
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 539.193 /.194; 535.33. /34

АНГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ФЕНИЛФОСФИНА И ФЕНИЛДИХЛОРФОСФИНА

М.Д. Элькин, А.С. Кладиева, И.И. Гордеев

В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP с использованием различных базисных наборов выполнен анализ колебательных спектров конформеров фенилфосфина и фенилдихлорфосфина в ангармоническом приближении. Рассмотрено влияние резонансных эффектов.

Ключевые слова: колебательные спектры, фенилфосфин, фенилдихлорфосфин, ангармонические постоянные, резонанс Ферми.

Key words: vibrational spectra, phenylphosphine, phenyldichlorphosphine, anharmonic constants, Fermi resonance.

Принадлежность фенилфосфина ($C_6H_5PH_2$) и фенилдихлорфосфина ($C_6H_5PCl_2$) (рис. 1) к высокотоксичным ядам, вызывающим загрязнение окружающей среды, стимулирует привлечение методов ИК- и КР-спектроскопии для их идентификации. Указанные молекулы являются фрагментами более токсичного соединения – дифенилдихлорфосфина, для которого, в силу понятных причин, имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам являются далеко не полными [14]. Более того, отсутствуют экспериментальные данные по колебательным спектрам дейтерозамещенных аналогов. Эти причины не позволяют воспользоваться теоретическими методами интерпретации колебательных состояний даже в рамках гармонического приближения, основанного на решении обратных колебательных задач [1].

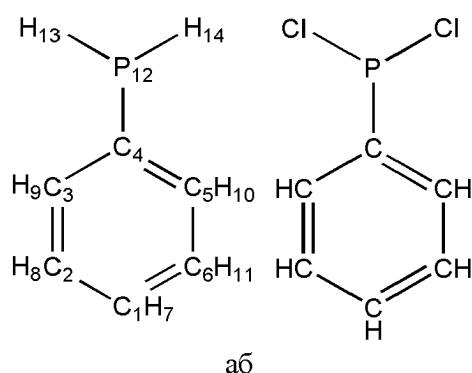


Рис. 1. Молекулярные структуры а) фенилфосфина и б) фенилдихлорфосфина

Возможный выход из ситуации состоит в привлечении методики пофрагментного подхода для предсказательных расчетов спектра фундаментальных колебаний сложных соединений [6] или использовании прямых квантовых методов анализа колебательных состояний молекул в рамках гармонического и ангармонического приближений [3, 9]. В первом случае необходимо иметь надежную библиотеку нужных молекулярных фрагментов и апробированную для исследуемого класса соединений так называемую методику «сшивки» фрагмен-

тов [5]. Насколько нам известно, молекулы фенилфосфина и фенилдихлорфосфина в указанной библиотеке фрагментов не значатся.

В работе [11] предложены структурно-динамические модели фенилдихлорфосфина ($C_6H_5PCl_2$) с использованием квантовых *ab initio* расчетов электронной структуры и колебательных спектров. Модельные расчеты осуществлены в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Использован базис B3LYP/6-31 G(d, p) [12]. Для учета ангармонизма колебаний применялась процедура масштабирования [4]. Показано, что набор фундаментальных колебаний можно разделить на колебания монозамещенного бензола (C_6H_5P) и пирамидального фрагмента PCl_2 . Сопоставление с колебательными спектрами монобром- и монохлорзамещенного бензола [8], соответственно, подтвердило локальный характер взаимодействия заместителя с бензольным кольцом, которое можно учитывать в рамках подхода, предложенного в работе [2].

Цель данной работы – ангармонический анализ колебательных состояний конформеров фенилфосфина и фенилдихлорфосфина, имеющих пирамидальную структуру фрагмента PX_2 ($X = H, Cl$), выяснение возможностей *ab initio* квантовых методов для предсказательных расчетов колебательных спектров дифенилфосфинов.

Ангармонический анализ моделей. Модельный гамильтониан, выбранный для решения ангармонической колебательной задачи, имеет следующий вид [7]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left\{ P_a T^{ab} P_b \right\} + F_{ab} Q^a Q^b + \left[F_{abc} Q^a Q^b Q^c \right] + \left[F_{abcd} Q^a Q^b Q^c Q^d \right], \quad (1)$$

где T^{ab} – контравариантный метрический тензор, Q^a – естественные колебательные координаты, P_a – соответствующие им операторы импульсов; F_{ab} – квадратичные, F_{abc} – кубические, F_{abcd} – квартичные силовые постоянные. Алгоритм перехода к ангармоническим силовым постоянным в произвольной системе колебательных координат, в основу которого положен математический аппарат тензорной алгебры, приведен в работе [10].

