

На правах рукописи

Белов Александр Николаевич

**Применение базиса функций Матъе в конформационном
анализе органических соединений**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы РФ
Орлов Юрий Димитриевич

Официальные оппоненты: **Захаров Анатолий Юльевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого», профессор кафедры
общей и экспериментальной физики

Карташинская Елена Сергеевна,
доктор химических наук, государственное
бюджетное учреждение «Институт физико-
органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», старший научный
сотрудник отдела супрамолекулярной химии

Ведущая организация федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится 15 июня 2023 г. в _____ : _____ на заседании
диссертационного совета 24.2.411.02 при Тверском государственном
университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по
адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте
Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2023 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск веществ с заданными востребованными свойствами является одной из основных задач современной химии. При этом особое значение приобретают вопросы исследования закономерностей «строение-свойство» и разработка на их основе эффективных методов прогнозирования свойств веществ. Значимым фактором, определяющим многие свойства, является наличие внутреннего вращения – взаимного вращения отдельных многоатомных фрагментов молекулы относительно одинарных химических связей, приводящего к появлению различных конформеров внутреннего вращения (КВВ), различающихся по ряду свойств. Экспериментальное изучение свойств КВВ связано с трудностями их непосредственного химического разделения. Поэтому, расчетные методы прогнозирования свойств и внедрение их в конформационный анализ являются чрезвычайно актуальными. Особое значение имеют вклады внутреннего вращения в термодинамические свойства, являющиеся ключевыми для многих технологий. Эти вклады часто определяются исходя из полуэмпирических оценок. Их точный расчет требует знания торсионных уровней энергий, экспериментальное определение которых, в свою очередь, связано со значительными трудностями интерпретации ИК-спектров в длинноволновой области.

В рамках модели разделения движений внутреннее вращение описывается торсионным уравнением Шредингера (ТУ), решая которое, можно определять торсионные состояния и соответствующие уровни энергии. Важнейшей характеристикой взаимосвязи «строение-свойство», входящей в гамильтониан ТУ, является зависимость $V(\varphi)$ потенциальной энергии внутреннего вращения от торсионного угла φ (двугранный угол между фрагментами вращения). Эта зависимость является срезом поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по φ , минимумы которого соответствуют различным КВВ. Также в гамильтониан ТУ входит структурная функция $F(\varphi)$, отвечающая за кинетическую энергию. Как правило, решение ТУ представляют в базисе плоских волн (ПВ). Однако, в ряде приближений, решением ТУ являются функции Матье (ФМ). Это дает основание использовать их в качестве базисных при численном решении ТУ для различных торсионных потенциалов. Разумно предполагать, что использование ФМ позволит повысить эффективность применяемых численных методов, а развитие указанных методик решения ТУ является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. Решение ТУ в базисе ПВ для потенциалов общего вида было получено сравнительно недавно [1]. Базис ФМ использовался ранее лишь в немногих публикациях для внутренних вращений с симметричным барьером. Позднее [2] был найден общий вид гамильтониана ТУ в базисе ФМ. Оценки эффективности различных базисов и погрешности при решении ТУ в матричном виде ранее не рассматривались.

Целью диссертационной работы является разработка эффективной методики квантовомеханических расчетов торсионных состояний в базисе ФМ и

ее применение для расчетов конформационных и термодинамических характеристик органических соединений. В соответствии с обозначенной целью были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Получение соотношений для вычисления элементов матрицы гамильтониана одномерного ТУ в базисе ФМ.

2. Апробирование метода вычисления торсионных уровней в базисе ФМ на основании сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, а также сравнение результатов расчетов в базисах ПВ и ФМ для молекул с несимметричными потенциалами внутреннего вращения.

3. Оценка погрешностей расчета элементов матрицы гамильтониана в базисе ФМ.

4. Получение соотношений в базисе ФМ для распределения торсионных состояний по КВВ и нахождения мольных долей соответствующих конформеров.

5. Вычисление величин конформационных и термодинамических характеристик КВВ из полученного в базисе ФМ торсионного спектра с учетом распределения торсионных состояний.

6. Исследование достижения вариационного предела для оценки эффективности базиса в численном решении одномерного ТУ.

Научная новизна данной работы состоит в том, что в ней:

✓ Разработана методика вычисления функций торсионных состояний и энергетических уровней одномерного внутреннего вращения молекул, основанная на решении ТУ Шрёдингера в базисе ФМ.

✓ Предложен способ получения распределения торсионных состояний, рассчитанных в базисе ФМ, по КВВ и вычисления их мольных долей.

✓ Предложены и обоснованы критерии эффективности использования базисов ПВ и ФМ при численном решении ТУ.

✓ Получен способ оценки погрешностей вычисления элементов матрицы гамильтониана в численном решении ТУ в базисе ФМ при вычислениях уровней внутреннего вращения, мольных долей КВВ и вкладов внутреннего вращения в термодинамические характеристики.

✓ Показана необходимость расчета вероятностей состояний энергетических уровней для определения энергий переходов в молекулах с различающимися КВВ.

Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.4 - Физическая химия по пунктам 1, 10 и 11.

Теоретическая значимость. При решении поставленной задачи формирования матрицы гамильтониана разработан метод вычисления интегралов, содержащих двойные и тройные произведения ФМ и их производных. На основе использования цепных дробей для ФМ приведена оценка вычислительных погрешностей, получаемых в матрице гамильтониана интегралов. Выявлена закономерность достижения вариационного предела численного решения одномерного ТУ в матричном виде и указана возможность ее использования как меры эффективности применяемых базисов разложения

торсионного состояния. В базисе ФМ в аналитическом виде получены соотношения, устанавливающие распределение торсионных уровней по КВВ.

