

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МОЛЕКУЛЯРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ**

А.П. Смирнов, П.М. Элькин, Е.А. Эрман

Рассматривается ангармоническая колебательная модель многоатомной молекулы, предлагается методика, позволяющая осуществлять интерпретацию колебательных состояний при наличии внутри- и межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: молекулярное моделирование, структурно-динамическая модель, адиабатический потенциал, колебательный спектр, силовые постоянные, естественные колебательные координаты, декартовы координаты.

Key words: molecular modeling, structural-dynamic model, the adiabatic potential, the vibrational spectra, force constants, the natural vibrational coordinates, Cartesian coordinates.

Решение задач молекулярного моделирования связано с использованием таких известных понятий, как электронная, колебательная, вращательная, электронно-колебательная, колебательно-вращательная модели многоатомной молекулы, как совокупности взаимодействующих ядер и электронов. Модель связана с соответствующим видом молекулярного движения, а для ее описания применяется соответствующая система криволинейных координат. Такой подход позволяет перейти от общего квантовомеханического уравнения для молекулярной системы к его упрощенным вариантам – математическим моделям. В криволинейных координатах записывается гамильтониан выбранной модели, осуществляется его аналитическое или численное решение, вычисляются молекулярные параметры, отражающие строение электронной оболочки молекулы. И здесь наибольшей информативностью обладают колебательные спектры, интерпретация которых позволяет решить важную задачу установления связи между структурой и спектрами молекул. Решение этой задачи позволяет использовать экспериментальные и теоретические возможности колебательной спектроскопии для спектральной идентификации соединений в технологических процессах их синтеза или ликвидации.

Электронная подсистема молекулы и адиабатический потенциал. Молекулярная система – квантовый объект. Его физико-химические свойства определяет адиабатический потенциал, отражающий строение электронной оболочки (электронной подсистемы) молекулы в рассматриваемом электронном состоянии и проявляющийся в колебательных спектрах молекулярных соединений.

Квантовая теория молекул при анализе адиабатического потенциала исходит из модельного уравнения Шредингера для ансамбля электронов при выбранной конфигурации ядер q (геометрии ядерной подсистемы молекулы). Координаты ядер в такой модели рассматриваются в качестве параметров [1].

$$(\hat{H}_e - \varepsilon) \Psi(x, q) = 0, \quad (1)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + U(x, q);$$

$$\hat{T}_e = -\hbar^2 / 2m_e \Delta_i^2 - \text{оператор кинетической энергии электронов;}$$

$$U(x, q) = -e^2 (Z_r/R_{ri} + 1/R_{ij} + Z_r Z_l / R_{rl}) - \text{потенциальная часть уравнения.}$$

Для анализа колебательных состояний многоатомной молекулы достаточно ограничиться кулоновским взаимодействием всех ядер и электронов в молекулярной системе.

Аналитическое решение для адиабатического потенциала $\varepsilon(q)$ как скалярной функции ядерных координат не представляется возможным, поэтому применяемые численные методы связаны с получением коэффициентов разложения адиабатического потенциала в ряд по криволинейным ядерным координатам q^a относительно равновесной ядерной конфигурации, соот-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ветствующей минимуму адиабатического потенциала. Такие коэффициенты принято называть, кубическими и квадратичными силовыми постоянными [16].

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n0} + K_{ab}q^a q^b + K_{abc}q^a q^b q^c + K_{abcd}q^a q^b q^c q^d + \dots \quad (2)$$

Современные информационные технологии, используемые в физике и химии молекул [15], позволяют оценить коэффициенты ряда (2), которые являются исходными параметрами следующей молекулярной модели, описывающей колебания ядерной подсистемы многоатомной молекулы.

В основе всех этих технологий лежит физически обоснованная математическая модель движения отдельного электрона в усредненном поле оставшейся совокупности электронов и ядер (метод МО ЛКАО [5]).

Неэмпирические квантовые методы, учитывающие электронную корреляцию в модели МО ЛКАО, в том числе и метод функционала плотности DFT/b3LYP, позволяют осуществлять численные оценки параметров адиабатического потенциала с точностью, необходимой для их использования в качестве входных параметров при решении задачи о молекулярных колебаниях. К примеру, компьютерная технология “Gaussin – 3” [15], реализующая возможности метода DFT/b3LYP, позволяет оценить ангармонические параметры адиабатического потенциала – кубические и квартичные силовые постоянные.