Решение уравнения (1) дает следующее выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = v_s (v_s + 1/2) + \chi_{sr} (v_s + 1/2)(v_r + 1/2)(1 + \delta_{sr}/2), \quad (2)$$

где v_s (cm^{-1}) – частоты гармонических колебаний, χ_{sr} (cm^{-1}) – поправки ангармонического приближения, v_s – квантовые числа колебательного состояния. Везде предполагается суммирование по индексам правой части соотношений.

Явный вид выражений для коэффициентов χ_{sr} , являющихся функциями гармонических частот колебаний, ангармонических силовых и кинематических постоянных, резонансных выражений вида $1/(v_s \pm v_r \pm v_t)$ приведен в работе [7].

Выбор конформационной модели базировался на поиске минимума адиабатического потенциала в рамках выбранного квантового метода (оптимизация геометрии) и результатах решения гармонической колебательной задачи, что позволяет выделить ту конформацию фрагмента PX_2 , для которой воспроизводится частота его крутильного колебания (частота внутреннего вращения в молекулах). В классических расчетах колебательных спектров этим фактором, как правило, пренебрегают [4]. В работе [11] для фенилдихлорарсина и фенилдихлорфосфина показано, что такие условия имеют место в случае, если плоскость симметрии молекулы совпадает с плоскостью ароматического кольца (модель М1).

Для фенилфосфина воспроизвести крутильное колебание фрагмента PH_2 нам удалось при начальном значении угла $D_{CCPH} = \pi/4$ (модель М3).

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Результаты оптимизации геометрии для различных конформеров приведены в табл. 1. При этом в связи с несущественным различием длины валентных связей и значения валентных углов бензольного остова (C_6H_5P) указаны лишь для одной из рассматриваемых конформационных моделей. Наибольшее отклонение приходится на валентные углы $A_{ССР}$, что связано с понижением симметрии в монозамещенных бензола от C_s до C_1 (модель М3). Для модели М2 (плоскость симметрии молекулы перпендикулярна плоскости бензольного кольца) имеет место несущественная некомпланарность связей кольца (максимально около 5°).

Указанные различия в геометрических параметрах не могут существенно повлиять на результаты расчета частот фундаментальных колебаний фенильного остова C_6H_5P [4].

Для интерпретации колебательных спектров исследуемых соединений необходимо перейти от декартовых смещений атомов к формам колебаний в системе естественных колебательных координат [4]. Учитывая, что для циклических соединений имеют место дополнительные соотношения, связывающие валентные и деформационные колебательные координаты, выбор независимой системы естественных колебательных координат, а следовательно, и координат симметрии [4] неоднозначен. Поэтому при сопоставлении системы силовых постоянных для монозамещенных бензола имеет смысл предварительно определиться с выбором системы независимых естественных колебательных координат и координат симметрии. Удачно такой выбор для замещенных шестичленных циклических молекул предложен в диссертации [1].

Таблица 1

Оптимизированные значения валентных связей $R(i, j)$, валентных $A(i, j, k)$ и двухгранных $D(i, j, k, t)$ углов в молекуле $C_6H_5PX_2$ для конформационных моделей

Параметры	$C_6H_5PH_2$	$C_6H_5PCl_2$	Параметры	$C_6H_5PH_2$	$C_6H_5PCl_2$
$R(1,2)$	1,394	1,394	$A(2,1,6)$	119,50	120,23
$R(1,7)$	1,087	1,086	$A(2,1,7)$	120,17	119,94
$R(2,3)$	1,398	1,397	$A(1,2,3)$	120,00	119,82
$R(3,4)$	1,402	1,402	$A(1,2,8)$	120,11	120,30
$R(4,12)$	1,851	1,833	$A(2,3,4)$	120,69	120,12
$R(12,13)$	1,425	2,111	$A(2,3,10)$	119,69	119,84
			$A(3,4,5)$	118,59	119,80
Модели	PH_2	PCl_2	$A(3,4,12)$	117,76	115,05
$D(5,4,12,13)$			$A(5,4,12)$	120,59	125,14
М1	-47,04	-51,54	$A(4,5,6)$	120,66	119,84
М2	-45,34	-42,70	$A(4,5,11)$	119,85	119,93
М3	25,92	-51,52	$A(1,6,5)$	120,15	120,19
$D(3,4,12,14)$			$A(1,6,9)$	120,06	120,00
М1	-132,96	-128,46	$A(4,12,13)$	98,15	100,47
М2	45,34	42,70	$A(4,12,14)$	98,15	100,47
М3	112,44	-128,47	$A(13,12,14)$	92,87	100,71

