

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

---

**Учёт влияния водородной связи на структуру и  
колебательный ИК спектр трифенилфосфита**

---

**АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ  
МАГИСТРА**

Студента 2 курса 251 группы физического факультета  
направления 03.04.02 Физика

Титоренко Дмитрия Сергеевича

Научный руководитель

доцент, д.ф.-м.н.

Л.М. Бабков

---

13.06.2017

Зав. кафедрой

профессор, д. ф.-м. н.

Л.М. Бабков

---

13.06.2017

Саратов 2017 год

## Введение

Установление связи «спектр – структура – свойства» было и остается актуальной фундаментальной научной проблемой. Ее решение имеет много приложений в науке, технике, медицине, при разработке новых технологий, лекарственных препаратов и т.д.

Роль спектроскопии в решении данной проблемы не ослабевает: в физике молекул и конденсированного состояния нет раздела, в котором не используются ее экспериментальные и теоретические методы.

В данной работе обозначенная проблема решена на начальном этапе (установление связи «спектр - структура») в приложении к трифенилфосфиту (ТФФ), а также показано влияние слабых водородных связей на структуру и МК спектр в ТФФ.

### Цель и основные задачи работы

Основная цель проведенных исследований такова:

- на основе результатов молекулярного моделирования методом ТФП, использующего функционал V3LYP и базис 6-31G(d), дать теорию колебательных спектров и строения Н-комплекса (димера) ТФФ.

- установить связь “спектр - структура”

- интерпретировать ИК спектры поглощения

Достижение цели предполагает решение следующих задач:

- расчеты структуры, гармонических силовых постоянных и электрооптических параметров указанных молекул и их системы методом ТФП с использованием функционала V3LYP и базиса 6-31G(d) и колебательного ИК спектра;

- интерпретация измеренных ИК спектров ТФФ.

**В Главе1** рассмотрены методы исследования структуры и основных физико-химических свойств вещества. Это - экспериментальные методы, дифракционные, с участием частиц или излучения, и спектроскопические.

Наиболее эффективным из дифракционных является метод рентгеноструктурного анализа (РСА), который позволяет установить кристаллическую структуру, определить тип элементарной ячейки и пространственной группы.

Одним из важнейших спектроскопических методов исследования строения вещества и его свойств: полиморфизма, конформационной подвижности, межмолекулярного взаимодействия - является колебательная спектроскопия. Колебательные спектры наблюдаются в поглощении в инфракрасной области (ИК), и в рассеянии – спектры комбинационного рассеяния (КР). Частоты, интенсивности и поляризации линий полос в колебательных спектрах дают информацию о строении молекул. ИК спектры чувствительны к структурным изменениям в молекуле, поворотной изомерии и конформационным переходах, к изменению способа упаковки молекул в кристалле, а также к межмолекулярным взаимодействиям.

Спектроскопия видимого диапазона позволяет с высокой точностью определять наличие в молекулах определенных структурных групп, для которых хорошо изучены характеристические электронные спектры.

Для изучения структуры молекул используется спектроскопия ЯМР и ЯКР. Метод ЯМР позволяет получить информацию о релаксационной динамике молекул в полиморфных модификациях. Квадрупольные ядра являются чувствительным зондом для исследования симметрии локальных внутрикристаллических полей и динамики решетки.

Термодинамический (калориметрический) метод дает возможность оценить энергию водородной связи в Н – комплексах и установить наличие фазовых переходов при изменении температуры.

В данной работе были использованы экспериментальные данные, полученные методами колебательной спектроскопии.

Роль теоретических методов [1, 2] в решении проблемы «спектр – структура» последние десятилетия существенным образом выросла. Это обусловлено развитием технической базы и самих методов исследования. Теоретическая часть исследований включает в себя методы квантовой химии и теоретической спектроскопии, причем последняя использует данные по энергии, геометрии, электрооптическим и механическим параметрам, полученные на основе квантово-химических методов.

Квантово-химические методы подразделяют на полуэмпирические и методы *ab initio*. В обоих вариантах молекулярная система описывается стационарным уравнением Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где  $H$  – гамильтониан системы,  $E$  – собственные значения,  $\Psi$  – собственные функции, зависящие от координат и спинов частиц. Возможно только решение этого уравнения на основании одноэлектронного приближения в рамках метода Хартри – Фока.

