

УДК 541.6

Ю.Н. ПАНЧЕНКО

**ПЕРЕНОС СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ И МАСШТАБИРУЮЩИХ
МНОЖИТЕЛЕЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧАХ**

Обсуждены предсказательные возможности методов перенесения силовых постоянных и масштабирующих множителей на силовые поля родственных молекул при решении колебательных задач для последних. Отмечены преимущества метода масштабирования квантово-механических силовых полей молекул и перенесения масштабирующих множителей. В качестве примера привлечены колебательные спектры поворотных изомеров бутандиена-1,3. Соотнесение частот колебаний поворотных изомеров проверено с помощью матрицы, аналогичной матрице Душинского.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития расчетной колебательной спектроскопии [1 — 4] характеризует завершение перехода от решения обратной колебательной задачи (ОКЗ) на базе эмпирического исходного силового поля к нахождению масштабирующих множителей (ММ) для коррекции квантомеханического (КМ) силового поля. При этом в случае традиционного подхода вслед за решением ОКЗ следует перенос найденных силовых постоянных с последующей их подгонкой для каждой новой молекулы из ряда исследуемых соединений. Использование в этом подходе вместо чисто эмпирического исходного силового поля результатов КМ расчетов (см., например, [5]) не меняет существа традиционной идеологии решения ОКЗ и переноса силовых постоянных.

Современный подход использует перенос ММ на КМ силовые поля родственных молекул, рассчитанные в одинаковом теоретическом приближении, без дальнейшей их коррекции для каждой изучаемой молекулы. При этом имеется в виду использование метода масштабирования Пулаи, впервые примененного в [6, 7] и получившего теоретическое обоснование в [8, 9]. Сопоставление и анализ этих двух подходов проведены в [10 — 12]. Некоторые аспекты указанных методов обсуждены в [13 — 17]. Однако целесообразно рассмотреть отдельно предсказательные возможности этих подходов, связанные с перенесением силовых постоянных и ММ, и привести численный пример их эффективности при решении задачи структурной химии методами колебательной спектроскопии.

ПЕРЕНОС СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ И ММ

Основным предположением, обосновывающим решение ОКЗ и перенесение полученных силовых постоянных с последующей подгонкой для каждой конкретной молекулы, является неизменность либо высокая степень близости силовых постоянных для квазиэквивалентных координат в подобных структурных фрагмен-

тах родственных молекул. На начальных стадиях развития расчетной колебательной спектроскопии такой подход оказался весьма полезным, так как позволял в ряде простых случаев согласовать результаты расчетов с экспериментальными данными по колебательным спектрам молекул. Тем не менее вполне очевидно, что традиционный подход не учитывает специфику силового поля каждой конкретной молекулы и что ответственность за сдвиги частот и другие спектральные проявления особенностей молекулы, исследуемой путем перенесения силовых постоянных из родственных соединений, возлагается в основном на изменения элементов обратной матрицы кинетической энергии.

Перенос ММ основан на предположении о приблизительном равенстве относительных ошибок, приносимых при КМ расчетах силовых полей на определенном теоретическом уровне для квазиэквивалентных координат в одинаковых структурных фрагментах родственных молекул. Действительно, результаты многочисленных КМ расчетов силовых полей и частот колебаний родственных молекул свидетельствуют о регулярности ошибок в силовых постоянных в приближении ССП. Примером могут служить ряды родственных органических молекул (см., например, [18 — 21]). При этом совершенно очевидно, что принятие одинаковой относительной ошибки в КМ силовых постоянных для квазиэквивалентных координат в одинаковых структурных фрагментах родственных молекул представляет собой гораздо менее жесткое требование для силовых полей таких молекул, чем предположение о переносимости силовых постоянных в ряду исследуемых молекул.