Для бензольного остова C_6H_5P , имеющего симметрию C_{2v} , вводятся соответствующие координаты симметрии. При понижении симметрии, как это имеет место в $C_6H_5PX_2$, задача решается в тех же колебательных координатах, которые принято называть координатами приближенной симметрии [1]. Для модели М1 корреляция типов симметрии имеет вид: $A_1, B_2 \rightarrow A'$; $A_2, B_1 \rightarrow A''$. Для модели М2: $A_1, B_1 \rightarrow A'$; $B_1, A_2 \rightarrow A''$. В этом случае появляется возможность корреляции силовых полей и частот фундаментальных колебаний замещенных бензола и шестичленных азациклических соединений. На этом и построена соответствующая теория

характеристических колебаний замещенных бензола и шестичленных азациклов [1]. Как следует из этой теории, интерпретации колебаний по форме (в метрике [7]) и по распределению потенциальной энергии, как правило, совпадают. При этом надо учитывать, что силовые постоянные для валентных и деформационных колебаний бензольного остова могут различаться на порядок по величине [1]. Для преимущественных форм нормального колебания такое различие имеет место лишь для валентных колебаний связей СН. Кроме того, имеет место делокализация колебаний, особенно для низкочастотной области спектра, близкие по частотам нормальные колебания имеют схожий характер поведения форм колебаний.

Результаты интерпретации колебательных спектров для рассматриваемых соединений в ангармоническом приближении представлены в таблицах 2–4. Учитывая, что частоты валентных колебаний связей СН в идентификации не нуждаются, в данных таблицах они не указаны. Подчеркнем только, что воспроизвести колебания СН возможно лишь при использовании ангармонического приближения теории молекулярных колебаний.

На основании приведенных в таблицах 2–4 данных можно сделать следующие выводы.

1. При анализе обертоновых спектров исследуемых соединений следует учитывать ангармонические постоянные (табл. 2).

Таблица 2

Ангармонические постоянные X_{ij} (см^{-1}) фенилфосфина и фенилдихлорфосфина*

$i; j$	X_{ij}	$i; j$	X_{ij}	$i; j$	X_{ij}	$i; j$	X_{ij}	$i; j$	X_{ij}
Фенилфосфин									
1; 1	-17,81	4; 3	-51,24	7; 7	-48,63	11; 2	7,97	16; 6	-14,18
2; 1	-44,17	4; 4	-18,19	8; 2	12,56	11; 5	8,15	16; 7	-18,00
2; 2	-17,34	5; 1	-56,11	9; 1	-11,20	11; 8	-16,54	24; 7	-9,33
3; 1	-48,87	5; 2	-54,08	9; 2	8,71	11; 9	-17,09	26; 6	-10,29
3; 2	-28,61	5; 3	-44,79	10; 2	9,93	12; 8	-11,06	28; 18	-11,36
3; 3	-20,04	5; 4	-44,78	10; 3	14,03	12; 9	-10,08	32; 18	-11,52
4; 1	-30,13	5; 5	-13,52	10; 8	-17,89	12; 10	-8,25	32; 28	10,56
4; 2	-56,51	6; 6	-50,82	10; 9	-17,17	13; 9	-7,34		
Фенилдихлорфосфин									
1; 1	-15,41	4; 2	-28,82	5; 5	-42,21	8; 3	8,45	10; 6	-12,13
2; 1	-56,44	4; 3	-51,35	6; 1	-9,91	8; 4	12,32	10; 7	-11,74
2; 2	-21,11	4; 4	-19,66	6; 2	15,04	8; 5	53,83	10; 8	-8,67
3; 1	-58,40	5; 1	-10,84	6; 3	8,25	8; 6	-75,46	20; 10	10,07
3; 2	-58,70	5; 2	-20,85	6; 5	45,87	8; 7	-18,65	30; 10	7,78
3; 3	-14,45	5; 3	-19,33	7; 1	-9,36	9; 6	-15,41	30; 20	-9,59
4; 1	-57,02	5; 4	-25,47	8; 2	10,29	9; 7	-15,18	36; 35	-9,56

* Приведены ангармонические постоянные, превышающие по модулю 7 см^{-1} .