В этом случае рассматривается модель изолированной молекулы в приближении невзаимодействующих электронов, но движущихся в самосогласованном потенциальном поле неподвижных ядер (нулевое приближение Борна - Оппенгеймера) и остальных электронов.

С учетом принципа Паули волновая функция системы должна быть антисимметричной относительно обмена координат и спинов:

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(q_1) & \dots & \varphi_1(q_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(q_1) & \dots & \varphi_n(q_n) \end{bmatrix} \quad (2)$$

где Ш – определитель Слэйтера.

Если проварьировать молекулярные орбитали  $\Psi_i$  так, чтобы минимизировать энергию, вычисляемую как среднее значение полного гамильтониана  $H$ ,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (3)$$

то энергия  $E$  оказывается полностью определенной и, согласно вариационному принципу, является верхней границей для точной энергии из уравнения Шредингера.

### 1.3. Этапы моделирования

При моделировании, наряду с минимизацией энергии и соответствующей оптимизацией структуры молекул и комплексов проводится расчет электрооптических, механических и термодинамических параметров, частот и интенсивностей нормальных колебаний. При оптимизации частот используется алгоритм Берни. Существуют и специальные методы расчёта полной энергии молекул (с более точной оптимизацией их геометрических параметров). В них используют расширенные валентно-расщеплённые базисы, включающие поляризационные функции до оболочки  $f$  включительно. В качестве метода расчёта используется теория Меллера-Плессе (с учётом возмущений до четвёртого порядка). Расчет колебаний в гармоническом приближении в программе Gaussian происходит следующим образом. Рассчитываются гармонические силовые постоянные по следующей формуле:

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0, \quad (4)$$

где  $V$  - потенциал,  $\xi_i$  - смещения каждого атома молекулы в декартовых координатах относительно положения равновесия при колебаниях (всего  $3N$  значений). Индекс 0 означает, что производные берутся при условии, что полная энергия системы минимальна. Затем силовые постоянные переводятся во взвешенные по массе координаты по формулам:

$$f_{Mij} = \frac{f_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}, \quad (5)$$

где  $m_i$ ,  $m_j$  – массы атомов  $i$  и  $j$ . Матрица  $f_{Mij}$  диагонализуется. Её собственные значения дают колебательные частоты, которые затем переводятся в волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ). Не более девяти минимальных из них выводятся в выходной файл. Но эти частоты нельзя считать чисто колебательными, так как они соответствуют движению, в котором, вообще говоря, присутствуют как колебательные, так вращательные и трансляционные составляющие. Для отделения поступательного движения начало координат переносится в центр масс системы. Для этого определяется радиус-вектор центра масс

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i}, \quad (6)$$

и рассчитываются радиусы-векторы всех атомов относительно центра масс,  $\mathbf{r}_{ci} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}$ . Далее рассчитываются элементы тензора инерции системы, имеющие следующий вид:

$$I = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i y_i x_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i z_i x_i & \sum_i m_i z_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \quad (7)$$

Находится матрица нормированных собственных векторов тензора инерции,  $X$ , используемая для получения векторов трансляций и элементарных вращений системы. Координаты трёх трансляционных векторов размерности  $3N$  рассчитываются как

$$D_1 = (\sqrt{m_1}, 0, 0, \dots, \sqrt{m_{3N}}, 0, 0)$$

$$D_2 = (0, \sqrt{m_1}, 0, \dots, 0, \sqrt{m_{3N}}, 0)$$

$$D_3 = (0, 0, \sqrt{m_1}, \dots, 0, 0, \sqrt{m_{3N}})$$

Векторы  $D$ , описывающие вращение системы строятся следующим образом. Вводится величина  $P$ , представляющая собой скалярное произведение вектора  $\mathbf{R}$  и соответствующей строки матрицы нормированных собственных векторов  $X$ . Она имеет три составляющих, которые условно обозначим  $P_x$ ,  $P_y$  и  $P_z$ . Тогда три вектора, описывающие вращение системы, имеют вид

