чижов¹, А.В. Шурухина²¹ Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, лаборатория „Кристаллофоники“, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: i.krauklis@spbu.ru

Поступила в редакцию 19.07.2025 г.

В окончательной редакции 07.10.2025 г.

Принята к публикации 21.12.2025 г.

Получены спектры комбинационного рассеяния света глицина и аланина в кристаллическом виде и в буферном растворе. Для гармонического приближения показано, что учет влияния водного окружения в рамках дискретно-континуальных моделей Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O позволяет достигнуть хорошего согласия между экспериментальными и теоретическими данными. Также проведены ангармонические расчеты цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW) методом обобщенной колебательной теории возмущения второго порядка (GVPT2) на уровне B3LYP(+GD3)/def2TZVPP и MP2(FC)/def2TZVPP. Проанализированы относительные ангармонические сдвиги частот изучаемых цвиттерионов с учетом влияния резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона. Показано, что метод GVPT2 дает приемлемое согласие с экспериментальными спектрами комбинационного рассеяния света глицина и аланина, если при расчете VPT2 отключить некоторые низкочастотные моды для исправления нефизических результатов.

Ключевые слова: α-аминокислоты, цвиттерионное состояние, обобщенная колебательная теория возмущения второго порядка, ангармонические и гармонические частоты, резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона, теория функционала плотности, дискретно-континуальная модель воды, спектры комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.61011/OS.2026.01.62610.8413-25

Введение

Физико-химические характеристики и спектральные свойства α-аминокислот в водной среде и кристаллическом состоянии определяются цвиттерионной структурой с пространственно разделенными зарядами NH₃⁺–CHR–COO[–], где R — боковой радикал. Простейшие α-аминокислоты, такие как глицин Gly (R=–H) и аланин Ala (R=–CH₃), хорошо изучены различными теоретическими и экспериментальными методами [1–3], что делает их удобными модельными структурами. Помимо рентгеноструктурного анализа, колебательная спектроскопия остается мощным инструментом для исследования аминокислот, коротких пептидов и вторичных структур белка, поскольку этот метод обладает высокой чувствительностью к структурным изменениям и взаимодействиям в гидратированных средах [4,5].

При квантово-химическом моделировании цвиттерионов α-аминокислот необходимо учитывать влияние окружающей среды как стабилизирующий фактор благодаря наличию диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий и образованию дополнительных водородных связей. В настоящее время для учета сольватационных эффектов принято использовать дискретно-континуальные модели сольватной оболочки с перемен-

ным числом молекул воды [6–9]. Дискретная модель, как правило, представляет собой первую координационную сферу из молекул воды вокруг цвиттериона, а дальнедействующие сольватационные эффекты учитываются с помощью модели поляризуемого континуума (PCM). Вопрос о количестве молекул воды, необходимом для стабилизации конкретного цвиттериона, и их взаиморасположении дискутируется в научном сообществе [10–12]. В дальнейшем такие модельные системы могут использоваться для интерпретации различных колебательных спектров α-аминокислот. Так, например, известны исследования [6,7], в которых методом B3LYP/6-31++G* проведен вибрационный анализ молекулярных комплексов Gly+12H₂O и Ala+5H₂O для сравнения с экспериментальными инфракрасными (ИК) и спектрами комбинационного рассеяния (КР) глицина и аланина.

В настоящей работе представлены спектры КР глицина и аланина в буферном растворе и в кристаллическом состоянии. Для описания спектров КР глицина и аланина в буферном растворе в рамках гармонического приближения были использованы предложенные нами в работе [13] дискретно-континуальные модели цвиттерионов Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O, содержащие семь молекул воды, которые насыщают все водородные связи функциональных групп –NH₃⁺ и –COO[–]. При этом одна

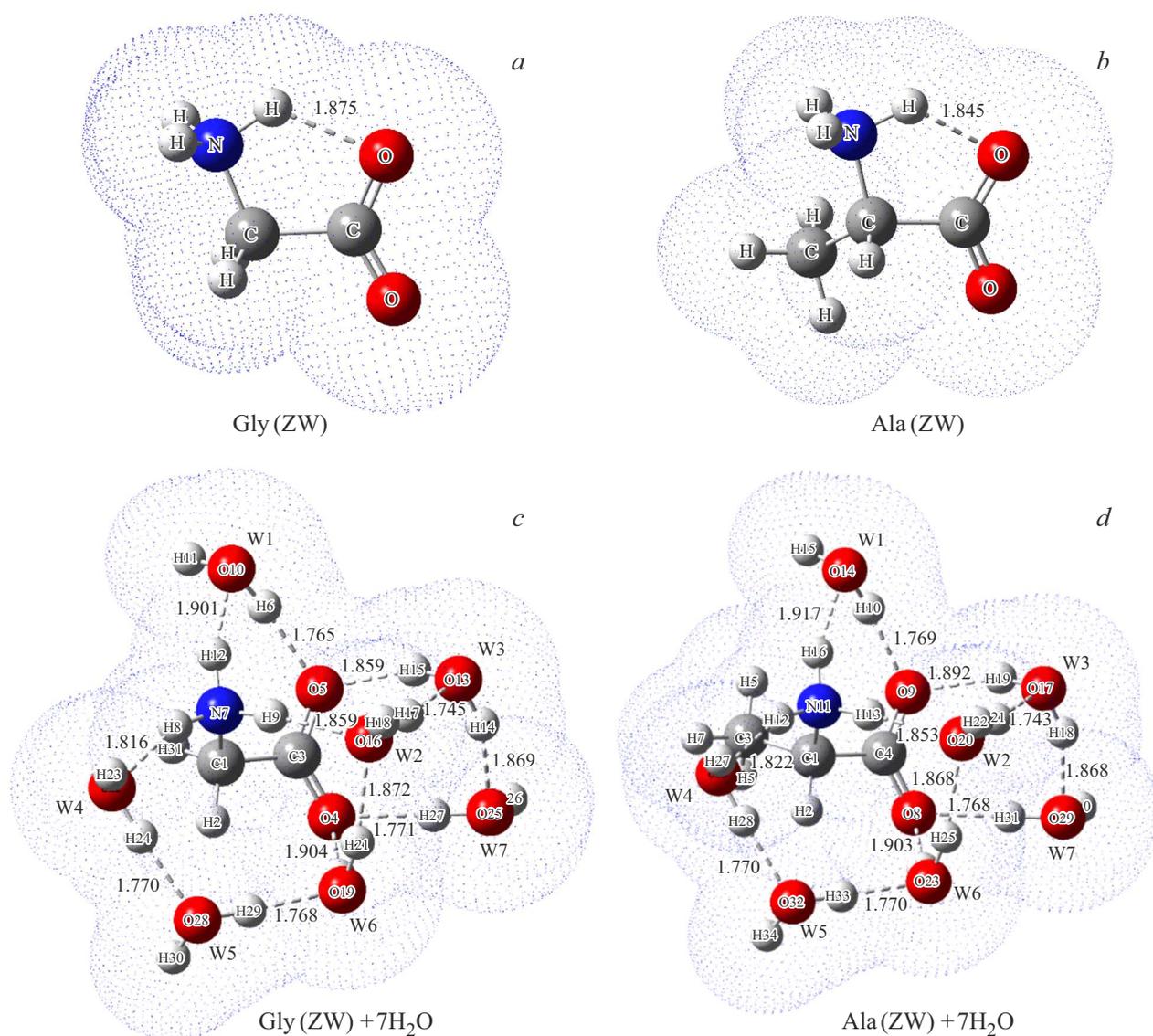


Рис. 1. Дискретно-континуальные модели цвиттерионов глицина и аланина.

молекула воды выполняет роль мостика между этими группами (рис. 1, *a, b*).

Для более точной интерпретации спектров биомолекул желательно учитывать ангармоничность колебаний [14]. Несмотря на доступность ангармонических расчетов в современных квантово-химических программах, их использование для теоретической оценки колебательных частот α -аминокислот остается крайне редким [15]. Цвиттерионы α -аминокислот являются многоатомными структурами с большим количеством колебательных мод, между которыми могут возникнуть резонансы Ферми [16] и Дарлинг-Деннисона [17], что затрудняет анализ и интерпретацию спектров. Во второй части статьи мы проводим анализ ангармонических частот цвиттерионов глицина и аланина, полученных с помощью обобщенной колебательной теории возмущения второго порядка (GVPT2) [18]. Методами

V3LYP(+GD3)/def2TZVPP и MP2(FC)/def2TZVPP были проведены расчеты гармонических и ангармонических частот для цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW) в рамках РСМ-модели водного растворителя (рис. 1, *c, d*). Эта простая модель бывает крайне полезной для характеристики полос спектров КР аминокислот как в водной среде, так и в кристалле, поскольку кристаллическое поле оказывает незначительное влияние на внутримолекулярные связи функциональных групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ [19,20].

Методы исследования

Эксперимент

Экспериментальные спектры КР глицина и аланина были получены на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 с микроскопом Olympus BX41 при

комнатной температуре. Использовался полупроводниковый твердотельный лазер с длиной волны 532 nm и мощностью на образце 10 MW. Дифракционная решетка была выбрана с шагом 1800 lines/mm. Конфокальное отверстие составляло 100 μm . Твердые фазы аминокислот изучались на 50-кратном объективе, а буферные растворы (Gly, Ala) на 10-кратном объективе. Оптическое разрешение составляло 2 cm^{-1} . Эксперимент выполнялся в ресурсном центре „Геомодель“ СПбГУ [21].

Для приготовления буферного раствора использовался гидрофосфат натрия (показатель pH 6.86). Молярные концентрации аминокислот в буферных растворах были взяты следующими: $C(\text{Gly, Ala}) = 1.0 \text{ M/L}$. Из спектров аминокислот, полученных в буферном растворе, вычитался спектр самого буфера. Все спектры обрабатывались с помощью программы MagicPlot [22].

