

УДК 539.199 : 681.142

НОРМАЛЬНО-КООРДИНАТНЫЙ АНАЛИЗ МАКРОМОЛЕКУЛ
С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННЫХ ЦИФРОВЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ
МАШИН

B. Z. Компаниец, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян

Среди физических методов исследования строения и состава макромолекул значительное место занимает инфракрасная спектроскопия, с помощью которой можно решить ряд разнообразных задач, такие как нахождение наиболее энергетически выгодных конформаций, вычисление термодинамических функций, исследование влияния различных заместителей на колебательный спектр, а следовательно и на физические свойства полимера и т. п. В связи с тем, что спектральная картина, как правило, достаточно сложна, а число факторов, влияющих на положение полос и формы нормальных колебаний, чрезвычайно велико, возникает необходимость в теоретическом анализе колебаний исследуемых образцов [1]. Однако, несмотря на его очевидную необходимость, такой анализ весьма затруднителен ввиду огромного объема вычислительной работы. По этой причине крайне желательно создание программ для проведения расчетов с помощью вычислительных машин. Необходимость создания таких программ была давно понята при анализе колебаний малых (неполимерных) молекул, где трудами советских [2—10] и зарубежных [11—14] исследователей такие программы были созданы. Что же касается полимерных молекул, то хотя и не существует принципиальных ограничений применимости теории колебаний малых молекул к макромолекулам, но по ряду причин, о которых будет сказано ниже, до сих пор в отечественной литературе не описано ни одной программы, позволяющей проводить анализ нормальных колебаний полимерных молекул, хотя необходимость в таких программах ощущается все острее. В то же время, использование программ, созданных для малых молекул, для анализа макромолекул принципиально невозможно, так как в повторяющемся звене полимера в отличие от малых молекул нет концевых атомов.

Поэтому в Институте химической физики АН СССР был разработан комплекс программ, позволяющий проводить расчет нормальных колебаний большинства представляющих интерес типов полимеров на ЭЦВМ типа М-20 (БЭСМ-3М, БЭСМ-4, М-220), БЭСМ-6 и «Минск». Комплекс программ позволяет проводить нормально-координатный анализ макромолекул при минимальном количестве предварительной вычислительной работы. Программы написаны в основном на языке АЛГОЛ-60 [15, 16] и транслированы с помощью трансляторов ТА-1 [17] и ТА-2 [18] в ВЦ АН СССР и ВЦ ИХФ АН СССР. Отладка и проверка работы программ проводилась на ряде полимерных молекул (полиэтилен, полиоксиметилен, полипропилен и поли-*α*-метилстирол). В настоящей работе кратко описывается этот комплекс.

Метод расчета колебательных спектров полимеров. Используемый метод расчета, основанный на факторизации векового уравнения, впервые был предложен Хиггсом [19] для регулярных спиральных молекул кри-

сталлизующихся полимеров, а затем был развит в работах Тадакоро [20] и Миядзава [21]. Подробное изложение этого метода можно найти в обзоре [22] и работах [23, 24], поэтому, не останавливаясь на деталях, приведем лишь необходимые для понимания дальнейшего результаты.

В основе расчета частот и форм нормальных колебаний макромолекул лежит решение полной проблемы нахождения собственных значений $\lambda_i(\delta) = v_i^2(\delta)$ и собственных векторов $L_i(\delta)$ динамической матрицы полимера $\hat{D}(\delta)$ для различных значений δ . Величина δ представляет собой разность фаз колебаний соседних повторяющихся звеньев полимерной цепи, а v_i — частота i -го нормального колебания. Обычно для полимерных молекул решение ищут для $\delta = 0, \vartheta$ и 2ϑ (ϑ — угол, на который следует повернуть n -е повторяющееся звено цепи при винтовом смещении для совмещения с $n+1$ -м звеном), поскольку спектрально активны только эти колебания [19]. Для получения полной дисперсионной кривой $v_i = v_i(\delta)$ можно искать решение для различных значений δ [25, 26].

Динамическая матрица $\hat{D}(\delta)$ имеет различный вид в зависимости от выбора координат, в которых проводится решение задачи. Обычно используются два набора координат: декартовы координаты смещений атомов из положения равновесия в некоторой фиксированной декартовой системе координат и естественные колебательные координаты [27—29], характеризующие изменения отдельных структурных элементов молекулы. Если обозначить первый из этих наборов через $X(\delta)$, а второй через $R(\delta)$, то оба эти набора оказываются связанными между собой соотношениями вида

$$X(\delta) = \hat{B}(\delta) \cdot R(\delta); \quad R(\delta) = \hat{B}'(\delta) \cdot X(\delta), \quad (1)$$

где матрицы $\hat{B}(\delta)$ и $\hat{B}'(\delta)$, такие, что для них выполняется соотношение $\hat{B}(\delta) \cdot \hat{B}'(\delta) = \hat{I}$, вытекающее из обратности перехода от координат $R(\delta)$ к координатам $X(\delta)$ и обратно. Элементы этих матриц суть векторы, являющиеся линейными комбинациями единичных векторов, направленных по химическим связям молекулы, и векторов-нормалей к плоскостям, проходящим через эти связи [27, 29].