Общей проблемой применения всех численных квантовых методов анализа адиабатического потенциала является выбор базиса расчета. Основным критерием, естественно, служит согласие экспериментальных и вычисленных данных для различных молекулярных параметров. Принято при построении структурно-динамических моделей новых сложных соединений (анализа геометрии и колебательных состояний) тестировать базис на простых молекулах, являющихся фрагментами исследуемых молекулярных объектов.

Однако и на этом пути возникает дополнительная проблема учета ангармонизма колебаний, поскольку смещение положения рассчитанных полос при смене базиса может быть одного порядка с ангармоническим сдвигом.

Здесь существуют две методики.

Первая методика использует известную процедуру масштабирования расчетных значений частот фундаментальных колебаний и гармонического силового поля [3].

Вторая методика использует результаты расчета ангармонических постоянных, определяющих смещение полос. При втором подходе, поскольку он базируется на применении теории возмущения, возникает задача учета ангармонических резонансов между фундаментальными и обертовыми колебательными состояниями (резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона).

Естественно возникает вопрос, в каких случаях приемлема операция масштабирования как качественная, на наш взгляд, процедура оценки ангармонизма колебаний, а когда следует осуществлять расчеты в ангармоническом приближении. К примеру, в димерах карбоновых кислот, как показали проведенные модельные расчеты колебательных состояний [11], лишь второй подход позволяет оценить влияние ангармонизма колебаний.

Гамильтониан для колебательной модели молекулы. Для описания динамики ядерного движения в многоатомной молекуле принято использовать следующее модельное квантовое уравнение [6, 7]:

$$(1/2P_a T^{ab} P_b + K_{ab}q^a q^b + K_{abc}q^a q^b q^c + K_{abcd}q^a q^b q^c q^d + \dots - E)X_n(q) = 0 \quad (3)$$

где q^a – используемая система криволинейных колебательных координат,

$$T^{ab} = \sum_{N\alpha} \frac{1}{m_N} B_{N\alpha}^a B_{N\alpha}^b \text{ – матрица кинематических коэффициентов (контравариантный}$$

метрический тензор), $B_{N\alpha}^a = \frac{\partial q^a}{\partial x^{N\alpha}}$ – векторы Вильсона-Ельяшевича (метрика), связывающая декартовые ($X^{N\alpha}$, $\alpha = x, y, z$) координаты атома N с криволинейными, K_{ab} , K_{abc} , $K_{abcd}, \dots$ – параметры адиабатического потенциала (силовые постоянные) в системе принятых криволинейных координат.

В задачах молекулярного моделирования используются, как правило, естественные колебательные координаты – изменения значений геометрических параметров молекулы относительно ее равновесной конфигурации. В этом случае рассчитываемые оптические и структурные параметры различных молекулярных фрагментов приобретают ясный физический смысл.

Однако при решении квантовой задачи для электронной подсистемы многоатомной молекулы и нахождении параметров адиабатического потенциала принято использовать декартовы координаты атомов, а для описания формы адиабатического потенциала использовать нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми координатами атомов [16].

В таком случае модельное квантовое уравнение для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения примет вид

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + 1/3F_{srt}Q^sQ^rQ^t + 1/12F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (4)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квадратичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы). Именно их численно позволяет оценить информационная технология “Gaussian – 3”.

Решение уравнения (4) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [16]:

$$E^V = v_s(V_s + 1/2) + \chi_{sr}(V_s + 1/2)(V_r + 1/2) \quad (5)$$

Второе слагаемое выражения (5) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = 1/2\chi_{sr}$

Для получения явных выражений ангармонических постоянных χ_{sr} воспользуемся обычной схемой теории возмущения [14]:

$$\Delta E_V = \langle V | \Delta E | V \rangle + \langle V | \Delta E | V' \rangle \langle V' | \Delta E | V \rangle / (E_V - E_{V'}) \quad (6)$$

где ΔE – второе и третье слагаемое правой части уравнения (4), а также известным рекуррентным соотношением для волновых функций (функций Эрмита-Гаусса [16]) гармонической части уравнения (1)

$$Q^s | V_s \rangle = ((V_s + 1)/2)^{1/2} | V_s + 1 \rangle + (V_s/2)^{1/2} | V_s - 1 \rangle \quad (7)$$