Теория

Квантово-химические расчеты геометрии структур проводились на уровне теории функционала плотности B3LYP(+GD3)/def2TZVPP и теории возмущения MP2(FC)/def2TZVPP с помощью пакета Gaussian 16 [23], установленного на высокопроизводительном кластере Huawei Вычислительного центра СПбГУ [24]. В расчеты включалась гриммовская дисперсионная поправка GD3 для учета слабых межмолекулярных взаимодействий. Оптимизация геометрии конформеров производилась с усиленным критерием сходимости VeryTight и сеткой для численного интегрирования Grid=UltraFine, рекомендованными для DFT-расчетов молекул с большим количеством мягких мод (групп $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_3$). Критерием достижения локального минимума считалось отсутствие мнимых частот нормальных колебаний.

Для дискретно-континуальных моделей Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O колебательные частоты рассчитывались только методом B3LYP+GD3/def2TZVPP в гармоническом приближении. Определение типов колебаний производилось с помощью программы Veda [25], используя анализ распределения потенциальной энергии (PED), а также путем их визуализации в программе GaussView 6.0.

Для расчетов ангармонических частот цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW) использовалась обобщенная колебательная теория возмущения второго порядка (generalized vibrational perturbation theory, GVPT2) [18], реализованная в Gaussian 16. Метод GVPT2 является расширением стандартной теории VPT2, специально разработанным для лучшего учета резонансов Ферми и Дарлинга-Деннисона. В нем используется гибридный подход, включающий в себя идентификацию и удаление резонирующих мод из уравнений VPT2, а затем их вариационную обработку, что позволяет получить новые смешанные частоты и волновые функции для резонирующих мод. Это приводит к более точному описанию колебательных частот и интенсивностей. С помощью

ключа DataMod=SkipPT2=Modes производилось „отключение“ некоторых низкочастотных колебательных мод при VPT2-расчете для исправления неправдоподобных результатов.

Результаты и обсуждение

Эксперимент

Экспериментальные спектры КР кристаллических порошков глицина и аланина, а также их буферных растворов представлены на рис. 2 в диапазоне 300–3400 cm^{-1} . Шкала интенсивностей для порошков находится справа, для буферных растворов — слева. В целом наблюдается хорошее соотношение основных полос как у глицина, так и у аланина. В табл. 1 и 2 экспериментальные полосы сопоставлены с расчетными гармоническими и ангармоническими частотами цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW), а в табл. 3 — с гармоническими частотами для дискретно-континуальных моделей Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O. Ниже представлена интерпретация экспериментальных спектров КР глицина и аланина на основании проведенных расчетов.

Интерпретация спектров КР глицина в гармоническом приближении

Область выше 3000 cm^{-1}

Согласно расчетам цвиттериона Gly(ZW) (табл. 1), самая интенсивная полоса в порошке и буферном растворе при 2973 cm^{-1} соотносится с симметричными валентными колебаниями гидрофобной CH₂-группы $\nu_{\text{sym}}(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$. В эту же область спектра попадает валентное растяжение связи $\nu(\text{N}-\text{H})$, что обусловлено её дополнительным водородным связыванием с группой $-\text{COO}^-$. Вторая интенсивная полоса при 3007 cm^{-1} (в буфере — 3014 cm^{-1}) связана с валентным антисимметричным колебанием $\nu_{\text{asym}}(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$. Среднеинтенсивная широкая полоса в порошке при 3145 cm^{-1} (в буфере — плечо 3148 cm^{-1}) связана с симметричным $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$ и асимметричным $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ валентными колебаниями группы $-\text{NH}_3^+$, которые в буферном растворе гасятся взаимодействиями с молекулами воды. Масштабирование гармонических частот для модели Gly(ZW)+7H₂O (табл. 3) дает хорошее согласие с экспериментальными данными для буферного раствора, что наглядно показано на рис. 3, а. В области 3400 cm^{-1} наблюдается малоинтенсивная широкая полоса, которая образована коллективными растяжениями связей O—H молекул воды.

Область 1500–1700 cm^{-1}

В данной области спектра КР порошка Gly наблюдаются малоинтенсивные полосы при 1517, 1570, 1633 и 1670 cm^{-1} , возникающие из-за угловых изгибов $\delta(\text{HNH})$ группы $-\text{NH}_3^+$ и антисимметричных растяжений связей

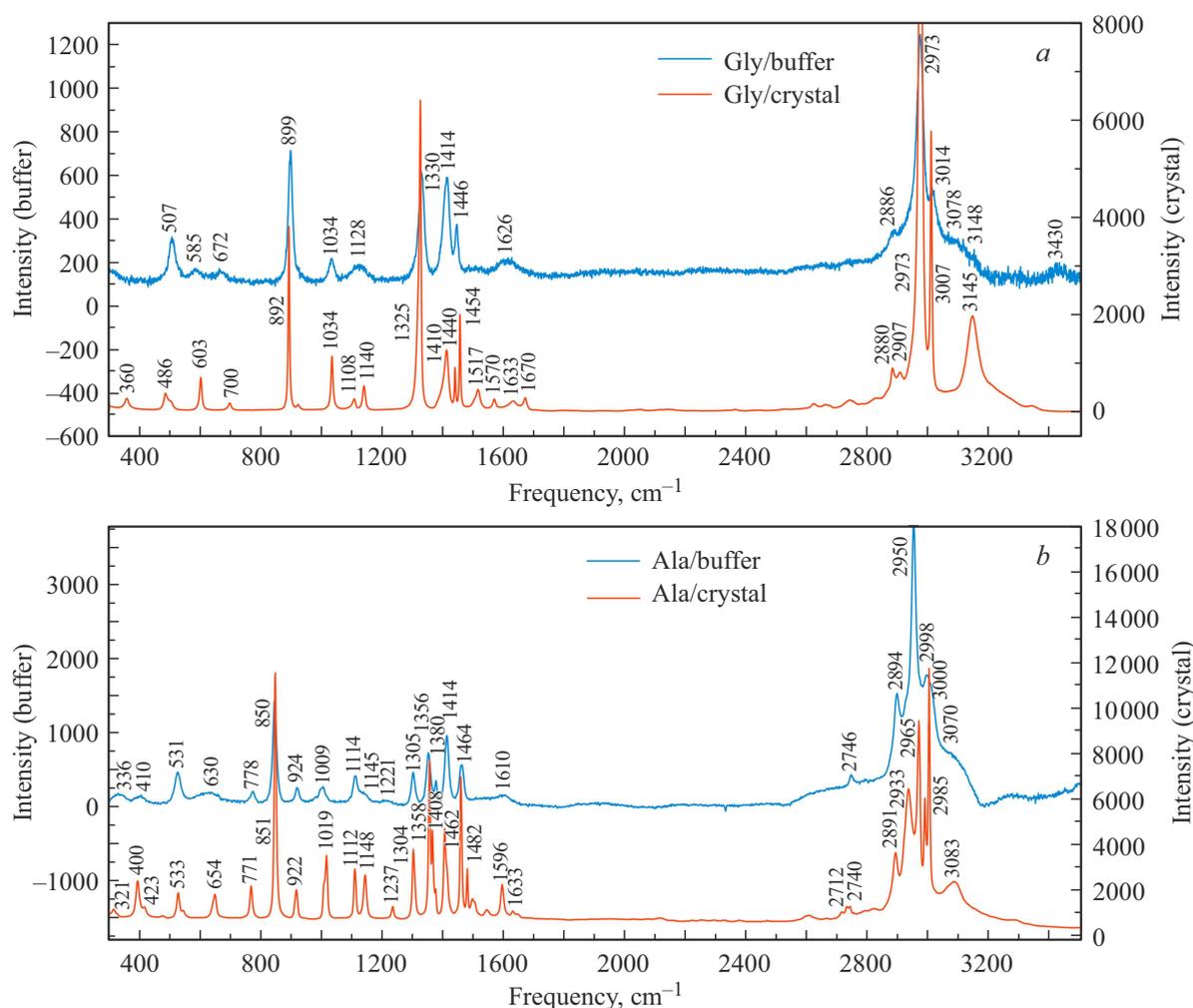


Рис. 2. Спектры КР глицина (а) и аланина (b) в виде кристаллического порошка и в буферном растворе в диапазонах 300 – 3500 cm^{-1} .

$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$. Кроме того, расчет молекулярного комплекса $\text{Gly}(\text{ZW})+7\text{H}_2\text{O}$ показывает, что угловые изгибы группы NH_3^+ в значительной степени сочетаются с деформационными угловыми модами $\delta(\text{H}_2\text{O})$ окружающих её молекул воды, что приводит к сильному размытию этих полос в области 1626 cm^{-1} в буфере.

Область 1200–1500 cm^{-1}

Несколько интенсивных полос наблюдаются в этой области КР спектра глицина как в порошке, так и в буферном растворе. Появление этих полос связано в основном с деформационными колебаниями бокового радикала $\text{R} = -\text{H}$. Самая интенсивная полоса при 1325 cm^{-1} (в буфере — 1330 cm^{-1}) обусловлена угловым колебанием $\delta(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$, к которому примешивается торсионное кручение $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$. В эту же полосу попадает симметричное растяжение карбоксильной группы $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ и валентное растяжение $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C})$. Интенсивная полоса при 1413 cm^{-1} (в буфере — 1415 cm^{-1}) соответствует симметричному угловому изгибу $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$, что хорошо

согласуется с такой же частотой аланина. Эти полосы можно считать реперными для глицина. Интенсивная полоса при 1455 cm^{-1} (в буфере — 1446 cm^{-1}) связана с торсионным кручением $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$, к которому примешивается деформационное угловое колебание $\delta(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$.

