

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

**Моделирование структуры и ИК спектра молекулы 4-бромбензофенона в
гармоническом и ангармоническом приближении методом теории
функционала плотности**
АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
МАГИСТРА

Студентки 2 курса 251 группы физического факультета
направления 03.04.02 Физика
Стрельниковой Анны Викторовны

Научный руководитель
профессор, 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

Актуальность темы

Установление связи “спектр - структура – свойства” было и остается актуальной фундаментальной научной проблемой. Ее решение имеет много приложений, чаще всего связанных с поиском новых веществ с заданными свойствами, используемых 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.

Проблема установления этой связи в данной работе решается в приложении к 4-бромбензофенону (4-ББФ). Это – сравнительно новое соединение. Стимулом к исследованию этой молекулы стало наличие у нее устойчивой стеклофазы.

Актуальным является исследование структуры и свойства молекулы методом теории функционала плотности

Основная **цель** проведенных исследований такова:

- на основе результатов молекулярного моделирования методом ТФП, использующего функционал B3LYP и базис 6-31G(d), дать теорию колебательных спектров и строения 4-ББФ
- установить связь “спектр - структура” 4-ББФ
- интерпретировать ИК спектр поглощения 4-ББФ

Достижение цели предполагает решение следующих **задач**:

- расчеты структуры, гармонических и ангармонических силовых постоянных и электрооптических параметров молекулы 4-ББФ методом ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G(d) и её колебательного ИК спектра;
- Интерпретация измеренного ИК спектра 4-ББФ.

Структура и объем ВКР

Выпускная квалификационная работа (магистерская работа) состоит из Введения, трех разделов основного текста: 1. Методы расчета структур и ИК спектров молекул; 2. Моделирование структур и ИК спектра 4-бромбензофенона; 3. Интерпретация спектра ИК поглощения 4-бромбензофенона; 4. Заключение; 5. Списка использованных источников, состоящего из 28 наименований. Материалы работы изложены на 43 страницах.

Научная новизна работы

Работа является частью комплексного исследования строения, колебательных спектров и свойств (стеклофаза, полиморфизм) нового соединения 4-ББФ.

Научная значимость работы

Результаты проведенных исследований иллюстрируют возможность и целесообразность использования метода ТФП, реализованного в программном комплексе GAUSSIAN, в решении проблемы установления связи “спектр - структура – свойства” для сложных молекулярных систем.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Структурно-динамическая модель молекулы 4-ББФ в гармоническом и ангармоническом приближениях.
2. Интерпретация колебательного спектра 4-ББФ.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы, определена цель работы.

В разделе 1 рассмотрены различные методы расчета структур и ИК спектров молекул.

Развитие средств вычислительной техники существенно расширило возможности практического применения квантово-механических расчетов различных молекулярных параметров и колебательных спектров.[1] На основе моделирования методами квантовой теории сегодня рассчитываются энергии основного и ближайших возбужденных электронных состояний, геометрия

молекулы, её силовые постоянные [2], дипольный момент, производные от них по координатам, частоты и интенсивности в спектрах. Появилась возможность использовать результаты, полученные методами квантовой химии в задачах спектроскопии .

Методы колебательной спектроскопии [3] широко применяются для анализа динамики тяжёлой подсистемы молекулярных систем. Их преимуществом перед другими методами спектроскопии (электронная, ядерного магнитного резонанса и т.д.) является возможность регистрации спектров веществ в любом агрегатном состоянии.

Одним из самых распространенных методов квантовой химии, позволяющих рассчитывать энергию, геометрию, электрооптические и механические параметры молекулярных систем в последние годы стал метод теории функционала плотности (ТФП) [4,5], базирующийся на статистическом методе Томаса-Ферми, созданном в рамках квантовой теории многоэлектронных атомов.

В ТФП вместо волновой функции вводится электронная плотность. Она является функцией только пространственных координат для систем в основном электронном состоянии.

Электронная плотность определяется выражением:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1)$$

и определяет вероятность нахождения любого из N электронов системы с неопределенным значением спина в элементарном объёме, в то время как другие N-1 электронов имеют определенное положение и спин в состоянии, описываемом функцией.[4] Условие нормировки имеет вид:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2)$$

где интегрирование ведется по всему пространству (\mathbf{r} -радиус-вектор точки пространства).

В расчетах многоэлектронных систем волновая функция не может быть представлена аналитически. Поэтому для её представления используют

различные приближенные методы. В основном применяется полиномиальная аппроксимация. Точная волновая функция аппроксимируется линейной комбинацией хорошо известных аналитических функций, она нормирована на единицу и на бесконечности обращается в ноль. Подходящими аналитическими функциями оказались функции Слэттера и Гаусса [6].

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 разделе 2 производилось моделирование структур и ИК спектра 4-ББФ. Ввиду слабости межмолекулярного (Ван-дер-Вальсова) взаимодействия в молекулярных кристаллах и водородных связей для интерпретации спектров можно ограничиться моделированием [7,8] внутримолекулярных и спектроскопических параметров свободной молекулы. На начальном этапе при расчете колебательного спектра использовали гармоническое приближение. После чего проводилось масштабирование и расчет колебательного спектра в ангармоническом приближении. (физический смысл масштабирования – неявный учет ангармонизма)

Ее строение показано на Рисунке 1.

При оптимизации геометрии использовались четыре критерия сходимости: максимальное смещение, среднеквадратичное смещение, максимальное значение силы взаимодействия и среднеквадратичное значение силы взаимодействия.