Динамическая матрица $\hat{D}(\delta)$ в декартовых координатах смещений имеет вид

$$\hat{D}(\delta) = \hat{M}^{-1}(\delta) \cdot \hat{F}_x(\delta), \quad (2)$$

где $\hat{M}(\delta)$ — диагональная матрица масс атомов, составляющих макромолекулу, а $\hat{F}_x(\delta)$ — матрица силовых коэффициентов, элементы которой — вторые производные внутримолекулярной потенциальной функции по межатомным расстояниям, вычисленные в положении равновесия.

В естественных колебательных координатах

$$\hat{D}(\delta) = \hat{G}(\delta) \cdot \hat{F}(\delta), \quad (3)$$

где $\hat{G}(\delta)$ — матрица кинематических коэффициентов, равная

$$\hat{G}(\delta) = \hat{B}(\delta) \hat{M}^{-1}(\delta) \cdot \hat{B}^T(\delta) \quad (4)$$

(индекс «т» здесь и всюду далее означает транспонирование). $\hat{F}(\delta)$ — матрица силовых постоянных в естественных колебательных координатах, связанная с матрицей $\hat{F}_x(\delta)$ соотношением

$$\hat{F}(\delta) = \hat{B}^T(\delta) \cdot \hat{F}_x(\delta) \cdot \hat{B}'(\delta) \quad (5)$$

Анализ нормальных колебаний малых молекул проводится, как правило, в естественных колебательных координатах. В случае же полимеров часто возникает необходимость проводить его в декартовых координатах смещений.

Поскольку аналитическое выражение для потенциальной функции, описывающей взаимодействия валентно связанных атомов в молекуле, получить не удается, то на практике силовые постоянные определяются полумпирически из экспериментально измеренных частот нормальных колебаний изотопзамещенных молекул. При этом предполагается возможность перенесения численных значений силовых постоянных, полученных из анализа одних молекул, на другие молекулы. Обычно применяется одна из двух моделей межатомных сил: либо модель валентных сил (валентно-оптическая схема), либо модель Юри — Бредли [30]. По сложившейся традиции большинство работ, посвященных анализу колебаний карбокепных полимеров, выполнены с использованием валентно-оптической схемы, а при расчетах нормальных колебаний гетероцепных полимеров используют приближение Юри — Бредли [22].

Описываемый комплекс программ позволяет использовать обе эти модели. Поскольку составление матрицы силовых постоянных в валентно-оптической схеме хорошо известно [28, 29], то ниже будет описана только процедура получения этой матрицы для модели Юри — Бредли.

Последовательность действий, которая в конце концов приведет к получению окончательных результатов, т. е. частот и форм нормальных колебаний, распределения потенциальной энергии и уточненных значений силовых постоянных, можно представить схемой: задание исходных данных, расчет положений атомов макромолекулы в выбранной декартовой системе координат, расчет и составление матриц $\hat{B}(\delta)$, $\hat{G}(\delta)$, $\hat{F}(\delta)$, $\hat{B}'(\delta)$, $\hat{F}'(\delta)$, расчет частот и форм нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии (в естественных колебательных координатах и декартовых координатах смещений атомов из положения равновесия), уточнение силовых постоянных.

Ниже кратко излагается процесс реализации этой схемы.

Задание исходных данных. Строение бесконечной полимерной молекулы можно описать формулой $(\dots - M_1 - M_2 - \dots - M_k - \dots)_{\infty}$, где M_i — спектральное повторяющееся звено, имеющее вид

$$M_i = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{21} & & R_{N_1} \\ | & | & & | \\ -A_1 - A_2 - \dots - A_N - & & & \\ | & | & & | \\ R_{12} & R_{22} & & R_{N_2} \end{pmatrix} (i = \dots - 2, - 1, 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

Здесь A_j ($j = 1, 2, \dots, N$) — атомы «скелета» цепи, а R_{jk} ($k = 1, 2$) — радикалы, присоединенные к основной цепи. При этом считается, что атомы скелета A_j могут быть самыми различными (углерод, кислород, сера и т. п.).

Для описания такой структуры требуется задание следующей информации об одном спектральном повторяющемся звене M_i : N — число атомов в скелете, AT — общее число атомов, Q — число химических связей, Φ — число валентных углов, T — число торсионных (крутильных) координат, TN — число независимых торсионных координат [31].

