

УДК 539.196:535.33

КВАНТОВЫЙ РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО

(Кафедра физики)

Рассчитаны параметры потенциальной функции и определены силовые поля для метиламина, диметиламина и триметиламина. Для этих соединений на базе вычисленных силовых постоянных получены частотные спектры, хорошо согласующиеся с экспериментом. Показано, что способ комбинированного построения потенциальной функции на основе экспериментальных и вычисленных квантово-механическим методом силовых постоянных дает возможность анализировать колебательные спектры сложных структур.

Проблема идентификации химических соединений с помощью систем искусственного интеллекта связана с созданием и постоянным расширением библиотеки стандартных фрагментов, содержащей их геометрические, силовые и электрооптические параметры. Использование техники фрагментарного расчета с помощью сформированной базы данных значительно упрощает получение расчетного спектра сложных структур. Для решения такого рода задач необходим единый набор молекулярных параметров, описывающих спектр любого соединения того или иного ряда.

Ранее были рассчитаны параметры потенциальной функции и определены силовые поля для кислородсодержащих соединений [2, 3]. Настоящая работа является продолжением исследований, связанных с получением единого набора молекулярных параметров для класса азотсодержащих соединений. С этой целью были определены частоты нормальных колебаний молекул метиламина, диметиламина и триметилами-

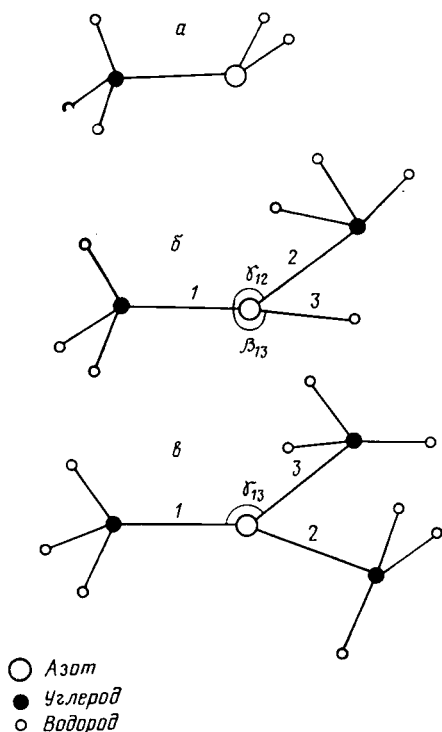


Рис. 1. Пространственное строение молекул метиламина (а), диметиламина (б), триметиламина (в) и их колебательные координаты в области сшивки.

Исходная геометрия для молекул метиламина и диметиламина с целью ее оптимизации была выбрана на основании экспериментальных данных [5], а для триметиламина модельная геометрия была сформирована на основе указанных молекул.

Результаты оптимизации геометрии для исследуемых молекул: метиламин: $C-N=1,42 \text{ \AA}$, $C-H=1,11$, $C-H_1=1,12$, $N-H=1,04 \text{ \AA}$; $\angle NCH_1=118,41^\circ$, $\angle CNH=111,70$, $\angle HCN=104,90$, $\angle NCH=111,78$, $\angle HNH=107,06^\circ$; диметиламин: $C-N=1,41 \text{ \AA}$, $C-H=1,11$, $C-H_1=1,12$, $N-H=1,04 \text{ \AA}$; $\angle NCH_1=116,11^\circ$, $\angle NCH=112,10$, $\angle HCN=105,87$, $\angle CNC=116,22$, $\angle CNH=115,47^\circ$; триметиламин: $C-N=1,49 \text{ \AA}$, $C-H=1,11 \text{ \AA}$; $\angle NCH_1=109,60^\circ$; $\angle NCH=109,93$, $\angle HCN=109,11$, $\angle CNC=117,17^\circ$.

Полученные оптимизированные геометрии хорошо согласуются с данными, использованными в работах [4, 5]. Различие в длинах связей и углах находится соответственно в пределах 0,03 и 3,00 \AA .

В таблице представлены наборы рассчитанных силовых постоянных и постоянных, уточненных в процессе решения обратной спектральной задачи, для исследуемых молекул. Данные о силовых полях приведены с учетом корректирующих множителей [7]. Для силовых постоянных растяжения связей множитель принимался равным 0,75, для силовых постоянных валентных углов (кроме углов $\angle HCN$) — 1,20, силовых постоянных углов $\angle HCN$ — 1, взаимодействия типа связь — угол силовые постоянные переносились из квантового расчета без изменений. Наборы силовых постоянных, полученные в результате обработки данных из квантовых расчетов (корректирующие множители, решение обратных спектральных задач), использовали для решения прямых спектральных задач.

