

УДК 539.196:535.33

## РАСЧЕТ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ

Т. Т. МЕРЗЛЯК, И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Проведен расчет частот колебаний молекул глиоксаля, акролеина, диацетила и 3-бутин-2-он-4-фенила с силовыми полями, полученными путем комбинирования полуэмпирических (для внутренних координат стандартных фрагментов из библиотеки) и квантовых (для координат стыков). Метод комбинированного силового поля наиболее эффективен для расчета крупных молекулярных систем, в состав которых входят достаточно замкнутые атомные группировки.

Теоретический расчет частот колебаний больших молекул требуется при решении самых разнообразных задач, связанных с интерпретацией спектров, последующим вычислением термодинамических функций молекул, идентификацией соединений с помощью систем искусственного интеллекта [9] и др. Расчеты могут быть выполнены на чисто полуэмпирической основе как с помощью задания силовых постоянных, предварительно определенных для отдельных структурных элементов и связей [2, 3] так и путем последовательных квантовых вычислений [6, 7, 8]. Однако и тот, и другой подходы не являются оптимальными: в первом случае необходимо распола-

гать большим количеством сведений о силовых постоянных различных атомных групп, что далеко не всегда удается, во втором — задача нередко становится излишне громоздкой.

Выход из положения можно найти, если учесть, что крупные молекулярные системы в большинстве своем имеют относительно замкнутые атомные группировки, причем значительное число колебаний локализовано внутри данного фрагмента. Это дает возможность воспользоваться свойством переносимости силовых постоянных для соединений со сходными группировками атомов [1] и определять только те параметры силового поля молекулы, которые

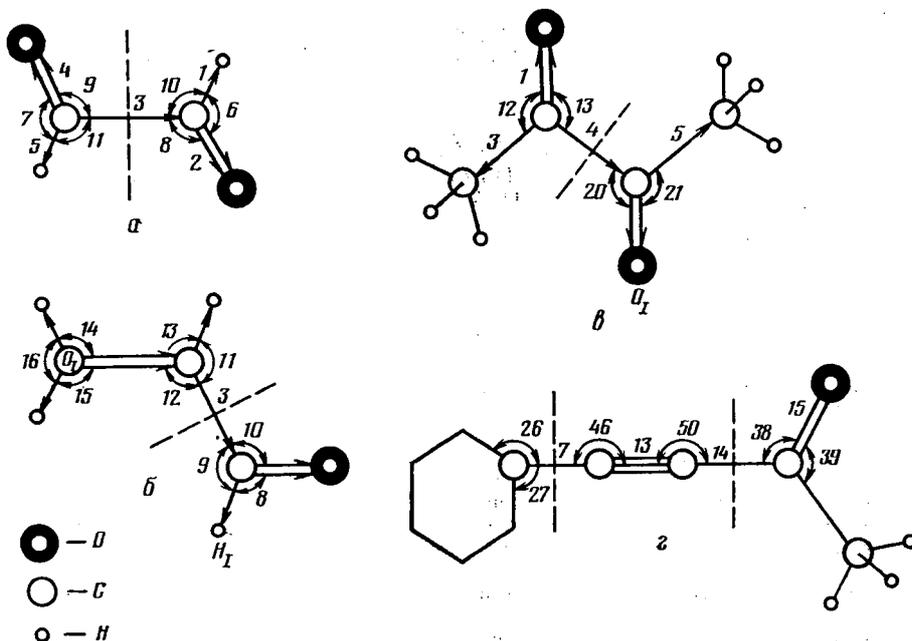


Рис. 1.. Пространственное строение молекул глиоксаля (а), акролеина (б), диацетила (в), 3-бутин-2-он-4-фенила (г) и их колебательные координаты в месте стыковки. Пунктиром разделены сшиваемые фрагменты.

относятся к месту стыка отдельных фрагментов. Последние уже нетрудно определить квантовомеханически по методу, например, изложенному в [6].

