

УДК 539.194:547.677

АНАЛИЗ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ФЕНАНТРЕНА

И. Е. ДАВИДОВА, Ф. Л. ЭГЕНБУРГ

(Кафедра физики)

В настоящее время создан комплекс программ для автоматического распознавания органических соединений по молекулярным спектрам РАСТР. Но для успешной его работы необходимо располагать обширной машинной библиотекой молекулярных фрагментов, в которую входили бы не отдельные соединения, а целые ряды родственных молекул. Гомологическим рядам свойственна переносимость силовых постоянных [1]. Многие молекулы в литературе рассматривались неоднократно, однако для пополнения библиотеки молекулярных фрагментов не всегда возможно автоматическое перенесение полученных силовых постоянных и электрооптических параметров.

В данной работе был рассчитан колебательный спектр молекулы фенантрена с помощью сервисных программ, созданных В. А. Деметьевым и Л. А. Грибовым, при использовании экспериментальных значений частот в ИК-спектре [5]. Фенантрен является изомером антрацена, поэтому, как и в [3], для упрощения задачи полагалось, что длины связей С—С во всех частях равны 1,4 А, а все углы — 120°. В качестве нулевого приближения для силового поля было взято поле антрацена. Данное силовое поле не может полностью описать колебания фенантрена, так как, например, существует связь С—С (17), окружение которой отличается от окружения каких-

либо связей в молекуле антрацена (рис. 1 и 2). Для уточнения диагональных силовых постоянных координат типа растяжения связи использовались полуэмпирические зависимости между силовыми постоянными и индексами связей [4]. Последние получены с помощью программ для расчета электронной структуры [по 2].

Для дальнейшего уточнения силового поля была решена обратная задача. Фенантрен является плоской молекулой, поэтому задача четко распадается на две части: для частот, обусловленных плоскими колебаниями, и для частот, в которые вносят вклад неплоские колебания. Отнесение частот по блокам симметрии частично взято таким же, как и в работе [5].

Наибольшее расхождение между экспериментальными частотами и частотами, полученными в нулевом приближении, составляло 63 см⁻¹ для частоты 536 см⁻¹. Эта частота мало зависит от изменения естественных координат. Для приближения ее значения к экспериментальному решалась обратная задача с двумя параметрами, которые выбирали с учетом форм колебаний молекулы таким образом, чтобы производная квадрата данной частоты по этому параметру была максимальной, а производные квадрата остальных частот минимальными. Один из двух параметров строили как линейную комбинацию недиагональных сило-

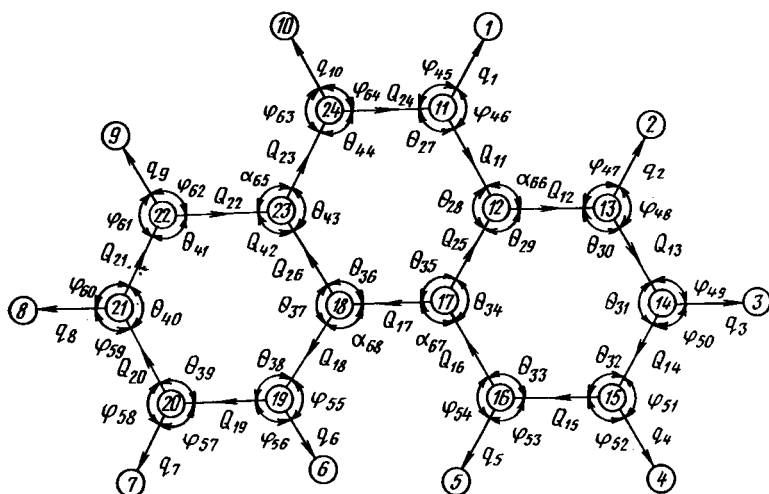


Рис. 1. Координаты растяжения связей (1—26) и изменения валентного угла на нелинейном участке (27—68).

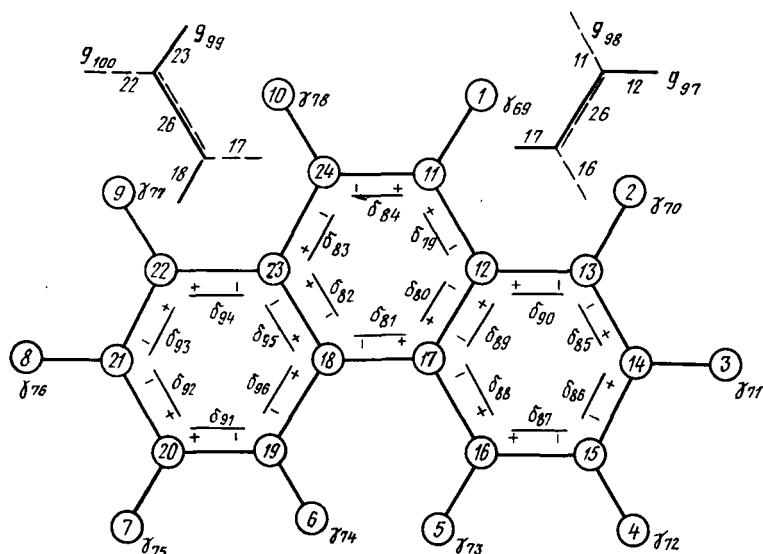


Рис. 2. Неплоские координаты типа выхода связи из плоскости (68—78) и типа изменения двугранного угла (79—100).

