

УДК 539.194.01

О ТОЧНОСТИ *AB INITIO* РАСЧЕТОВ АБСОЛЮТНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС В ИК СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ© 2012 А.И. Павлючко¹, Е.В. Васильев¹, Л.А. Грибов^{2*}¹Московский государственный строительный университет²Институт геохимии и аналитической химии им В.И.Вернадского Российской академии наук

Статья поступила 17 марта 2011 г.

С доработки — 4 октября 2011 г.

В гармоническом приближении выполнен расчет абсолютных интенсивностей в ИК спектре для 18 углеводородов, кислород и азот содержащих органических соединений. Квантово-химический расчет производили с использованием базиса 6-311G(3df,3pd). Рассчитанные данные сравнивались с экспериментальными значениями абсолютных интенсивностей поглощения. Было получено, что расчеты в приближении ХФ значительно завышают, в среднем на 87 %, интегральную абсолютную интенсивность фундаментальных колебаний в области 575—4000 см⁻¹. Большая часть этого завышения приходится на валентные колебания с большими амплитудами (связи С—Н и С=О). В случае использования MP2 метода учета электронных корреляций величина этого завышения уменьшается до 22 % и становится более равномерной по всей области спектра.

Ключевые слова: органические соединения, ИК спектры, абсолютные интенсивности, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время квантово-химические расчеты широко распространены при оценке различных свойств молекул. Напомним, что все массовые вычисления базируются на адиабатической модели, которую можно назвать квантово-классической. Мы здесь сознательно употребляем этот термин, так как, по нашему мнению, он более точно отражает модель, на основе которой ставится задача.

Напомним, что в модели принимается существование такого расположения ядер в пространстве декартовых координат, когда классические силы кулоновского ядерно-ядерного отталкивания в точности компенсируются также классическими силами притяжения ядер к "размазанному" отрицательному заряду (облаку). Квантовость учитывается тем, что плотность ρ заряда в облаке задается квадратом волновой функции Ψ_3 , отвечающей уравнению Шредингера с оператором

$$\hat{H}_3 = \hat{T}_3 + V_{33} + V_{3я}$$

и задаче о состояниях электронов в поле неподвижных положительно заряженных кулоновских центров.

Условие равенства сил отталкивания ядер друг от друга и сил притяжения к отрицательному заряду отвечает равенству

$$\frac{\partial}{\partial Q}(E_3(Q) + V_{3я}) = 0,$$

символом Q обозначена совокупность координат ядер. Известно [1], что силы электрон-ядерного притяжения как раз описываются производными

* E-mail: l_gribov@mail.ru

$$\frac{\partial E_{\text{э}}}{\partial Q} = \int \Psi_{\text{э}} \left(\frac{\partial \hat{H}_{\text{э}}}{\partial Q} \right) \Psi_{\text{э}} d^3 r = \int \rho_{\text{э}} \left(\frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q} \right) d^3 r.$$

Ищется минимум функции

$$W(Q) = E_{\text{э}}(Q) + V_{\text{яя}}(Q)$$

при вариации относительных расположений ядер (координат Q). Меняя Q в окрестности минимума, можно найти характеристики потенциальной ямы $W(Q)$, что и используется в дальнейшем для решения задачи о колебаниях ядер. Никакое общее электронно-ядерное уравнение вообще не рассматривается, а решаются, фактически, две независимых задачи: о состояниях электронов и состояниях ядер. Отвечающий такому подходу гамильтониан имеет, очевидно, вид:

$$\hat{H}_{\text{эя}} = \hat{T}_{\text{э}}(r) + V_{\text{ээ}}(r) + V_{\text{эя}}(r, Q) + \hat{T}_{\text{я}}(Q) + W(Q) \quad (1)$$

и его нельзя рассматривать как приближенное выражение для точного гамильтониана

$$\hat{H}_{\text{эя}}(r, Q) = \hat{T}_{\text{э}}(r) + V_{\text{ээ}}(r) + V_{\text{эя}}(r, Q) + \hat{T}_{\text{я}}(Q).$$

Здесь и в (1) символы r и Q относятся к электронным и ядерным координатам; $W(Q)$ — ядерное потенциальное слагаемое.