Кроме того, необходимо задать информацию о равновесной конфигурации молекулы и о типе радикалов R_{jk} . Для этого задаются следующие массивы чисел: Φ^0 — строка длиной N , элементами которой являются равновесные значения валентных углов скелетной цепи, rad ; T^0 — строка длиной N , элементами которой являются равновесные значения углов внутреннего вращения вокруг связей скелетной цепи, rad ; R^0 — трехстолбцовая матрица с числом строк, равным N , элементами которой являются равновесные значения длин связей (в порядке следования) $A_j - A_{j+1}$; $A_j - R_{j1}$ и $A_j - R_{j2}$, \bar{A} (в случае отсутствия какой-либо связи ее длина полагается равной 0); TIP — четырехстолбцовая матрица с числом строк, равным $2N$, элементами которой являются целые числа, задающие информацию о типе радикалов полимерной молекулы.

В качестве примера приведем вид матриц ТИР для некоторых макромолекул:

полиоксиметилен	синдиотактический полипропилен
1 0 0 0	1 0 0 0
1 0 0 0	1 0 0 0
0 0 0 0	1 0 0 0
изотактический полипропилен	2 1 0 0
1 0 0 0	1 0 0 0
1 0 0 0	1 0 0 0
1 0 0 0	2 1 0 0
2 1 0 0	1 0 0 0

Кроме того, необходимо задать еще две строки, каждую длиной AT , одна из которых содержит величины масс атомов повторяющейся единицы полимерной молекулы, а вторая (эта строка нужна лишь в случае, если используется приближение Юри — Бредли) — указания о типе атомов (под типом атома понимается его номер в периодической системе элементов). При этом для учета ангармоничности колебаний связей, содержащих атомы водорода или дейтерия, массы атомов Н и D считаются равными соответственно 1,088 и 2,1260. Для заполнения этих строк необходимо условиться о порядке нумерации атомов. В программе принят следующий порядок: вначале присваиваются номера атомам скелетной цепи (от 1 до N), а затем нумеруются атомы, присоединенные непосредственно к ней в таком порядке, что номер $N + 1$ получает первый атом радикала R_{11} , $N + 2$ получает первый атом радикала R_{12} и т. д. до $N + M$, где M — общее число радикалов в повторяющемся звене, после чего последовательно нумеруются атомы внутри радикалов.

Этих исходных данных вместе с матрицей силовых постоянных достаточно для проведения дальнейших расчетов. Их составление, как это видно из вышеизложенного, не вызывает затруднений, а отсутствие каких-либо вычислений исключает возможность ошибок почти полностью. По этим исходным данным первая часть комплекса программ строит необходимые рабочие массивы, знание которых необязательно для понимания дальнего, и поэтому мы не будем останавливаться на их описании.

Расчет положений атомов и параметров спирали. Для получения матрицы перехода от декартовых координат смещений атомов из положения равновесия к естественным колебательным координатам необходимо знать координаты равновесных положений атомов молекулы. Существующие программы для нормально-координатного анализа малых молекул предусматривают задание этой информации самим исследователем. Однако даже для малых молекул вычисление координат равновесных положений атомов представляет трудоемкую вычислительную процедуру, и именно на этом этапе возможны многочисленные ошибки. В то же время исследователь, как правило, достаточно хорошо знает такие параметры молекулы, как длины химических связей в ней, значения валентных углов и углов внутреннего вращения. Поэтому представляется естественным поручить машине расчет координат положений атомов в молекуле, оставив исследователю необходимость задавать лишь те параметры, в которых ему трудно ошибиться.

Рассмотрим алгоритм расчета координат атомов скелетной цепи. Связем с каждой повторяющейся единицей цепи прямоугольную декартову систему координат таким образом, чтобы начало ее располагалось на последнем скелетном атоме предыдущей повторяющейся единицы, ось x была направлена по химической связи от этого атома к первому атому данной повторяющейся единицы, ось y лежала бы в плоскости, проведенной через две последовательные химические связи, и составляла острый угол с предыдущей связью, а ось z направим так, чтобы система коорди-

нат была правой. Тогда положение i -го атома p -й повторяющейся единицы задается вектором

$$\mathbf{X}_i^{(p)} = \mathbf{X}_{i-1}^{(p)} + \hat{\mathbf{C}}^{(i)} \cdot \mathbf{T}^{(i)}, \quad (7)$$

где

$$\mathbf{X}_0^{(p)} = 0, \quad \hat{\mathbf{C}}^{(0)} = \hat{\mathbf{E}}, \quad \hat{\mathbf{C}}^{(i)} = \hat{\mathbf{C}}_1 \hat{\mathbf{C}}_2 \dots \hat{\mathbf{C}}_{i-1} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (8)$$

и

$$\hat{\mathbf{C}}_i = \begin{vmatrix} -\cos \Phi_i & -\sin \Phi_i & 0 \\ \sin \Phi_i \cos \tau_i & -\cos \Phi_i \cos \tau_i & -\sin \tau_i \\ \sin \Phi_i \sin \tau_i & -\cos \Phi_i \sin \tau_i & \cos \tau_i \end{vmatrix}; \quad \mathbf{T}^{(i)} = \begin{vmatrix} r_i \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}; \quad \hat{\mathbf{E}} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (9)$$

Здесь через Φ_i обозначен валентный угол, образованный связями между $(i-1)$ -м и i -м и i -м и $(i+1)$ -м атомами, τ_i — угол внутреннего вращения вокруг связи между i -м и $(i+1)$ -м атомами, а r_i — длина химической связи между i -м и $(i+1)$ -м атомами.