вых постоянных взаимодействия соседних Θ углов и взаимодействия этих же углов через один. Во второй параметр входили диагональные силовые постоянные Θ , φ и α углов.

Решалась также обратная задача для остальной совокупности частот. После ее решения на первом этапе рассчитанные значения частот значительно отклонялись от

экспериментальных: 712, 1572, 1616, 1038, 1340, 3019, 3037, 3082, 3094 см^{-1} . Формы колебаний частот 712, 1572, 1616, 1038, 1340 см^{-1} смешанные. Чтобы сдвинуть соответствующие им рассчитанные значения частот, ввели 4 параметра. Три из них являлись линейной комбинацией недиагональных силовых постоянных взаимодействия координат растяжения связи с

Таблица 1

Рассчитанные (р) и экспериментальные (э) значения частот колебаний молекулы фенантрена ν_i

Симметрия	$\nu_i, \text{см}^{-1}$		Симметрия	$\nu_i, \text{см}^{-1}$		Симметрия	$\nu_i, \text{см}^{-1}$		
	э	р		э	р		э	р	
A_1			B_2			A_2			
»	247	206	»	441	439	»	123	120	
»	408	393	»	536	510	»	251	250	
»	548	561	»	619	623	»	395	396	
»	711	737	»	712	722	»	513	513	
»	832	857	»	876	870	»	594	605	
»	1038	1011	»	1001	994	»	763	756	
»	1094	1081	»	1040	1053	»	791	801	
»	1144	1127	»	1144	1142	»	946	954	
»	1163	1154	»	1173	1168	»	969	961	
»	1203	1219	»	1227	1247	»	1159	1160	
»	1247	1244	»	1282	1278	»	1457	1460	
»	1304	1294	»	1340	1353	B_1			
»	1352	1337	»	1430	1420		»	124	97
»	1431	1405	»	1458	1443		»	234	253
»	1443	1421	»	1502	1481		»	426	421
»	1526	1508	»	1572	1593		»	495	491
»	1602	1573	»	1616	1644		»	715	692
»	1626	1616	»	3019	3012		»	732	745
»	3002	3012	»	3021	3033		»	817	820
»	3037	3033	»	3047	3051		»	871	863
»	3057	3065	»	3064	3066		»	950	961
»	3072	3071	»	3094	3071		»	1149	1148
»	3082	3078							

θ , ϕ и α углами. Четвертый параметр строился из недиагональных силовых постоянных взаимодействия координат растяжения связи. Два параметра, состоящие из совокупности диагональных силовых постоянных растяжения C—H связи, воздействовали на частоты порядка 3000 см⁻¹. Необходимость введения последних двух параметров обусловлена тем, что группа симметрии фенантрена меньше, чем у антрацена.

Отдельно решалась обратная задача для неплоских колебаний фенантрена. Выбирали 16 параметров, соответствующих тем силовым постоянным в нулевом приближении, от которых наиболее сильно зависели значения частот.

Анализ результатов расчета (табл. 1) показывает, что данное силовое поле удовлетворительно описывает как плоские, так и неплоские колебания молекулы.

Расчет колебаний молекулы фенантрена и его дейтерозамещенных проводился и ранее [6]. Предложено [5—7] частичное отнесение частот колебаний молекулы фенантрена по симметрии, основанное на экспериментально полученных колебательных, а также вибронных спектрах. Однако это

отнесение нельзя считать полным, а совпадение расчетных и экспериментальных значений частот удовлетворительным. Особенно велико расхождение для неплоских колебаний, где различие для некоторых из них достигает 80 см⁻¹ [6]. Кроме того, в отдельных случаях отнесение по симметрии экспериментальных частот носило противоречивый характер (в основном частоты в области 700—800 см⁻¹), либо оно не проводилось (для таких частот, как 103, 258, 422, 502 см⁻¹ и др.).

Нам удалось провести полное отнесение частот по симметрии, обусловленных неплоскими колебаниями. Для частот, в которые вносят вклад плоские колебания, вызывает сомнение отнесение частот 1602, 1572, 1626, 1616 см⁻¹ [5], так как именно для частоты 1602 см⁻¹ отклонение 29 см⁻¹ между экспериментальными и рассчитанными значениями было максимальным. Получить однозначный ответ можно только на основе анализа интенсивностей линий ИК-спектра на уровне решения обратной электрооптической задачи.