Практическая значимость. Рассчитаны количественные значения характеристик веществ ряда органических соединений. Проведен расчет и аппроксимация структурных функций внутреннего вращения для молекул 1-монофторметанов $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и радикалов $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $1 \leq n \leq 4$. На основании предложенной методики рассчитаны торсионные уровни и переходы для этанола, его дейтерированного аналога $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, 2,2,2-трифторэтанола $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и его дейтерированных аналогов $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$, $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$, метакролеина (кротоновый альдегид) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, а также для молекул монофторметанов $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $1 \leq n \leq 4$ и радикалов $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=2, 3, 4$. Для внутреннего вращения волчка $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$ в молекуле $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ и волчка $\text{FC}\cdot\text{H-(C)}$ в радикале $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ в базисе ФМ рассчитаны: уровни энергии и переходы, мольные доли КВВ, вклады внутреннего вращения в термодинамические характеристики отдельных КВВ и их смеси в целом. Данные характеристики могут быть использованы для формирования справочной информации.

Достоверность результатов. Все выведенные в настоящей работе соотношения были получены из основных уравнений квантовой механики без внесения дополнительных допущений. Основные результаты для энергий торсионных переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Личный вклад автора. Постановка задачи осуществлялась совместно с научным руководителем. Автором лично выведены все аналитические выражения, созданы программные комплексы, выполнены расчеты энергий торсионных переходов, энергий конформационных превращений и вращательных вкладов в термодинамические характеристики конкретных молекул. Анализ некоторых полученных результатов по апробации метода выполнялся в соавторстве с научным руководителем при участии доктора физ.-мат. наук Туровцева В.В. Ряд разделов диссертационной работы выполнены в рамках Госзадания №4.6469.2017/8.9.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование базиса ФМ как альтернативы базиса ПВ для численного решения ТУ позволяет повысить эффективность расчета торсионных состояний и энергетических уровней.
2. Аналитические соотношения, позволяющие определять вероятность локализации торсионных состояний / торсионных уровней молекул по КВВ (по потенциальным ямам) в базисе ФМ.
3. Достижение вариационного предела, указывающего на количество торсионных уровней с устойчивыми значениями энергий, линейно зависит от количества базисных функций и не зависит от вида торсионного потенциала. Эта закономерность показана на примерах внутреннего вращения молекул различного строения и ряда модельных потенциалов.

Апробация работы. Основные результаты были представлены автором на конференциях: VI-XI Международные научные конференции «Химическая

термодинамика и кинетика» (В. Новгород, Тверь), 2016-2022 гг.; XIX Международный семинар «Физико-математическое моделирование систем», Воронеж, 2017 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, из них 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК и/или индексируемых в WoS и/или Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программного комплекса.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений А, Б, библиографического списка, включающего 78 источника. Материал изложен на 126 страницах, иллюстрирован 29 рисунками, 37 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, отмечена практическая значимость полученных результатов, выделены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены основные физические обоснования и приближения, используемые в представленной работе. В рамках модели разделения движений, внутренние степени свободы, в том числе внутреннего вращения, рассматриваются как независимые. Тогда для одномерного внутреннего вращения ГУ имеет вид

$$\left(-\frac{d}{d\alpha} F \frac{d}{d\alpha} + V(\alpha) \right) \Psi(\alpha) = E\Psi(\alpha), \quad (1)$$

где $\Psi(\alpha)$ -волновая функция, $V(\alpha)$ -потенциальная энергия внутреннего вращения, $F(\alpha)$ -структурная функция. В случае $F=const$ и наличия симметрии, (1) сводится к уравнению *Матье*

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - 2q \cos 2x) y = 0. \quad (2)$$

В случае сложной зависимости, для $F(\alpha)$ как правило строят аппроксимации тригонометрическими рядами, примеры которых приведены в приложении А. Периодическими решениями (2) на интервале $x \in [0, 2\pi]$ являются ФМ $ce_n(q, \alpha)$ и $se_n(q, \alpha)$, параметр q является постоянным действительным числом, определяющим собственное значение a . Далее будем использовать ФМ для аппроксимаций торсионного потенциала и в качестве базиса при численном решении (1).

Вычисление значений ФМ разбивается на два этапа. На первом из них находятся собственные значения, являющиеся корнями характеристических уравнений, записываемыми с помощью цепных дробей. Затем ФМ представляются конечным набором слагаемых ряда Фурье

$$ce_n(q, \varphi) \approx \sum_{r_n} A_{r_n, n} \cos(r_n \varphi), \quad se_n(q, \varphi) \approx \sum_{r_n} B_{r_n, n} \sin(r_n \varphi), \quad (3)$$

где $r_n \in [r_{\min}, r_{\max}]$, индексы r_{\min} и r_{\max} определяются обрывом цепных дробей. Математическое описание функций Матье и их применение для задачи внутреннего вращения приведено в Приложении Б диссертации.

Ранее, как для аппроксимации торсионных потенциалов, так и для численного решения уравнения (1), был предложен комплекснозначный базис ФМ

$$U_n = ce_n + i \cdot se_n, U_0 = ce_0, \langle u_n, u_m \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{u}_m u_n d\varphi = \delta_{mn}, m, n \in Z. \quad (4)$$

Было показано, что при аппроксимации вращательных потенциалов сложной формы, базис (4) становится эффективнее тригонометрического ряда. Это достигается не только тем, что ФМ «похожи» формой на потенциалы внутреннего вращения, но и наличием параметра q , варьирование которого позволяет менять амплитуду и ширину. Однако, использование комплекснозначных коэффициентов в аппроксимации, где даже невязка является комплексным числом, не всегда удобна для действительных значений энергий $F(\varphi)$ и $V(\varphi)$. Поэтому в настоящей работе рассматривается аппроксимация рядами с действительными коэффициентами

$$V(\varphi) = V_0 + v'_0 \cdot ce_0(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{N_1} v'_n ce_n(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{N_2} v''_n se_n(q, \varphi), \quad (5.1)$$

$$F(\varphi) = F_0 + f'_0 \cdot ce_0(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{K_1} f'_n ce_n(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{K_2} f''_n se_n(q, \varphi). \quad (5.2)$$