Несложные алгебраические преобразования приводят к следующим соотношениям для ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (5):

$$\chi_{ss} = 1/16F_{sss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{sss})^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s - v_r) - 4/v_r)(1 - \delta_{sr}) \quad (8)$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssrr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s - v_r))(1 - \delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2(1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + 1/(v_t + v_r - v_s))(1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) \quad (9)$$

Область применения соотношений (8) и (9) ограничивают резонансные слагаемые. К примеру, в компьютерной технологии “Caussian” [15] при величине энергетической щели между фундаментальными (v_s) и обертовыми ($v_r + v_t$) состояниями менее 10 см^{-1} по умолчанию предполагается наличие резонанса типа Ферми [14]. Расхождение резонирующих колебательных состояний можно оценить с помощью соотношения [2]:

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm ((F_{srt})^2(2 - \delta_{rt})/8 + (v_s - v_r - v_t)^2)^{1/2} \quad (10)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_s и v_r снимает квартичная силовая постоянная F_{ssrr} :

$$2E = (v_s + v_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (v_s - v_r)^2)^{1/2} \quad (11)$$

Неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала позволяют оценить величину кубических и квартичных силовых постоянных в различных базисах. Для сопоставления полученных результатов следует установить связь между различными наборами

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

нормальных координат, связанных с используемым базисом. Воспользуемся подходом, предложенным в монографии [4].

Если исходить из естественных колебательных координат (изменение длин валентных связей и валентных углов по сравнению с их равновесными значениями в точке минимума адиабатического потенциала), то

$$q^{a'} = \Delta_{a'a} + B_{a'a} q^a + \dots \quad (12)$$

Переход к нормальным координатам $q^a = B_{as}^{-1} \tilde{Q}^s$, диагонализующим матрицу кинетической и потенциальной энергии ядерной подсистемы, в гармоническом приближении позволяет получить соотношение:

$$\tilde{Q}^{s'} = B_{s'a'} (B_{a'a} B_{as} \tilde{Q}^s + \Delta_{a'a}) \quad (13)$$

где B_{as} – матрица форм нормальных колебаний (L_q – матрица [1]).

В модельных квантовых расчетах принято использовать безразмерные нормальные колебательные координаты $\tilde{Q}^s = (h/2\pi\nu_s)^{-1/2} Q^s \tilde{Q}^{s'}$, и выражение (13) принимает вид

$$Q^{s'} = \nu_s^{1/2} B_{s'a'} B_{a'a} B_{as} \nu_s^{-1/2} Q^s + (h/2\pi\nu_s)^{1/2} B_{s'a'} \Delta_{a'a} \quad (14)$$

Если система естественных колебательных координат не привязана к базису расчета, то $B_{a'a} = \delta_{aa}$, а оптимизация геометрии от базиса практически не зависит, то для оценки матрицы поворота нормальных координат можно ограничиться соотношением:

$$Q^{s'} = \nu_s^{1/2} B_{s'a'} B_{a'a} B_{as} \nu_s^{-1/2} Q^s \quad (15)$$

Связь квадратичных, кубических и квартичных силовых постоянных в различных системах координат (первая производная в положении равновесия равна нулю) определяется соотношениями:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= B_j^{i'} B_j^{j'} F_{i'j'} \\ F_{ijk} &= F_{i'j'k'} B_j^{i'} B_j^{j'} B_k^{k'} + K_{a'b'} (B_k^{a'} B_{ij}^{b'} + \dots) \\ F_{ijkt} &= F_{i'j'k't'} B_j^{i'} B_j^{j'} B_k^{k'} B_t^{t'} + K_{a'b'c'} (B_i^{a'} B_j^{b'} B_{kt}^{c'} + \dots) + \\ &+ K_{a'b'} \{ (B_i^{a'} B_{kt}^{b'} + \dots) + (B_{ij}^{a'} B_{kt}^{b'} + \dots) \} \end{aligned} \quad (16)$$

Входящие в выражения (16) коэффициенты $B_{a'b'}$, $B_{a'ij}$ получили название коэффициентов связи между различными системами колебательных координат, принятыми в молекулярной динамике. Алгоритмы их вычисления представлены, к примеру, в публикациях [8, 12–13].