Окончательное полное силовое поле молекулы получается комбинированием полумпирического (для внутренних координат стандартных фрагментов из банка) и квантового (для координат стыков).

Поскольку такая техника еще мало изучена, представляет интерес исследовать возможность использования квантовомеханического метода MINDO/3 для определения силовых постоянных в месте стыка молекулярных фрагментов и их влияние на значения рассчитываемых частот колебаний всей системы.

В качестве исследуемых объектов были выбраны следующие соединения: глиоксаль (трансформа), акролеин (трансформа), диацетил, 3-бутин-2-он-4-фенил. Расчет проводили да основе полумпирического метода MINDO/3 [10] по программе, реализующей метод квантовомеханического определения параметров потенциальной функции в системе зависимых естественных координат на ЭВМ серии ЕС [7].

Пространственное строение исследуемых молекул и их колебательные координаты в месте стыковки фрагментов приведены на рис. 1. Исходная геометрия для квантовомеханического расчета выбиралась экспериментальной — глиоксаль, акролеин, диацетил [4] либо ее формировали на основе известных геометрических характеристик молекул, содержащих сходные атомные группировки, — для 3-бутин-2-он-4-фенила

на основе геометрии бензола [2] и ацетона [4].

Оптимизацию геометрии и расчет силовых постоянных осуществляли для отдельных частей молекулы, соответствующих стыкам составляющих ее атомных грушлпировок. Так, для 3-бутин-2-он-4-фенила оптимизацию и вычисление силовых полей проводили для группировки  $—C=C—CO$  в предположении, что силовые постоянные для бензольного кольца и метильной группировки известны. Для определения силовых полей фрагментов, составляющих молекулы глиоксаля, акролеина и диацетила и не имевшихся в библиотеке стандартных фрагментов, нами были выполнены специальные расчеты.

Расчет частот колебаний ИК-спектров молекул глиоксаля и акролеина с силовыми постоянными, полученными квантовомеханически на основе метода MINDO/3, дан в работе [11]. Для большинства частот согласие расчета и эксперимента удовлетворительное [11]. Однако частота валентного колебания  $C=O$  связи как в молекуле глиоксаля, так и в молекуле акролеина оказывается всегда завышенной более чем на  $200\text{ см}^{-1}$ , а частоты, связанные с колебаниями типа выхода  $C—H$  связи из плоскости  $C—C = 0$ , в молекуле глиоксаля сильно занижены. Наборы силовых постоянных, используемые в расчетах, авторами не приводятся.

Результаты оптимизации геометрии для исследуемых молекул в месте стыка представлены ниже:

#### глиоксаль

(3)\*  $C—C=1,50\text{ \AA}$ ;  
(10)  $CCH=116,27^\circ$

(8)  $CCO=123,86^\circ$ ;

(7)  $HCO=119,88^\circ$ ;

#### акролеин

(3)  $C—C=1,48\text{ \AA}$ ;  
(10)  $CCO=123,50^\circ$ ;  
(13)  $CCH=116,86^\circ$ ;  
(16)  $HCH=108,11^\circ$ ;

(8)  $HCO=121,41^\circ$ ;  
(11)  $CCH=117,28^\circ$ ;  
(14)  $CCH=127,08^\circ$ ;

(9)  $CCH=115,09^\circ$ ;  
(12)  $CCC=125,86^\circ$ ;  
(15)  $CCH=124,80^\circ$ ;

#### диацетил

(1)  $C=O=1,21\text{ \AA}$ ;  
(5)  $C—C=1,50\text{ \AA}$ ;  
(20)  $CCO=117,07^\circ$ ;

(3)  $C—C=1,50\text{ \AA}$ ;  
(12)  $CCO=119,75^\circ$ ;  
(21)  $CCO=119,75^\circ$ ;

(4)  $C—C=1,54\text{ \AA}$ ;  
(13)  $CCO=117,07^\circ$ ;