Область ниже 1200 cm^{-1}

Слабоинтенсивные полосы при 1108 и 1140 cm^{-1} связаны с деформационными торсионными кручениями $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ и $\tau(\text{NC}_\alpha\text{CO})$, к которым примешаны угловые изгибы $\delta(\text{HNN})$. Полоса средней интенсивности при 1034 cm^{-1} соответствует валентному колебанию связи $\nu(\text{N}-\text{C}_\alpha)$, она сохраняет свое положение и интенсивность в буферном растворе, поэтому может быть отнесена к реперным. Самой интенсивной в рассматриваемой области является полоса при 892 cm^{-1} (899 cm^{-1} в буфере), которая соответствует валентному колебанию связи $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C})$ с примесью углового колебания $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$. Данная полоса также может считаться реперной для глицина. Среднеинтенсивная полоса в

Таблица 1. Экспериментальные полосы КР (cm^{-1}) глицина и расчетные гармонические и ангармонические частоты (cm^{-1}) цвиттериона Gly(ZW), их абсолютные ($\Delta\nu = \nu^{\text{harm}} - \nu^{\text{anh}}$) и относительные ($\frac{|\Delta\nu|}{\nu^{\text{harm}}} \cdot 100\%$) сдвиги, полученные методами B3LYP(+GD3) и MP2(FC)

Эксперимент		B3LYP+GD3/def2TZVPP				B3LYP/def2TZVPP				MP2(FC)/def2TZVPP				Номер и тип колебаний, PED%	
кристалл	буфер	ν^{harm}	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{harm}	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{harm}	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$		
3145(m)	3148(sh)	3552	3355	-198	5.6	3552	3334	-218	6.1	3607	3292	-315	8.7	(24) $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ 100	
		3497	3315	-183	5.2	3498	3297	-201	5.7	3538	3224	-314	8.9	(23) $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$ 99	
		3170	2972	-199	6.3	3171	3013	-157	5.0	3234	3077	-157	4.9	(22) $\nu_{\text{asym}}(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$ -100	
3007(s)	3014(s)	3158	2886	-272	8.6	3146	2805	-341	10.8	3167	3042	-126	4.0	(21) $\nu(\text{N-H})$ 94	
		2973(s)	2973(s)	3112	2944	-168	5.4	3113	2987	-126	4.0	3143	2737	-406	12.9
1670(w)	1626(w)	1663	1611	-52	3.1	1664	1617	-47	2.8	1687	1659	-28	1.7	(19) $\delta(\text{HNH})$ 41, $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ -35	
1630(w)		1655	1751	95	5.7	1656	1630	-25	1.5	1669	1626	-43	2.6	(18) $\delta(\text{HNH})$ 75	
1570(w)		1639	1461	-178	10.9	1640	1462	-178	10.9	1650	1394	-256	15.5	(17) $\delta(\text{HNH})$ 38, $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ 46	
1455(m)	1446(m)	1474	1364	-110	7.5	1475	1435	-40	2.7	1486	1325	-160	10.8	(16) $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$ 52, $\delta_{\text{sym}}(\text{HC}_\alpha\text{H})$ 36	
1440(m)		1447	1446	-1	0.07	1446	1355	-91	6.3	1432	1449	17	1.2	(15) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$ 79, $\delta_{\text{sym}}(\text{HC}_\alpha\text{H})$ 10	
1413(m)		1415(m)	1372	1336	-36	2.6	1373	1318	-55	4.0	1389	1351	-38	2.7	(14) $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$, $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$ 67
1325(s)		1330(s)	1330	1118	-211	15.9	1332	1266	-66	5.0	1331	1235	-96	7.2	(13) $\delta_{\text{sym}}(\text{HC}_\alpha\text{H})$ 42, $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$ -28
			1306	1193	-113	8.7	1309	1259	-49	3.7	1321	1235	-86	6.5	(12) $\delta(\text{HCN})$ 67
1140(w)	1128(w)	1111	919	-191	17.2	1112	962	-150	13.5	1117	874	-243	21.8	(11) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ -68, $\delta(\text{HNH})$ 10	
1108(w)		1099	1017	-82	7.5	1103	1043	-60	5.4	1108	1098	-10	0.9	(10) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ 60, $\delta(\text{HNH})$ 15	
1034(m)		990	893	-96	9.7	993	898	-95	9.6	1041	892	-149	14.3	(9) $\nu(\text{N-C}_\alpha)$ 77	
925(w)		940	859	-81	8.6	940	817	-123	13.1	945	744	-202	21.4	(8) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ 62, $\delta(\text{HCN})$ -11	
892(s)		898(s)	864	851	-13	1.5	867	843	-24	2.8	880	869	-11	1.3	(7) $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$ 52, $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 18
700(w)		672(w)	673	680	7	1.0	676	666	-10	1.5	686	684	-2	0.3	(6) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 66, $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$ -16
603(m)		585(w)	575	462	-112	19.5	577	575	-2	0.3	575	566	-8	1.4	(5) $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$ 54, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ 18
486(w)		507(w)	497	473	-24	4.8	500	492	-8	1.6	509	502	-7	1.4	(4) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 63, $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$ -18
360(w)			290	390	100	34.5	298	228	-71	23.8	307	293	-14	4.6	(3) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 86
			258	497	238	92.2	269	29	-241	90	265	-58	-324	122	(2) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ 79
		106	-375	-481	454	110	-468	-578	526	111	-957	-1068	962	(1) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ 63, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ -15	

Обозначения: ν — валентное растяжение связи, δ — деформационное ножничное колебание (изгиб), τ — деформационное торсионное колебание (кручение), $\omega(\text{ABCD})$ — разновидность торсионного колебания, обозначает угол между вектором AD и плоскостью BCD, sym и asym — симметричное и асимметричное колебания.

порошке при 603 cm^{-1} соотносится с деформационными торсионными колебаниями $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$ и $\tau(\text{NC}_\alpha\text{CO})$, которые частично гасятся в буферном растворе из-за взаимодействий с окружающими молекулами воды, о чем свидетельствует размытие полосы 585 cm^{-1} в спектре буферного раствора. Слабоинтенсивная полоса при 486 cm^{-1} (в буфере — 507 cm^{-1}) связана в основном с деформационным изгибом $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$, к которому примешиваются валентные растяжения связей $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$. В порошке глицина наблюдается полоса слабой интенсивности при 360 cm^{-1} , которая соотносится с угловым колебанием молекулярного скелета $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$.

Интерпретация КР спектров аланина в гармоническом приближении

Область выше 3000 cm^{-1}

Серия интенсивных колебаний в этой области спектра КР связана с различными комбинациями растяжений связей групп $-\text{C}_\beta\text{H}_3$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{C}_\alpha\text{H}$ (табл. 2). Группы $-\text{C}_\beta\text{H}_3$ и $-\text{C}_\alpha\text{H}$ являются гидрофобными, поэтому их

колебания более активны. Среднеинтенсивная полоса при 2891 cm^{-1} (в буфере — 2894 cm^{-1}) соотносится с симметричными растяжениями группы $\nu_{\text{sym}}(\text{C}_\beta\text{H}_3)$. Интенсивные полосы при 2933 и 2965 cm^{-1} (в буфере — полоса при 2950 cm^{-1} с плечом 2925 cm^{-1}) связаны с комбинациями валентного колебания $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H})$ и асимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{asym}}(\text{C}_\beta\text{-H}_2)$. Интенсивная полоса при 2985 cm^{-1} (в буфере — широкая полоса при 2998 cm^{-1}) связана с валентным растяжением $\nu(\text{C}_\beta\text{-H})$. В эту же область попадает полоса 3000 cm^{-1} , которой соответствует, согласно расчетам, валентное колебание $\nu(\text{N-H})$. Малоинтенсивная широкая полоса при 3083 cm^{-1} соотносится с симметричными $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$ и асимметричными $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ колебаниями группы $-\text{NH}_2$.

Область $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$

В этой области КР спектра аланина наблюдаются малоинтенсивные полосы, возникающие в основном из-за угловых изгибов группы $-\text{NH}_2$ и асимметричного

Таблица 2. Экспериментальные полосы КР (cm^{-1}) аланина и расчетные гармонические и ангармонические частоты (cm^{-1}) цвиттериона Ala(ZW), их абсолютные ($\Delta = \nu^{\text{harm}} - \nu^{\text{anh}}$) и относительные ($\frac{|\Delta\nu|}{\nu^{\text{harm}}} \cdot 100\%$) сдвиги, полученные методами B3LYP(+GD3) и MP2(FC)

