



2. Morgan I. G., Ohno-Matsui K., Saw S. M. Myopia // Lancet. 2012. Vol. 379, № 9827. P. 1739–1748.
3. Bum B. B. Строение зрительной системы человека. М. ; Одесса : Астропринт, 2003. 650 с.
4. Komai Y., Ushiki T. The three-dimensional organization of collagen fibrils in the human cornea and sclera // Investigative ophthalmology & visual science. 1991. Vol. 32, № 8. P. 2244–2258.
5. Wollensak G., Spoerl E. Collagen crosslinking of human and porcine sclera // J. of Cataract & Refractive Surgery. 2004. Vol. 30, № 3. P. 689–695.
6. Wollensak G., Iomdina E. Long – term biomechanical properties of rabbit sclera after collagen crosslinking using riboflavin and ultraviolet A (UVA) // Acta ophthalmologica. 2009. Vol. 87, № 2. P. 193–198.
7. Zhang Y., Li Z., Liu L., Han X., Zhao X., Mu G. Comparison of Riboflavin/Ultraviolet-A Cross-Linking in Porcine, Rabbit, and Human Sclera // BioMed research international. 2014. Vol. 2014.
8. Wollensak G., Iomdina E., Dittert D. D., Salamatina O., Stoltzenburg G. Cross – linking of scleral collagen in the rabbit using riboflavin and UVA // Acta Ophthalmologica Scandinavica. 2005. Vol. 83, № 4. P. 477–482.
9. Тучин В. В. Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике. М. : Физматлит, 2013. 812 с.
10. Tuchin V. V., Maksimova I. L., Zimnyakov D. A., Kon I. L., Mavlyutov A. H., Mishin A. A. Light propagation in tissues with controlled optical properties // J. of Biomedical Optics. 1997. Vol. 2, № 4. P. 401–417.
11. Bashkatov A. N., Tuchin V. V., Genina E. A., Sinichkin Y. P., Lakodina N. A., Kochubey V. I. Human sclera dynamic spectra: in-vitro and in-vivo measurements // BiOS'99 Intern. Biomed. Optics Symp. Intern. Society for Optics and Photonics, Proceedings of SPIE. 1999. Vol. 3591. P. 311–319.
12. Генина Э. А., Башкатов А. Н., Синичкин Ю. П., Тучин В. В. Оптическое просветление склеры глаза in vivo под действием глюкозы // Квант. электр. 2006. Т. 36, № 12. С. 1119–1124.
13. Tuchin V. V., Bashkatov A. N., Genina E. A., Sinichkin Y. P. Scleral tissue clearing effects // Proceedings of SPIE. 2002. Vol. 4611. P. 54–58.
14. Zaman R. T., Rajaram N., Nichols B. S., Rylander H. G., Wang T., Tunnell J. W., Welch A. J. Changes in morphology and optical properties of sclera and choroidal layers due to hyperosmotic agent // J. of Biomedical Optics. 2011. Vol. 16, № 7. P. 077008-1–077008-14.
15. Yeh A. T., Choi B., Nelson J. S., Tromberg B. J. Reversible dissociation of collagen in tissues // J. of Investigative Dermatology. 2003. Vol. 121, № 6. P. 1332–1335.

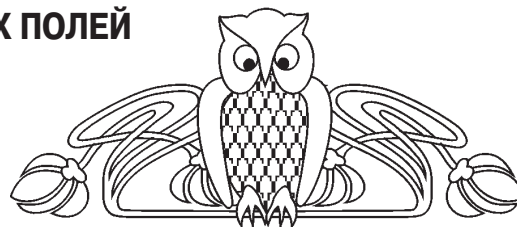
УДК 539.182/184, 519.677

## РАСЧЕТ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

К. В. Березин, А. В. Новоселова, М. Л. Чернавина,

**В. И. Березин**, **В. В. Новоселов**

Саратовский государственный университет  
E-mail: nusena1975@mail.ru



Предложена оригинальная методика расчета масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей, не требующая вычисления производных от частот по масштабирующим множителям и позволяющая проводить масштабирование силового поля в зависимых естественных координатах.

**Ключевые слова:** квантово-механические расчеты, колебательные спектры молекул, эмпирическая коррекция, силовые постоянные молекул, волновые числа, метод масштабирующих множителей Пулая.