#### 3-бутин-2-он-4-фенил

(7)  $C—C=1,46\text{ \AA}$ ;  
(15)  $C=O=1,22\text{ \AA}$ ;  
(27)  $CCC=113,35^\circ$ ;  
(46)  $CCC=178,62^\circ$ ;

(13)  $C\equiv C=1,22\text{ \AA}$ ;  
(16)  $C—C=1,51\text{ \AA}$ ;  
(38)  $CCO=130,19^\circ$ ;  
(50)  $C\equiv CC=177,89^\circ$

(14)  $C—C=1,46\text{ \AA}$ ;  
(26)  $CCC=130,66^\circ$ ;  
(39)  $CCO=120,00^\circ$

\* Цифра в скобках означает номер естественной координаты для данной молекулы (см. рис. 1).

В таблице даны наборы рассчитанных в месте стыка силовых постоянных с учетом корректирующих множителей, предложенных в работе [8]. Так, для силовых постоянных растяжения связей корректирующей множитель принимался равным 0,75, для силовых постоянных валентных углов (кроме углов  $HCH$ ) — 1,20, силовых постоянных углов  $HCH$  — 1; взаимодействия типа связь — угол переносили из квантового расчета без изменений.

Для комбинированных наборов силовых постоянных решали прямые спектральные

задачи. Результаты сравнения вычисленных и экспериментальных [4, 12] частот нормальных колебаний для молекул акролеина, диацетила и 3-бутин-2-он-4-фенила представлены на рис. 2. Для силовых полей типа I (таблица) в рассматриваемом ча-

стотном интервале отклонения точек

лежат в пределах 1—5 % от единицы (рис. 2). И только в области  $200—400\text{ см}^{-1}$  наблюдаются единичные выбросы точек за этот предел. Специально проведенные на-

$$\frac{v_{расч}}{v_{эксп}}$$

**Силловые постоянные молекул глиоксаля, акролеина, диацетила  
и 3-бутин-2-он-4-фенила в области шивки,  
полученные в результате квантового расчета ( $K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ )**

Силловые постоянные	I		Силловые постоянные	II	
	I	II		I	II
Глиоксаль			Диацетил		
$K_{CC}$	$7,94 \pm 0,16$	8,09	$K_{CO}$	$16,83 \pm 3,01$	0,60
$K_{CC-CCO}$	$0,65 \pm 0,09$	0,41	$K_{CO-CC}$	$2,30 \pm 0,67$	
$K_{CC-CCN}$	$0,50 \pm 0,06$	0,60	$K_{CO-CCO}$	$0,62 \pm 0,25$	
$K_{CCO}$	$1,04 \pm 0,08$	0,68	$K_{CC}$	$6,09 \pm 1,03$	
$K_{CCN}$	$0,86 \pm 0,04$		$K_{CC-CCO}$	$0,37 \pm 0,13$	
Акролеин			$K_{CCO}$	$2,76 \pm 0,01$	1,70
$K_{CC}$	$7,80 \pm 0,44$		$K_{CCO-CCO}$	$1,31 \pm 0,08$	
$K_{CC-CCO}$	$0,328 \pm 0,15$		$K_{CCO-CCO_1}$	$-0,48 \pm 0,10$	
$K_{CC-CCN_1}$	$0,62 \pm 0,17$		3-бутин-2-он-4-фенил		
$K_{CC-CCN}$	$0,47 \pm 0,15$		$K_{CC_1}$	$9,37 \pm 0,44$	
$K_{CC-CCC}$	$0,66 \pm 0,15$		$K_{CC, C \equiv C}$	$1,29 \pm 0,49$	
$K_{NCO}$	$0,91 \pm 0,10$		$K_{C \equiv C}$	$21,82 \pm 1,38$	
$K_{CCO}$	$0,95 \pm 0,10$		$K_{CC}$	$8,36 \pm 0,35$	
$K_{CCO-CCN}$	$0,15 \pm 0,09$		$K_{CC-CO}$	$1,43 \pm 0,37$	
$K_{CCO-CCC}$	$0,05 \pm 0,08$		$K_{CO}$	$16,50 \pm 1,14$	
$K_{CCN_1}$	$1,34 \pm 0,10$		$K_{CCC}$	$1,93 \pm 0,94$	
$K_{CCN_1-CCN}$	$-0,04 \pm 0,09$		$K_{CCC-CCC}$	$1,27 \pm 0,90$	
$K_{CCN_1-CCC}$	$0,13 \pm 0,09$		$K_{CCO}$	$0,82 \pm 0,12$	
$K_{CCN_1}$	$0,69 \pm 0,10$		$K_{CCO-CCO}$	$0,33 \pm 0,19$	
$K_{CCC}$	$1,02 \pm 0,10$		$K_{C-C \equiv C}$	$0,23 \pm 0,04$	
$K_{C_1, CCN_1}$	$0,69 \pm 0,06$		$K_{C \equiv C-C}$	$0,04 \pm 0,03$	