Эксперимент		B3LY+GD3/def2TZVPP				B3LYP/def2TZVPP				MP2(FC)/def2TZVPP				Номер и тип колебаний, PED%
кристалл	буфер	ν^{harm}	ν^{anh}	$\delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{harm}	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{harm}	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	
3083 (m)	3070 (sh)	3544	3417	-127	3.6	3545	3361	-184	5.2	3594	3401	-193	5.4	(1) $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ 98
		3486	3292	-194	5.6	3487	3315	-172	4.9	3523	3312	-211	6.0	(2) $\nu_{\text{sym}}(\text{NH})$ 97
3000 (s)	2998(s)	3159	2648	-511	16.2	3139	2960	-179	5.7	3201	3102	-99	3.1	(3) $\nu(\text{N-H})$ 96
2985 (s)		3139	3033	-106	3.4	3136	2633	-503	16.0	3180	3071	-109	3.4	(4) $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H})$ 85
2965(s)	2950(s)	3109	2977	-132	4.3	3109	3024	-85	2.7	3165	3043	-122	3.9	(5) $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H}) - \nu_{\text{asym}}(\text{C}_\beta\text{H}_2)$ 99
2933(s)	2925(sh)	3091	2990	-101	3.3	3092	2981	-110	3.6	3130	2645	-485	15.5	(6) $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H}) - \nu(\text{C}_\alpha\text{-H})$ -95
2891(m)	2894(s)	3039	2908	-131	4.3	3041	2899	-142	4.7	3085	2983	-102	3.3	(7) $\nu_{\text{sym}}(\text{C}_\beta\text{H}_3)$ 84
1633(w)	1610(w)	1660	1799	139	8.4	1659	1533	-126	7.6	1681	1646	-35	2.1	(8) $\delta(\text{HNH})$ 61, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$ 21
1596(m)		1648	1578	-70	4.3	1649	1598	-51	3.1	1664	1722	58	3.5	(9) $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -53, $\delta(\text{HNH})$ 26
1550(w)		1622	1727	105	6.5	1623	1843	220	13.6	1633	1445	-188	11.5	(10) $\delta(\text{HNH})$ 51, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ 20
1482(m)		1489	1633	144	9.7	1488	1543	55	3.7	1503	1486	-17	1.1	(11) $\delta(\text{HCH})$ 76, $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 20
1462(s)	1464(s)	1484	1499	15	1.0	1484	1487	3	0.2	1501	1451	-50	3.3	(12) $\delta(\text{HCH})$ 73, $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 22
1408(m)	1414(m)	1434	1275	-159	11.1	1434	1421	-13	0.9	1432	1374	-58	4.1	(13) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$ 61, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ 12
1378(sh)	1380(w)	1411	1400	-11	0.8	1411	1381	-30	2.1	1408	1410	2	0.1	(14) $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ 59, $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$ -25
1367(sh)		1383	1373	-10	0.7	1384	1346	-38	2.7	1387	1364	-23	1.7	(15) $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$ 56, $\delta(\text{HC}_\alpha\text{C}_\alpha)$ 13
1358(s)	1356(s)	1364	1328	-36	2.6	1363	1332	-31	2.3	1371	1169	-202	14.7	(16) $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$, $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$ -55
1304(m)	1305(m)	1313	1205	-108	8.2	1315	1250	-65	4.9	1310	1286	-24	1.8	(17) $\delta(\text{HC}_\alpha\text{C}_\beta)$ 47
1237(w)	1221(w)	1208	1403	195	16.1	1207	1328	121	10.0	1221	1188	-33	-2.7,	(18) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$ -27, $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ -23
1148(m)	1145(sh)	1126	1026	-100	8.9	1126	1101	-25	2.2	1132	1117	-15	1.3	(19) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 22, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$ 15
1112(m)	1114(m)	1102	1057	-45	4.1	1102	1040	-62	5.6	1122	1014	-108	9.6	(20) $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha)$ -28, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$ 20
1019(m)	1009(m)	1005	1170	165	16.4	1005	1158	153	15.2	1013	1019	6	0.6	(21) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 28, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$ -24
922(m)	924(m)	986	810	-176	17.8	987	977	-10	1.0	994	886	-108	10.9	(22) $\tau(\text{HNC}_\beta\text{C}_\alpha)$ -35, $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha)$ 28
851(s)	850(s)	885	862	-23	2.6	884	855	-29	3.2	914	915	1	0.1	(23) $\nu(\text{C-C}_\alpha)$ -61
		828	817	-11	1.3	827	818	-9	1.1	840	816	-24	2.9	(24) $\nu(\text{C-C}_\alpha)$ 44, $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ -19
771(m)	777(m)	770	825	55	7.1	768	797	29	3.8	770	764	-6	0.8	(25) $w(\text{OC}_\alpha\text{OC})$ -46, $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ -13
654(m)	630(w)	610	671	61	10.0	613	679	66	10.8	657	614	-43	6.5	(26) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 40, $\nu(\text{C-C}_\alpha)$ -17
533(m)	531(m)	516	557	41	7.9	517	521	4	0.8	528	507	-21	4.0	(27) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 56, $\nu(\text{C-C}_\alpha)$ -20
400(m)	410(w)	388	832	444	114	384	624	240	62.5	386	356	-30	7.8	(28) $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 63
321(w)	336(w)	332	320	-12	3.6	339	248	-91	26.8	337	448	111	32.9	(29) $w(\text{CC}_\beta\text{NC}_\alpha)$ 51, $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 15
		269	179	-90	33.5	269	284	15	5.6	278	87	-191	68.7	(30) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ 68
		233	31	-202	86.7	236	7	-229	97.0	255	325	70	27.5	(31) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$ 85
		223	273	50	22.4	219	617	398	182	249	231	-18	7.2	(32) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ 79
		57	184	127	223	56	459	403	720	53	118	65	123	(33) $\tau(\text{NC}_\alpha\text{CO})$ 65, $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$ -17

Обозначения: ν — валентное растяжение связи, δ — деформационное ножничное колебание (изгиб), τ — деформационное торсионное колебание (кручение), $\omega(\text{ABCD})$ — разновидность торсионного колебания, обозначает угол между вектором AD и плоскостью BCD, sym и asym — симметричное и асимметричное колебания.

валентного растяжения $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$. Полоса средней интенсивности при 1596 cm^{-1} в порошке соответствует асимметричному растяжению $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ и симметричному ножничному колебанию $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$. Слабоинтенсивные полосы при 1548 , 1633 и 1648 cm^{-1} связаны с несимметричными ножничными колебаниями $\delta_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ и асимметричным валентным колебанием $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, к которым примешиваются в буфере деформационные ножничные колебания молекул H_2O (табл. 3). В буферном растворе наблюдается одна широкая полоса при 1630 cm^{-1} , поскольку деформационные угловые колебания группы — NH_3 в значительной степени гасятся угловыми модами окружающих молекул воды.

Масштабирование гармонических частот для модели Ala(ZW) + $7\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает очень хорошее согласие с экспериментальным спектром аланина в буферном растворе (рис. 3, b).

Область $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$

В данной области наблюдаются несколько интенсивных полос в спектрах КР аланина, связанных с валентными растяжениями группы $\nu_2(\text{CO}_2)$, а также с деформационными колебаниями бокового радикала — C_βH_3 и группы — C_αH . Согласно расчетам (табл. 2), интенсивная полоса при 1462 cm^{-1} (в буфере — 1464 cm^{-1})

Таблица 3. Экспериментальные полосы КР (cm^{-1}) глицина и аланина в буферном растворе и гармонические частоты (cm^{-1}) дискретно-континуальных моделей Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O, полученные методом B3LYP+GD3

Буфер	Gly(ZW)+7H ₂ O (Scaled*)	Gly(ZW)+7H ₂ O	Номер и тип колебания	Буфер	Ala(ZW)+7H ₂ O (Scaled**)	Ala(ZW)+7H ₂ O	Номер и тип колебания
	3173	3343	(75) $\nu(\text{O-H})$		3146 3090	3344 3284	(84) $\nu(\text{O-H})$ (83) $\nu(\text{O-H})$,
3148 (sh)	3123	3290	(74) $\nu(\text{O-H})$,	3070(sh)	3060	3252	$\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ (82) $\nu(\text{N-H})$,
3078 (sh)	3077 3026	3242 3188	$\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ (73) $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ (72) $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$	2998 (s)	2988 2955	3176 3140	$\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$ (81) $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$ (80) $\nu(\text{N-H})$,
3014 (s)	3010	3171	(71) $\nu_{\text{asym}}(\text{C}\alpha\text{H}_2)$	2950 (s)	2950	3135	$\nu(\text{C}\alpha\text{-H})$ (79) $\nu(\text{C}\alpha\text{-H})$,
2973(s)	2973	3132	(70) $\nu(\text{N-H})$		2936	3120	$\nu_{\text{sym}}(\text{C}\alpha\text{H}_2)$ (78) $\nu(\text{C}\alpha\text{-H})$
	2939	3096	(69) $\nu_{\text{sym}}(\text{C}\alpha\text{H}_2)$	2925 (sh)	2930	3114	$-\nu_{\text{asym}}(\text{C}\beta\text{H}_2)$ (77) $\nu(\text{C}\alpha\text{-H})$
				2894 (s)	2867	3046	$-\nu(\text{C}\alpha\text{-H})$ (76) $\nu_{\text{sym}}(\text{C}\beta\text{H}_3)$
	1678	1709	(68) $\delta(\text{HNH})$,		1679	1710	(75) $\delta(\text{HNH})$,
	1673	1703	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (67) $\delta(\text{HNH})$,		1672	1703	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (74) $\delta(\text{HNH})$,
	1653	1682	$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (66) $\delta(\text{HNH})$,		1643	1674	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (73) $\delta(\text{HNH})$,
1626(w)	1644–1599	1673–1627	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (65)-(60) $\delta(\text{H}_2\text{O})$		1642	1673	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (72) $\delta(\text{HNH})$,
	1565	1593	(59) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$,	1610(w)	1630–1599	1660–1628	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ (71)-(67) $\delta(\text{H}_2\text{O})$
	1548	1576	$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (58) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$,		1561	1589	(66) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$,
			$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$		1545	1574	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (65) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$,
							$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$
1446(m)	1464	1489	(57) $\delta_{\text{sym}}(\text{C}\alpha\text{H}_2)$	1464(s)	1467	1494	(64) $\delta(\text{HC}\beta\text{H})$,
1415(m)	1415	1440	(56) $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$,	1414(m)	1414	1440	$\tau(\text{HC}\beta\text{C}\alpha\text{N})$ (63) $\delta(\text{HC}\beta\text{H})$,
	1351	1375	$\nu(\text{C}\alpha\text{-C})$ (55) $\tau(\text{HC}\alpha\text{CO})$,	1380 (w)	1391	1416	$\tau(\text{HC}\beta\text{C}\alpha\text{N})$ (62) $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$,
1330 (s)	1340	1363	$\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ (54) $\delta(\text{HCN})$,	1356(s)	1378	1403	$\nu(\text{C}\alpha\text{-C})$, $\tau(\text{HC}\alpha\text{CO})$ (61) $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$,
			$\tau(\text{HC}\alpha\text{CO})$,	1304 (m)	1325	1349	$\tau(\text{HC}\alpha\text{CO})$ (60) $\nu(\text{C}\alpha\text{-C})$,
			$\tau(\text{HNC}\alpha\text{C})$				$\nu(\text{O=C})$, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$
	1200	1222	(53) $\tau(\text{HNC}\alpha\text{C})$,	1221 (w)	1244	1267	(58) $\tau(\text{HC}\beta\text{C}\alpha\text{N})$,
1128 (w)	1140	1160	$\delta(\text{HNH})$ (52) $\tau(\text{HNC}\alpha\text{C})$,	1142 (sh)	1193	1215	$\tau(\text{HNC}\alpha\text{C}\beta)$ (57) $\tau(\text{HNC}\alpha\text{C}\beta)$,
1034 (m)	1004	1022	$\delta(\text{HNH})$ (51) $\nu(\text{C}\alpha\text{-N})$	1114 (m)	1100	1120	$\tau(\text{HC}\beta\text{C}\alpha\text{N})$ (56) $\nu(\text{C}\alpha\text{-C}\beta)$,
	946	962	(50) $\tau(\text{HNC}\alpha\text{C})$		1025	1044	$\nu(\text{C}\alpha\text{-N})$ (55) $\tau(\text{HC}\beta\text{C}\alpha\text{N})$,
				1009 (m)	1008	1027	$\tau(\text{HNC}\alpha\text{C}\beta)$ (54) $\tau(\text{HC}\beta\text{C}\alpha\text{-N})$,
				924 (m)	912	929	$\nu(\text{C}\alpha\text{-C}\beta)$ (53) $\nu(\text{C}\alpha\text{-N})$,
							$\nu(\text{C}\alpha\text{-C})$