Метрика естественных колебательных координат. В задачах молекулярного моделирования принято использовать следующие четыре типа естественных колебательных координат: изменение длины валентной связи между атомами $q = \Delta S_{ij}$, изменение значения валентного угла $\beta = \arccos(e_{ji} e_{jk})$, изменение угла между связью и нормальным вектором плоского фрагмента молекулы $\rho = \arccos(e_{ij} H)$, изменение угла между плоскими фрагментами молекулы, определяемые нормальными векторами H_1 и H_2 , $\chi = \arccos(H_1 H_2)$. Отсчет указанных координат ведется от положения равновесия молекулярной системы, определяемого как геометрическая конфигурация молекулы, при которой адиабатический потенциал принимает минимум.

Естественные колебательные координаты являются скалярными величинами, имеют ясный физический смысл. Их связь с декартовыми координатами атомов носит нелинейный характер, а математические соотношения представляются в виде степенных рядов, линейную производную которых принято называть метрикой.

Отметим, что выбор системы естественных колебательных координат диктуется спецификой задачи. Однако в реальных модельных расчетах выбор системы независимых естественных колебательных координат не всегда очевиден, поэтому для автоматизации вычислений нередко используется расширенный набор естественных колебательных координат, часть из которых связана дополнительными соотношениями.

Вывод метрических соотношений между естественными колебательными и декартовыми координатами атомов связан с определяющим выражением, представляющим собой обычное

скалярное произведение векторов. Дифференцирование этого выражения декартовыми координатами атомов позволяет получить искомую метрику, которую в задачах молекулярного моделирования принято называть S-векторами Вильсона-Ельяшевича [1], и параметры кинематической ангармоничности [9, 10]. Такой подход свободен от дополнительных ограничений, что существенно в алгоритмизации.

Для координаты типа q определяющим является выражение зависимости длины валентной связи через декартовы координаты атомов, ее образующих:

$$S_{ij} = (\sum_{\alpha} (R^{j\alpha} - R^{i\alpha})^2)^{1/2} \quad (17)$$

Метрическое соотношение принимает вид:

$$\frac{\partial S_{ij}}{\partial R^{N\alpha}} = B_{N\alpha}^q = e_{ij}^{\alpha} (\delta_{jN} - \delta_{iN}) \quad (18)$$

где e_{ij} – направляющий (единичный) вектор связи, δ – символ Кронекера.

Для координаты типа β (изменение валентного угла) определяющим соотношением для данного типа координат является:

$$\cos \beta = \sum_{\delta} e_{ij}^{\delta} \cdot e_{kl}^{\delta} \quad (19)$$

а метрика принимает вид:

$$B_{N\alpha}^{\beta} = \frac{\partial \beta}{\partial R^{N\alpha}} = -\frac{1}{\sin \beta} \left(\vec{e}_{ij} \cdot \vec{e}_{kl} \right)_{N\alpha} \quad (20)$$

При рассмотрении координаты типа ρ (угол между связью и плоским фрагментом молекулы) определяющим является выражение:

$$\cos \rho = \vec{H} \cdot \vec{e}_{ij} \quad (21)$$

Координаты нормального к плоскости вектора:

$$\vec{H} = \cos \sec \beta \cdot [\vec{e}_{kl} \vec{e}_{rt}] = \cos \sec \beta \cdot \vec{V}, H^{\delta} = \cos \sec \beta \cdot \sum e_{\delta\alpha\beta} \cdot e_{kl}^{\alpha} \cdot e_{rt}^{\beta} \quad (22)$$

где $e_{\delta\alpha\beta}$ – антисимметричный тензор третьего ранга.

Метрика имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial R^{N\alpha}} = (\rho)_{N\alpha} = -\cos \sec \rho \cdot \left(\vec{H} \cdot \vec{e}_{ij} \right)_{N\alpha} = B_{N\alpha}^{\rho} \quad (23)$$

Для координат типа χ (угол между плоскими фрагментами молекул), если плоскости молекулярных фрагментов некомпланарны, то определяющим является соотношение:

$$\cos \chi = \vec{H}(i, j, k) \cdot \vec{H}(l, r, t), |\cos \chi| < 1 \quad (24)$$