### Calculation of Scale Factors for Quantum-mechanical Force Fields

K. V. Berezin, A. V. Novoselova, M. L. Chernavina,

**V. I. Berezin**, **V. V. Novoselov**

A computer-assisted method for the calculation of scaling factors for refining the quantum-mechanical force fields of polyatomic molecules

by the Pulay technique is suggested. The method is an iteration procedure and does not involve the calculation of derivatives of the frequencies of vibrations with respect to the scaling factors.

**Key words:** quantum chemical calculations, vibrational spectra of molecules, empirical correction, harmonic force fields, wavenumbers, Pulay's scaling method.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-41-44

### Введение

В последнее время благодаря повышению производительности компьютеров и развитию теории, особенно теории функционала плотности [1], появилась возможность получать надежные силовые и электрооптические поля сложных многоатомных молекул, содержащих в своем составе более 100 атомов первого и второго



периода, путем проведения прямых квантово-механических расчетов с применением программ для соответствующих расчетов. В нашем случае в качестве программы для квантово-механических расчетов мы использовали программу Gaussian [2]. Вычисленные в рамках гармонического приближения значения силовых постоянных, как правило, имеют завышенные значения. Это завышение значений силовых постоянных обусловлено ошибкой в определении гармонической части потенциала из-за приближенности теоретических методов и неучетом ангармоничности колебаний. Ошибка в значениях силовых постоянных неизбежно влечет за собой ошибку в значениях колебательных волновых чисел для фундаментальных колебаний.

На сегодняшний день существует несколько способов, позволяющих улучшить данную ситуацию. Во-первых, расчет молекулярной колебательной системы можно проводить в ангармоническом приближении. Во-вторых, можно масштабировать гармоническое силовое поле, решая обратную колебательную задачу, и, в-третьих, можно масштабировать сами волновые числа, используя метод линейного масштабирования [3]. Расчеты больших молекулярных систем в ангармоническом приближении сопряжены с определенными трудностями, в частности с большой ресурсоемкостью задачи. Поэтому методы корректировки вычисленных в рамках гармонического приближения силовых постоянных или волновых чисел на сегодняшний день не утратили своей актуальности. Развитию методики масштабирования гармонических силовых полей многоатомных молекул с использованием масштабированных множителей Пулаи [4–10] и посвящена данная работа.

### 1. Метод вычисления масштабированных множителей

Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется по методу Пулаи [4–10] с применением преобразования силового поля по соотношению

$$K' = TKT, \quad (1)$$

где  $T$  является диагональной матрицей с элементами  $\sqrt{t_i}$ , через которые преобразуются сами силовые постоянные:

$$K'_{ij} = \sqrt{t_i t_j} K_{ij}. \quad (2)$$

Нами предложен матричный метод вычисления масштабированных множителей  $\sqrt{t_i}$ , который отличается от общепринятых [5, 11] тем, что его

применение не требует вычисления производных от частот по масштабированным множителям, что позволяет упростить алгоритмизацию и повысить скорость вычислений. В основе метода лежит матричное соотношение [12]:

$$T_i = (L\Omega L^{-1})_i, \quad (3)$$

которое, как видно, по диагональным элементам правой части позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы  $L$  и диагональную матрицу  $\Omega$  с элементами в виде отношения опытных и вычисленных частот колебаний:

$$\Omega_i = \frac{\nu_i^{\text{оп}}}{\nu_i^{\text{выч}}}. \quad (4)$$

Сам вычислительный процесс для нахождения матрицы масштабирования  $T$  складывается из следующих итерационных процедур.

1. На первом шаге матрица масштабирования полагается равной единичной матрице  $E$ .
2. Масштабируется исходное квантовое силовое поле:

$$K1 = TKT = EKE. \quad (5)$$

3. Решается колебательное уравнение в независимых естественных координатах с заданной матрицей кинематических коэффициентов  $A$  и исходным квантовым силовым полем  $K1$ :

$$AK1L1 = L1A1_{\text{выч}}. \quad (6)$$

Из решения находятся нормированные формы колебаний  $L1$  и вычисленные частоты колебаний  $\nu1_i^{\text{выч}}$ .

4. В соответствии с выбранным отношением опытных и вычисленных частот строится диагональная матрица отношения частот  $\Omega1$  с элементами  $\nu_i^{\text{оп}}/\nu1_i^{\text{выч}}$ .