В случае ОКЗ при использовании КМ силовых постоянных как исходного приближения для анализа колебательного спектра молекул, обладающих свойством заторможенного внутреннего вращения, предложено применять модели силового поля, получаемые путем включения силовых постоянных всех ротамеров в процесс подгонки [22]. Совершенно очевидно, что при этом полностью теряется возможность предсказания колебательного спектра одного конформера по частотам колебаний другого. Кроме того, результат решения ОКЗ для матриц среднего размера всегда зависит от уровня КМ расчета силовых постоянных. Полученный при этом набор силовых постоянных при правильном отнесении экспериментальных частот, использованных при их подгонке, имеет определенный смысл лишь весь полностью без изъятий, так как все силовые постоянные зависят друг от друга. Поэтому перенос лишь их части чреват возникновением ряда трудностей с получением согласия рассчитанных частот колебаний с экспериментальными и с отнесением последних. Кроме того, в случае ротамера с низкой симметрией должны проявиться силовые постоянные, заведомо равные нулю в исходном конформере с высокой симметрией. При этом такие силовые постоянные даже будучи малыми по значению могут дать большие величины для производных частот по силовым постоянным. Все это вызывает необходимость дополнительной подгонки силовых постоянных в случае каждой молекулы, для которой силовое поле составлено путем переноса силовых постоянных из родственных соединений.

Все указанные недостатки ОКЗ отсутствуют в подходе, использующем перенесение ММ вместо перенесения силовых постоянных. Действительно, каждый недиагональный элемент матрицы КМ силовых постоянных F^{qm} при масштабировании умножают на ММ $S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}$, где S_i и S_j — ММ для соответствующих диагональных элементов F_{ii}^{qm} и F_{jj}^{qm} [6, 7]. Поэтому каждый элемент F_{ij}^{qm} более сложной молекулы, вообще говоря, отличающийся от элемента F_{ij}^{qm} для квазиэквивалентных координат i и j более простой молекулы, корректируют вполне адекватным образом.

ЧИСЛЕННЫЙ ПРИМЕР

Сказанное выше можно проиллюстрировать расчетами частот колебаний поворотных изомеров бутадиена-1,3. Геометрические параметры и силовые поля *транс*-, *цис*- и *гош*-форм этой молекулы [23] рассчитаны в приближении МП2/6-31 ГФ*// МП2/6-31 ГФ*. Для КМ силового поля *транс*-конформера по экспериментальным частотам легкого изотомера (табл. 1) с помощью специальной программы [28, 29] найдены восемь ММ. Последние перенесены на силовые поля плоской *цис*- и неплоской *гош*-форм этой молекулы. С соответствующими масштабированными КМ силовыми полями решены прямые колебательные задачи для этих форм (см. колонки *A* в табл. 1). Кроме того, для *цис*- и *гош*-форм прямые колебательные задачи решены с силовым полем, полученным перенесением масштабированных КМ силовых постоянных *транс*-конформера (см. колонки *B* в табл. 1). В ряде случаев оба подхода дают близкие результаты. Однако для частот колебаний, которые позволяют идентифицировать неплоский высокоэнергетический *гош*-конформер бутадиена-1,3 (ν_{12} , ν_{16} и ν_{24}), перенос силовых постоянных из *транс*-конформера дает результаты, резко отличающиеся от частот, полученных из соответствующих масштабированных силовых полей. Подобные различия наблюдаются и для *цис*-формы.

Особо следует отметить частоту ν_{12} , так как ее появление в ИК спектре в матрице и в чистом твердом веществе [24—27], а также в газовой фазе [23] указывает на неплоское строение высокоэнергетического конформера бутадиена-1,3, что отмечалось ранее (см., например, [18, 30]). Предсказанное теоретическое значение этой частоты (735 см^{-1}) позволило целенаправленно исследовать ИК спектр бутадиена-1,3 в этой области, что привело к обнаружению полосы $749,22(20) \text{ см}^{-1}$, обладающей отчетливым контуром типа *B* [23]. Вращательный анализ спектра этой полосы со средним разрешением [23] привел к значениям вращательных постоянных ($A''-\tilde{B}''$) и ($A'-\tilde{B}'$), весьма близким к расчетному значению ($A''-\tilde{B}''$), полученному из КМ геометрических параметров *гош*-конформера, масштабированных по соответствующим экспериментальным значениям *транс*-конформера [31, 32]. Исключительно сложный характер высокоразрешенного спектра этой полосы также отчетливо указывает на неплоское строение высокоэнергетического конформера бутадиена-1,3.

Наиболее заметные изменения в силовых постоянных F_{ij} и в элементах обратной матрицы кинетической энергии G_{ij} , приводящие к сдвигам частот при переходе от *транс*- к *гош*-конформеру, демонстрирует табл. 2. Ясно, что изменения в силовых постоянных F_{ij} при переходе от *транс*- к *гош*-конформеру того же порядка, что и в элементах G_{ij} (см. сноски к табл. 2). Следует отметить, что в табл. 1 в [10] значения некоторых силовых постоянных в строках 15, 24 и 36 приведены с ошибкой. Исправленный вариант дан в [21].