Таблица 3. (продолжение)

Буфер	Gly(ZW)+7H ₂ O (Scaled*)	Gly(ZW)+7H ₂ O	Номер и тип колебания	Буфер	Ala(ZW)+7H ₂ O (Scaled**)	Ala(ZW)+7H ₂ O	Номер и тип колебания
899(s)	899	914	(49) $\nu(C_{\alpha}-C)$, $\delta(C_{\alpha}CO)$	850 (s)	881	898	(52) $\tau(HNC_{\alpha}C_{\beta})$, $\tau(H_2O)$
	877–769	893–783	(48)-(44) $\tau(H_2O)$		854	870	(51) $\nu(C_{\alpha}-N)$, $+\nu(C_{\alpha}-C)$, $\delta(CO_2)$
	746	759	(43) $\tau(HC_{\alpha}CO)$, $\tau(H_2O)$		848	864	(50) $\tau(H_2O)$
	726	738	(42) $\tau(HC_{\alpha}CO)$, $\tau(H_2O)$		811	826	(49) $\nu(C_{\alpha}-C)$, $\delta(CO_2)$, $\tau(H_2O)$
672(w)	621	632	(40)–(41) $\tau(H_2O)$	778 (m)	802	816	(48) $\tau(HNC_{\alpha}C_{\beta})$, $\tau(H_2O)$
	695–653	707–665	(39) $\delta(C_{\alpha}CO)$, $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$, $\tau(H_2O)$		783	799	(47) $\omega(C_{\alpha}OC)$, $\delta(C_{\alpha}CO)$
585 (w)	598	609	(46)–(44) $\tau(H_2O)$	630 (w)	772–690	786–703	(46)–(44) $\tau(H_2O)$
	573	583	(38) $\tau(HC_{\alpha}CO)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$		662	675	(43) $\delta(C_{\alpha}CO)$, $\nu(C_{\alpha}-N)$, $\nu(C_{\alpha}-C)$
	527	536	(37) $\tau(H_2O)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$		657–556	670–566	(42)–(40) $\tau(H_2O)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$
	486	495	(36) $\tau(HNC_{\alpha}C)$, $\tau(H_2O)$		531 (m)	540	550
507 (m)	471	480	(35) $\tau(H_2O)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$	531 (m)	512	521	(38) $\tau(HNC_{\alpha}C)$, $\tau(H_2O)$
	467	476	(34) $\delta(C_{\alpha}CO)$, $\nu(C_{\alpha}-C)$, $\nu(C_{\alpha}-N)$		481	489	(37) $\tau(H_2O)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$
	441	449	(33) $\tau(HNC_{\alpha}C)$, $\tau(H_2O)$		451	460	(36) $\tau(HNC_{\alpha}C)$, $\tau(H_2O)$
	427	435	(32) $\tau(HC_{\alpha}CO)$, $\tau(H_2O)$		444	452	(35) $\tau(H_2O)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$
320(w)	413	420	(31) $\tau(H_2O)$	410 (w)	424	431	(34) $\tau(H_2O)$
	405	412	(30) $\tau(HC_{\alpha}CO)$, $\tau(H_2O)$		413	420	(33) $\tau(H_2O)$
	326	331	(29) $\tau(H_2O)$, $\tau(HNC_{\alpha}C)$		393	400	(32) $\tau(H_2O)$
	289	295	(28) $\delta(CC_{\alpha}N)$		383	390	(31) $\delta(NC_{\alpha}C_{\beta})$, $\tau(H_2O)$
			(27) $\tau(HC_{\alpha}CO)$, $\tau(H_2O)$	336 (w)	327	333	(30) $\omega(CC_{\beta}NC_{\alpha})$, $\tau(H_2O)$

(*) Для частот глицина области выше 3000 cm^{-1} применялся масштабирующий множитель (ММ), равный 0.9492, а в области ниже 2000 cm^{-1} — $ММ = 0.9826$.

(**) Для частот аланина в области выше 3000 cm^{-1} применялся масштабирующий множитель, равный 0.941, а в области ниже 2000 cm^{-1} — $ММ = 0.982$.

и среднеинтенсивная полоса при 1482 cm^{-1} соотносятся с комбинациями углового изгиба $\delta(HC_{\beta}H)$ и торсионного колебания $\tau(HC_{\beta}C_{\alpha}N)$. Интенсивная полоса при 1408 cm^{-1} (в буфере — 1414 cm^{-1}) и плечо при 1378 cm^{-1} (в буфере — 1380 cm^{-1}) связаны с комбинацией симметричных ножничных колебаний групп $\delta_{\text{sym}}(CH_3)$ и $\delta_{\text{sym}}(NH)$. Среднеинтенсивная полоса при 1367 cm^{-1} связана с торсионным колебанием $\tau(HC_{\alpha}CO)$, к которому примешивается угловое колебание $\delta(HC_{\alpha}C_{\beta})$. Интенсивная полоса при 1358 cm^{-1} (в буфере — 1356 cm^{-1}) соответствует комбинации валентных растяжений $\nu_{\text{sym}}(CO_2)$ и $\nu(C_{\alpha}-CO_2)$. Это одна из реперных полос аланина. Среднеинтенсивная полоса при 1304 cm^{-1} (в буфере — 1305 cm^{-1}) соотносится с угловым колебанием $\delta(HC_{\alpha}C_{\beta})$.

Область ниже 1300 cm^{-1}

Среднеинтенсивная полоса при 1147 cm^{-1} и слабые интенсивные при 1236 cm^{-1} соотносится с деформационными торсионными колебаниями $\tau(HNC_{\alpha}C_{\beta})$ и $\tau(HC_{\beta}C_{\alpha}N)$. Эти полосы в буферном растворе гасятся в силу дополнительных водородных связей между группой $-NH_3$ и молекулами воды. Среднеинтенсивная полоса при 1112 cm^{-1} (в буфере 1114 cm^{-1}) связана с антисимметричными валентными колебаниями связей $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta}H_3)$ и $\nu(C_{\alpha}-NH_3)$, к которым примешиваются торсионные колебания $\tau(HNC_{\alpha}C_{\beta})$ и $\tau(HC_{\beta}C_{\alpha}N)$. Полоса средней интенсивности при 1019 cm^{-1} соответствует деформационным торсионным колебаниям $\tau(HNC_{\alpha}C_{\beta})$ и $\tau(HC_{\beta}C_{\alpha}N)$. Полоса средней интенсивности при 922 cm^{-1} (в буфере — 924 cm^{-1}) соотносится с дефор-

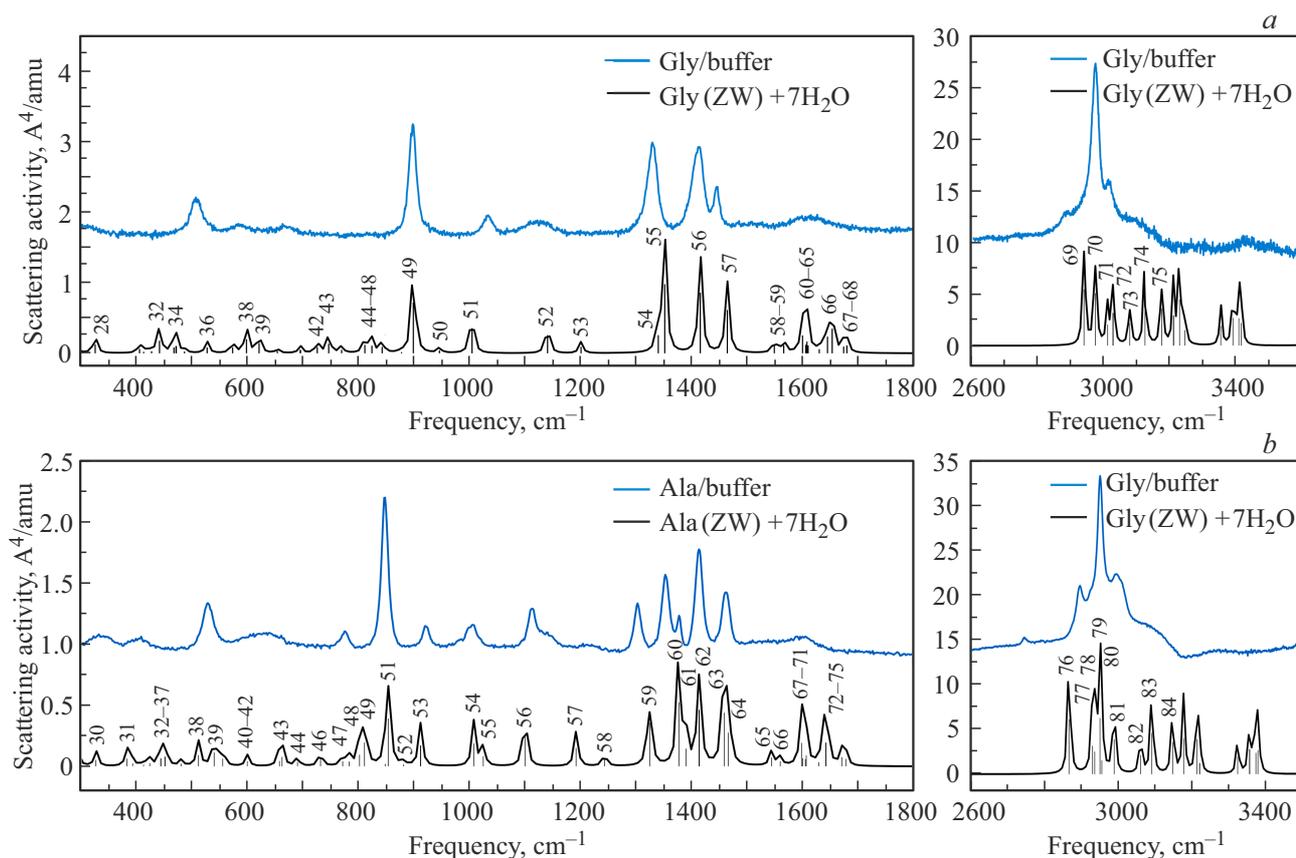


Рис. 3. Экспериментальные спектры КР глицина (а) и аланина (b) в буферном растворе и расчетные спектры КР для моделей Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O.