2. Использование ангармонического приближения теории молекулярных колебаний приводит к существенно лучшему согласию с экспериментальными данными. Особенно это касается валентных и деформационных колебаний связей СН. Снимается сложность интерпретации полос низкочастотной области, которая может служить надежным способом идентификации фрагментов СРН_2 и СРCl_2 (табл. 3, 4).

3. Квантовые расчеты указывают на пирамидальную структуру фрагмента СРХ_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$). Описать крутильное колебание фрагмента СРCl_2 можно в рамках моделей М1 и М3, фрагмента СРН_2 – М3. При оптимизации геометрии фрагмента СРCl_2 модель М3 приводит к модели М1. Следует считать обоснованным для монозамещенных бензола принятое в классической теории колебательных спектров приближение свободного внутреннего вращений [1, 4].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

4. При учете энергетической щели между колебательными состояниями в 10 см^{-1} количество резонансов Ферми составляет от 22 до 40, Дарлинга-Деннисона – от 2 до 8. На сдвиге частот фундаментальных колебаний указанные резонансы сказываются незначительно и полностью перекрываются вторым порядком адиабатической теории возмущения.

5. Гармонические силовые постоянные бензольного остова для всех рассмотренных моделей сопоставимы по величине и не претерпевают серьезного изменения при монозамещении. Фундаментальные колебания бензольного остова укладываются в диапазон, предложенный в работе [13] на основании анализа экспериментальных данных по колебательным спектрам различных монозамещенных бензола.

Таблица 3

Интерпретация колебательных спектров фенилдихлорфосфина

Прибл. симмет.	Форма колеб.	ν_{exp} [14]	Модель 1			Модель 2		
			ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_h	ν_{anh}	ИК
A ₁	Q_{CC}	1583	1642	1601	5,08	1642	1601	0,65
B ₂	Q_{CC}	1570	1629	1592	0,04	1627	1586	0,30
A ₁	Q_{CC}	1439	1523	1492	0,41	1523	1491	2,71
B ₂	Q_{CC}	1438	1477	1449	16,57	1475	1447	13,75
B ₂	Q_{CC}	1324	1363	1351	4,41	1366	1341	3,37
B ₂	β_{CH}	1301	1332	1302	2,16	1325	1294	0,52
A ₁	β_{CH}	1180	1213	1198	2,51	1222	1202	2,99
B ₂	β_{CH}	1157	1192	1180	0,10	1193	1180	0,08
A ₁	β_{CH}	1085	1115	1089	29,14	1115	1111	1,26
A ₁	Q_{CP}	1064	1104	1077	19,44	1104	1088	29,21
A ₁	β_{CH}	1022	1049	1033	0,25	1051	1035	0,19
A ₂	β_{CH}	1001	1013	1002	2,89	1012	998	2,95
B ₂	β_{CH}	996	1012	992	0,00	1009	994	0,42
A ₂	ρ_{CH}	970	983	969	0,01	983	974	0,02
B ₁	ρ_{CH}	918	939	923	0,29	938	924	0,56
B ₁	ρ_{CH}	843	862	845	0,00	861	848	0,06
B ₁	ρ_{CH}	746	759	748	25,66	763	753	24,52
B ₁	χ_{CC}	693	704	695	21,90	694	685	6,24
A ₁	γ_{CCC}	700	708	697	12,05	709	700	24,26
B ₂	γ_{CCC}	619	629	622	0,46	630	624	0,32
B ₁	χ_{CC}	498	497	492	76,62	515	509	33,49
A ₂	χ_{CC}	425	423	418	61,34	405	399	0,18
A ₁	γ_{CCC}	392	407	398	0,77	386	382	12,53
B ₂	β_{CCP}	291	289	285	0,39	275	270	4,19
B ₁	ρ_{CP}	–	83	77	0,05	114	113	1,03