При разнесении частот колебаний в табл. 1 учитывались формы колебаний и распределение потенциальной энергии. Однако для более уверенного соотнесения частот колебаний поворотных изомеров использована, как предложено в [33, 34], матрица, аналогичная матрице вращения Душинского [35]. Ранее подобный прием использован для получения матрицы перестановки на каждом итерационном шаге в вышеуказанной программе [28, 29], что позволяет сохранить правильное сопоставление рассчитанных частот колебаний с их экспериментальными аналогами. Анализ матрицы, рассчитанной согласно [33, 34], полностью подтвердил соотнесение частот колебаний *транс* и *гош* поворотных изомеров, предложенное в [23].

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний транс-, цис- и гош-бутадиена-1,3

v	Отнесение	транс-С ₄ Н ₆			цис-С ₄ Н ₆			Высокоэнергетический конформер (эксперимент)			гош-С ₄ Н ₆		
		Симметрия	Эксперимент ^а [24]	Расчет	Симметрия	Расчет ^г		[25] ^б	[26] ^б	[27] в	Симметрия	Расчет	
						А	Б					А	Б
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	ν(CH ₂)а.вал.	A _g	3100,3	3111	A ₁	3114	3110	–	3103	3070	A	3114	3111
2	ν(C–H)вал.		3013,0	3024		3024	3013	–	3014	–		3018	3012
3	ν(CH ₂)с.вал.		3013,0	3008		3035	3026	–	2986	2990		3030	3025
4	ν(C=C)с.вал.		1643,9	1652		1634	1619	1612	1612	1602		1619	1615
5	δ(CH ₂)нож.		1440,8	1443		1437	1437	1424	1425	1425		1433	1436
6	δ(C–H)деф.		1291 ^а	1287		1327	1323	–	–	–		1306	1318
7	ν(C–C)вал.		1203,0	1209		858	870	–	–	–		866	879
8	ρ(CH ₂)маят.		887,8	879		1046	1075	–	–	–		1052	1102
9	δ(C=C–C)деф.		511,6	510		305	276	–	–	–		274	314
10	χ(C–H)всер.	A _u	1013,8 ^с	1022	A ₂	985	1022	982	983	984		984	1020
11	χ(CH ₂)всер.		908,1	907		894	910	(915)	915	920		918	913
12	τ(CH ₂)к-деф.		524,5 ^с	518		712	683	732	727	730 ^х		735 ^з	661
13	τ(C–C)крут.		162	159		–165 ^и	217	–	–	–		186	187
14	χ(C–H)всер.	B _g	965,4	964	B ₂	1004	967	996	996	996	B	1004	967

О к о н ч а н и е т а б л. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	$\chi(\text{CH}_2)$ всер.		908,0	908		909	907	914	914	914		919	916
16	$\tau(\text{CH}_2)$ к-деф.		751,9	747		501	544	468	470	470		457	602
17	$\nu(\text{CH}_2)$ а.вал.	B_u	3100,5 ^е	3111	B_1	3111	3110	–	3103	3103		3112	3111
18	$\nu(\text{C-H})$ вал.		3054,7 ^е	3024		3015	3015	–	3014	3023		3025	3023
19	$\nu(\text{CH}_2)$ с.вал.		3010 ^е	3015		3026	3024	–	2986	2990		3010	3015
20	$\nu(\text{C=C})$ а.вал.		1596,7 ^е	1591		1614	1617	1632	1633	1633		1628	1614
21	$\delta(\text{CH}_2)$ нож.		1380,8 ^е	1380		1407	1400	1401	1403	1403		1403	1398
22	$\delta(\text{C-H})$ деф.		1295,0 ^е	1290		1281	1272	–	–	–		1274	1274
23	$\rho(\text{CH}_2)$ маят.		990,2 ^е	996		1105	1039	1087	1087	1087		1093	1035
24	$\delta(\text{C=C-C})$ деф.		291 ^е	295		560	547	598	596	596		616	475

^а Газ. ^б Матрица. ^в Матрица и чистое твердое вещество. ^г A : с силовым полем, исправленным путем переноса ММ [23]; B : с силовым полем, перенесенным из *транс*. ^д Исправлено на резонанс Ферми. ^е Измерена в работе [23]. ^ж См. текст. ^з Использование лишь одного ММ для всех координат (кроме торсионной), полученного из частот колебаний легкого *транс*-бутадиена-1,3, приводит к значению ν_{12} для *гош*- C_4H_6 , равному 720 см^{-1} . Это, несомненно, усложняет поиск слабой экспериментальной полосы, частота которой составляет 749 см^{-1} . ^и *Цис* — неравновесная структура, поэтому частота ν_{13} отрицательна.