$$D_{4ji} = ((P_y)_i X_{j3} - (P_z)_i X_{j2}) / \sqrt{m_i}$$

$$D_{5ji} = ((P_z)_i X_{j1} - (P_x)_i X_{j3}) / \sqrt{m_i}$$

$$D_{6ji} = ((P_x)_i X_{j2} - (P_y)_i X_{j1}) / \sqrt{m_i}$$

где  $j=x, y, z$ ;  $i$  – номер атома. Далее берётся квадрат вектора. Если его значение нулевое или близкое к нулю, то им пренебрегают. В противном случае вектор нормируется обратным квадратным корнем из квадрата своей длины. Затем Gaussian производит проверку, совпадает ли число трансляционных и вращательных степеней свободы с ожидаемым для данной молекулы. Случай несовпадения есть ошибка и выполнение программы прерывается. Для того, чтобы получить  $3N-6$  ( $3N-5$ ) векторов, соответствующих нормальным колебаниям в молекуле, ортогональных к трансляционным и вращательным векторам, используется процедура ортогонализации Шмидта. Результатом является матрица преобразований  $D$ ,

используемая для перехода от взвешенных по массе координат к естественным координатам:

$$\mathbf{S} = \mathbf{D}\mathbf{q}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{q}$  – вектор взвешенных по массе координат,  $\mathbf{S}$  – вектор естественных колебательных координат. Используя ту же матрицу, осуществляем переход от взвешенных по массе декартовых сил к силам в естественных координатах

$$f_{INT} = \mathbf{D}^+ f_{Mij} \mathbf{D}, \quad (9)$$

Блок в матрице  $f_{INT}$  размерностью  $N_{vib} * N_{vib}$  ( $N_{vib}$  число естественных колебательных координат) диагоналізується и даёт  $N_{vib}$  собственных значений

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2, \quad (10)$$

откуда легко найти колебательную частоту  $\nu_i$  и выразить её в волновых числах. Также находятся  $N_{vib}$  собственных векторов.

С другой стороны, если найти нормированные собственные векторы блока размерности  $N_{vib} * N_{vib}$ , то получим матрицу собственных векторов  $\mathbf{L}$ . Далее введем диагональную матрицу  $\mathbf{M}$  с элементами

$$M_{ii} = \frac{1}{\sqrt{m_i}},$$

где  $m_i$  - масса  $i$ -того атома. Матрица  $L_c$ , содержащая формы колебаний в декартовых координатах, определяется выражением

$$L_c = \mathbf{M}\mathbf{D}\mathbf{L}, \quad (11)$$

где  $\mathbf{L}$  – матрица собственных векторов для блока  $N_{vib} * N_{vib}$  матрицы  $f_{INT}$ . Каждый элемент матрицы  $L_c$  рассчитывается по формуле

$$l_{ck,i} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{D_{kj} L_{ji}}{\sqrt{m_j}} \quad (12)$$

Перед выводом в файл каждая форма колебаний (столбец матрицы  $L_c$ ) умножается на соответствующий ей нормирующий множитель

$$N_i = \sqrt{\left( \sum_{k=1}^{3N} l_{ck,i}^2 \right)^{-1}} \quad (13)$$

Приведённая масса, соответствующая каждому нормальному колебанию, рассчитывается по формуле:

$$\mu_i = N_i^2 \quad (14)$$

Рассчитанные частоты нормальных колебаний оказываются регулярно завышенными и поэтому, не могут быть использованы для сравнения с экспериментом без предварительного масштабирования. Конечно, масштабирование само по себе не имеет физического смысла и является математическим приёмом, однако в определенных случаях применение масштабирующих множителей оправдано их предварительной апробацией на

измеренных спектрах ряда небольших органических молекул, интерпретация которых хорошо известна. Такая апробация проводилась для определенных базисных наборов. При этом использовался метод линейного масштабирования, который заключается в предположении о линейной зависимости масштабирующего множителя от соответствующей частоты. Основная формула метода имеет вид:

$$\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{теор}} = a\nu_{\text{теор}} + b \quad (15)$$

где  $\nu_{\text{эксп}}$  – некоторая фундаментальная частота в измеренном колебательном спектре,  $\nu_{\text{теор}}$  – соответствующая ей рассчитанная частота, а и b – коэффициенты, зависящие от базисного набора. Наряду с масштабированием теоретических колебательных частот также широко применяется масштабирование силовых полей молекул.