Далее, численное решение уравнения (1) представляется в виде разложения по комплекснозначному ФМ базису (4)

$$\Psi = \sum_{n=-N}^{n=N} \psi_n U_n, \quad (6.1)$$

в отличие от большинства работ, где решение представляется в виде набора ПВ

$$\Psi = \sum_{n=-N}^{n=N} \psi_n e^{in\varphi}. \quad (6.2)$$

Решение необходимой для получения торсионных состояний и уровней энергии задачи на собственные функции и собственные значения для (1) сводится к формированию матрицы гамильтониана, элементы которой содержат интегралы вида

$$I_{mn}^{(V)} = \int_0^{2\pi} \bar{U}_m V U_n d\varphi, I_{mn}^{(F)} = \int_0^{2\pi} \frac{\partial \bar{U}_m}{\partial \varphi} F \frac{\partial U_n}{\partial \varphi} d\varphi, \quad (7)$$

в которые подставляются аппроксимации (5.1) и (5.2). Разработана методика вычисления получаемых при этом 16-ти интегралов, содержащих произведения трех ФМ, либо их производных. Например, для интеграла вида

$$I_1 = \int_0^{2\pi} (ce_m(q, \varphi) ce_k(q, \varphi) ce_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (8)$$

получено

$$I_1 = \frac{1}{4} \sum_{r_n} \sum_{r_k} \sum_{r_m} A_{r_m, m} A_{r_k, k} A_{r_n, n} \cdot \left(\delta_{r_m + r_k, r_n} + \delta_{r_k + r_n, r_m} + \delta_{r_n + r_m, r_k} + \delta_{r_m + r_k, -r_n} \right), \quad (9)$$

где $\delta_{a,b}$ – символ Кронекера. Аналогично вычисляются интегралы, содержащие произведения двух ФМ. В работе показано, что в случае значительной разницы в порядках ФМ подинтегральных выражений, их вклад в (7) будет мал. Как показала разработанная методика оценки вычислительных погрешностей для (7), погрешность элемента матрицы гамильтониана, вычисленного в базисе ФМ, составит порядка $4 \cdot 10^{-8}$, что обеспечивает достаточную точность вычисления торсионных уровней и состояний.

Численное решение уравнения (1) в базисе ФМ (4) позволяет найти торсионные состояния (6.1), раскрывая произведение $\Psi\Psi^*$, получаем выражение плотности вероятности соответствующего торсионного состояния

$$\rho(\varphi) = \frac{\sum_l \sum_m \left((a_l a_m - b_l b_m) (c_{\tilde{l}}(q, \varphi) c_{\tilde{m}}(q, \varphi) + \text{sgn}(l_m) s_{\tilde{l}}(q, \varphi) s_{\tilde{m}}(q, \varphi)) - \right. \\ \left. - (a_l b_m - b_l a_m) (\text{sgn}(m) c_{\tilde{l}}(q, \varphi) s_{\tilde{m}}(q, \varphi) - \text{sgn}(l) s_{\tilde{l}}(q, \varphi) c_{\tilde{m}}(q, \varphi)) \right)}{2\pi \sum_l (a_l^2 - b_l^2)}, \quad (10)$$

где $\text{sgn}(n) = \begin{cases} 1, & n > 0 \\ 0, & n = 0 \\ -1, & n < 0 \end{cases}$, $\tilde{l} = l \text{sgn}(l)$, $\tilde{m} = m \text{sgn}(m)$. Из (10) легко получить значение

вероятности нахождения молекулы в соответствующем конформационном состоянии в диапазоне торсионного угла $\varphi \in [\varphi_1, \varphi_2]$

$$p_{12} = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \rho(\varphi) d\varphi. \quad (11)$$

Результат (10) и его подстановка в (11) были запрограммированы в Maple для применения на конкретных примерах. Вычисление (11) позволяет соотнести торсионные состояния и соответствующие им уровни энергий по различным конформациям (потенциальным ямам), что в свою очередь обеспечивает вычисление их мольных долей и вкладов в термодинамические характеристики.

Во второй главе рассмотрена проверка адекватности использования базиса ФМ для численного решения уравнения (1). Критерием является сравнение экспериментальных спектров вращения с энергиями переходов между торсионными уровнями, полученными в ходе численного решения в базисе (6.1) ФМ. Примеры сравнения расчетов в базисе ФМ (6.1) значений энергий переходов и данных спектроскопии для молекул этанола, 2,2,2-трифторэтанола, его дейтерированных аналогов [3] и метакролеина [4] приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1.

Сравнение энергий (в см^{-1}) торсионных переходов в этаноле, 2,2,2-трифторэтанол, и в двух его дейтерированных аналогах, полученных в базисе ФМ с данными спектроскопии

Переход	Этанол		2,2,2-трифторэтанол		$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$		$\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OH}$	
	экс-т	расчет	экс-т	расчет	экс-т	расчет	экс-т	расчет
$1 \rightarrow 0 \text{ t}$	203.6	193.6	284.2	286.0	194.3	188.5	280.0	281.5
$1^- \rightarrow 0^+ \text{ g}$	243.1	245.1	281.0	276.4	194.8	193.4	278.1	278.7
$1^+ \rightarrow 0^- \text{ g}$	195.8	197.1	272.0	273.8	189.4	192.8	268.1	267.1
$0^- \rightarrow 0^+ \text{ g}$	3.227	3.694	0.95	0.82	0.21	0.15	1.00	1.04

Таблица 2.

Энергии (см^{-1}) торсионных переходов в молекуле метакролеина, полученные в базисе ФМ и данные спектроскопии

Переход	Экс-т	Расчет
$0 \leftarrow 1$	169.6	169.8
$0 \leftarrow 2$	338.0	338.6
$0 \leftarrow 3$	505.0	506.3
$0 \leftarrow 4$	670.6	672.7
$0 \leftarrow 5$	835.0	837.7

Устойчивость метода подтверждается близкими значениями результатов при варьировании q в базисе (4). Относительная разность величин переходов между нижними уровнями при различных q составляет порядка $10^{-3}\%$. Из анализа результатов видно, что значения энергий, полученные в базисе ФМ хорошо соответствуют данными спектроскопии. На основании указанных сравнений можно сделать общий вывод о правильности вычислительной схемы метода базисных функций Матье и его применимости для расчета торсионных уровней и переходов.