мационным торсионным колебанием $\tau(\text{HNC}_\beta\text{C}_\alpha)$, к которому примешивается валентное колебание $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$. Наиболее интенсивная реперная полоса аланина при 851 cm^{-1} (в буфере — 850 cm^{-1}) соответствует, согласно расчетам, симметричным валентным колебаниям связей с C_α -атомом: $\nu(\text{C}_\alpha-\text{NH}_3)$, $\nu(\text{C}_\alpha-\text{CO}_2)$ и $\nu(\text{C}_\alpha-\text{CH}_3)$. Среднеинтенсивная полоса при 771 cm^{-1} (в буфере — 777 cm^{-1}) соответствует деформационному колебанию типа $\omega(\text{OC}_\alpha\text{OC})$ с примешиванием углового изгиба $\delta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{N})$. Среднеинтенсивная полоса при 652 cm^{-1} связана с деформационным ножничным колебанием $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$ и валентным колебанием связи $\nu(\text{C}-\text{C}_\alpha)$, в буфере эта полоса сильно размыта из-за дополнительных крутильных колебаний молекул воды, связанных с группой $-\text{CO}_2$. Полоса средней интенсивности при 533 cm^{-1} (в буфере — 531 cm^{-1}) соответствует деформационным ножничным колебаниям каркасной структуры $\delta(\text{NC}_\alpha\text{C}_\beta)$ и $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$, к которым примешивается валентное колебание связи $\nu(\text{C}_\alpha-\text{CO}_2)$. Полосы низкой интенсивности при 400 cm^{-1} (в буфере — 410 cm^{-1}) и 321 cm^{-1} (в буфере — 336 cm^{-1}) соотносятся с деформационным колебанием $\omega(\text{CC}_\beta\text{NC}_\alpha)$ и крутильными колебаниями группы $-\text{NH}_3$. Эти полосы сильно размыты в буферном растворе из-за коллективных крутильных колебаний молекул воды, связанных с аминогруппой.

Наглядное сравнение экспериментальных и расчетных спектров КР для дискретно-континуальных моделей Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O показано на рис. 3. Нумерация колебательных мод соответствует данным из табл. 3. Для частот глицина в области выше 3000 cm^{-1} применялся масштабирующий множитель, равный 0.9492, а в области ниже 2000 cm^{-1} — множитель 0.9826. Частоты аланина масштабировались множителями 0.941 в области выше 3000 cm^{-1} и 0.982 в области ниже 2000 cm^{-1} . Видно, что гармоническое приближение обеспечивает хорошее согласие основных характеристических полос спектров КР глицина и аланина в области $300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

Ангармонические расчеты цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW)

Учет резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона важен для получения точных колебательных частот и интенсивностей, а также для правильной интерпретации экспериментальных спектров. Резонанс Ферми возникает, когда фундаментальная колебательная мода имеет частоту, близкую к частоте обертона или комбинационной частоте: $\omega_1 \approx \omega_2 + \omega_3$. Ключевым шагом ангармонических расчетов в этом случае является вычисление кубических

Таблица 4. Гармонические и ангармонические частоты (cm^{-1}) цвиттериона Gly(ZW), их абсолютные ($\Delta\nu = \nu^{\text{harm}} - \nu^{\text{anh}}$) и относительные ($\frac{|\Delta\nu|}{\nu^{\text{harm}}} \cdot 100\%$) сдвиги, полученные методом B3LYP/def2TZVPP при „отключении“ некоторых колебательных мод

Эксперимент		SkipPT2=Modes 1				SkipPT2=Modes 1, 2			SkipPT2=Modes 1,2,3			Номер и тип колебаний
кристалл	буфер	ν^{harm}	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	
3145 (m)	3148(sh)	3552	3365	-187	5.3	3353	-199	5.6	3352	-200	5.6	(24) $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$
	3078 (sh)	3498	3328	-170	4.9	3322	-175	5.0	3321	-176	5.0	(23) $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$
3007 (s)	3014(s)	3171	3011	-160	5.0	3013	-158	5.0	3014	-157	5.0	(22) $\nu_{\text{asym}}(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$
		3146	2774	-372	11.8	2756	-390	12.4	2837	-310	9.9	(21) $\nu(\text{V-H})$
2973 (s)	2973 (s)	3113	2994	-119	3.8	2985	-128	4.1	2988	-126	4.0	(20) $\nu_{\text{sym}}(\text{C}_\alpha\text{H}_2)$
1670 (w)		1664	1625	-39	2.3	1633	-31	1.9	1636	-28	1.7	(19) $\delta(\text{HNH}), \nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$
1630 (w)	1626 (w)	1656	1636	-20	1.2	1598	-58	3.5	1601	-54	3.3	(18) $\delta(\text{HNH})$
1570 (w)		1640	1478	-162	9.9	1527	-112	6.8	1520	-120	7.3	(17) $\delta(\text{HNH}), \nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$
1455 (m)		1475	1440	-35	2.4	1448	-27	1.8	1452	-23	1.6	(16) $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO}), \delta_{\text{sym}}(\text{HC}_\alpha\text{H})$
1440 (m)	1446(m)	1446	1377	-70	4.8	1365	-81	5.6	1376	-71	4.9	(15) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3), \delta_{\text{sym}}(\text{HC}_\alpha\text{H})$
1413 (m)	1415 (m)	1373	1322	-51	3.7	1318	-55	4.0	1323	-50	3.6	(14) $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2), \nu(\text{C}_\alpha-\text{C})$
1325 (s)	1330 (s)	1332	1265	-67	5.0	1269	-63	4.7	1273	-59	4.4	(13) $\delta_{\text{sym}}(\text{HC}_\alpha\text{H}), \tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$
		1309	1259	-50	3.8	1264	-45	3.4	1266	-43	3.3	(12) $\delta(\text{HCN})$
1140 (w)	1128 (w)	1112	81	-131	11.8	1004	-108	9.7	1008	-104	9.4	(11) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}), \delta(\text{HNH})$
1108 (w)		1103	1046	-57	5.2	1045	-58	5.3	1053	-50	4.5	(10) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}), \delta(\text{HNH})$
1034 (m)	1034 (m)	993	924	-69	6.9	930	-63	6.3	931	-62	6.2	(9) $\nu(\text{N}-\text{C}_\alpha)$
925 (w)		940	849	-91	9.8	875	-66	7.0	879	-62	6.6	(8) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}), \delta(\text{HCN})$
892 (s)	898 (s)	867	848	-19	2.2	846	-21	2.4	847	-20	2.3	(7) $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}), \delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$
700 (w)	672 (w)	676	666	-10	1.5	670	-6	0.9	666	-10	1.5	(6) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO}), \nu(\text{C}_\alpha-\text{C})$
603 (m)	585 (w)	577	577	0	0	586	9	1.6	587	10	1.7	(5) $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO}), \tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$
486 (w)	507 (w)	500	493	-7	1.4	496	-4	0.8	494	-6	1.2	(4) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO}), \nu(\text{C}_\alpha-\text{C})$
360 (w)		298	230	-68	22.8	249	-49	16.4	298	0	0	(3) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$
		269	131	-139	51.7	271	2	0.7	271	2	0.7	(2) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$
		110	113	3	2.7	113	3	2.7	113	3	2.7	(1) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}), \tau(\text{HC}_\alpha\text{CO})$

ангармонических констант k_{ijk} . Эти константы описывают как энергия системы меняется при одновременном возбуждении трех нормальных мод. Кубические ангармонические константы являются третьими производными энергии по нормальным координатам в точке равновесия: $k_{ijk} = (\partial^3 V / \partial q_i \partial q_j \partial q_k) | r = r_e$ и вычисляются в Gaussian 16 путем численного дифференцирования. В отличие от резонансов Ферми, которые являются результатом кубического взаимодействия, резонансы Дарлинг-Деннисона связаны с взаимодействием четырех колебательных мод. Они возникают, когда существуют два колебательных состояния, удовлетворяющие определенным условиям по энергии и симметрии и взаимодействующие через квартичные члены в разложении потенциальной энергии: $k_{ijk} = (\partial^4 V / \partial q_i \partial q_j \partial q_k) | r = r_e$. В простейшем случае резонанс Дарлинг-Деннисона (2-2) возникает между двумя обертонами или двумя комбинационными частотами, которые имеют близкие энергии: $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_3 + \omega_4$. Также в Gaussian 16 могут учитываться резонансы Дарлинг-Деннисона (1-1) и (1-3): $\omega_1 \approx \omega_2$ и $\omega_1 \approx \omega_2 + \omega_3 + \omega_4$. Хотя резонансы Дарлинг-Деннисона обычно слабее, чем резонансы Ферми, они могут оказывать существенное влияние

на колебательные спектры, особенно в молекулах с высокой симметрией.