Аналогичным образом вычисляются координаты атомов боковых цепей.

Отметим, что, зная координаты атомов скелетной цепи, можно легко найти такие параметры спиральной молекулы, как ρ_i — расстояние i -го атома от оси спирали (радиус спирали), d_i — проекция расстояния между i -м и $(i+1)$ -м атомами на ось спирали и ϑ_i — угол, при повороте на который вокруг оси спирали совмещаются соседние атомы спиральной цепочки. Для этого выберем еще одну декартову систему координат, связанную с повторяющейся единицей (ее оси обозначим ξ , η и ζ) и вычислим матрицу перехода $\hat{\mathbf{S}}$ от системы координат x, y, z к системе координат ξ, η, ζ . С помощью этой матрицы можно найти [32] величины $\vartheta = \sum \vartheta_i$ и $d = \sum d_i$. Для определения ϑ_i , d_i и ρ_i заметим, что векторы

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= 2\mathbf{X}_1^{(p)} - \mathbf{X}_2^{(p)} - \mathbf{X}_0^{(p)}; & \mathbf{B}_2 &= 2\mathbf{X}_2^{(p)} - \mathbf{X}_3^{(p)} - \mathbf{X}_1^{(p)} \\ &\dots & &\dots \\ \mathbf{B}_N &= 2\mathbf{X}_N^{(p)} - \mathbf{X}_{N+1}^{(p)} - \mathbf{X}_{N-1}^{(p)}; & (\mathbf{X}_0^{(p)} &= 0, \quad \mathbf{X}_{N+1}^{(p)} = \mathbf{X}_1^{(p+1)}) \end{aligned} \quad (10)$$

направлены по оси ξ (перпендикулярно оси спирали) и проходят через соответствующие атомы скелетной цепи. Тогда

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_i &= (\mathbf{B}_i \cdot \mathbf{B}_{i+1}) / B_i B_{i+1}; & \rho_i &= B_i / 2(1 - \cos \vartheta_i) \\ d_i^2 &= Y_i^2 - 2\rho_i^2(1 - \cos \vartheta_i); & d_i \sin \vartheta_i &= Y_i \cdot (\mathbf{B}_i \times \mathbf{B}_{i+1}) / B_i B_{i+1}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $Y_i = \mathbf{X}_{i+1} - \mathbf{X}_i$, \cdot — скалярное, \times — векторное произведение.

Расчет матрицы $\hat{\mathbf{B}}(\delta)$. Для расчета матрицы $\hat{\mathbf{B}}(\delta)$ мы воспользовались алгоритмом, изложенным в работах [23, 24], при этом элементы матрицы вычислялись по методике, изложенной в [27]. Отметим, что программы расчета аналогичной матрицы для малых молекул принципиально неприменимы для полимеров.

Так как число естественных колебательных координат обычно значительно превышает число независимых колебательных координат, то между строками матрицы $\hat{\mathbf{B}}(\delta)$ имеется ряд зависимостей. Для полимерных молекул возникают дополнительные зависимости из-за циклических граничных условий, которые накладываются при решении задачи.

В качестве естественных колебательных координат программа выбирает три типа координат, а именно: изменение длин связей, изменение валентных углов и изменение углов внутреннего вращения. Как показано в работе [33], этих координат вполне достаточно для описания коле-

баний молекулы. Кроме того, учитывая замечания, сделанные в [31], исключение зависимых торсионных координат проведено на этом же этапе расчета.

Расчет матрицы $\hat{G}(\delta)$. Знания матрицы $\hat{B}(\delta)$ и матрицы \hat{M} масс атомов молекулы достаточно для того, чтобы вычислить матрицу $\hat{G}(\delta)$, так как [27]

$$\hat{G}(\delta) = \hat{B}(\delta) \cdot \hat{M}^{-1} \cdot \hat{B}'(\delta),$$

где \hat{M} — диагональная матрица масс атомов, выраженных в единицах массы атома водорода.