**Глава 2** посвящена водородной связи. В ней описаны её сущность и природа. Отмечено, что водородная связь увеличивает длину связи X–H, что приводит к смещению соответствующей полосы валентных колебаний в ИК-спектре в сторону более низких частот. Метод ИК спектроскопии является главным методом изучения водородной связи. Дана классификация водородных связей по энергии.

**Глава 3** посвящена моделированию структуры и ИК спектра ТФФ. На основе метода ТФП и теории колебательных спектров молекул рассчитаны структура и ИК спектр димера ТФФ с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G(d). Димер образован водородной связью между атомами Н15 и О41 из двух одинаковых молекул трифенилфосфита (рис. 1).

Расстояние между атомами Н15 и О41 равно 1.87 Å или 0.187 нм. Как уже было указано, водородная связь между двумя атомами возникает на расстоянии, значительно меньшем суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, что для Н и О составляет 0.26 нм. Таким образом, 0.187 нм является допустимым расстоянием для возникновения слабой водородной связи. Результатами квантово-химического моделирования стали следующие, необходимые для решения поставленной задачи параметры:

- минимизированная энергия молекулы;
- оптимизированная геометрия;
- электрооптические параметры (дипольный момент, его компоненты);
- силовые постоянные.

Минимизированная энергия димера  $E = -2524.01250836$  Хартри.