5. По (4) вычисляются элементы матрицы масштабирования:

$$T1_i = (L1\Omega1L1^{-1})_{ii}. \quad (7)$$

6. Для каждой совокупности эквивалентных по масштабированию естественных координат  $\gamma$  вычисляется средний масштабированный элемент:

$$T1 = \sum_{j=1}^{n_\gamma} \frac{T1_j}{n_\gamma}, \quad (8)$$

где  $n_\gamma$  – число естественных координат в совокупности  $\gamma$  ( $n_\gamma = n_1, n_2, \dots, n_p$ ),  $p$  – число различных совокупностей эквивалентных по масштабированию координат.

7. Из средних масштабированных элементов  $T1^{(\gamma)}$  строится матрица масштабирования  $T1_{\text{ср}}$  для всей молекулы.



8. Вычисляется матрица масштабирования для второго шага как произведение матрицы масштабирования предыдущего шага на  $T1_{\text{cp}}$ :

$$T2 = ET1_{\text{cp}}. \quad (9)$$

9. На втором шаге с помощью  $T2$  вычисляется силовое поле:

$$K2 = T2K1T2. \quad (10)$$

10. Решается колебательное уравнение:

$$AK2L2 = L2\Lambda2_{\text{выч}}. \quad (11)$$

11. Вычисляются элементы матрицы отношения частот:

$$\Omega2_i = v_i^{\text{оп}} / v2_i^{\text{выч}}. \quad (12)$$

12. Находятся элементы матрицы масштабирования:

$$T2_i = (L2\Omega2L2^{-1})_{ii}. \quad (13)$$

13. Проводится их усреднение в пределах каждой эквивалентной по масштабированию совокупности координат:

$$T2^{(\gamma)} = \sum_{j=1}^{n_j} \frac{T2_j}{n_j}. \quad (14)$$

Из средних масштабирующих элементов  $T2^{(\gamma)}$  строится матрица масштабирования  $T2_{\text{cp}}$  для всей молекулы.

14. Вычисляется матрица масштабирования для третьего шага как произведение матриц масштабирования первого шага на  $T2_{\text{cp}}$

$$T3 = T1_{\text{cp}} T2_{\text{cp}}. \quad (15)$$

Описанный матричный итерационный метод является сходящимся благодаря условиям (9), (15).

Если при масштабировании используются частоты колебаний изотопозамещенных молекул, то вводится дополнительное усреднение элементов матрицы масштабирования по изотопам. На шестом шаге процедуры находится средний масштабирующий элемент матрицы масштабирования для  $m$  изотопов:

$$T1_{\text{изот}}^{(\gamma)} = \sum_{s=1}^m \frac{T2_s^{(\gamma)}}{m}, \quad (16)$$

а на седьмом шаге процедуры матрица масштабирования  $T1_{\text{cp}}$  строится из средних элементов матрицы масштабирования для изотопов  $T1_{\text{изот}}^{(\gamma)}$ .

В системе зависимых естественных координат матрица нормированной формы колебаний  $L$  в (3) становится особенной из-за условия нормировки, так как нормировочный множитель для зависимых колебаний, имеющих нулевые частоты, тоже становится нулевым. Анализ этой

проблемы показал, что в случае зависимых координат вместо  $L$  в (3) можно использовать ненормированную форму колебаний, т.е. собственные векторы колебательной задачи  $S_z$  в зависимых естественных координатах. Векторы  $S_z$  находятся из преобразования подобия

$$S_z^{-1} (A_z K_z) S_z = \Lambda \quad (17)$$

и по определению обратная матрица  $S_z^{-1}$  существует.

В связи с этим основное соотношение итерационного метода (3) легко обобщается на случай зависимых координат и принимает вид

$$T_i = (S_z \Omega S_z^{-1})_{ii}. \quad (18)$$

Матрица  $\Omega$  содержит дополнительно отношения нулевых частот для зависимых колебаний, которые полагаются равными единице.

Алгоритм реализован в программной среде MathCAD и прошел успешную апробацию на примере масштабирования квантово-механических силовых полей, полученных методом функционала плотности B3LYP с различными наборами гауссовских функций для молекул N-окиси пиридина, порфина, тетразапорфина и ряда других соединений. Так, например, для молекулы порфина среднее абсолютное отклонение вычисленных значений волновых чисел от экспериментальных не превысило  $6 \text{ см}^{-1}$ , что вполне достаточно для успешного моделирования колебательных спектров сложных многоатомных молекул.

## Выводы

Разработана оригинальная методика расчета масштабирующих множителей Пулаи для квантово-механических силовых полей, не требующая вычисления производных от частот по масштабирующим множителям и позволяющая проводить масштабирование силового поля в зависимых естественных координатах.