Составление матрицы $\hat{F}(\delta)$. Если расчет ведется в приближении валентно-оптической схемы, то составление матрицы $\hat{F}(\delta)$ не представляет особых затруднений и может быть проведено так, как это описано в работах [20–22]. В случае же использования схемы Юри — Бредли необходимо сделать некоторые пояснения. При этом мы будем пользоваться несколько модифицированной схемой. Детальный анализ преимуществ и недостатков этой схемы дан в [34], и мы не будем останавливаться на этом вопросе. Отметим лишь, что эта схема явно учитывает зависимость силовых постоянных от конформации макромолекулы, так как величина силовой постоянной зависит не только от типов атомов, образующих данную колебательную координату, но и от расстояния между этими и соседними атомами и от углов между соседними связями. Однако схема Юри — Бредли не учитывает взаимодействия атомов, разделенных более чем одной связью. Для того чтобы исправить этот существенный, по нашему мнению, недостаток такого приближения, предлагается учесть эти взаимодействия следующим образом.

Будем считать, что валентно несвязанные атомы взаимодействуют лишь на расстояниях, не превышающих 4 \AA , причем это взаимодействие описывается потенциалом вида [32]

$$V(r) = A \exp(-Br) - Cr^{-6} \quad (13)$$

Составим матрицу $\hat{K}(\delta)$ порядка $3AT$, элементы которой определяются как

$$\hat{K}_{\alpha\beta}^{ij} = \partial^2 V / \partial r_{ij}^\alpha \partial r_{ij}^\beta |_0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, AT; \alpha, \beta = x, y, z), \quad (14)$$

где r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами, а индекс «0» указывает на то, что производные вычисляются в положении равновесия. Тогда, очевидно, матрица $\hat{F}_{\text{вн}}(\delta)$, описывающая взаимодействие валентно несвязанных атомов в естественных колебательных координатах, равна

$$\hat{F}_{\text{вн}}(\delta) = \hat{B}'(\delta) \cdot \hat{K}(\delta) \cdot \hat{B}'(\delta) \quad (15)$$

Считая, что энергия этого взаимодействия много меньше энергии взаимодействия валентно связанных атомов (это предположение подтверждено экспериментально), окончательно получим полную матрицу силовых постоянных макромолекулы

$$\hat{F}(\delta) = \hat{F}^0(\delta) + \hat{F}_{\text{вн}}(\delta), \quad (16)$$

где через $\hat{F}^0(\delta)$ обозначена матрица силовых постоянных, учитывающая только взаимодействие атомов, разделенных не более, чем одной связью, которая отвечает первому приближению схемы Юри — Бредли.

Таким образом, для составления матрицы $\hat{F}(\delta)$ необходимо задать следующую информацию: матрицы \hat{A} , \hat{B} и \hat{C} , элементами которых являются коэффициенты из (13) для различных типов атомов; матрицы $\hat{K}\hat{K}$, $\hat{K}\hat{H}$ и $\hat{K}\hat{F}$, элементами которых являются силовые постоянные схемы Юри —

Бредли [30], и матрицу — строку $\hat{K}Y$, элементами которой являются силовые постоянные, относящиеся к торсионным координатам (если эти координаты учитываются при расчете).

Расчет матрицы $\hat{B}'(\delta)$. Как показали Крауфорд и Флетчер [35], матрица $\hat{B}'(\delta)$ определяется соотношением

$$\hat{B}'(\delta) = \hat{M}^{-1} \cdot \hat{B}^r(\delta) \cdot \hat{G}^{-1}(\delta) \quad (17)$$

Однако для того, чтобы воспользоваться этим соотношением, необходимо предварительно исключить зависимости между координатами. Метод исключения зависимостей аналогичен описанному в [27, 29]. Затем находится матрица $\hat{G}^{-1}(\delta)$ и вычисляется $\hat{B}'(\delta)$.

Расчет матрицы $\hat{F}_x(\delta)$. С помощью матрицы $\hat{B}'(\delta)$ нетрудно найти матрицу $\hat{F}_x(\delta)$. Очевидно, что

$$\hat{F}_x(\delta) = \hat{B}^r(\delta) \cdot \hat{F}(\delta) \cdot \hat{B}'(\delta) \quad (18)$$

Нахождение частот и форм нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии. Выше уже говорилось, что для нахождения частот и форм нормальных колебаний необходимо решить полную проблему нахождения собственных значений и собственных векторов для двух симметрических положительно определенных матриц $\hat{G}(\delta)$ и $\hat{F}(\delta)$, т. е. решить вековое уравнение

$$\|\hat{G}(\delta) \hat{F}(\delta) - \hat{\Lambda}(\delta)\| L(\delta) = 0, \quad (19)$$

где $\hat{\Lambda}(\delta)$ — диагональная матрица квадратов частот нормальных колебаний, а $\hat{L}(\delta)$ — матрица собственных векторов, дающая формы нормальных колебаний. При этом собственные векторы удобно нормировать так, чтобы

$$\hat{L}^r(\delta) \cdot \hat{F}(\delta) \cdot \hat{L}(\delta) = \hat{\Lambda}(\delta), \quad (20)$$

так как тогда вычисление производных от частот по силовым постоянным не представляет затруднений [36].