Т а б л и ц а 2

Изменения некоторых силовых постоянных (F_{ij} , мдин/Å, мдин, мдин×Å) и элементов обратной матрицы кинетической энергии (G_{ij}) при переходе от транс- к гош-конформеру бутадиена-1,3^a

№ п/п	Координаты	транс-Конформер		гош-Конформер ^б	
		G_{ij}	F_{ij}	G_{ij}	F_{ij}
1	$\nu(C1=C2)$, $\delta(C2-C3=C4)$	-0,0476	0,0700	0,0371	-0,0252
2	$\nu(C1=C2)$, $\rho(C3-H)$	0,0337	-0,0145	-0,0266	0,0263
3	$\nu(C2-H)$, $\delta(C2-C3=C4)$	0,0511	-0,0438	-0,0405	0,0366
4	$\nu(C2-H)$, $\rho(C3-H)$	-0,0361	0,0219	0,0290	-0,0007
5	$\delta(C1=C2-C3)$, $\delta(C2-C3=C4)$	0,1259	0,1599	-0,0986	0,0220
6	$\delta(C1=C2-C3)$, $\rho(C3-H)$	-0,0890	-0,0480	0,0699	0,0623
7	$\delta(C1=C2-C3)$, $\rho(=C4H_2)$	-0,0335	-0,0098	0,0253	0,0198
8	$\rho(C2-H)$, $\rho(C3-H)$	0,0628	0,0371	-0,0495	-0,0090
9	$\rho(C2-H)$, $\rho(=C4H_2)$	0,0237	-0,0001	-0,0181	-0,0106
10	$\delta(C1=C2-C3)$, $\tau(C2-C3)$	0,0	0,0	-0,0052	0,0411
11	$\delta(C1=C2-C3)$, $\tau(C3=C4)$	0,0	0,0	0,0421	0,0477
12	$\chi(C2-H)$, $\chi(C3-H)$	-0,2916	-0,0092	0,2322	0,0067
13	$\chi(C2-H)$, $\chi(=C4H_2)$	-0,0446	0,0080	0,0348	-0,0059
14	$\chi(C2-H)$, $\tau(C3=C4)$	-0,1580	-0,0148	0,1255	0,0051
15	$\chi(=C4H_2)$, $\tau(C3=C4)$	-0,0513	0,0074	0,0398	-0,0030
16	$\tau(C1=C2)$, $\tau(C3=C4)$	0,0222	-0,0052	-0,0165	0,0048

^a Нумерация атомов в скелете бутадиена-1,3: C1=C2-C3=C4.

^б Матрица G гош-конформера содержит 44 элемента, а матрица F содержит 55 силовых постоянных, которые равны нулю в транс-конформере в силу его симметрии C_{2h} . При этом следует иметь в виду, что производные частот по большим диагональным и малым недиагональным силовым постоянным часто близки по величине.

ВЫВОДЫ

Таким образом, сопоставление частот ν_{12} , ν_{16} и ν_{24} в расчетах A и B в табл. 1 показывает неэффективность переноса даже физически обоснованных силовых постоянных из масштабированного КМ силового поля одного конформера для предсказания частот колебаний другого, т.е. демонстрирует полную неприменимость этого подхода для исследования явления поворотной изомерии. Напротив, теоретический колебательный спектр гош-конформера, предсказанный методом перенесения ММ, полностью подтвержден результатами экспериментальных измерений [23 — 27].