В третьей главе рассматривается вопрос о необходимом минимальном размере базиса (количества базисных функций M_{max}) для вычисления заданного торсионного уровня с заданной точностью ε_0 . При размере базиса выше M_{max} , значащие цифры уровня m и ниже перестают меняться и можно сказать, что базис размером M_{max} обеспечивает нахождение m уровней с заданной точностью, а значения энергии уровня E_m и ниже, достигают вариационного предела. Мерой достижения вариационного предела для $M=2N+1$ базисных функций, служит величина

$$E_m^{(2(N+k)+1)} - E_m^{(2N+1)} \leq \varepsilon_0, \quad (12)$$

показывающая разность энергий уровня m исходного расчета при добавлении k базисных функций. Расчеты, проведенные для потенциалов внутреннего вращения молекул этанола, метакролеина, радикала $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ и ряда модельных случаев, показали, что зависимость m_{max} - индекса наибольшего уровня, достигшего вариационного предела при заданном ε_0 , от M имеет линейный характер (рис. 1).

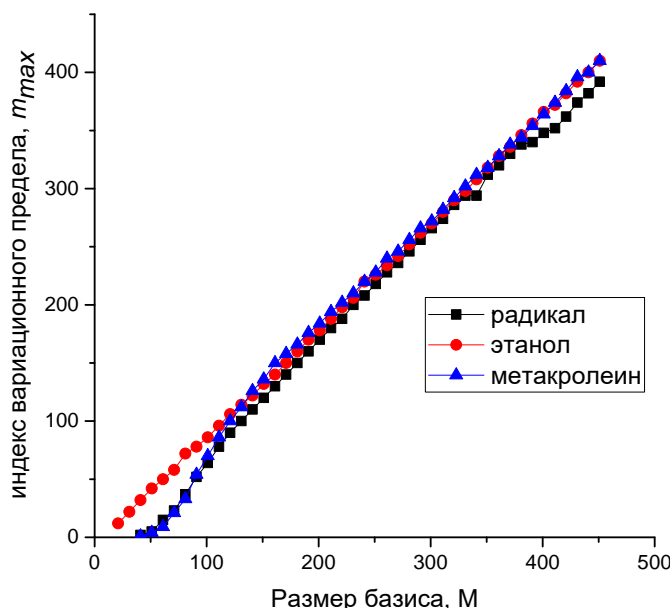


Рисунок. 1. Зависимость m_{max} - индекса наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса M при $\epsilon=0.1 \text{ см}^{-1}$ и $k=5$ для молекул этанола, метакролеина и несимметричного потенциала $\text{FC}^\bullet\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$

аппроксимация потенциальной функции для волчка $\text{FC}_2\text{H}_4-(\text{C})$ в молекуле 1-монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$, где видно отсутствие симметрии и возникающие три различные КВВ А, В, С. В таблице 3 представлены энергии переходов, вычисленные в базисе ФМ, между уровнями, находящимися в яме А с вероятностью (11), близкой к 1. Значения энергий переходов в таблице 3 при разных значениях параметра q в (4) достаточно близки, что указывает на вычислительную устойчивость применения ФМ.

Сравнение скорости достижения вариационного предела (рис. 2) для базисов ФМ и ПВ показало преимущество базиса ФМ (4), достигаемое за счет большего углового коэффициента линейной зависимости. Так при $M=401$ в базисе ПВ получено 346 устойчивых значений торсионных уровней, тогда как в базисе ФМ при $q=2$ получено 380 значений торсионных уровней.

При этом угловой коэффициент во всех обнаруженных линейных зависимостях меняется слабо и примерно равен 0.96. Величина этого углового коэффициента может служить показателем эффективности используемого базиса, показывая количество достоверно вычисленных уровней при заданном количестве базисных функций.

В четвертой главе изучаются возможности метода базисных ФМ на примере молекул со сложным внутренним строением, в том числе с несимметричными торсионными потенциалами. Рассматриваются внутренние вращения в соединениях $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $1 \leq n \leq 4$, $\text{FC}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=3,4$. На рис. 4(а) (с. 14) показана

Таблица 3.
Энергии переходов (см^{-1}), вычисленные в базисе ФМ волчка FCH_2CH_2- в молекуле $\text{FC}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$

Переход	Базис ФМ		
	$q=1$	$q=5$	$q=10$
1→0	91.5	91.1	91.1
2→0	180.1	180.2	180.3
2→1	88.6	89.2	89.2

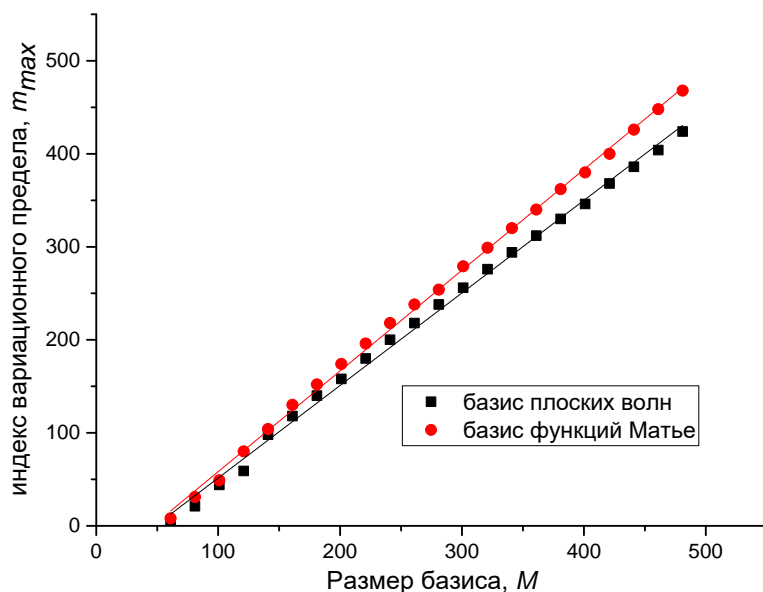


Рис.2. Зависимость индекса m_{max} наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса M при $\varepsilon=0,1 \text{ см}^{-1}$ и $k=10$ для торсионных уровней волчка $\text{FC}^*\text{H}-(\text{C})$ в радикале $\text{FC}^*\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$, вычисленных в базисах ФМ и ПВ.

