

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра теоретической физики

**Расчет структуры и колебательного ИК-спектра бензофенона методом
теории функционала плотности**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА

студента 4 курса 431 группы физического факультета

Киндера Михаила Михайловича

Направление 03.03.02- физика

Профиль – фундаментальная и экспериментальная физика

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

Л.М. Бабков

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

Л.М. Бабков

Саратов 2017 год

Введение

Развитие средств вычислительной техники существенно увеличило возможности практического применения квантово-механических расчетов различных молекулярных параметров и колебательных спектров

На основе математического моделирования методами квантовой теории сегодня рассчитываются энергии основного и ближайших возбужденных электронных состояний, геометрия молекулы, её силовые постоянные, дипольный момент, компоненты тензора поляризуемости, производные от них по координатам, частоты и интенсивности в спектрах.

Колебательные спектры содержат информацию о строении и силовом поле молекулы, о влиянии на неё заместителей, о межмолекулярных взаимодействиях в веществе. Их полная интерпретация является нетривиальной задачей. В настоящее время ее не осуществить без молекулярного моделирования с использованием методов квантовой механики. Моделирование осуществляется в два этапа: расчет энергии основного состояния, геометрии, механических и электростатических параметров; расчет колебательных спектров. Первый играет ключевую роль, требуя большей части временных затрат. Остановимся кратко на его основных методах. Существует три варианта методов квантово-механических расчетов: *ab initio*, полуэмпирические и методы ТФП

Объектом исследований, результаты которых представлены в выпускной квалификационной работы, стало органическое соединение из ароматических кетонов – бензофенон

Бензофенон-один из представителей класса ароматических кетонов

Обладает интересными свойствами: существенным пьезоэлектрическим эффектом, 100%-й конверсией из возбужденного синглетного уровня в триплетное состояние, эффективной передачей энергии возбуждения. Большинство свойств обусловлено особенностями пространственной (конформационная гибкость) и электронной (большая поляризуемость, дипольный момент молекулы равен 1,9 D) структуры молекулы бензофенона

Бензофенон может существовать в трех кристаллических модификациях: Стабильной (α), и двух нестабильных (β и γ) с температурами плавления 322, 301 и 296 К. Нестабильные β и γ -фазы образуются только путем нагрева так называемой χ -модификации-стеклообразного аморфного состояния, которое получается при резком охлаждении расплава и наблюдается ниже 212К, а с ростом температуры переходят в стабильную α – фазу

Цель выпускной квалификационной работы

Целью выпускной квалификационной работы является изучение современных методов молекулярного моделирования используемых, в приложениях к конкретным молекулярным системам (каждая своя) : метод теории функционала плотности (ТФП), функционалы, базисные наборы. Использование методов ТФП для моделирования структуры колебательных спектров бензофенона.

Задачи выпускной квалификационной работы

1. Овладением теории и молекулярным моделированием
2. Использование ТФП
3. Методом ТФП рассчитать внутримолекулярные параметры (соединений): минимальная энергия, оптимальная геометрия, механические параметры(силовые константы), электрооптический (дипольный момент , тензор поляризуемости). Расчет колебательного спектра (бензофенон) (частоты, формы, интенсивности или сечение рассеяния, нормальных колебаний) Интерпретация измеренных спектров.

Структура и объём работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав, списка используемой литературы. Общий объём работы составляет 36 страницы, 6 рисунков. Библиография включает 22 наименования

Краткое содержание выпускной квалификационной работы

Во введении сформулирована основная цель и задачи выпускной квалификационной работы

В первой главе указаны основные физико-химические свойства исследуемого биосоединения, которые в значительной степени определяются водородной связью. Эти свойства могут быть описаны на основании анализа измеренных колебательных спектров биосоединения и результата моделирования ее структуры и спектра. Кратко обсуждены теоретические методы исследования структуры и свойств биосоединения. Подробно описаны базисные наборы и метод теории функционала плотности (ТФП)