Примечание. I — силловые постоянные, вычисленные квантовым способом; II — вычисленные силловые постоянные (уточненные с помощью обратной спектральной задачи).

ми исследования показали, что эти колебания относятся к слабохарактеристичным по форме скелетным колебаниям и не поддаются хорошему описанию в рамках используемой модели (адиабатическая модель многомерного осциллятора).

На рис. 3 приведены результаты расчета частот нормальных колебаний для молекулы глиоксаля, выполненного на базе комбинированного поля типа I (а) и на базе комбинированного силового поля типа II (б). В решении обратной спектральной задачи участвовало более половины (61 %) силловых постоянных (таблица), причем в их число вошли силловые постоянные не только в области шивки. Для варианта а

разброс точек  $\frac{\nu_{расч}}{\nu_{эсп}}$  лежит в пределах

10—12 % от единицы (для частоты 414—21 %), а для варианта б разброс уменьшается до 2—4 % (рис. 3).

На рис. 2 и 3 видно, что для относительно больших молекул (например, диацетил — 37 естественных координат, 3-бутин-2-он-4-фенил — 60 естественных координат) и даже для такой молекулы, как акролеин (23 естественные координаты), с достаточно замкнутыми группировками расчет нормальных колебаний с силловыми постоянными в месте стыка, взятыми из квантового расчета, уже дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Уточнение вычисленных силловых постоянных с помощью обратной спектральной задачи практически не приводит к существенному улучшению согласия вычисленного и экспериментального спектров. Поэтому для

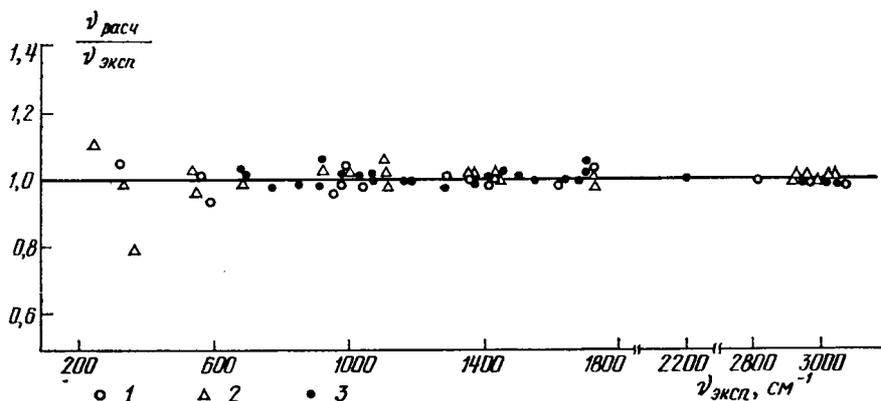


Рис. 2. Результаты сравнения экспериментальных и вычисленных ИК-спектров молекул акролеина (1), диацетила (2) и 3-бутин-2-он-4-фенила (3).