## Список литературы

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
3. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wave number-linear scale factors // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 325, № 4. P. 477–483.



4. 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 (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7037–7047.
5. Baker J., Jarzecki A. A., Pulay P. Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, № 8. P. 1412–1424.
6. Pulay P., Fogarasi G., Zhou X., Taylor P.W. *Ab initio* prediction of vibrational spectra: a database approach // Vib. Spectr. 1990. Vol. 1, № 2. P. 159–165.
7. Jarzecki A. A., Kozłowski P. M., Pulay P., Ye B. -H., Li X. -Y. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins // Spectrochim. Acta. 1997. Vol. 53, № 8. P. 1195–1209.
8. Kozłowski P. M., Jarzecki A. A., Pulay P. Vibrational Assignment and Definite Harmonic Force Field for Porphine. 1. Scale Quantum Mechanical Results and Comparison with Empirical Force Field // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 17. P. 7007–7013.
9. Kozłowski P. M., Zgierski M. Z., Pulay P. An accurate in-plane force fields for porphine. A scaled quantum mechanical study // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 247, № 4–6. P. 379–385.
10. Kozłowski P. M., Rush T. S.III., Jarzecki A. A., Zgierski M. Z., Chase B., Piffat C., Ye B. -H., Li X. -Y., Pulay P., Spiro T. G. DFT-SQM force field for nickel porphine: Intrinsic ruffling // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103, № 10. P. 1357–1366.
11. Краснощечков С. В., Абраменков А. В., Панченко Ю. Н. Определение масштабирующих множителей молекулярных силовых полей методом наименьших квадратов с использованием псевдообратной матрицы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26, № 1. С. 29–33.
12. Березин К. В. Матричный метод нахождения масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 309–314.

УДК 539.194; 539.196.3

## ИК СПЕКТРЫ САЛОЛА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Л. М. Бабков<sup>1</sup>, Н. А. Давыдова<sup>2</sup>, И. В. Ивлиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

<sup>2</sup>Институт физики НАН Украины, Киев

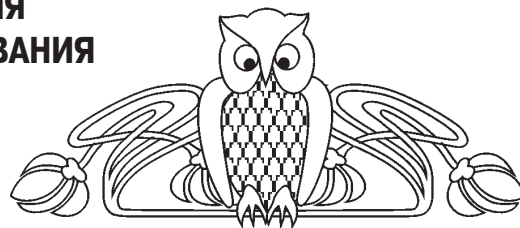
В температурном интервале 11–298 К измерены ИК спектры стабильной и метастабильной фаз салола. Обнаружены различия, которые предположительно обусловлены конформационными изменениями и влиянием водородных связей. С целью обоснования выдвинутого предположения проведено моделирование структуры и ИК спектров салола методом теории функционала плотности. Минимизированы энергии, оптимизированы геометрические параметры, вычислены силовые постоянные и дипольные моменты конформеров и комплексов с водородной связью, рассчитаны их ИК спектры. На основе анализа результатов моделирования и данных эксперимента по ИК спектрам обоснована возможность конформационных изменений и образования внутренних и внешних водородных связей в образце салола в стабильной и метастабильной фазах, дана интерпретация его ИК спектров.

**Ключевые слова:** салол, конформер, димер, полиморфизм, ИК спектр, частота, интенсивность.

### IR Spectra of Salol and theirs Interpretation by Molecular Modeling

L. M. Babkov, N. A. Davydova, I. V. Ivlieva

IR spectra of salol have been measured at stable and metastable phases at temperature range from 11 to 298 K. IR spectra are dif-



ferent. We suggest that conformational mobility of salol and influence of H-bonding are responsible for the differences. The hypothesis was conformed by the results of computer simulation of geometrical structure and IR spectra of salol during optimization in DFT method. The energy was minimized, the geometric parameters were optimized, and the force constants and dipole moments were calculated, as well as the IR spectra of conformers and hydrogen-bonded complexes. The possibility of conformational mobility and inter- and intramolecular H-bonding of the sample was confirmed by the results of computer simulation and experimental data. The observed IR spectra were interpreted.

**Key words:** salol, conformer, dimer, polymorphism, IR spectrum, frequency, intensity.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-44-54

### Введение

Предметом исследования в данной работе стали конформационная подвижность и водородная связь в полиморфных модификациях салола, проявляющиеся в его ИК спектрах при температурных изменениях. Наряду со стабильной и метастабильной полиморфными модифи-