Наличие у аминокислот многочисленных валентных растяжений типа $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C=O})$, а также деформационных угловых изгибов типа $\delta(\text{H-C-H})$, $\delta(\text{H-N-H})$ и $\delta(\text{O=C=O})$ указывает на возможность сильного взаимодействия между ними. Для уточнения значений колебательных мод нами были проведены ангармонические расчеты цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW) методом GVPT2 с учетом резонансов Ферми (1-2) и Дарлинг-Деннисона (1-1) и (2-2) на уровне теории функционала плотности B3LYP(+GD3)/def2TZVPP и теории возмущения MP2(FC)/def2TZVPP. Теоретически ожидалось, что значения ангармонических частот будут сдвинуты в низкочастотную область по отношению к гармоническим частотам. Мерой сдвига частот могут служить как абсолютные $\Delta\nu = \nu^{\text{harm}} - \nu^{\text{anh}}$, так и относительные $|\Delta\nu| \cdot 100\% / \nu^{\text{harm}}$ (в процентах от гармонической частоты) ангармонические сдвиги. Обычно ангармонический сдвиг считается сильным, если процентное изменение частоты превышает порог 5%, и очень сильным, если порог выше 10%. Оказалось, что расчеты методами B3LYP(+GD3) и MP2(FC) дают для некоторых фунда-

Таблица 5. Гармонические и ангармонические частоты (cm^{-1}) цвиттериона Ala(ZW), их абсолютные ($\Delta\nu = \nu^{\text{harm}} - \nu^{\text{anh}}$) и относительные ($\frac{|\Delta\nu|}{\nu^{\text{harm}}} \cdot 100\%$) сдвиги, полученные методом V3LYP/def2TZVPP при „отключении“ некоторых колебательных мод

Эксперимент		SkipPT2=Modes 1				SkipPT2= =Modes 1,2			SkipPT2= =Modes 1,2,3			SkipPT2= =Modes 1,2,3,6			Номер и тип колебаний
[3 кристалл]	буфер	ν^{harm}	ν^{anh}	$\delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	ν^{anh}	$\Delta\nu$	$\frac{ \Delta\nu }{\nu^{\text{harm}}}$	
3083 (m)	3070 (sh)	3545	3363	-182	5.1	3359	-186	5.2	3355	-190	5.4	3354	-191	5.4	(33) $\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$
		3487	3312	-175	5.0	3303	-184	5.3	3313	-173	5.0	3311	-175	5.0	(32) $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$
3000 (s)	2998 (s)	3139	3000	-139	4.4	3036	-103	3.3	2992	-147	4.7	3001	-138	4.4	(31) $\nu(\text{N-H})$
2985 (s)		3136	2737	-400	12.8	2698	-439	14.0	2779	-357	11.4	2775	-361	11.5	(30) $\nu(\text{C}_\beta\text{-H})$
2965 (s)	2950 (s)	3109	3021	-87	2.8	2997	-112	3.6	3011	-98	3.2	2991	-118	3.8	(29) $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H})-\nu_{\text{asym}}(\text{C}_\beta\text{H}_2)$
2933 (s)	2925 (sh)	3092	2967	-125	4.0	2970	-121	3.9	2959	-133	4.3	2958	-134	4.3	(28) $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H}) - \nu(\text{C}_\beta\text{-H})$
2891 (m)	2894 (s)	3041	2894	-147	4.8	2960	-81	2.7	2962	-79	2.6	2951	-90	3.0	(27) $\nu_{\text{sym}}(\text{C}_\beta\text{H}_3)$
1633 (w)	1610 (w)	1659	1574	-86	5.2	1747	88	5.3	1686	30	1.8	1670	11	0.7	(26) $\delta(\text{HNH}), \tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$
1596 (m)		1649	1618	-31	1.9	1617	-32	1.9	1621	-28	1.7	1620	-29	1.8	(25) $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2), \delta(\text{HNH})$
1550 (w)		1623	1781	159	9.8	1570	-53	3.3	1577	-46	2.8	1576	-47	2.9	(24) $\delta(\text{HNH}), \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
1482 (m)		1488	1518	29	1.9	1486	-2.0	0.1	1485	-3.0	0.2	1464	-24	1.6	(23) $\delta(\text{HCH}), \tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
1462 (s)	1464 (s)	1484	1472	-12	0.8	1456	-28	1.9	1451	-34	2.3	1449	-35	2.4	(22) $\delta(\text{HCH}), \tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
1408 (m)	1414(m)	1434	1437	3.0	0.2	1439	5.0	0.3	1432	-2.0	0.1	1434	0	0	(21) $\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3), \delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$
1378 (sh)	1380 (w)	1411	1365	-46	3.3	1369	-42	3.0	1371	-40	2.8	1372	-39	2.8	(20) $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3), \delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)$
1367 (sh)		1384	1326	-58	4.2	1324	-60	4.3	1341	-43	3.1	1339	-45	3.3	(19) $\tau(\text{HC}_\alpha\text{CO}), \delta(\text{HC}_\alpha\text{C}_\beta)$
1358 (s)	1356 (s)	1363	1346	-17	1.2	1337	-26	1.9	1322	-41	3.0	1326	-37	2.7	(18) $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2), \nu(\text{C}_\alpha\text{-C})$
1304 (m)	1305 (m)	1315	1273	-43	3.3	1274	-41	3.1	1272	-43	3.3	1273	-42	3.2	(17) $\delta(\text{HC}_\alpha\text{C}_\beta)$
1237 (w)	1221(w)	1207	1313	106	8.8	1271	64	5.2	1261	54	4.5	1238	31	2.6	(16) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta), \tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
1148 (m)	1145 (sh)	1126	1096	-30	2.7	1128	2.0	0.2	1114	-12	1.1	1112	-14	1.2	(15) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N}), \tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$
1112 (m)	1114 (m)	1102	1132	30	2.7	1089	-13	1.2	1076	-27	2.5	1076	-26	2.4	(14) $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha), \tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$
1019 (m)	1009 (m)	1005	1051	46	4.6	1046	41	4.1	1029	25	2.5	1027	23	2.3	(13) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N}), \tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta)$
922 (m)	924 (m)	987	988	1.0	0.1	981	-6.0	0.6	979	-8.0	0.8	983	-4.0	0.4	(12) $\tau(\text{HNC}_\alpha\text{C}_\beta), \nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha)$
851 (s)	850 (s)	884	852	-32	3.6	851	-33	3.7	853	-31	3.5	854	-30	3.4	(11) $\nu(\text{C-C}_\alpha)$
		827	820	-7.0	0.8	813	-14	1.7	814	-13	1.6	812	-15	1.8	(10) $\nu(\text{C-C}_\alpha), \delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$
771 (m)	777 (m)	768	785	17	2.2	778	10	1.3	775	7.0	0.9	772	3.0	0.4	(9) $\omega(\text{OC}_\alpha\text{OC}), \delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$
652 (m)	630 (w)	613	610	-3.0	0.5	609	-4.0	0.7	609	-4.0	0.7	609	-4.0	0.7	(8) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO}), \nu(\text{C-C}_\alpha)$
533 (m)	531 (m)	517	527	10	1.9	518	1.0	0.2	520	3.0	0.6	514	-3.0	0.6	(7) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO}), \nu(\text{C-C}_\alpha)$
400 (m)	410 (w)	384	639	255	66.4	545	161	41.9	548	164	42.7	384	0.0	0.0	(6) $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
321 (w)	336 (w)	339	322	-17	5.0	315	-23	6.8	329	-10	2.9	342	3.0	0.9	(5) $\omega(\text{CC}_\beta\text{NC}_\alpha), \delta(\text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
		269	240	-29	10.8	246	-23	8.6	251	-18	6.7	254	-15	5.6	(4) $\delta(\text{C}_\alpha\text{CO})$
		236	359	123	52.1	435	199	84.3	237	1.0	0.4	237	1.0	0.4	(3) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
		219	772	553	25.3	220	1.0	0.5	220	1.0	0.5	220	1.0	0.5	(2) $\tau(\text{HC}_\beta\text{C}_\alpha\text{N})$
		56	58	2.0	3.6	58	2.0	3.6	58	2.0	3.6	58	2.0	3.6	(1) $\tau(\text{NC}_\alpha\text{CO}), \tau(\text{HNC}_\alpha\text{C})$

ментальных частот как положительные, так и неоправданно большие отрицательные ангармонические сдвиги (табл. 1, 2). Наиболее сильные ангармонические сдвиги выделены в табл. 1, 2 жирным шрифтом.

Видно, что в области частот выше 3000 cm^{-1} преобладают сильные ($\sim 5\%$) ангармонические сдвиги для многих валентных растяжений связей $\nu(\text{C-H})$ и $\nu(\text{N-H})$, что по сравнению с гармоническими частотами лучше согласуется с экспериментом. Однако для некоторых колебательных мод наблюдаются неоправданно сильные ангармонические поправки ($> 10\%$), причем они разнятся для выбранных методов расчета. Так, для цвиттериона Ala(ZW) метод V3LYP+GD3 дает очень сильный сдвиг для колебательной моды (31) типа $\nu(\text{N-H})$, метод

V3LYP (без учета дисперсии) — для колебательной моды (30) типа $\nu(\text{C}_\beta\text{-H})$, а метод MP2(FC) — для смешанной моды (28) типа $\nu(\text{C}_\alpha\text{-H})-\nu(\text{C}_\beta\text{-H})$. Аналогичная ситуация имеет место для колебательных мод (20) и (21) цвиттериона Gly(ZW). Это объясняется различием рассчитанных энергий колебательных мод для используемых расчетных методов, что в свою очередь приводит к их учету или неучету в резонансах Ферми и Дарлинг-Деннисона.

В области частот $1500\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются преимущественно умеренные ангармонические сдвиги деформационных угловых изгибов $\delta(\text{HNH})$. Однако для колебательной моды (17) глицина и колебательной моды (24) аланина расчеты дали очень сильные отрица-

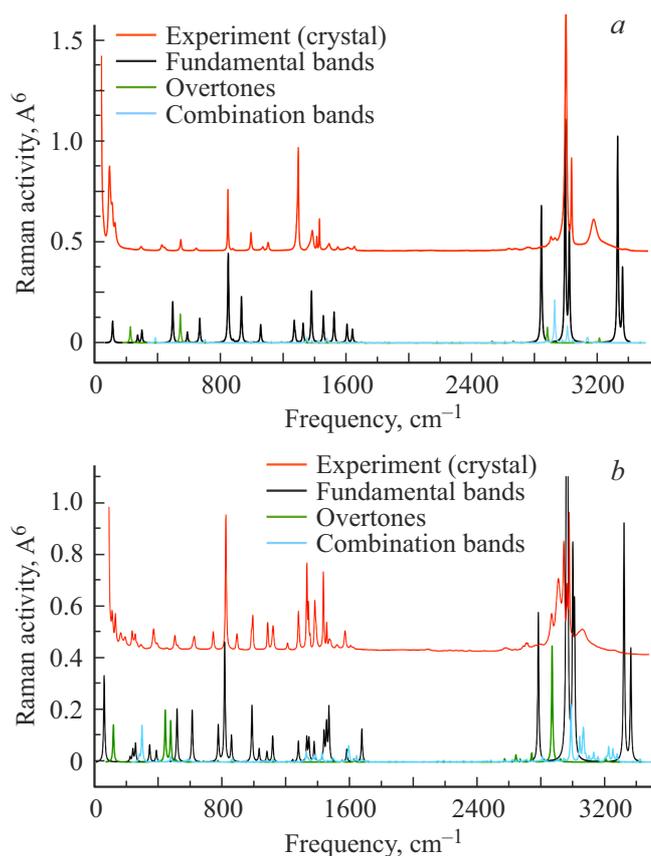


Рис. 4. Экспериментальные спектры КР глицина (а) и аланина (б) в кристаллическом виде и смоделированные ангармонические спектры КР для моделей Gly(ZW) и Ala(ZW).