Для решения этой задачи используется способ двукратного применения метода Якоби [37, 38]. Схема этого способа изложена, например, в работе [39]. Отметим, что при применении этого способа исключение зависимостей, в принципе, необязательно, поэтому, если нет необходимости в получении матрицы $\hat{F}_x(\delta)$, то комплекс программ позволяет избежать вычисления матриц $\hat{B}'(\delta)$ и $F_x(\delta)$.

Зная матрицу $\hat{L}(\delta)$, можно получить матрицу распределения потенциальной энергии по колебательным координатам \hat{P} [40]. Доля потенциальной энергии, приходящаяся на i -ю колебательную координату в j -м нормальном колебании, равна

$$\hat{P}_{ij}(\delta) = L_{ij}^2(\delta) \hat{F}_{ii}(\delta) / \sum_i L_{ij}^2(\delta) \hat{F}_{ii}(\delta) \quad (21)$$

Уточнение силовых постоянных. Как известно, силовые постоянные находят из экспериментальных данных для частот нормальных колебаний. В силу того, что число силовых постоянных, как правило, гораздо больше числа принципиально измеримых частот нормальных колебаний отдельной молекулы, задача об определении силовых постоянных на основании экспериментальных данных только для одной этой молекулы является математически неопределенной. Поэтому на практике приходится привлекать дополнительные сведения, такие как экспериментальные данные для изотопозамещенных молекул, различного рода соотношения меж-

ду силовыми постоянными, соображения симметрии и т. п. Иными словами, необходимо, с одной стороны, увеличивать число экспериментально измеряемых параметров (частот), привлекая данные по изотопозамещенным молекулам, а, с другой стороны, стараться уменьшить число независимых силовых постоянных. В этом смысле приближение Юри — Ередли несколько лучше, чем валентно-оптическая схема, так как здесь число независимых силовых постоянных гораздо меньше, и очень часто для их определения бывает достаточно иметь экспериментальные данные только для одного изотопозамещенного соединения.

Предположим, что имеется S экспериментально измеренных частот $v_n^{(0)}$ ($n = 1, 2, \dots, S$) и $r < S$ независимых силовых постоянных $K_m^{(i)}$ ($m = 1, 2, \dots, r$). Здесь индекс i указывает на номер итерации, при которой получен набор силовых постоянных. Обозначим частоты, вычисленные с помощью набора $K_m^{(i)}$, через $v_n^{(i)}$ и положим

$$\Delta v_n^{(i)} = v_n^{(i+1)} - v_n^{(i)} \quad (22)$$

$$\Delta K_m^{(i)} = K_m^{(i+1)} - K_m^{(i)} \quad (23)$$

Здесь предполагается, что $\Delta v_n^{(i)}$ достаточно малы, так что все дальнейшие рассуждения имеют смысл. Это предположение, очевидно, можно выполнить, если начальное приближение достаточно хорошее.

Рассмотрим функцию

$$S^{(i)} = (v_n^{(i)} + \Delta v_n^{(i)} - v_n^{(0)})^T \hat{W} \cdot (v_n^{(i)} + \Delta v_n^{(i)} - v_n^{(0)}), \quad (24)$$

где (a_n) обозначает вектор с компонентами a_n , индекс «т» означает транспонирование, а \hat{W} — диагональная матрица порядка S , элементы которой равны $W_{ij} = \delta_{ij} / v_i^{(0)}$. (Здесь δ_{ij} — символ Кронекера.)

Так как $(\Delta v_n^{(i)}) = \hat{I}^{(i)} (\Delta K_m^{(i)})$, где $I_{nm}^{(i)} = \partial v_n^{(i)} / \partial K_m^{(i)}$ — матрица порядка $S \times r$, то имеем

$$S^{(i)} = (v_n^{(i)} - v_n^{(0)})^T \hat{W} (v_n^{(i)} - v_n^{(0)}) + 2(v_n^{(i)} - v_n^{(0)})^T W \hat{I}^{(i)} (\Delta K_m^{(i)}) + \\ + (\Delta K_m^{(i)})^T \hat{I}^T \hat{W} \hat{I}^{(i)} \cdot (\Delta K_m^{(i)})$$

Откуда

$$\partial S^{(i)} / \partial (\Delta K_m^{(i)}) = 2(v_n^{(i)} - v_n^{(0)})^T W \hat{I}^{(i)} + 2(\Delta K_m^{(i)})^T \hat{I}^T W \hat{I}^{(i)} \quad (25)$$

Полагая

$$\partial S^{(i)} / \partial (\Delta K_m^{(i)}) = 0, \quad (v_n^{(i)} - v_n^{(0)}) = (X_n^{(i)}),$$