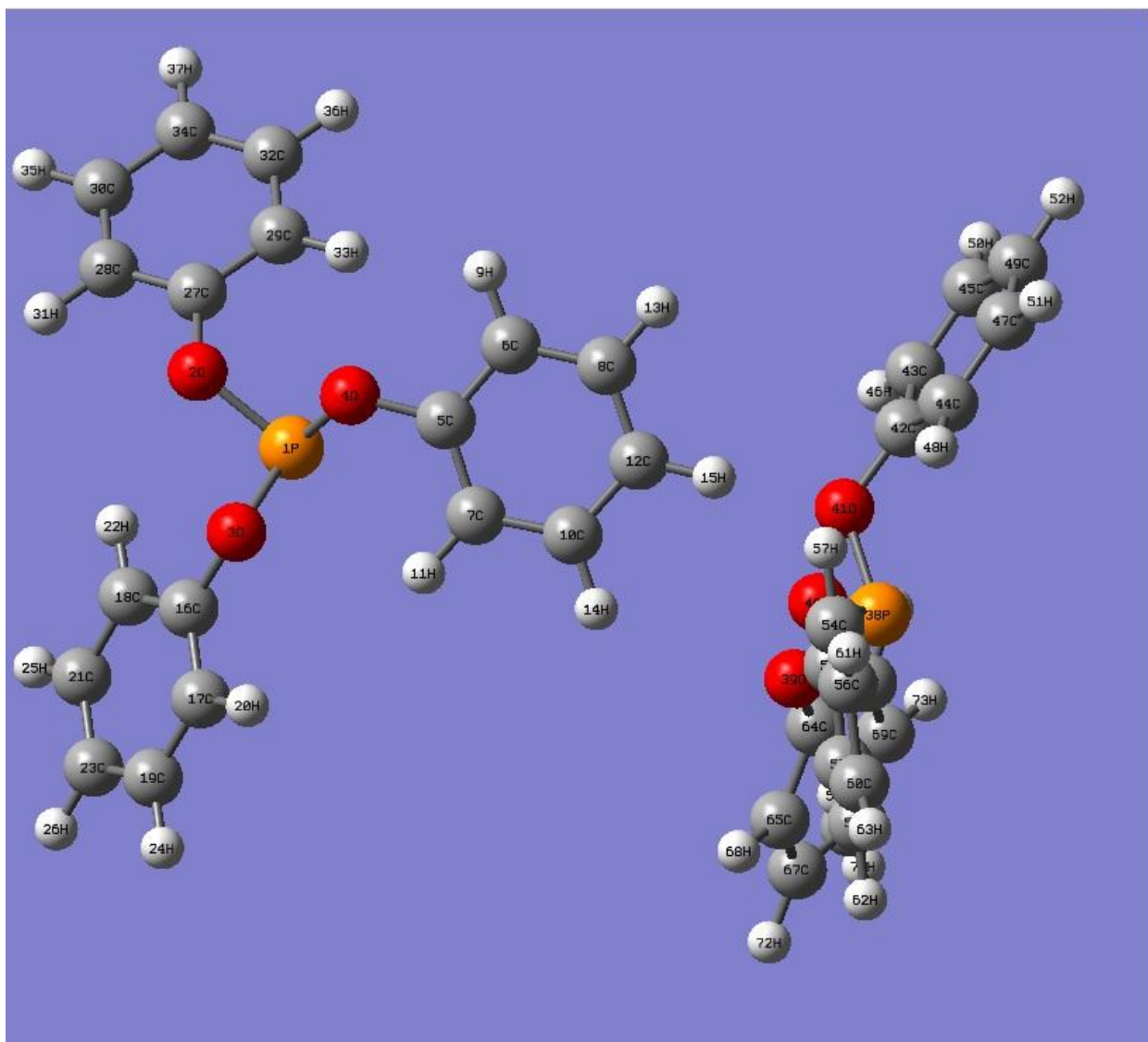


Рисунок 1. Структура димера ТФФ по результатам моделирования

Решены механическая и электрооптическая задачи для молекулы и димера ТФФ. Таблицы 1 и 2 содержат данные о геометрии димера

Таблица 1. Длины связей в «пирамидах» димера ТФФ.

Длины связей, Е	
$P_1-O_2$	1.67058
$P_1-O_3$	1.66914
$P_1-O_4$	1.66038
$P_{38}-O_{39}$	1.66710
$P_{38}-O_{40}$	1.66259
$P_{38}-O_{41}$	1.67597



Таблица 2. Углы в «пирамиде» молекулы ТФФ

Углы, $\epsilon$	
$O_2-P_1-O_3$	98.206
$O_3-P_1-O_4$	103.119
$O_4-P_1-O_2$	95.303
$O_{39}-P_{38}-O_{40}$	96.57967
$O_{40}-P_{38}-O_{41}$	95.84627
$O_{41}-P_{38}-O_{39}$	95.95415

Рассчитанный ИК спектр Н-комплекса ТФФ (кривая IV на рисунке 2) лучше согласуется с экспериментальными кривыми в области  $3020-3080\text{ см}^{-1}$  в отличие от рассчитанных кривых для изолированных кривых конформеров ТФФ (I, II, III), объясняя наличие длинноволнового пика в экспериментальном спектре: это – проявление слабой водородной связи с энергией 1,3 ккал/моль.

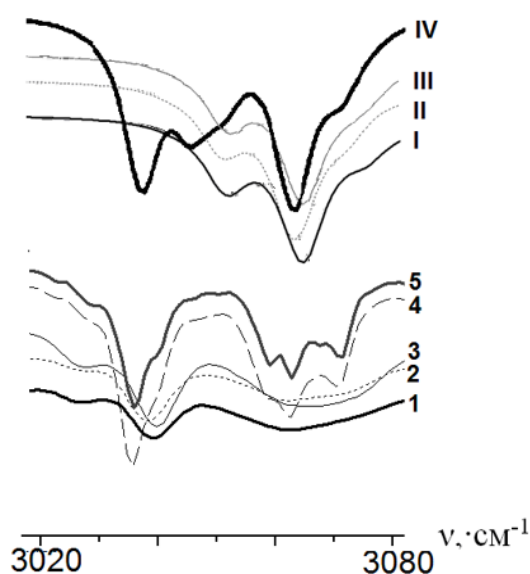


Рис. 2. Рассчитанные (I, II, III и IV) и измеренные (1-5) ИК спектры трифенилфосфита в области  $3000-3100\text{ см}^{-1}$

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы.

На основе молекулярного моделирования структуры и ИК спектра трифенилфосфита с учетом влияния на них водородной связи установлено наличие слабой (1,3 ккал/моль) водородной связи.

Водородная связь незначительно изменяет геометрические параметры молекулы ТФФ в окрестности атома углерода водородного мостика. Водородная связь существенно изменяет форму полосы ИК спектра в области 3020-3080 см<sup>-1</sup>. Низкочастотная часть этой полосы соответствует Н-комплексу.

### Список цитируемой литературы

1. Власенко Е.В. Методическое пособие: «Квантовомеханические расчеты молекул с использованием программного комплекса GAUSSIAN» для студентов, бакалавров, магистров и аспирантов физического и химического факультетов/Е.В, Власенко. «Южный Федеральный Университет» 2007г. 10с.
2. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.