Ясно, что в таком случае различные вычисляемые на основании (1) характеристики молекулы и наблюдаемые совпадать не будут и практическую ценность соответствующего алгоритма определяет то, что степень такого несовпадения не столь велика.

Хорошо известно, что приемлемое согласие с экспериментом получается при определении геометрии молекул.

Для определения частот колебаний необходимо вычисление вторых производных $\partial^2 W / \partial Q^2$, которые вычисляются примерно с такой же относительной погрешностью, что и $W(Q)$. Как правило, для практического использования результатов расчетов частот колебаний необходима большая относительная точность вычисления, чем для геометрических параметров молекулы. При одной и той же величине относительной погрешности вычислений (порядка 1—2 %) абсолютная погрешность вычисления длин связей составляет $10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$ Å, что обычно считается допустимым, и к слишком большой погрешности (порядка ~ 40 см⁻¹) вычисления частоты в области 1500—2000 см⁻¹.

Если опыт квантовых расчетов частот колебаний достаточно велик, то данные о вычислениях таких важных характеристик как абсолютные интенсивности полос поглощения в ИКС в литературе практически отсутствуют. Материал предлагаемой статьи призван в какой-то степени заполнить этот пробел. Заметим еще, что при вычислении интенсивностей полос поглощения и соответствующих матричных элементов дипольных переходов следование той же самой квантово-классической модели требует замены точного оператора дипольного момента молекулы

$$\mu = -\sum_i r_i + \sum_k z_k R_k,$$

где z_k — заряды ядер; r_i и R_k — радиус-векторы электронов и ядер, оператором

$$\mu = -\int \rho_{\text{э}} \sum_i r_i d^3 r + \sum_k z_k R_k.$$

Тогда в области минимума $W(Q)$ получим

$$\mu(Q) = -\mu_{\text{э}}(Q) + \mu_{\text{я}}(Q),$$

что и приводит к обычному правилу вычисления матричного элемента с помощью дифференцирования полного дипольного момента молекулы по нормальным координатам.

Малая изученность вопроса точности вычисления интенсивностей фундаментальных полос поглощения во многом связана с недостатком информации об экспериментальных интенсивностях полос индивидуальных соединений. Имеется лишь небольшое количество экспериментальных спектров, в которых при низком давлении с приемлемой точностью и разрешением зарегистрирован спектр чистого вещества в газовой фазе.

Точность вычисления производных от дипольного момента молекулы целиком зависит от точности решения задачи о распределении электронной плотности молекулы и ее изменениях

при колебательной деформации системы. Можно сказать поэтому, что согласие вычисленных значений обсуждаемых величин с экспериментом является индикатором, указывающим на точность решения стандартной квантово-химической задачи.

МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Нами были вычислены интенсивности фундаментальных полос поглощения ряда органических соединений, содержащих атомы (H, C, N, O) первого периода таблицы Менделеева, для которых имелись [2] высококачественные экспериментальные ИК спектры ансамблей молекул в газовой фазе: спектральное распределение оптической плотности при известном давлении газа в кювете, температуре и длине оптического пути. Это позволяло найти значения абсолютных концентраций, т.е. числа частиц в единице объема.

Вычисление абсолютных интенсивностей фундаментальных полос поглощения производили с использованием программы GAMESS [3] в *ab initio* приближении в базисе 6-311G(3df, 3pd) в двух модификациях: методом ХФ без учета электронных корреляций, а также с применением MP2 метода (теория возмущений второго порядка Меллера—Плессе), позволяющим произвести частичный учет электронных корреляций.

При использовании системы единиц СГСЭ абсолютная интенсивность поглощения одного моля вещества при переходе из основного в *i*-е возбужденное состояние определяется выражением [4]

$$I_i = \frac{8\pi^3 N_A \nu_i}{3hc} \mu_{0i}^2,$$

где *h* — постоянная Планка; *c* — скорость света; N_A — число Авогадро; ν_i — частота перехода; μ_{0i} — матричный элемент дипольного момента молекулы для соответствующего перехода. Значения частот переходов выражали в см^{-1} , а дипольный момент молекулы в Дебаях. С учетом того, что 1 D равен произведению 10^{-18} единиц заряда СГСЭ на сантиметр, D² равен 10^{-36} эрг·см³. В этом случае

$$I_i = \frac{8\pi^3 N_A \nu_i}{3hc} 10^{-36} \text{ эрг} \cdot \text{см}^3 \mu_{0i}^2,$$

где μ'_{0i} — матричный элемент дипольного момента молекулы измеренный в D. Таким образом, размерность I_i равна см/моль. На практике часто используется единица измерения абсолютных интенсивностей км/моль, равная 10^5 см/моль, так как при ее использовании интенсивности полос близки к единице.