В пятой главе в базисе ФМ был проведен анализ конформаций для волчка $\text{FC}_2\text{H}_4-(\text{C})$ в молекуле 1-монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$ и волчка $\text{FC}^*\text{H}-(\text{C})$ в радикале $\text{FC}^*\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$. Несимметричный потенциал внутреннего вращения приводит к возникновению трех отличающихся КВВ, показано на рисунке 3.

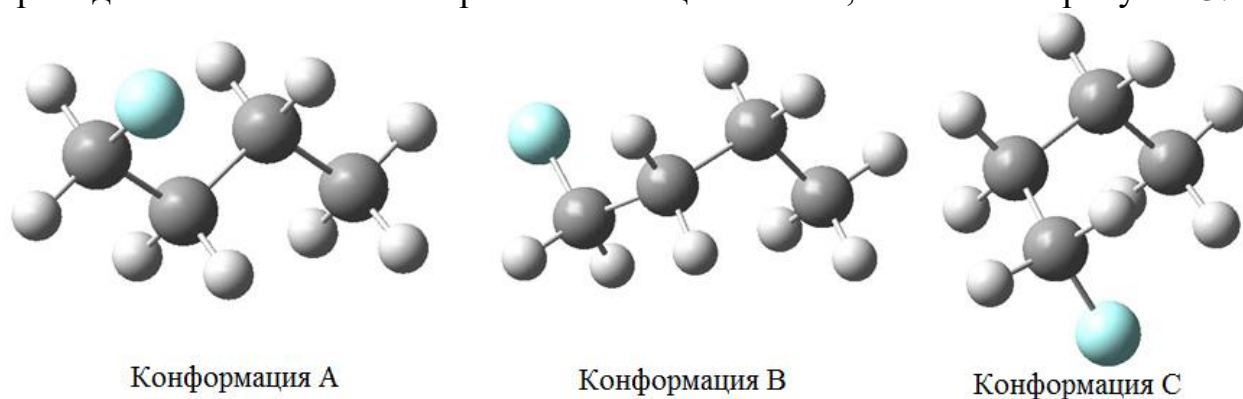


Рис. 3. Молекулярные графы вращательных конформеров, соотнесенные по потенциальным ямам А, В, С для волчка $\text{FC}_2\text{H}_4-(\text{C})$ в молекуле 1-монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$

Для найденных в базисе ФМ торсионных состояний и их энергетических уровней, используя (10), получены вероятности реализации той или иной КВВ. Тепловой эффект конформационных превращений был рассчитан как разность между нижними уровнями энергий в соответствующих потенциальных ямах и приведен в таблице 4.

Таблица 4.

Тепловой эффект (кДж/моль) конформационных превращений, вычисленный в базисе ФМ при $q=1$. Указаны потенциальные ямы и индексы уровней перехода.

FCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃			FC•H(CH ₂) ₂ CH ₃		
Переход A(0)→B(4)	Переход A(0)→C(7)	Переход B(4)→C(7)	Переход A(0)→B(3)	Переход A(0)→C(6)	Переход B(3)→C(6)
3.19	5.11	1.92	2	3.15	1.15

Из соотношений статистической физики, для мольной доли конформера можно записать

$$n = \frac{\sum_i p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (13)$$

где p_i – вероятность состояния с энергией E_i в диапазоне торсионного угла, соответствующему вращательному конформеру. Для указанных молекул в базисе ФМ, согласно (13), были определены мольные доли их конформаций при различных температурах. Результаты для внутреннего вращения в молекуле 1-монофторалкана FC₂H₄-C₂H₅ при различных температурах сведены в таблицу 5, откуда видно, что наибольшую концентрацию имеет конформер, относящийся к яме А (рис. 4а), где расположен глобальный потенциальный минимум. Особенно это характерно для сравнительно невысоких температур.

Таблица 5.

Вычисленные в базисе ФМ при $q=5$ мольные доли конформеров внутреннего вращения FC₂H₄-(С) в молекуле 1-монофторалкана FC₂H₄-C₂H₅, соотношенные по потенциальным ямам.

Т, К	100	200	298.15	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Яма А	0.9738	0.8184	0.6852	0.6832	0.6012	0.5516	0.5198	0.4982	0.4827	0.4712	0.4623	0.4552	0.4495	0.4448	0.4408	0.4375
Яма В	0.0243	0.1458	0.2319	0.2331	0.2790	0.3041	0.3191	0.3286	0.3351	0.3398	0.3433	0.3460	0.3481	0.3498	0.3513	0.3524
Яма С	0.0018	0.0358	0.0829	0.0837	0.1197	0.1442	0.1611	0.1732	0.1821	0.1890	0.1944	0.1988	0.2024	0.2054	0.2079	0.2101

При повышении температуры, концентрации двух других конформеров начинают увеличиваться, но по-прежнему, концентрация молекул конформации А преобладает.

Для каждой из трех конформаций в рассмотренных внутренних вращениях волчка FC₂H₄-(С) в молекуле 1-монофторалкана FC₂H₄-C₂H₅ и волчка FC•H-(С) в радикале FC•H-C₃H₇ были рассчитаны вклады внутреннего вращения в

энтальпию, свободную энергию Гиббса, теплоемкость C_p (таблица 6) при температурах от 100 К до 1000 К.