окончательно получим [41]

$$\hat{I}^{(i)} \hat{W} \hat{I}^{(i)} (\Delta K_m^{(i)}) = \hat{I}^{(i)} W (X_n^{(i)}) \quad (26)$$

Остается только определить, как вычислять якобианную матрицу \hat{I} . Для этого заметим, что

$$I_{nm}^{(i)} = \partial v_n^{(i)} / \partial K_m^{(i)} \equiv \sum_{j,l} (\partial v_n^{(i)} / \partial F_{jl}) \cdot (\partial F_{jl} / \partial K_m) \quad (27)$$

В работе [36] показано, что

$$\partial v_n / \partial F_{jl} = \frac{2 - \delta_{jl}}{2v_n} \cdot L_{jn} L_{ln},$$

где L_{ij} — нормированные собственные векторы динамической матрицы. Отсюда непосредственно следует, что

$$I_{nm}^{(i)} = \sum \frac{1 - \delta_{jl}}{2v_n^{(j)}} L_{jn} L_{ln} \cdot (\partial F_{jl} / \partial K_m^{(i)}). \quad (28)$$

И остается, таким образом, вычислить только $\partial F_{jl} / \partial K_m^{(i)}$. Это можно сделать следующим способом: давая поочередно малые приращения K_m , вычисляется матрица $\hat{F}^{\Delta}(\delta)$. Разность $\hat{F}^{\Delta}(\delta) - \hat{F}^0(\delta)$ и дает необходимую матрицу с элементами $\partial F_{jl} / \partial K_m$.

Общие замечания. Описанную выше логическую схему нетрудно оформить в виде комплекса программ, каждая из которых реализует выполнение одного из вышеуказанных пунктов. При этом желательно, с одной стороны, чтобы полный цикл расчета не занимал много времени, а с другой стороны, чтобы имелась возможность рассчитывать достаточно сложные полимерные молекулы, повторяющиеся единицы которых содержат много атомов.

Первому из этих требований можно удовлетворить, как оказалось, только если наряду с описанием алгоритма на языке АЛГОЛ пользоваться и ручным программированием. В тех случаях, когда качество программ, составленных с помощью трансляторов, нас не удовлетворяло, отдельные процедуры писались непосредственно в кодах машины. Это позволило в ряде случаев существенно сократить время выполнения отдельных этапов расчета. Кроме того, в программах комплекса широко используются различные стандартные программы, имеющиеся в библиотеке стандартных программ различных входных языков.

Удовлетворить второму требованию оказалось несколько сложнее. Не вдаваясь в подробности, опишем ряд приемов, с помощью которых удалось проводить нормально-координатный анализ макромолекул, повторяющаяся единица которых содержит до 30 атомов. Во-первых, существенным образом использована симметричность матриц $\hat{G}(\delta)$ и $\hat{F}(\delta)$. Правда, это повлекло за собой отказ от использования ряда стандартных программ, в которых этот факт игнорируется. Во-вторых, учтен тот факт, что ряд матриц (таких, например, как матрица $\hat{B}(\delta)$, $\hat{F}(\delta)$ и др.) имеют достаточно простую структуру. Без какого-либо практического ущерба для точности вычислений можно задавать лишь ненулевые элементы этих матриц. При этом информацию о месте этого элемента в массиве удалось задать в том же машинном слове, которое несет информацию о величине этого элемента. Кроме того, для достаточно больших макромолекул существенным образом используется внешняя память машины. (Это, конечно, несколько увеличивает время выполнения программ). Для того, чтобы не увеличивать существенно времени выполнения программ, были использованы различные алгоритмы оптимизации обмена с внешней памятью.

Предусмотрена возможность прерывания счета на любом этапе вычислений и возобновления его затем с любого места. Кроме того, предусмотрена возможность выполнять либо весь цикл, описанный выше, либо отдельные его этапы по желанию исследователя.

Выводы

1. Разработан комплекс программ, позволяющих проводить нормально-координатный анализ макромолекул кристаллизующихся полимеров, спектральная повторяющаяся единица которых содержит до 30 атомов, на ЭЦВМ типа М-20 (БЭСМ-3М, БЭСМ-4, М-220), БЭСМ-6 и «Минск».

2. Предусмотрена возможность получения данных о типе макромолекулярной спиралей и ее параметрах (радиус спирали, число витков спирали, приходящееся на период идентичности, число повторяющихся звеньев, приходящихся на период идентичности, угол закручивания спирали), если

из стереохимических соображений известны длины связей и валентные углы в скелетной цепи макромолекулы, а из рентгенографических данных — период идентичности.