Начальные значения параметров потенциальной функции (вторые производные от потенциальной энергии молекулы по декартовым координатам атомов) и электрооптической функции (первые производные от дипольного момента молекулы по декартовым координатам атомов) находили с помощью квантово-химических вычислений, так как задача о колебаниях молекулы в программе GAMESS решается в декартовых координатах. Далее производили преобразование [5] параметров потенциальной и электрооптической функций молекулы к естественным колебательным координатам.

Переход к естественным координатам позволял улучшить согласие вычисленного и экспериментального спектров с помощью масштабирования параметров потенциальной функции f_{ij} с использованием соотношения $f_{ij} = f_{ij}^0 \cdot s_i \cdot s_j$, где f_{ij}^0 — начальное значение коэффициента потенциальной функции; s_i — значение масштабирующего множителя для *i*-й естественной колебательной координаты. При использовании MP2 метода электронных корреляций наблюдали хорошую переносимость масштабирующих множителей в ряду соединений. Среднее значение масштабирующих множителей составляло 0,975 при среднеквадратичном отклонении 0,02.

Вычисления на этом этапе производились с помощью комплекса программ [6], в котором в качестве колебательных координат использовали естественные колебательные координаты: изменения длин валентных связей, изменения валентных углов, изменения углов выхода связей из плоскости двух других связей и изменения углов между двумя плоскостями в молекуле.

Расчет доводили до построения экспериментального и расчетного спектров в заданном спектральном диапазоне. Численное интегрирование вычисленной и экспериментальной зависимости оптической плотности от волнового числа позволило сопоставить вычисленные и экспериментальные абсолютные интенсивности как отдельных полос поглощения, так и групп полос для различных интервалов волновых чисел. Исследование форм колебаний и наблюдение анимационных изображений форм колебаний позволило связать значения интенсивностей отдельных полос с деформациями определенных структурных группировок молекулы.

АНАЛИЗ АБСОЛЮТНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

В соответствии с описанной схемой в гармоническом приближении выполнен расчет абсолютных интенсивностей в ИК спектре для 18 углеводородов, кислород- и азотсодержащих органических соединений. Для каждой из молекул производили сопоставление вычисленных и экспериментальных абсолютных интенсивностей фундаментальных полос поглощения для всех разрешенных полос поглощения. Если ряд полос поглощения сливались, например, для валентных колебаний СН связей, образуя общий контур поглощения, то тогда определяли суммарную абсолютную интенсивность поглощения. Кроме того, производили анализ суммарных абсолютных интенсивностей поглощения в ряде спектральных диапазонов.

В табл. 1 приведены расчетные и экспериментальные абсолютные интенсивности поглощения в трех спектральных диапазонах: весь экспериментальный диапазон в области 575—

Т а б л и ц а 1

Расчетные и экспериментальные абсолютные интенсивности поглощения в км/моль в различных спектральных диапазонах*