Таблица 6

Вычисленный в базисе ФМ вращательный вклад в теплоемкость C_p (кДж/(моль·К)) КВВ волчка $FC_2H_4-(C)$ в молекуле 1-монофторалкана $FC_2H_4-C_2H_5$ при $q=5$ и волчка $FC^*H-(C)$ в радикале $FC^*H-C_3H_7$ при $q=3$. Приведены результаты для КВВ и общий вклад.

Т, К	$FCH_2(CH_2)_2CH_3$				$FC^*H(CH_2)_2CH_3$			
	Яма А	Яма В	Яма С	Общее	Яма А	Яма В	Яма С	Общее
100	7.2	8.0	8.4	10.8	7.3	9.4	11.4	13.4
200	7.7	7.3	6.6	13.9	7.2	7.3	7.7	11.2
298.15	7.1	5.3	4.1	10.5	5.9	4.7	4.8	7.4
300	7.0	5.2	4.1	10.5	5.9	4.7	4.8	7.3
400	5.7	3.7	2.5	7.1	4.5	3.1	3.1	4.8
500	4.5	2.6	1.7	4.9	3.3	2.1	2.2	3.3
600	3.5	1.9	1.2	3.5	2.5	1.5	1.6	2.3
700	2.8	1.5	0.9	2.6	1.9	1.2	1.2	1.7
800	2.2	1.2	0.7	2.0	1.5	0.9	0.9	1.4
900	1.8	0.9	0.6	1.6	1.3	0.7	0.7	1.1
1000	1.5	0.8	0.5	1.3	1.0	0.6	0.6	0.9

Из результатов следует, что основной вклад в величины термодинамических характеристик вносит вращательный конформер А с преобладающей концентрацией.

Конформационный переход из состояния с меньшей/большей энергией приводит к затратам/выделению энергии. Для реализации конформационного перехода, являющимся мономолекулярной реакцией, необходимо затратить энергию активации E_{act} . Согласно квантовой теории, E_{act} равна разнице энергий уровней E_n и E_0 , где E_n -энергия наиболее низкого уровня, превышающего вершину локального максимума (между КВВ А и В на рис. 4а), E_0 - энергия уровня, находящегося на дне потенциальной ямы (например, ямы А).

При этом, уровень E_n должен реализовываться в каждом из конформационных состояниях перехода с существенной вероятностью. Рассмотренное иллюстрирует рис.4, где показаны плотности распределения (10) для состояний 30, 31, 32 и их вероятности для трех КВВ.

В качестве примера приведем переход А→В волчка $FC_2H_4-(C)$ в молекуле 1-монофторалкана $FC_2H_4-C_2H_5$. Уровни, с энергиями в диапазоне, начиная с E_0 и заканчивая E_{29} включительно, находятся ниже точки локального максимума между ямами А и В. Уровень $E_{30}=1018.3 \text{ см}^{-1}$ лишь незначительно выше точки локального максимума, превышая её энергию на 0.3 см^{-1} , что находится в рамках оценок погрешностей ($\approx 0.3\%$ от значения E_{30}) и не может являться «гарантией» конформационного перехода. Следующий уровень E_{31} обеспечивает достаточное превышение точки «перевала», однако его вероятность нахождения в конформации А составляет лишь $p_A=0.04$, что существенно меньше вероятностей $p_B=0.54$ и $p_C=0.42$ нахождения в конформациях В и С соответственно. Следующее состояние - с энергией $E_{32}=1051.2$, обеспечивает реализацию конформационного перехода А→В как по превышению точки

локального максимума между ямами А и В, так и по значениям вероятностей конформаций $p_A=0.59$ и $p_B=0.20$.