Соответствующая метрика принимает вид:

$$B_{N\alpha}^{\chi} = -\cos \sec \chi \sum [(H_{\alpha}^{\delta})_{N\alpha} \cdot H_2^{\delta} + (H_2^{\delta})_{N\alpha} \cdot H_1^{\delta}] \quad (25)$$

Если нормальные векторы плоскостей коллинеарны ($\sin \chi = 0$), то в этом случае следует ввести дополнительный вектор:

$$\vec{f} = \vec{e}_{jk} \cdot \cos \sec \beta - \vec{e}_{jr} \cdot \operatorname{ctg} \beta \quad (26)$$

Метрическое соотношение принимает вид:

$$B_{N\alpha}^{\chi} = -\cos \sec \chi_1 \left(\vec{H}_1 \cdot \vec{f} \right)_{N\alpha} - \cos \sec \chi_2 (\vec{H}_2 \cdot \vec{f}) \quad (27)$$

Схема получения последующих производных очевидна:

$$B_{N\alpha M\gamma}^{\chi} = -\operatorname{ctg} \chi_1 B_{N\alpha}^{\chi_1} \cdot B_{M\gamma}^{\chi_1} - \operatorname{ctg} \chi_2 B_{N\alpha}^{\chi_2} B_{M\gamma}^{\chi_2} - \cos \sec \chi_1 (\vec{H}_1 \cdot \vec{f})_{N\alpha M\gamma} - \cos \sec \chi_2 (\vec{H}_2 \cdot \vec{f})_{N\alpha M\gamma} \quad (28)$$

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Предложенные расчетные формулы позволяют осуществить компьютерную реализацию задачи «Структура-спектр» в ангармоническом приближении, осуществлять предсказательные расчеты колебательных состояний сложных молекулярных систем в различных фазовых состояниях.

Библиографический список

1. *Волькенштейн, М. В.* Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М. : Наука. 1972. – 672 с.
2. *Герцберг, Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949. – 647 с.
3. *Панченко, Ю. Н.* Масштабирование квантовомеханических силовых полей молекул / Ю. Н. Панченко // Известия РАН. – 1996. – № 4. – С. 800–807. – (Сер. хим.).
4. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов, 2002. – 556 с.
5. *Слейтер, Дж.* Электронная структура молекул / Дж. Слейтер. – М. : Мир, 1965. – 587 с.
6. *Элькин, М. Д.* Ангармонический анализ интенсивностей ИК колебательных спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 561–564.
7. *Элькин, М. Д.* Ангармонический анализ колебательных спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин // Оптика и спектроскопия. – 1983. – Т. 54, № 5. – С. 895–898.
8. *Элькин, М. Д.* Естественные координаты в молекулярной динамике / М. Д. Элькин, А. Б. Осин, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2007. – № 3 (26), вып. 1. – С. 46–51.
9. *Элькин, М. Д.* Кинематическая ангармоничность в электронно-графических исследованиях геометрии молекул / М. Д. Элькин // Журнал структурной химии. – 1986. – Т. 27. – С. 42–46.
10. *Элькин, М. Д.* Кинематическая и электрооптическая ангармоничность в теории интенсивностей ИК-, КР-спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин, В. И. Березин // Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – С. 49–57.
11. *Элькин, М. Д.* Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, В. Ф. Пулин, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37). – С. 109–114.
12. *Элькин, М. Д.* О методе вычисления коэффициентов связи между точными и приближенными естественными колебательными координатами / М. Д. Элькин, А. Ф. Попов, Л. М. Свердлов // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 51, № 2. – С. 358–361.
13. *Элькин, П. М.* Метрические соотношения для естественных колебательных координат в задачах оберточной спектроскопии / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, В. И. Березин // ЖПС. – 2005. – Т. 72, № 5. – С. 694–696.
14. *Ферми, Энрико* Квантовая механика / Энрико Ферми. – М. : Мир, 1968. – 367 с.
15. *Frisch M. J.* Gaussian 03. Revision A.7/ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh (PA) : Gaussian Inc., 2003.
16. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ЦИКЛОЗАРИНА

**М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович,
О.В. Колесникова, А.М. Лихтер**

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний продукта гидролиза циклозарина – циклогексилметилфосфоновой кислоты (СМРА). Проведено сопоставление колебательных спектров соединений для выявления возможностей оптической идентификации в технологическом процессе уничтожения циклозарина.