3. Имеется возможность проводить уточнение силового поля макромолекулы по данным экспериментально определенного колебательного спектра данной макромолекулы и ее изотопозамещенных.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Збиден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966.
2. Р. И. Подловченко, М. М. Сущинский, Материалы 10-го Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, Львов, 1957.
3. Р. И. Подловченко, Проблемы кибернетики, 6, 15, 1961.
4. А. М. Богомолов, Оптика и спектроскопия, 9, 311, 1960.
5. Л. А. Грибов, В. В. Жогина, С. Ф. Архипова, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 403, 1966.
6. А. М. Богомолов, Б. В. Коробов, Программирование для ЭВМ «Урал-2», «Урал-4», Изд-во СГУ, 1965.
7. Б. А. Лившиц, К. А. Чумайский, Оптика и спектроскопия, 15, 609, 1963.
8. Б. А. Лившиц, Докл. АН СССР, 149, 305, 1963.
9. Выпуски по машинам «Урал». Программы линейной алгебры, вып. 7, Изд-во ВЦ АН СССР, 1963.
10. Я. Минк, Л. М. Минк, Ю. А. Петин, Ж. прикл. спектроскопии, 9, 119, 1968.
11. D. Papousek, J. Pliva, Collect. Czechosl. Chem. Comms., 28, 755, 1963.
12. J. Brandmüller, E. W. Schmidt, E. Wachsmann, Advances Molec. Spectr., 1, 201, 1962.
13. P. Cecchi, Ricerca scient., 2, 226, 1962.
14. G. De Altis, Ann. Chimica, 53, 948, 1963.
15. Дж. Бэкус, Алгоритмический язык АЛГОЛ-60, изд-во «Мир», 1965.
16. М. И. Агеев, Основы алгоритмического языка АЛГОЛ-60, Изд-во ВЦ АН СССР, 1964.
17. В. И. Попов, В. А. Степанов, В. Г. Стишева, Н. А. Травникова, Ж. выч. матем. и матем. физики, 1, 78, 1964.
18. Транслятор ТА-2М, ч. 1, под ред. М. Р. Шура-Бура, Изд-во ВЦ АН СССР, 1969.
19. P. W. Higgs, Proc. Roy. Soc., A220, 472, 1953.
20. H. Tadakoro, J. Chem. Phys., 33, 1558, 1960.
21. T. Miyazawa, K. Fukushima, Y. Idegushi, J. Polymer Sci., 62, 146, 1962.
22. Э. Ф. Олейник, В. З. Компаниец, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968.
23. T. Miyazawa, Kobunshi, 88, 111, 1967.
24. В. З. Компаниец, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Ж. структ. химии, 9, 322, 1968.
25. T. Miyazawa, Bussei, 3, 126, 1968.
26. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
27. Е. Вильсон, Дж. Дешнис, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, Изд-во иностр. лит., 1960.
28. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1, Гостехиздат, 1949.
29. Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд-во АН СССР, 1960.
30. U. Urey, C. Bradley, Phys. Rev., 38, 1969, 1931.
31. M. Tasumi, T. Shimanouchi, J. Molec. Spectr., 11, 422, 1963.
32. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
33. J. C. Decius, J. Chem. Phys., 17, 1315, 1949.
34. K. Nakamoto, Developm. Appl. Spectr., 3, 158, 1964.
35. B. L. Crawford, W. H. Fitcher, J. Chem. Phys., 19, 141, 1951.
36. Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Изд-во ЛГУ, 1965.
37. Дж. Х. Уилкинсон, Алгебраическая проблема собственных значений, изд-во «Наука», 1970.
38. М. И. Агеев, В. П. Алик, Л. В. Малюк, Ю. И. Марков, Алгоритмы (51-100), Изд-во ВЦ АН СССР, 1966.
39. H. Tadokoro, M. Kobayashi, Y. Kawaguchi, A. Kobayashi, S. Mighashi, J. Chem. Phys., 38, 703, 1963.
40. Y. Morino, K. Kuchitsu, J. Chem. Phys., 20, 1809, 1953.
41. D. E. Mann, T. Shimanouchi, J. H. Meal, L. Fano, J. Chem. Phys., 27, 43, 1957.

ANALYSIS OF NORMAL VIBRATIONS OF MACROMOLECULES BY MEANS
OF ELECTRONIC DIGITAL COMPUTER

V. Z. Kompaniets, E. F. Oleinik, N. S. Enikolopyan

S u m m a r y

The method for the analysis of normal vibrations of regular macromolecules (computation of frequencies and modes of normal vibrations and potential energy distribution) by means of EDC is presented. A brief description of a set of programs elaborated for such computations on EDC of M-20 type (BESM-3M, BESM-4, M-220), BESM-6 and «Minsk» is given. By means of this set of programs it is possible to analyze complex macromolecules with the repeating unit containing up to 30 atoms. A method is also described for computation of the parameters of macromolecular helixes and Cartesian coordinates of atoms from the known stereochemical and X-ray diffraction analysis data. A possibility is considered for analysis of vibrational spectra by means of various models of interatomic force fields (valence force field and Urey — Bradley approach). A modified Urey — Bradley model is considered allowing for the interaction of the atoms which are not directly bound with one another.