Результатом рассмотрения стал выбор метода ТФП(приближение DFT/HF с использованием атомного базиса 6-31G(d,p)[1-3] и обменно-корреляционного потенциала B3LYP)

Во **второй главе** обсуждены особенности структуры, полиморфизм и колебательные спектры бензофенона по данным эксперимента и молекулярного моделирования

В рамках модели изолированной молекулы (рис.1) получена структура бензофенона и рассчитан его ИК спектр(рис.2), который удовлетворительно воспроизводит измеренный

В области $800 - 1800 \text{ см}^{-1}$ значения вычисленных частот нормальных колебаний оказались завышенными по сравнению с экспериментальными на $2,5 - 3\%$, а в области валентных колебаний связей C-H ($- 3200 \text{ см}^{-1}$) – на 5% . Различие между рассчитанным и измеренным спектрами частично устранено масштабированием частот (0,95).

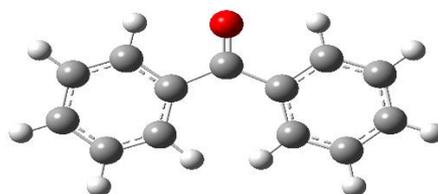


Рис.1 Структура молекулы бензофенона

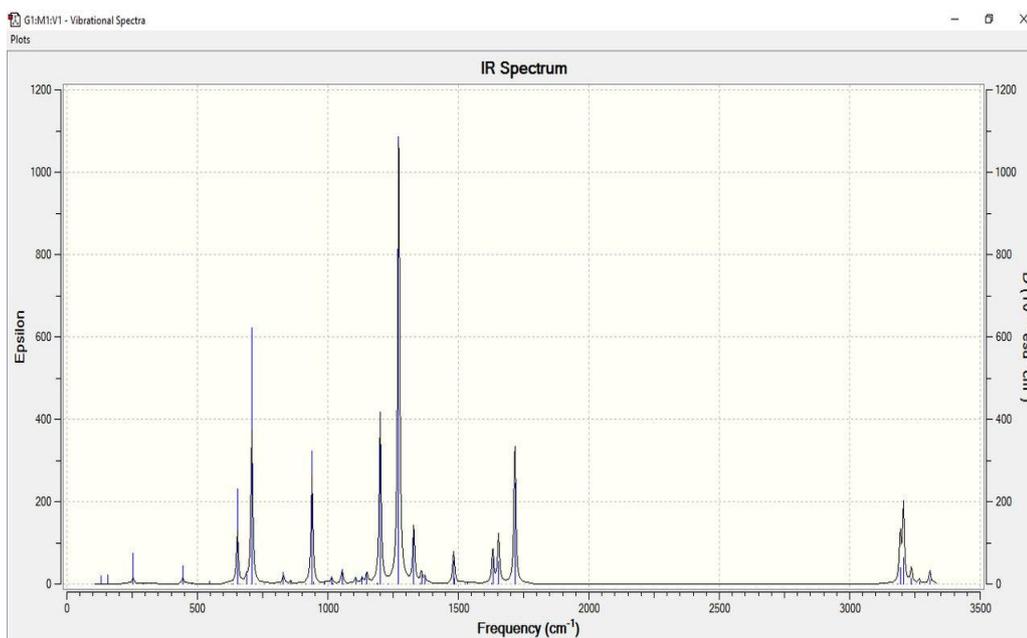


Рис.2 Рассчитанный теоретический спектр бензофенона

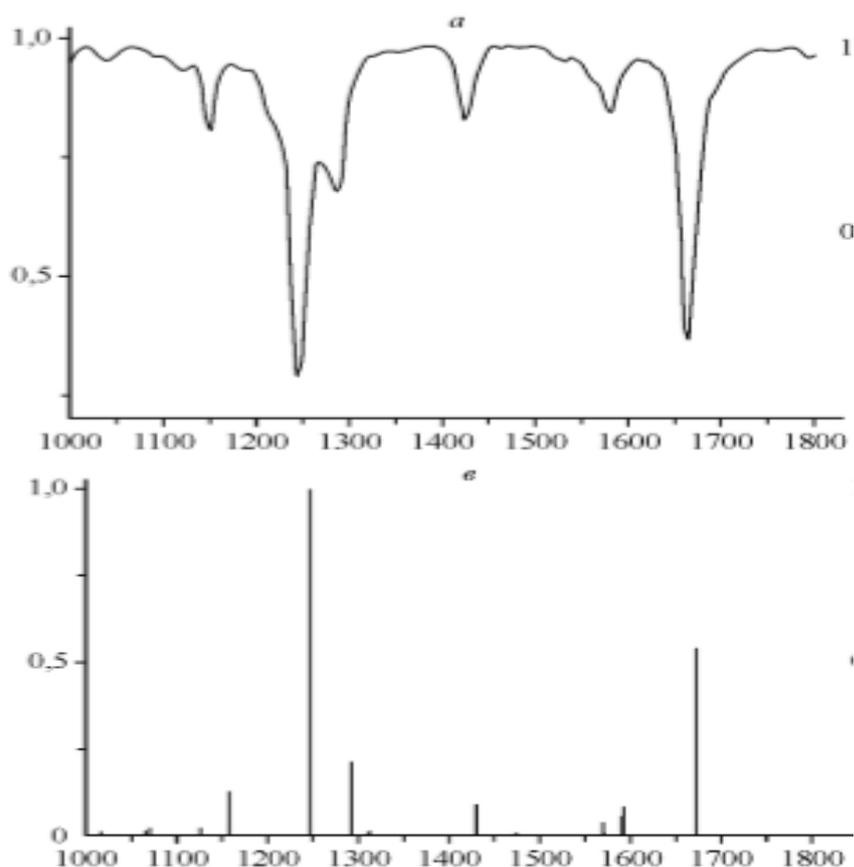


Рис.3 Колебательные спектры бензофенона: экспериментальный (а) теоретический (в)

Заключение

В данной работе были выполнены расчеты методом *ab initio* (приближение DFT/HF с использованием атомного базиса 6-31G(d,p) и обменно-корреляционного потенциала B3LYP)

Выполнены квантово-механические расчеты энергии оптимальная геометрия механические параметры(силовые константы) электрооптический (дипольный момент , тензор поляризуемости) , а так же их электронные и колебательных спектров (частоты, формы, интенсивности или сечение рассеяния, нормальных колебаний)

Расчеты были выполнены с использованы программным комплексом GAUSSIAN-09W