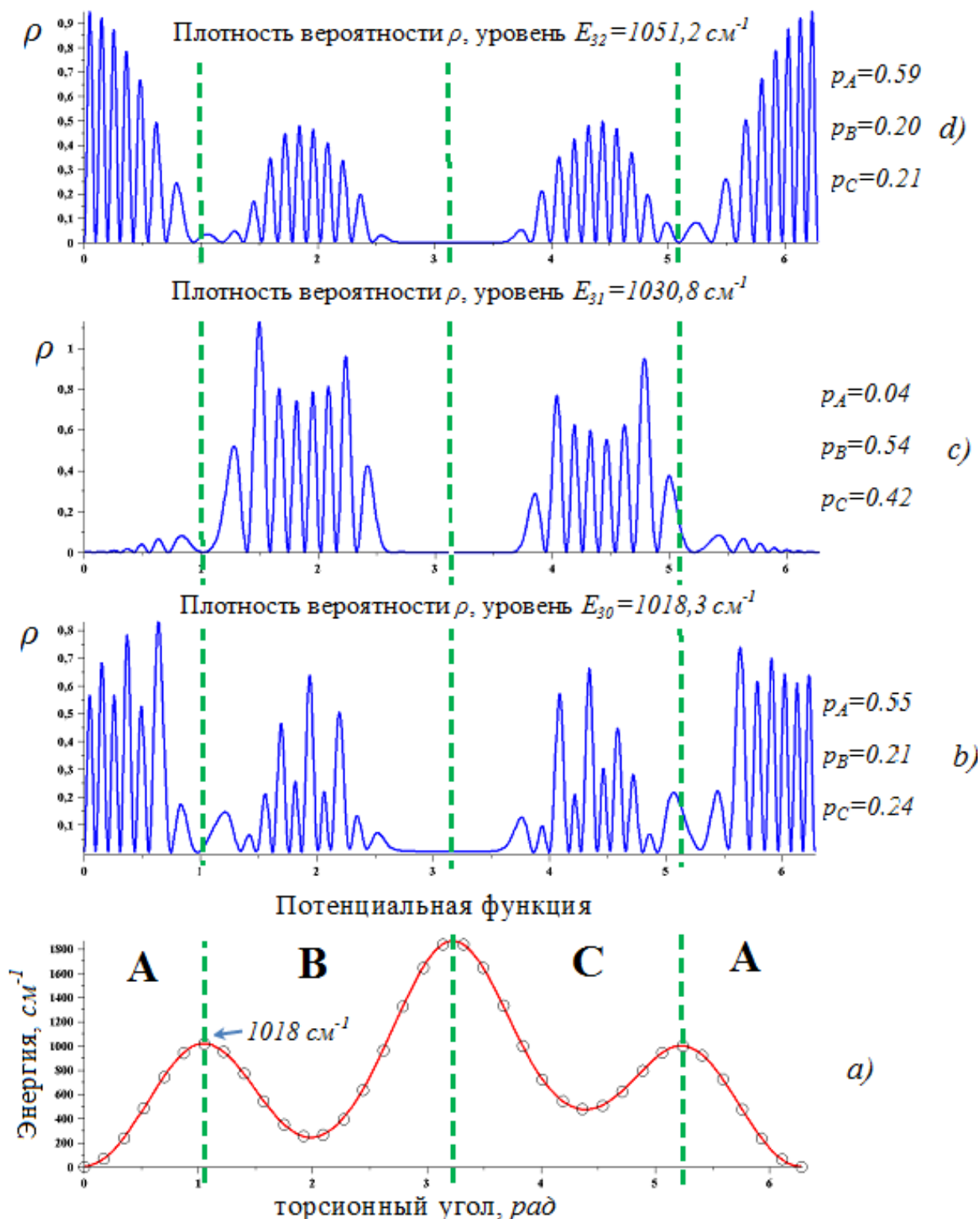


Рис. 4.а) Аппроксимация потенциальной функции внутреннего вращения для волчка FC_2H_4 - (C) в молекуле 1-монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$. Для конформационных состояний введены обозначения А, В, С, соответствующие трем потенциальным ямам
 б, с, д) Конформационный переход $\text{A} \rightarrow \text{B}$ с учетом локализации торсионных состояний. Амплитуда вероятности получена в базисе ФМ при значении параметра $q=5$.

Суммируя вышесказанное, можно оценить уровень E_{32} как энергию активированной молекулы для мономолекулярной реакции конформационного перехода $A \rightarrow B$. Тогда, энергию активации можно вычислить как разность $E_{32} - E_0 = 1002 \text{ см}^{-1}$. Показанная на приведенном примере особенность конформационного перехода является своего рода «селективностью уровней» для реализации перехода и демонстрирует необходимость подробного конформационного анализа на основе квантовомеханических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика позволила применять ФМ в качестве базиса в квантовомеханических расчетах характеристик конформационного анализа и получения термодинамических свойств органических соединений. Данное положение иллюстрирует таблица 6, где приведены задачи, успешно решаемые в рамках метода функций Матъе и находимые таким способом величины.

Таблица 6.

Задачи конформационного анализа, решаемые в рамках метода функций Матъе и рассчитываемые при этом величины

<i>Задачи конформационного анализа</i>	<i>Величины</i>
Определение состояния ψ_n (волновой функции) и соответствующего ему торсионного уровня энергии E_n	<ul style="list-style-type: none"> • Энергии переходов между уровнями (спектральные линии) • Барьеры конформационных превращений • Тепловой эффект конформационных превращений
Локализация состояний по конформерам (распределение уровней по потенциальным ямам)	<ul style="list-style-type: none"> • Мольные доли конформеров • Энергии активации конформационных превращений
Вращательный вклад в термодинамические величины	<ul style="list-style-type: none"> • Энергия Гиббса • Энтальпия • Теплоемкость

Важным шагом реализации метода функции Матъе при получении аналитического вида элементов матрицы гамильтониана, является аппроксимация потенциальной и структурной функции. При этом, следует отметить, что для реализации методики в качестве входной информации необходимы результаты расчетов вида и числа конформаций, а также потенциальных и структурных функций, которые могут быть определены в рамках широко известных и реализованных в доступных пакетах прикладных программ (Gaussian, GAMESS).

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие **выводы**:

1. Впервые в базисе ФМ получены аналитические соотношения для интегрирования при вычислении элементов матрицы гамильтониана одномерного торсионного уравнения Шрёдингера, что позволяет вычислять торсионные уровни энергии, волновые функции и получаемые из них конформационные и термодинамические характеристики органических соединений.

2. Произведена апробация предложенной методики на основании сравнения рассчитанных в базисе ФМ торсионных переходов с экспериментальными данными для молекул этанола, 2,2,2-трифторэтанола и их дейтерированных аналогов C_2H_5OD , CF_3CH_2OD , CF_3CD_2OH , CF_3CD_2OD , метакролеина. Хорошее согласие расчетов и данных спектроскопии указывает на адекватность и применимость разработанного в настоящей работе метода. Исследованы возможности применения ФМ для молекул органических соединений различного строения - с симметричными и несимметричными торсионными потенциалами. Приведены расчеты энергий переходов для внутреннего вращения в молекулах монофторалканов $FCN_2(CH_2)_nCH_3$, $1 \leq n \leq 4$, и радикалах $FC\bullet N(CH_2)_nCH_3$, $n=2, 3, 4$.

3. Предложен способ оценки погрешностей для элементов матрицы гамильтониана при численном решении одномерного ТУ в базисе ФМ. Приведенные величины погрешностей указывают на их незначительность для расчета торсионных уровней и состояний в базисе ФМ.

4. В базисе ФМ получены аналитические выражения для распределения торсионных уровней по КВВ, что позволяет производить расчет долей конформеров при различных температурах.

5. Для внутренних вращений в соединениях $FCN_2(CH_2)_2CH_3$ и $FC\bullet N(CH_2)_2CH_3$ соответственно, в базисе ФМ получены следующие величины:

- распределение уровней торсионных энергий по потенциальным ямам
- тепловые эффекты конформационных превращений
- функции состояния ψ_n и соответствующие им энергии торсионных уровней
- мольные доли конформеров и их зависимость от температуры
- вращательный вклад в термодинамические характеристики конформеров и вещества в целом

С учетом локализации торсионных состояний рассмотрены энергии активации мономолекулярной реакции конформационного превращения.