Силовое поле фенантрена, используемое для решения данной задачи, несмотря на необходимость введения некоторых новых эле-

Т а б л и ц а 2

Значения силовых постоянных, используемые при решении задачи о колебаниях молекулы фенантрена

Индексы силовых постоянных	Значения силовых постоянных*		Индексы силовых постоянных	Значения силовых постоянных*	
	0 — приближение	конечные		0 — приближение	конечные
30,32**	0,0000	-0,0505	45,45; 48,48	0,6885	0,7371
70,70**	0,6376	0,7045	51,52; 52,52	0,6885	0,7371
70,71**	0,1088	0,1930	66,66; 67,67	0,8097	0,8602
70,72**	0,0047	0,0473	88,88; 90,90	0,1728	0,0919
70,73**	0,0028	0,0323	81,81; 79,79	0,1728	0,0919
85,85**	0,2681	0,2120	89,89; 80,80	0,1023	0,0792
85,86**	0,1410	0,2160	81,88; 83,94	-0,0000	-0,0906
85,88**	-0,0635	-0,1023	71,71; 72,72	0,6114	0,7564
70,85**	0,2060	0,2292	86,97; 92,99; 79,99	0,0894	0,2123
70,86**	0,0872	0,1841	83,97	-0,0894	-0,2123
70,87**	-0,0274	-0,0719	1,1	8,5414	8,6954
97,97**	0,6429	0,7469	2,2; 5,5	8,5414	8,6864
30,31	-0,1154	-0,0649	3,3; 4,4	8,5414	8,4854
31,32; 29,30	-0,1154	-0,1659	11,12	1,9140	1,9567
27,44; 29,34	-0,1154	-0,1659	12,13; 12,25; 13,14	0,6612	0,7065
66,67; 29,67	0,0000	-0,0505	14,15; 15,16; 16,25	0,6612	0,7065
27,64; 31,51	0,0134	0,0639	12,14; 12,16; 13,15	-0,6612	-0,7065
31,48	0,0134	-0,0471	13,25; 14,16; 15,25	-0,6612	-0,7065
27,66; 30,66	0,0000	-0,0505	12,15; 13,16; 14,25	0,6612	0,7065
29,66; 34,67	0,0000	-0,0505	12,28; 16; 35	0,0000	-0,0564
67,68	-0,1154	-0,0659	12,30; 15,33	0,4975	0,5539
27,27; 30,30	1,1859	1,2375	12,47; 15,53; 15,52	0,1863	0,2427
31,31; 32,32	1,1859	1,2375	12,48; 15,51; 15,54	-0,3785	-0,4349
29,29; 34,34	1,1859	0,8699	12,66	0,7131	0,7695
14,31	0,4975	0,4316	14,32; 16,33; 25,35	0,4975	0,5634
14,49; 14,52	-0,3785	-0,4444	30,48; 32,51; 32,52	-0,0090	-0,0595
16,67	0,7131	0,7790	28,28	0,8213	0,7657
25,66; 25,67	-0,1797	-0,2456	27,44	-0,1154	-0,1103
27,27; 32,32	1,1889	1,1819	27,45	-0,0090	-0,0039
27,46	-0,0090	0,0466	46,46	0,6885	0,6329

* Значения силовых постоянных даны в 10⁶ см².

** Характерные элементы.

ментов, незначительно отличается от поля антрацена (табл. 2). Максимальное отклонение составляет $0,15 \cdot 10^6$ см⁻².

Итак, проведенный таким образом расчет и удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных частот подтверж-

дают предположение о переносимости силовых постоянных для молекул гомологического ряда аценов.

В заключение выражаем искреннюю благодарность В. А. Дементьеву за постоянный интерес и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. — 2. Баранов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1983. — 3. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблица параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 2, Новосибирск: СО АН СССР, 1982. — 4. Баранов В. И., Грибов Л. А. Расчеты электронно-колебательных спектров многоатомных молекул в Франк-Кондоновском и Герцберг-Теллеров-

ском приближениях. — Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, с. 91. — 5. Bree A., Solver F. G., Vilkos V. V. B. — J. of Mol. Spectr., 1972, vol. 44, p. 298. — 6. Schettino V., Neto N., Califano S. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 2724. — 7. Witt K., Mecke R. — Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 668. — 8. Hochstrasser R. M., Small G. J. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, N 6, p. 2270. — 9. Destail L., Rabaud M. — J. Chem. Phys., 1962, vol. 59, p. 166.

Статья поступила 24 октября 1984 г.

SUMMARY

Vector field is obtained to calculate the oscillation spectre of the phenanthrene molecule. Deviation of calculated frequencies from experimental ones is no more than 29 см⁻¹. Complete distribution of frequencies between symmetry blocks is described.