На рис. 2 даны результаты сравнения вычисленных (с набором 1, таблица) и экспериментальных [4, 5] частот нормальных колебаний для метиламина, диметиламина и триметиламина. Расчетный спектр двух

на на базе параметров потенциальной функции, полученных в результате квантового расчета с применением полуэмпирического метода MINDO/3 [9], реализованного в программах [6] в системе зависимых координат на ЭВМ серии ЕС.

Оптимизация геометрии для исследуемых систем и расчет параметров потенциальной функции для метиламина были осуществлены полностью для всей молекулы. Силовые постоянные для диметиламина и триметиламина вычисляли в области сшивки, т. е. определяли только те параметры потенциальной функции молекулы, которые относятся к месту стыка отдельных фрагментов. В этом случае деформируются только те внутренние координаты, которые прилегают к рассчитываемому фрагменту. Воспользовавшись свойством переносимости силовых постоянных в ряду молекул с одинаковыми структурными элементами, можно определить эту часть силового поля. Данный метод и был применен для расчета силовых постоянных диметиламина и триметиламина. В качестве сшиваемого фрагмента использовали ранее изучаемый фрагмент — CH_3 (рис. 1).

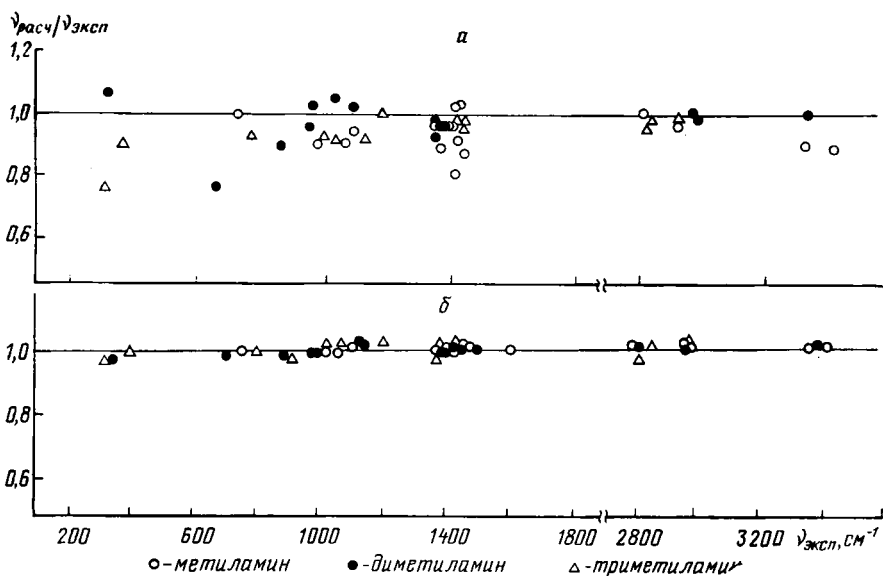


Рис. 2. Результаты сравнения экспериментальных и вычисленных частот для всех рассматриваемых систем (таблица, набор силовых постоянных 1 и 2 — соответственно а и б).

последних молекул получен на базе комбинированных полей. В этом случае квантовым способом определяли только те параметры силового поля молекулы, которые относятся к месту сшивки фрагментов $>N-CH_3$. Использование свойства переносимости силовых постоянных для соединений со сходными группировками атомов [1] позволило создать полное силовое поле комбинированием рассчитанного в месте сшивки и набором силовых постоянных для известных фрагментов. Так, для молекул диметиламина и триметиламина при решении прямых спектральных задач применяли наборы 1 (таблица) для сходных группировок — силовые постоянные из набора для метиламина (набор 2, таблица). На основе силового поля, сформированного таким образом, решались прямые задачи в нулевом приближении.

Анализ данных, полученных при расчете частот нормальных колебаний указанных соединений, показывает, что силовые поля, определенные с помощью метода MINDO/3 (таблица, набор 1) без уточнения, уже удовлетворительно описывают частотный спектр практически во всем рассматриваемом интервале: отклонение точек $\nu_{расч}/\nu_{эксп}$ от единицы не больше 20 % (рис. 2). На этом рисунке представлены результаты сравнения вычисленных частот нормальных колебаний и экспериментальных для всех исследуемых молекул. Далее силовые поля нулевого приближения уточняли с помощью обратной спектральной задачи (таблица, набор 2). Результаты расчета частот нормальных колебаний для рассматриваемых структур с уточненным полем приведены на рис. 2. Использование результатов квантового расчета в качестве нулевого приближения в процессе решения обратных спектральных задач позволяет получить набор параметров потенциальной функции, хорошо согласующихся с литературными эмпирическими данными [4, 5]. Разброс точек $\nu_{расч}/\nu_{эксп}$ для этого случая практически во всем частотном интервале уменьшается до 3—5 %.