Интерпретация колебательных спектров фенилфосфина

Форма колеб	ν_{exp} [14]	Модель 1			Модель 2			Модель 3		
		ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_h	ν_{anh}	ИК
Q_{CC}	1587	1646	1605	0,23	1651	1597	6,99	1649	1595	0,41
Q_{CC}	1571	1631	1590	1,45	1634	1582	0,42	1634	1581	1,25
Q_{CC}	1478	1526	1495	4,70	1536	1487	9,26	1533	1485	4,92
Q_{CC}	1437	1478	1449	12,42	1486	1439	8,93	1484	1438	12,04
Q_{CC}	1328	1357	1340	1,46	1368	1327	0,97	1363	1322	1,68
β_{CH}	1284	1329	1305	5,25	1331	1292	1,53	1331	1292	4,31
β_{CH}	1187	1213	1202	0,29	1222	1187	0,30	1220	1185	0,17
β_{CH}	1161	1189	1176	0,03	1194	1160	0,02	1194	1160	0,01
β_{CH}	1117	1120	1103	5,42	1117	1085	14,50	1123	1091	2,87
Q_{CP}	1073	1105	1077	0,65	1113	1082	1,26	1109	1078	0,88
β_{CH}	1026	1051	1034	1,36	1054	1025	2,75	1053	1024	1,54
β_{CH}	1002	1015	1002	2,08	1015	988	1,59	1016	989	1,99
ρ_{CH}	988	1005	986	0,04	996	970	0,06	1002	975	0,07
ρ_{CH}	970	980	965	0,03	967	941	0,00	973	947	0,03
ρ_{CH}	913	939	917	0,01	920	896	0,89	935	911	1,43
ρ_{CH}	850	865	844	0,50	861	839	3,43	877	854	8,45
ρ_{CH}	722	743	733	54,36	740	721	54,84	741	723	58,16
γ_{CCC}	692	709	695	7,58	708	691	8,37	709	691	7,54
χ_{CC}	690	702	692	0,66	698	681	0,16	703	685	0,55
γ_{CCC}	619	632	626	0,03	633	618	0,02	633	618	0,04
χ_{CC}	443	454	446	1,32	463	452	3,03	455	444	1,42
γ_{CCC}	392	412	401	0,01	407	398	0,02	412	403	0,01
χ_{CC}	390	389	386	6,89	387	378	2,87	390	381	6,59
β_{CCP}	249	252	262	0,21	240	235	0,03	254	249	0,28
ρ_{CP}	176	166	167	0,08	171	168	0,91	165	162	0,28

Проведен квантовомеханический анализ электронной структуры и колебательных спектров молекул фенилфосфина и фенилдихлорфосфина в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

Показано, что решение задачи в данном приближении позволяет осуществить надежную интерпретацию колебательных спектров соединений, избавляет от необходимости привлекать процедуру масштабирования в предсказательных расчетах.

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. *Березин, В. И.* Учет влияния замещения на силовое поле ароматического кольца / В. И. Березин, М. Д. Элькин // Оптика и спектроскопия. – 1974. – Т. 37, № 2. – С. 237–240.
3. *Березин, К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004.
4. *Березин, К. В.* Матричный метод нахождения масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей / К. В. Березин // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 94, № 3. – С. 394–397.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

5. Грибов, Л. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
6. Мясоедов, Б. Ф. Фрагментарные методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 449–456.
7. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 546 с.
8. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
9. Элькин, П. М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005.
10. Элькин, П. М. Метрические соотношения для естественных колебательных координат в задачах обертоновой спектроскопии / П. М. Элькин, В. И. Пулин, В. И. Березин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 5. – С. 694–696.
11. Элькин, П. М. Расчет колебаний фенилдихлорарсина, фенилдихлорфосфина и анализ их структурных параметров / П. М. Элькин, К. Е. Успенский, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 5. – С. 696–698.
12. Frisch, M. J. Gaussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
13. Green, J. H. S. Vibrational spectra of benzene derivatives / J. H. S. Green, W. Kynaston // Spectrochimica Acta. – 1969. – Vol. 25A. – P. 1677–1684.
14. Schindlbauer, H. Die Schwingungsspektren von Phenyldichlorphosphin, Diphenylchlorphosphin und Phenyldichlorarsin / H. Schindlbauer, H. Stenzenberger // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A. – P. 1707–1712.
15. Stenzenberger, H. Die Schwingungsspektren von Phenylphosphin, Phenylarsin, Diphenylphosphin und Diphenylarsin / H. Stenzenberger, H. Schindlbauer // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A. – P. 1713–1721.

УДК 539.194: 541.183.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, В.И. Березин

Проведены модельные расчеты колебательных состояний димера малоновой кислоты. Показано, что при интерпретации колебательных состояний дикарбоксильного фрагмента следует учитывать ангармонические резонансы. Предложена методика такого учета для малоновых кислот.

Ключевые слова: димеры, малоновая кислота, колебательные спектры, ангармонические резонансы, межмолекулярное взаимодействие.

Key words: dimer, malonic acid, vibrational spectra, anharmonic resonances, intermolecular interaction.

Малоновая кислота относится к группе дикарбоксильных кислот. Наличие двух карбоксильных групп способствует образованию димеров и полимеров различных конформаций.