Молекула	Вся спектральная кривая, 575—4000 см ⁻¹			Область отпечатков пальцев			Область валентных колебаний СН связей		
	Расчет MP2	Расчет HF	Экспе- римент	Расчет MP2	Расчет HF	Экспе- римент	Расчет MP2	Расчет HF	Экспе- римент
Акрилонитрил	75	126	67 (63)	71	92	59	1,9	4,4	2,8
Ацетонитрил	29	56	31 (24)	26	29	21 (20)	3,6	12	4,3
<i>трет</i> -Бутил-мети- ловый эфир	597	865	494 (474)	331	397	234	266	469	240
Этилацетат	952	1296	750 (732)	869	1122	651	82	174	81
Винилацетат	1267	1644	954 (927)	1250	1605	910	17	39	18
Этилакрилат	1075	1553	821 (802)	1000	1400	724	75	153	77
Метанол	291	393	227 (223)	144	186	110	107	161	96
Этанол	356	498	283 (274)	177	214	145 (144)	143	240	117
2-Пропанол	410	589	330 (312)	229	270	177 (175)	153	284	127
Диметил кетон	336	503	290 (283)	299	406	248 (248)	37	97	35
Метилэтил кетон	388	582	333 (325)	294	388	240	94	194	86
Этилен оксид	147	223	139 (132)	85	128	68 (68)	62	96	65
Пропилен оксид	212	328	193 (181)	115	157	89	97	171	93
Бензол	172	244	163 (149)	119	146	96 (95)	53	98	55
Толуол	216	324	202 (189)	118	143	94	98	181	95
1,4-Диметилбензол	268	411	245 (232)	116	132	88 (88)	152	279	144
Этилбензол	275	426	250 (240)	133	160	93	141	267	146
Диоксид серы	158	375	153 (150)	158	375	150	—	—	—

* Приведена интенсивность всех, в том числе фундаментальных, обертоновых и составных, полос поглощения. В скобках приведена интенсивность только фундаментальных полос поглощения.

Рис. 1. Экспериментальный и вычисленный в МР2 приближении спектр поглощения в области отпечатка пальцев для молекул бутана (а) и винилацетата (б)

4000 см⁻¹, область валентных колебаний СН связей, и область отпечатка пальцев. Под областью отпечатка пальцев понимается область, содержащая фундаментальные полосы поглощения всех деформационных, валентных скелетных и концевых связей, кроме ХН.

Расчитанные интенсивности содержат две величины: "Расчет МР2" — расчет с МР2 методом частичного учета электронных корреляций и "Расчет ХФ" — расчет без учета электронных корреляций.

Сравнение вычисленного и экспериментального спектров позволило выявить обертоновые и составные полосы поглощения, так как они отсутствовали в расчетном спектре, и оценить их абсолютные интенсивности. Обертоновые и составные полосы поглощения выделялись в областях, не содержащих фундаментальных полос поглощения, а также в области отпечатков пальцев, если она была разрежена. Поэтому в табл. 1 в графе "Эксперимент" приводятся две величины. Одна из них содержит экспериментальную интенсивность всех полос поглощения, включая обертоновые и составные полосы поглощения. Вторая величина, приведенная в скобках, содержит интенсивность только фундаментальных полос поглощения.

Вклад обертоновых и составных полос поглощения в общее экспериментальное поглощение колеблется от 2,1 % для метанола, до 21,9 % для ацетонитрила при среднем значении 5,2 %. Характер изменения величины этого вклада в зависимости от структуры молекулы хорошо коррелирует с ранее сделанной численной оценкой [7—10] с помощью вычисления интенсивностей обертоновых и составных колебаний.

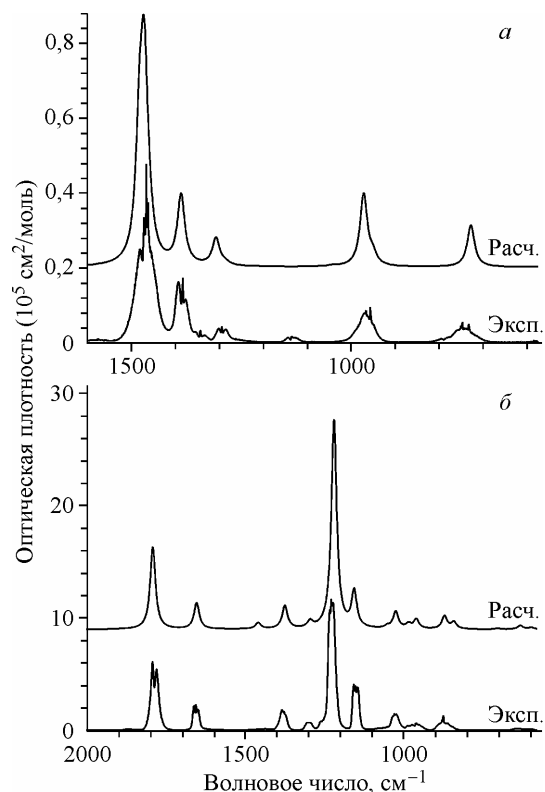
Сравнение вычисленных и экспериментальных значений показывает, что расчет систематически завышает абсолютные интенсивности фундаментальных полос поглощения. В приближении ХФ рассчитанная интенсивность всех полос поглощения в среднем на 86,6 % больше экспериментальной интенсивности.