6. Обосновано использование вариационного предела как меры эффективности выбранного базиса при численном решении одномерного ТУ в матричном виде.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science / Scopus и/или входящих в список ВАК

1. **Котомкин А.В.** Исследование структурной функции внутреннего вращения монофторалканов и их радикалов / Котомкин А.В. **Белов А.Н.** Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. 2021. №4. с. 90-96
2. **Belov, A.N.** Solution of the Schrödinger torsion equation in the basis set of Mathieu functions: verification by numerical experiment / **Belov A.N.**, Turovtsev V.V., Yu. A. Fedina, Orlov Yu.D. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. V. 2052. art.no.012004
3. **Belov, A.N.** Measure of basis efficiency at solving the Schrödinger torsion equation. Reaching the variational limit / **Belov A.N.**, Turovtsev V.V., Yu. A. Fedina, Orlov Yu.D. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. V. 1658. Issue 1. art.no.012003
4. **Белов, А.Н.** Меры эффективности базиса в задаче внутреннего вращения / **Белов А.Н.**, Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. №12. с. 338-447
5. **Белов, А.Н.** Оценка погрешностей численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матье / **Белов А.Н.**, Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вычислительные технологии. – 2019. №3. – с. 33-43
6. **Белов, А.Н.** Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шрёдингера в комплекснозначном базисе функций Матье / **Белов А.Н.**, Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. т.60. №6. с. 7-12

Регистрация программных продуктов

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ “Программа поиска собственных значений функций Матье для квантовомеханических расчетов” №2015661473 от 29.10.2015 Номер и дата поступления заявки: 2015618363 14.09.2015. Автор: Белов Александр Николаевич

Статьи в других научных журналах и материалы конференций

1. **Белов, А.Н.** Оценка погрешности метода функций Матье при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, О.И. Коробейничева // Вестник Новгородского Государственного Университета им. Ярослава Мудрого. – 2017. №5. – с. 9-12
2. **Белов, А.Н.** Особенности вычисления функций Матье произвольных порядков / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. – 2016. №4. – с. 45-59

3. **Белов, А.Н.** Поиск собственных значений функций Матъе как часть алгоритма численного расчета спектров внутреннего вращения молекул / А.Н. Белов А.Н., Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев, А.Н. Цирулёв // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. – 2015. №2. – с. 25-34
4. **Белов, А.Н.** Использование базиса функций Матъе для численного решения двумерного торсионного уравнения Шрёдингера / А.Н. Белов, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев // VI Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" Сборник научных трудов. Под ред. Ю. Д. Орлова. 2016, с. 48
5. **Белов, А.Н.** Оценка погрешности метода функций Матъе при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А.Н. Белов, О.И. Коробейничева // Химическая термодинамика и кинетика Сборник докладов Седьмой Международной научной конференции. 2017, Великий Новгород
6. **Белов, А.Н.** Проверка адекватности модели вычисления торсионных состояний в базисе функций Матъе / А.Н. Белов, П.А. Захаров, Ю.Д. Орлов // Химическая термодинамика и кинетика Сборник докладов Седьмой Международной научной конференции. 2017, Великий Новгород с. 36
7. **Белов, А.Н.** Создание программного комплекса по решению торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матъе / А.Н. Белов, П.А. Захаров, В.В. Туровцев // Химическая термодинамика и кинетика сборник научных трудов VIII Международной научной конференции. 2018 Издательство: Тверской государственный университет (Тверь), с. 58-59
8. **Белов, А.Н.** Аппроксимация структурной функции и потенциала внутреннего вращения в действительном базисе функций Матъе / А.Н. Белов // Физико-математическое моделирование систем Материалы XIX Международного семинара. 2018 Издательство: Воронежский государственный технический университет (Воронеж) с. 30-32
9. **Белов, А.Н.** Особенности вычисления интегралов от произведения двух функций Матъе / А.Н. Белов, П.А. Захаров, В.В. Туровцев // Физико-математическое моделирование систем Материалы XIX Международного семинара. 2018 Издательство: Воронежский государственный технический университет (Воронеж), с. 26-29
10. **Белов, А.Н.** Численный эксперимент как часть тестирования метода решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матъе / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Девятая международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" Сборник научных трудов. 2019 Издательство: Тверской государственный университет (Тверь), с. 66
11. **Белов, А.Н.** Влияние ортогональности базиса функций Матъе с различным значением параметра на численное решение задачи внутреннего вращения / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, О.И. Коробейничева // Девятая международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика"

Сборник научных трудов. 2019 Издательство: Тверской государственный университет (Тверь), с.64-65

12. **Белов, А.Н.** Оценка эффективности базиса при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А. Н. Белов, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов // Химическая термодинамика и кинетика Сборник материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород, 2020, Издательство: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород), с. 27-28

13. **Белов, А.Н.** Достижение вариационного предела при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А. Н. Белов, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов // Сборник материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород, 2020, Издательство: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород), с. 25-27

Цитируемая литература:

1. Туровцев В.В., Белоцерковский А.В., Орлов Ю.Д. Решение одномерного торсионного уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом общего вида // Оптика и спектроскопия. 2014. т. 117. №5. с. 731-733.
2. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Цирулев А.Н. Потенциал и матричные элементы гамильтониана внутреннего вращения в молекулах в базисе функций Матъе // Оптика и Спектроскопия. 2015. т. 119. № 2. с. 199–203.
3. J. R. Durig and R. A. Larsen Torsional vibrations and barriers to internal rotation for ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol // Journal of Molecular Structure. Vol. 238, 1989, P. 195-222.
4. Л. А. Королева, С. В. Краснощеков, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы метакролеина в основном (S_0) электронном состоянии // Журнал физической химии. 2016. том 90. № 8. с. 1223–1227.

Подписано в печать 13.04.2023. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 95.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.