тельные сдвиги. Это обусловлено как резонансами Ферми, возникающими между валентным растяжением связи $\nu(N-H)$ и обертонами деформационных угловых изгибов $\delta(HNH)$, так и резонансами Дарлингга-Деннисона (1-1) между угловыми колебаниями (17) и (19) цвиттериона Gly(ZW) и угловыми колебаниями (24) и (26) цвиттериона Ala(ZW). Также можно отметить, что метод B3LYP+GD3 дает сильные положительные сдвиги для частот в этой области, что не согласуется с экспериментальными данными.

В области частот 1200–1500 cm^{-1} ангармонические расчеты цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW) дают достаточно противоречивую картину из-за перемешивания частот и неоднозначности результатов, полученных различными методами. Тем не менее сравнимые сдвиги для большинства частот были получены методами B3LYP и MP2. Согласно B3LYP-расчетам, у цвиттериона Gly(ZW) возникает сильный резонанс Ферми между основной колебательной модой (14) и комбинацией колебаний (7)+(4), а также умеренные резонансы Дарлингга-Деннисона (1-1) между колебательными модами (14) и (13), (15) и (14), (16) и (15). Анализ B3LYP-расчета цвиттериона Ala(ZW) показал, что умеренные резонансы Ферми возникают между следующими коле-

бательными модами: (22) \approx (14) + (6), (19) \approx (13) + (6) и (19) \approx (9) + (8). Кроме того, наблюдаются заметные резонансы Дарлингга-Деннисона (1-1) между колебательными частотами (23) и (22), (23) и (21), (23) и (20), (22) и (20), (20) и (17), (19) и (18), (19) и (17).

В области частот ниже 1200 cm^{-1} были обнаружены значительные отрицательные сдвиги для многих ангармонических частот цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW). Особенно драматическая ситуация наблюдалась для самых низкочастотных торсионных колебаний, сдвиги которых оказались неправдоподобно большими. Известно, что такие сдвиги в ангармонических расчетах возникают из-за нестабильности численного дифференцирования при вычислении ангармонических констант, поэтому одним из расчетных параметров является шаг дифференцирования STEP. Мы просчитали ангармонические частоты как со стандартным шагом STEP=0.025, так и с рекомендованным в работе [18] шагом STEP=0.01, но улучшить результаты для низкочастотных мод не получилось. Это указывало на необходимость их исключения или „отключения“ во время ангармонических расчетов. Разработчики метода GVPT2 в программе Gaussian 16 предусмотрели такую возможность. С помощью ключа RedDim=Inactive=*n* можно исключить моды из рассмотрения, понижая тем самым размерность колебательной задачи. Ключ DataMod=SkipPT2=Modes является более мягким решением, которое позволяет модам участвовать в расчете, но отключает для них процедуру VPT2. В общем случае его рекомендуют использовать для улучшения сходимости и исправления нефизических результатов. Поэтому мы провели дополнительные ангармонические расчеты на уровне B3LYP/def2TZVPP для цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW), последовательно отключая некоторые низкочастотные моды из VPT2-процедуры. Результаты этих расчетов представлены в табл. 4, 5. Благодаря этому нам удалось добиться приемлемого согласия с экспериментальными данными; при этом для цвиттериона Gly(ZW) потребовалось отключить низкочастотные моды (1), (2) и (3), а для Ala(ZW) — низкочастотные моды (1), (2), (3) и (6). Далее ангармонические спектры КР цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW) были визуализированы с учетом обертонов и комбинационных полос и соотнесены с экспериментальными спектрами по реперным частотам 892 cm^{-1} глицина и 851 cm^{-1} аланина (рис. 4).

Заключение

В рамках гармонических расчетов методом B3LYP+GD3/def2TZVPP были верифицированы дискретно-континуальные модели цвиттерионов Gly(ZW)+7H₂O и Ala(ZW)+7H₂O. Показано, что экспериментальные спектры КР глицина и аланина в буферном растворе хорошо воспроизводятся путем простого масштабирования фундаментальных гармонических частот для этих моделей цвиттерионов.

Как показали ангармонические расчеты методом GVPT2 цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW), учет резонансов Ферми и Дарлинга-Деннисона не приводит автоматически к улучшению согласия с экспериментом. Только в области частот выше 3000 cm^{-1} ангармонические поправки существенно улучшают согласие с экспериментальными данными. В диапазоне частот $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ нам не удалось однозначно идентифицировать все экспериментальные полосы из-за перемешивания ангармонических частот и неоднозначности результатов, полученных различными методами. В области частот ниже 1200 cm^{-1} получились очень сильные, неправдоподобные сдвиги для самых низкочастотных торсионных колебаний. Тем не менее на уровне теории функционала плотности B3LYP/def2TZVPP (без учета дисперсии) и теории возмущения MP2(FC)/def2TZVPP были получены сопоставимые ангармонические сдвиги для многих фундаментальных частот цвиттерионов Gly(ZW) и Ala(ZW). Это указывает на необходимость таких сравнительных расчетов для исключения ошибок в интерпретации. Следует отметить, что метод GVPT2 дает приемлемое согласие с экспериментальными спектрами, если при VPT2-расчете отключить некоторые низкочастотные моды. Однако такую процедуру требуется проводить аккуратно, последовательно исправляя нефизические результаты. Несмотря на вышесказанное, учет ангармонических эффектов является важным шагом на пути к более точной интерпретации колебательных спектров, хотя и требует больших усилий даже для относительно небольших молекул.

Благодарности

Коллектив авторов выражает свою благодарность Владимиру Николаевичу Бочарову, сотруднику ресурсного центра „Геомодель“ физического факультета СПбГУ, за консультации и помощь при получении экспериментальных спектров. Также мы выражаем свою признательность коллективу Высокопроизводительного центра СПбГУ за техническую поддержку вычислительных ресурсов и программного обеспечения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.G. Csaszar, A. Perczel. *Progress in Biophysics & Molecular Biology*, **71**, 243 (1999).
- [2] F.R. Tortonda, J.-L. Pascual-Ahuir, E. Silla et al. *J. Chem. Phys.*, **109** (2), 592 (1998). DOI: 10.1063/1.476596
- [3] B.Z. Chowdhry, T.J. Dines, S. Jabeen, R. Withnall. *J. Phys. Chem. A*, **112** (41), 10333 (2008). DOI: 10.1021/jp8037945
- [4] A. Barth. *Progress in Biophysics & Molecular Biology*, **74**, 141 (2000). DOI: 10.1016/s0079-6107(00)00021-3
- [5] *Optical Spectroscopy and Computational Methods in Biology and Medicine* (Ed. by M. Baranska Springer, 2014). DOI 10.1007/978-94-007-7832-0
- [6] N. Derbel, B. Hernandez, F. Pfluger et al. *Phys. Chem. B*, **111**, 1470 (2007). DOI: 10.1021/jp0633953
- [7] B. Hernandez, F. Pfluger, M. Nsangou, M. Ghomi. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3169 (2009). DOI: 10.1021/jp809204d
- [8] N. Vyas, A.K. Ojha, A. Maternyb. *Vibrational Spectroscopy*, **55**, 69 (2011). DOI: 10.1016/j.vibspec.2010.08.007
- [9] I.V. Krauklis, A.V. Tulub, A.V. Golovin, V.P. Chelibanov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (10), 1598 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20100161
- [10] S. Xu, J.M. Nilles, K.H. Bowen. *J. Chem. Phys.*, **119** (20), 10696 (2003). DOI: 10.1063/1.1620501
- [11] S.M. Bachrach. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 3722 (2008). DOI: 10.1021/jp711048c
- [12] J.-Y. Kim, D.-S. Ahn, S.-W. Park, S. Lee. *RSC Adv.*, **4**, 16352 (2014). DOI: 10.1039/C4RA01217H
- [13] Alekseeva V.A., Krauklis I.V., Chizhov Y.V., Tulub A.V. *J. Struct. Chem.*, **65**, 2272 (2024). DOI: 10.1134/S0022476624110143
- [14] Грибов Л.А. *Колебания молекул* (Книжный дом „ЛИБРОКОМ“, М., 2009). 544 с.
- [15] P. Dančák, J. Kapitán, V. Baumruk et al. *J. Chem. Phys.*, **126**, 224513 (2007). DOI: 10.1063/1.2738065
- [16] E. Fermi. *Z. Phys.*, **71** (3–4), 250 (1931).
- [17] B.T. Darling, D.M. Dennison. *Phys. Rev.*, **57** (2), 128 (1940).
- [18] V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **122**, 014108 (2005). DOI: 10.1063/1.1824881
- [19] E.V. Boldyreva, T.N. Drebushchak, E.S. Shutova. *Z. Kristallogr.*, **218**, 366 (2003). DOI: 10.1524/zkri.218.5.366.20729
- [20] C. Tsuboi, K. Aburaya, F. Kimura et al. *CrystEngComm.*, **18**, 2404 (2016). DOI: 10.1039/C5CE02307F
- [21] Ресурсный центр „Геомодель“ СПбГУ: <https://researchpark.spbu.ru/index.php/geomodel-rus>
- [22] Magicplot Systems, LLC, 2021. <https://magicplot.com/>
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [24] Вычислительный центр СПбГУ: <https://researchpark.spbu.ru/index.php/cc-rus>
- [25] M.H. Jamroz. *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, program*, Warsaw, 2004–2010. <http://www.smmg.pl>