Следует отметить, что относительная величина завышения рассчитанной интенсивности фундаментальных полос по отношению к экспериментальной интенсивности существенно зависит от строения молекулы.

Так, меньше всего это завышение для ароматических углеводородов. При расчете оно составляет 15 % в МР2 приближении и 73 % в ХФ приближении. При появлении в молекуле одного атома кислорода эта ошибка (%) растет в ряду молекул: оксиды (14 — МР2 и 75 — ХФ), кетоны (19 — МР2 и 78 — ХФ), простые эфиры (26 — МР2 и 83 — ХФ). Для спиртов эти величины еще выше (31 — МР2 и 82 — ХФ). При появлении в молекуле двух атомов кислорода растет величина завышения вычисленной интенсивности фундаментальных колебаний. Для сложных эфиров это завышение (34 — МР2 и 83 — ХФ).

Для нитрилов величина этого завышения больше, чем для кислородсодержащих молекул (21 — МР2 и 117 — ХФ).

В то же время для молекулы диоксида серы с наиболее сложной структурой электронной оболочки это завышение невелико (5 % — МР2), что, возможно, связано с малой амплитудой колебаний атомов молекулы.



Т а б л и ц а 2

Расчетные в МР2 приближении и экспериментальные абсолютные интенсивности
характеристичных фундаментальных полос поглощения в км/моль

Молекула		СН	ОН	СС	С=C	С—О	С=О	CN	НСН	ССН	ССС	ССО	НСО	СОС	СОН
Акрилонитрил	Расч.	1,9		0,96				1,7	5,2	1,8					
	Эксп.	2,8		1,2				0,58	5,1	1,6					
Ацетонитрил	Расч.	3,6		0,95				0,01	22	2,7					
	Эксп.	4,3		0,82				0,09	17	2,1					
<i>трет</i> -Бутил-мети- ловый эфир	Расч.	266		17		4,7			26	8,1					
	Эксп.	240		13		4,0			16	5					
Этилацетат	Расч.	82		6			198		38	8,5				12	
	Эксп.	81		7,5			170		27	3,6				13	
Винилацетат	Расч.	17			73	100	229		65	55					
	Эксп.	18			63	102	179		51	57					
Этилакрилат	Расч.	75		2	15		160		16	118		4,6		7,9	
	Эксп.	77		3,8	16		145		18	115		3,9		8,4	
Метанол	Расч.	107	40												110
	Эксп.	96	17												83
Этанол	Расч.	143	36			20				0,31					57
	Эксп.	117	13			10				1,2					21
2-Пропанол	Расч.	153	28	4,1					15						24
	Эксп.	127	10	5					11						25
Диметил кетон	Расч.	37		2,1			106		119	8,7		61			
	Эксп.	35		1,3			107		82	5,8		50			
Метилэтил кетон	Расч.	94					92					7,3			
	Эксп.	86					94					3,8			
Этилен оксид	Расч.	62		11					1,5				5,3		
	Эксп.	65		9,7					0,9				3,2		
Пропилен оксид	Расч.	97				10							6,4		
	Эксп.	93				10							5,9		
Бензол	Расч.	53		8,2						15					
	Эксп.	55		6,2						11					
Толуол	Расч.	98		5,6					0,93	12	0,13				
	Эксп.	95		7,1					2,5	8	0,27				
1,4-Диметилбензол	Расч.	152		0,11						6,7					
	Эксп.	144		0,05						6					
Этилбензол	Расч.	141		3,8					5,7	18	3,3				
	Эксп.	146		3,8					9	24	1,3				

На рисунке 1 приведены экспериментальные и вычисленные в МР2 приближении спектры поглощения для молекул бутана (а) и винилацетата (б). Эти спектры показывают разницу экспериментального и вычисленного спектров при наилучшем (бутан) и наихудшем (винилацетат) согласии вычисленных интенсивностей в области отпечатка пальцев.