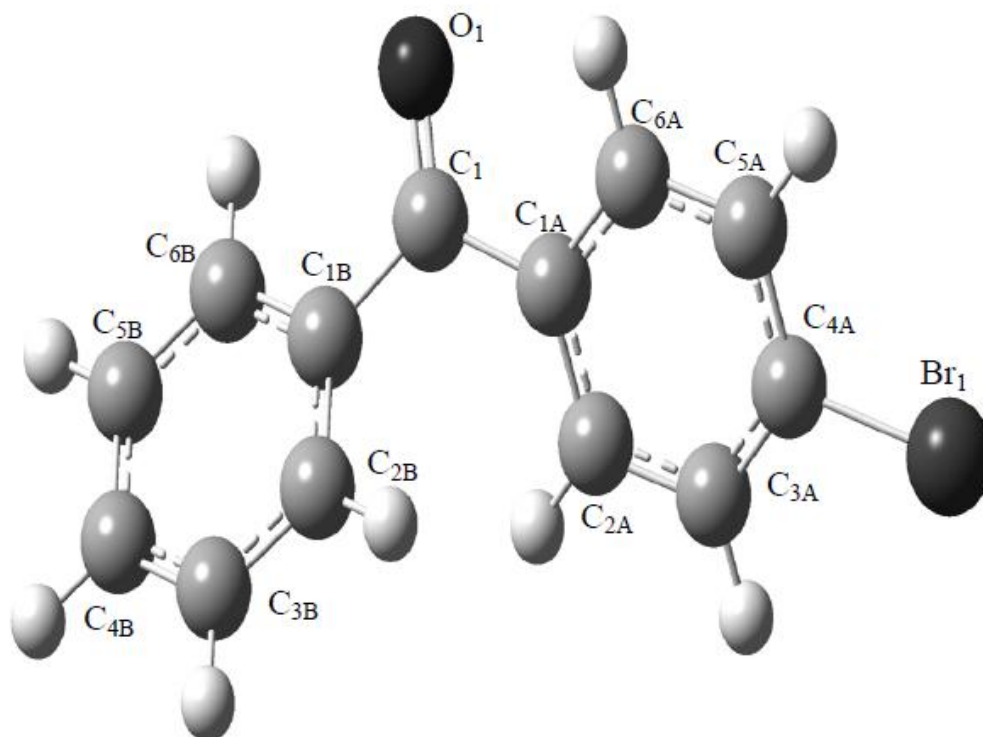


Рисунок 1 - Структура молекулы 4-ББФ по результатам моделирования

В разделе 3 был интерпретирован спектр ИК поглощения 4-ББФ.

Анализ результатов моделирования позволили интерпретировать полосы фундаментальных колебаний измеренного ИК спектра 4-ББФ. При анализе измеренного спектра следует остановиться на колебаниях фрагментов молекул, относящихся к, так называемым, спектрально-структурным признакам (валентные колебания связей C-Br, C=O, деформационные колебания с участием этих связей)

Самая интенсивная полоса в измеренном спектре соответствует валентному колебанию карбонильной группы C=O. В рассчитанном спектре ей соответствуют нормальные колебания с максимальной интенсивностью (см. таблица 2).

Установить полосу, соответствующую валентному колебанию связи C-Br значительно сложнее, поскольку она проявляется в области ниже 1000см^{-1} , где

полосы поглощения менее интенсивны. Трудность отчасти обусловлена тем обстоятельством, что нормальные колебания 4-ББФ в значительной степени делокализованы. Коэффициент формы соответствующий растяжению связи С-Br оказывается сравним или меньше коэффициента форм других координат.

Удалось найти нормальное колебание с частотой 39.3, которая на наш взгляд соответствует валентному колебанию связи С-Br.

В заключении выпускной квалификационной работы перечислены основные результаты и выводы.

Основные результаты и выводы

В работе проведено моделирование структуры и ИК спектра молекулы 4-ББФ в гармоническом и ангармоническом приближениях:

- рассчитаны энергии молекулы в основном состоянии;
- рассчитаны геометрические параметры и дипольный момент молекулы;
- вычислены силовые постоянные молекулы в гармоническом и ангармоническом приближении;
- рассчитаны частоты, формы нормальных колебаний в гармоническом и ангармоническом приближении и их интенсивности в ИК спектре;

Установлено, что различие силовых констант связей С-Н, рассчитанных в гармоническом и ангармоническом составляют примерно 5%

Установлена связь “спектр - структура”:

выделены спектрально-структурные характеристики молекулы (полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы С=О и связи С-Br);

Интерпретирован измеренный ИК спектр 4-ББФ.

Для молекулы 2-бромбензофенона характерна значительная делокализация колебаний по формам.

Список цитируемых источников

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М. Наука, 1989. 160 с.
2. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. //J. Am.Chem. Soc. 1983. V. 105 №24. P. 7037-7047.
3. Волькенштейн М. А., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
4. 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.
5. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p
6. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView.– М: Салон-Пресс, 2011. – 224с.
7. Г.А. Пучковская, Н.П. Харченко, А.С. Романенко, М.А. Ковнер, Л.М. Бабков. Исследование ИК спектров поглощения монокристалла бензофенона в поляризованном свете. // УФЖ. 1974. Т.19. № 6. С. 1006-1013.
8. Пышкин О.С., Буравцева Л.М., Баумер В.Н., Ромашкин Р.В., Стржемечный М.А., Злоба Д.И. Структура и время-разрешенные спектры флуоресценции кристаллического и стеклообразного 2-бромбензофенона. // ФНТ. 2009. Т.35 №7. С. 739-750.