Соседние атомы водорода ароматических фрагментов бензофенона в случае их расположения в одной плоскости отталкиваются. Поэтому при сохранении валентных углов С-С-Н в фенильных кольцах равным 120° плоская структура свободной молекулы является энергетически невыгодной

В области $800 - 1800 \text{ см}^{-1}$ значения вычисленных частот нормальных колебаний оказались завышенными по сравнению с экспериментальными на $2,5 - 3\%$, а в области валентных колебаний связей C–H ($\sim 3200 \text{ см}^{-1}$) – на 5% . Различие между рассчитанным и измеренным спектрами частично устранено масштабированием частот (0,95).

Сделан вывод, что особую ценность этот метод приобретает в случае предсказания свойств неизвестных соединений, синтез которых может являться достаточно сложной процедурой, требующей больших затрат времени и материальных ресурсов исследователей. На достаточно современных компьютерах процесс расчета значительно превосходит, как и в ресурсном так и в временных затратах, при этом практически не теряется точность измерений.

Список цитируемых источников

1. Игнатов С.К. Квантово - химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. – Нижний Новгород: изд. Нижегородский гос. Университет им. Н.И. Лобачевского, 2006. – 82с
2. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView.– М: Салон-Пресс, 2011. – 224с. 51.
3. Власенко Е.В, Ведринский Р.В. Методическое пособие: Квантово-механические расчеты молекул с использованием программного комплекса “GAUSSIAN” для студентов ,бакалавров, магистров и аспирантов для физического и химического факультетов-“Южный Федеральный Университет” Научно-Исследовательский Институт Физики 2007-82с