Следует также отметить, что применение как локальных, так и нелокальных форм теории функционала плотности, используемых в настоящее время в колебательной спектроскопии, также приводит к необходимости масштабирования силового поля (см., например, [36 — 38]). Однако в случае этих методов эмпирического учета электронной корреляции не наблюдается систематическое отличие рассчитанных частот колебаний от их экспериментальных аналогов. Поэтому процедура масштабирования в этом случае, очевидно, не может дать ММ, которые могли быть переносимы в рядах родственных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-34085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т. 1, 2. – М.: Гостехиздат, 1949. – 1040 с.
2. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. – М.: ИЛ, 1960. – 357 с.
3. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. – М.: Мир, 1971. – 488 с.
4. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – М.: Наука, 1972. – 699 с.
5. Кураמיшина Г.М., Вэйнхолд Ф., Кочиков И.В. и др. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**. – С. 401 – 414.
6. Török F., Hagedüs A., Kósa K., Pulay P. // J. Mol. Struct. – 1976. – **32**. – P. 93 – 99.
7. Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F. // Ibid. – 1976. – **34**. – P. 283 – 289.
8. Pupyshv V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G. // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**. – P. 1247 – 1252.
9. Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Pupyshv V.I. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 17544 – 17550.
10. Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**. – С. 592 – 600.
11. Панченко Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – **4**. – С. 800 – 807.
12. Панченко Ю.Н. // Вести. Моск. ун-та. Химия. – 1996. – **37**. – С. 453 – 460.
13. Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Stepanov N.F. // J. Mol. Struct. – 1995. – **348**. – P. 413 – 416.
14. Stepanov N.F., De Maré G.R., Panchenko Yu.N. // Ibid (Theochem). – 1996. – **342**. – P. 9 – 14.
15. Pupyshv V.I., Stepanov N.F., Krasnoshchiokov S.V. et al. // Ibid. – 1996. – **376**. – P. 363 – 368.
16. Panchenko Yu.N. // Ibid. – 1997. – **410** – **411**. – P. 327 – 329.
17. Краснощеклов С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н. // Журн. структур. химии. – 1998 (в печати).
18. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Pupyshv V.I. // J. Mol. Struct. – 1985. – **129**. – P. 57 – 67.
19. Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., George P., Bock Ch.W. // Struct. Chem. – 1992. – **3**. – P. 15 – 26.
20. Panchenko Yu.N., Bock Ch.W. // Ibid. – 1992. – **3**. – P. 27 – 35.
21. Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Aroca R., De Maré G.R. (В печати).
22. Кураמיшина Г.К., Вэйнхолд Ф., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**. – С. 2015 – 2023.
23. De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Vander Auwera J. // J. Phys. Chem. – 1997. – **101**. – P. 3998 – 4004.
24. Wiberg K.W., Rosenberg R.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 1509 – 1519.
25. Huber-Wälchli P., Günthard Hs.H. // Spectrochim. Acta. – 1981. – **A37**. – P. 285 – 304.
26. Furukawa Y., Takeuchi H., Harada I., Tasumi M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1983. – **56**. – P. 392 – 399.
27. Arnold B.R., Balaji V., Michl J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 1808 – 1812.
28. Краснощеклов С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н. // Вестн. Моск. ун-та. химия. – 1985. – **26**, – № 1. – С. 29 – 33.
29. Краснощеклов С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н. // Журн. физ. химии. – 1997. – **71**. – С. 497 – 501.
30. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1989. – **187**. – P. 69 – 82.
31. Kveseth K., Seip R., Kohl D. // Acta Chem. Scand. – 1980. – **A34**. – P. 31 – 42.
32. Caminati W., Grassi G., Bauder A. // Chem. Phys. Lett. – 1988. – **148**. – P. 13 – 16.

33. *Torii H., Tasumi M.* // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 4496 – 4509.
34. *Torii H., Tasumi M.* // Vibr. Spectrosc. – 1995. – **8**. – P. 205 – 214.
35. *Duschinsky F.* // Acta Physicochim. USSR. – 1937. – **7**. – P. 551 – 566.
36. *Bércecs G., Ziegler T.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 4793 – 4804.
37. *Rauhut G., Pulay P.* // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 3093 – 3100.
38. *Zhou X., Wheelers C.J.M., Liu R.* // Vibr. Spectrosc. – 1996. – **12**. – P. 53 – 63.

Дополнение в корректуру. Подробнее об аналоге матрицы Душинского сказано в статье Ю.Н. Панченко, А.В. Абраменкова (Журнал физической химии. – 1999. – **73**. – С. 1450 – 1454).

*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
E-mail: panchenk@physch.chem.msu.su*

*Статья поступила
5 февраля 1998 г.*