Настоящая работа и практика предыдущих расчетов показывают, что для молекул, описываемых сравнительно небольшим числом естественных координат (метиламин — 14 координат), параметры потенциальной функции необходимо вычислять для всей системы в целом, так как трудно выделить колебания, локализованные внутри отдельной группы. Для более крупных моделей (диметиламин — 24 координаты, триметил-

Набор силовых постоянных для молекул метиламина, диметиламина и триметиламина в области шивки, полученных в результате квантового расчета (1) и уточненных с помощью обратной спектральной задачи (2)

Параметр	Силовые постоянные ($K \cdot 10^6$), см ⁻²		Параметр	Силовые постоянные ($K \cdot 10^6$), см ⁻²	
	1	2		1	2
Метиламин			Диметиламин		
KCN	7,80±0,27	7,80	KCN	7,61±0,25	7,90
KCN-CN	-0,64±0,36	0,20	KCN-CN	0,71±0,21	0,60
KCN-NCH	0,20±0,10		KCN-CNН	0,83±0,08	0,45
KCN-CNН	0,66±0,11	0,66	KNH	9,45±0,45	10,60
KCH	7,64±0,18	7,95	KNH-CNН	0,42±0,10	0,43
KCH-CH	—	-0,11	KCNC	1,60±0,17	1,28
KCH-NCH	0,78±0,15	0,40	KCNH	0,73±0,03	1,30
KCN-HCH	0,51±0,09	0,35	KCNH-CNН	0,06±0,03	0,40
KNH	8,78±0,47	10,80	Триметиламин		
KNH-CNН	0,43±0,17	0,05	KCN	7,72±0,19	7,90
KNH-HNH	0,34±0,14	0,34	KCN-CN	0,73±0,09	0,60
KNCH	0,91±0,08	1,25	KCNC	1,93±0,11	1,90
KNCH-NCH	—	0,05	KCNC-CNС	0,24±0,07	0,50
KNCH-HCH	0,09±0,04	-0,03			
KCNH	0,91±0,06	1,20			
KCNH-CNН	-0,03±0,03	-0,36			
KCNH-HNH	—	-0,03			
KNCH	0,73±0,09	0,65			
KNCH-HCH	0,11±0,08	-0,03			
KNHН	0,75±0,07	0,72			

амин — 33 координаты), в состав которых входят достаточно замкнутые группировки, позволяющие фиксировать эту часть внутренних геометрических характеристик (длин связей, валентных углов и др.), вычисляются только те параметры модельного потенциала, которые связаны с меняющимися координатами. Для таких конфигураций более оправдан способ комбинированного построения потенциальной функции — подход фрагментарного расчета [3, 8], благодаря которому в значительной мере расширяются возможности анализа колебательного спектра крупных молекулярных структур.

ЛИТЕРАТУРА

- Грибов Л. А., Дементьев А. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 2. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов Л. А. Квантово-химический расчет силовых полей молекул ряда альдегидов и кетонов в системе зависимых координат. — Журн. прикл. спектр., 1987, т. 47, № 1, с. 89—96. — 3. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов Л. А. Расчет частот колебаний многоатомных молекул методом комбинированного поля. — Изв. ТСХА, 1987, вып. 3, с. 181—184. — 4. Попов Е. М., Желтова Р. И., Коган Г. А. Колебательные спектры и силовые поля метиламина, диметиламина, триметиламина. — Журн. структ. хим., 1969, т. 10, с. 1119—1122. — 5. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 6. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перелыгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. — Деп. ВИНТИ, 29 мая 1985, № 3747—85. — 7. 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. — 8. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перелыгин И. С. Фрагментарный способ расчета силовых постоянных молекул с использованием экспериментальных и квантово-механических данных. Журн. прикл. спектр., 1986, т. 44, № 5, с. 849—853. — 9. Binham R. C., De Wag M. J. S., Lo P. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 6, p. 1285.

Статья поступила 22 февраля 1988 г.

SUMMARY

Parameters of potential function are calculated and force fields for methylamine, dimethylamine and trimethylamine are determined. Frequency spectra based on calculated force constants for these compounds are in good correlation with the experiment. It is shown that the method of combined construction of potential function based on experimental force constants and on those calculated by quantum-mechanical technique allows to analyze vibration spectra of complex structures.