Анализ полученных данных показывает, что расчете в ХФ приближении без учета электронных корреляций в наибольшей степени завышаются абсолютные интенсивности тех колебаний, для которых имеется значительное изменение длин валентных связей, например, валентных колебаний связей СН, ОН и С=О. Для деформационных и скелетных колебаний вычисленная абсолютная интенсивность завышается на меньшую величину, так как для этих колебаний мало изменяются длины валентных связей.

При расчете в МР2 приближении с частичным учетом электронных корреляций происходит улучшение согласия вычисленных и экспериментальных величин по сравнению с расчетом

в ХФ приближении. При этом полосы поглощения, соответствующие колебаниям атомов Н и С, лучше передаются в расчете, чем атомов N и O с более сложной электронной оболочкой.

В табл. 2 приведены расчетные в MP2 приближении и экспериментальные абсолютные интенсивности характеристичных фундаментальных полос поглощения в области 575—4000 см⁻¹. В анализ включали полосы поглощения, соответствующие значительным изменениям однотипных элементов, например, полосы поглощения соответствующие изменениям только углов ССН.

Получаемое согласие интенсивностей при расчете в MP2 приближении интенсивностей существенно зависит от природы атомов, участвующих в колебании.

Лучше всего в расчете передаются интенсивности валентных колебаний связей СН. Здесь нет систематического завышения интенсивностей колебаний. Скорее всего, для этого типа колебаний расчет в MP2 приближении приводит к хорошему согласию вычисленных и экспериментальных интенсивностей полос при гармоническом приближении. Поэтому дальнейшие улучшения возможны лишь за счет перехода к ангармоническому приближению — учету вторых производных от дипольного момента молекулы, Ферми резонанса валентных колебаний связей СН с обертонами деформационных колебаний НСН и других эффектов высшего порядка.

Аналогичная картина наблюдается и для интенсивности валентных колебаний связей СС, С=О, С—О и С=О.

В то же время для валентных колебаний связи ОН расчет дает систематическое сильное завышение интенсивностей колебаний. Кроме того, плохо передаются в расчете слабоинтенсивные полосы поглощения связи СN.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что переход к MP2 приближению меньше сказывается на степени согласия с экспериментом интенсивностей деформационных полос поглощения, чем интенсивностей валентных колебаний. Возможно, это связано с тем, что деформационные колебания обычно значительно сложнее по форме. Заметим, что из-за малой интенсивности полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям, погрешность, вносимая такими полосами в вычисление суммарной величины поглощения, не слишком велика.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать ряд общих выводов.

1) Расчетные интенсивности полос поглощения в спектре фундаментальных колебаний сильно зависят от точности вычисления электронной плотности в молекуле и ее изменения при изменении межатомных расстояний.

При расчете в ХФ приближении без учета электронных корреляций наблюдается устойчивое завышение, в среднем на 87 %, интенсивности фундаментальных колебаний. Даже частичный учет электронных корреляций (расчет в MP2 приближении) позволяет уменьшить это завышение в среднем в 4 раза, до 22 %.

2) Расчеты в MP2 приближении значительно лучше воспроизводят экспериментальные интенсивности полос поглощения. Такие вычисления могут быть использованы, например, для оценки концентрации молекул по интенсивности суммарного поглощения в области валентных колебаний связей СН, так как интенсивность в этой области устойчиво завышается на 9 % при среднеквадратичном отклонении 13 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feinman R.P.* // Phys. Rev. – 1939. – **56**. – Р. 340.
2. Сайт института стандартов США <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
3. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et. al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – Р. 1347.
4. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: ГИФМЛ, 1962.
5. *Мясоедов Б.Ф., Грибов Л.А., Павлючко А.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 449.
6. *Грибов Л.А., Павлючко А.И.* Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
7. *Павлючко А.И., Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 466.
8. *Павлючко А.И., Васильев Е.В., Грибов Л.А.* // Журн. аналит. химии. – 2010. – **65**, № 12. – С. 1.
9. *Павлючко А.И., Васильев Е.В., Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1084.
10. *Павлючко А.И., Васильев Е.В., Грибов Л.А.* // Журн. аналит. химии. – 2011. – , № . – С. .