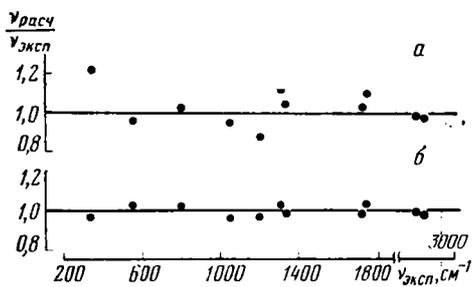


Рис. 3. Результаты сравнения экспериментального и вычисленного ИК-спектров молекулы глиоксаля. Эспликация дана в тексте.

молекул 3-бутин-2-он-4-фенила и акролеина обратная спектральная задача вообще не решалась. В то же время анализ данных, полученных при расчете частот нормальных колебаний молекулы глиоксаля (12 естественных координат), показывает, что уточнение используемого силового поля необходимо. Это, по-видимому, закономерно, так как в данном случае трудно выделить слабосвязанные друг с другом группировки и соответственно колебания, локализованные внутри отдельной группы. Возмущение, создаваемое в месте стыка фраг-

ментов, передается всей системе и вследствие малости системы затрагивает практически все колебания молекулы. Отсюда следует, что вычисление параметров потенциальной функции в таких случаях необходимо проводить для всей системы в целом. В более крупных молекулах переход от глиоксаля к молекулам акролеина диацетила и 3-бутин-2-он-4-фенила прослеживается такая закономерность: чем больше число степеней свободы имеет молекулярная система, тем более оправдан подход фрагментарного расчета с комбинированным полем. Выбрав фрагменты, параметры которых известны, мы сшиваем их и рассчитываем геометрические и силовые параметры лишь в области шивки. Очевидно, спектральные особенности таких систем в нулевом приближении могут быть описаны с помощью отдельных фрагментов.

Таким образом, необходимо дифференцированно применять метод комбинированных силовых полей для расчета ИК-спектров молекулярных систем. Наиболее эффективно этим способом могут быть рассчитаны крупные системы, в состав которых входят достаточно замкнутые группировки атомов, причем способ комбинированного построения потенциальной функции открывает с точки зрения затрат машинного времени новые возможности при расчетах колебаний больших молекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 1. — М.: Изд-во АН СССР, Науч. совет по спектроскопии, 1979, с. 93. — 3. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. — М.: Наука, 1986. — 4. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 5. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Алгоритм определения равновесной геометрии многоатомных молекул с автоматическим исключением зависимых координат. — Журн. структ. хим., 1985, т. 26, № 4, с. 42—47. — 6. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Квантово-химический метод определения силовых

постоянных многоатомных молекул в системе зависимых координат. — Журн. приклад. спектр., 1985, т. 43, № 2, с. 259—265. — 7. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. Деп. ВИНТИ, 29 мая 1985, № 3747—85. — 8. Шатохин С. А. Эффективный метод квантово-химического расчета параметров потенциальной функции и колебательных спектров многоатомных молекул в системе зависимых координат. — Автореф. канд. дис. М., 1985. — 9. Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. — М.: Наука, 1980. — 10. Binham R. C., DeWarg M. J. S., LoP. H., — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 6, p. 1285. — 11. Pauchenko J. U. N., Pulay P., Torok F. — J. Mol. Struct., 1976, vol. 34, p. 283—289. — 12. The Sadtler Standard spectra. Raman spectra. — Philadelphia. Sadtler Research Laboratories, 1973.

Статья поступила 6 ноября 1986 г.

## SUMMARY

Vibration frequencies of glyoxal acrolein, diacetyl and 3-butine-2-one-4-bhenol molecules were calculated by combined force field technique. The data obtained are compared with the experimental data. The results of partial geometrical optimization and the determined force constants in the field of lacing fragments forming the examined molecules are presented.