



doi 10.26089/NumMet.v25r109

УДК 517.983
519.6
543.424.2

Эффективность регуляризирующего алгоритма для масштабирования квантово-химических силовых полей в декартовых координатах: приложения к биологически важным молекулам

А. В. Степанова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Российская Федерация

ORCID: 0009-0004-2802-5362, e-mail: avstepanova73@mail.ru

И. Б. Давыдова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Российская Федерация

ORCID: 0009-0001-1511-9878, e-mail: irine.davydova@gmail.com

Г. М. Курамшина

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Российская Федерация

ORCID: 0000-0002-4044-471X, e-mail: kuramshi@phys.chem.msu.ru

Аннотация: Результаты расчета обратных задач нахождения наборов масштабирующих множителей в декартовых координатах для силовых полей двух родственных молекул — пиперидина и 4-пиперидинметанола — показывают близость коэффициентов для однотипных атомов и фрагментов в рассмотренных молекулах и демонстрируют переносимость параметров для одинаковых фрагментов в родственных соединениях. В данной работе подтверждена эффективность разработанных ранее алгоритмов расчета регуляризованных масштабирующих множителей для коррекции матрицы силовых постоянных (гессиана) в декартовых координатах.

Ключевые слова: обратная колебательная задача, некорректно поставленные задачи, масштабирующие множители, численные методы, пиперидин, 4-пиперидинметанол.

Для цитирования: Степанова А.В., Давыдова И.Б., Курамшина Г.М. Эффективность регуляризирующего алгоритма для масштабирования квантово-химических силовых полей в декартовых координатах: приложения к биологически важным молекулам // Вычислительные методы и программирование. 2024. 25, № 1. 101–114. doi 10.26089/NumMet.v25r109.



The efficiency of regularizing algorithm for scaling quantum chemical force fields in Cartesian coordinates: applications to biologically important molecules

Anna V. Stepanova

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

ORCID: 0009-0004-2802-5362, e-mail: avstepanova73@mail.ru

Irina B. Davydova

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

ORCID: 0009-0001-1511-9878, e-mail: irine.davydova@gmail.com

Gulnara M. Kuramshina

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

ORCID: 0000-0002-4044-471X, e-mail: kuramshi@phys.chem.msu.ru

Abstract: In our study, we conducted calculations to determine scale factors in Cartesian coordinates for the inverse problem, revealing the consistency of regularized coefficients for atoms and fragments within the molecules we analyzed. Furthermore, we observed the transfer of the scale factors among similar fragments in related compounds for two molecules — piperidine and 4-piperidinemethanol. This work confirms the effectiveness of previously developed algorithms for calculating regularized scale factors for correcting the matrix of force constants (Hessian) in Cartesian coordinates.

Keywords: inverse spectroscopic problem, ill-posed problems, regularized scaling factors, numerical methods, piperidine, 4-piperidinemethanol.

For citation: A. V. Stepanova, I. B. Davydova, and G. M. Kuramshina, “The efficiency of regularizing algorithm for scaling quantum chemical force fields in Cartesian coordinates: applications to biologically important molecules,” *Numerical Methods and Programming*. 25 (1), 101–114 (2024). doi 10.26089/NumMet.v25r109.

1. Введение. Колебательные спектры молекул (ИК-поглощения и комбинационного рассеяния) являются основными источниками информации для изучения строения многоатомных молекул. Для определения полных наборов частот колебаний многоатомной молекулы обычно применяют оба вида спектров для веществ в различных агрегатных состояниях, а также привлекают спектры растворов соединений в широком интервале концентраций и температур. В моделях для интерпретации колебательных спектров основные характеристики многоатомной молекулы — кинетическая и потенциальная энергия — могут рассматриваться в пространствах различных координат, наиболее часто используются декартовы координаты атомов молекулы, от которых обычно переходят к естественным координатам, связанным непосредственно с описанием структуры молекулы: изменениями длин связей, валентных и двугранных углов [1, 2]. В естественных координатах матрицу кинетической энергии или обратную ей матрицу кинематических коэффициентов (G) можно рассчитать при известной геометрии молекулы по табулированным формулам. Наиболее важной характеристикой в описании молекулы является матрица вторых производных потенциальной энергии от адиабатического потенциала по выбранным координатам в равновесной конфигурации — матрица силовых постоянных F [1]:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j},$$

где q_i, q_j — обобщенные координаты, F — симметричная и неотрицательно определенная матрица.

Если известны геометрия (матрица G) и матрица силовых постоянных (F) молекулы, можно рассчитать частоты колебаний (Λ) из уравнения

$$GFL = L\Lambda$$



и получить решение прямой задачи — квадраты частот колебаний (диагональную матрицу Λ) и их собственные векторы L (формы колебаний).

При обработке экспериментальных данных колебательной спектроскопии возникает обратная задача определения матрицы силовых постоянных по известным из эксперимента геометрическим параметрам и частотам колебаний молекулы в равновесной конфигурации. При знании полных наборов фундаментальных частот колебаний молекулы можно сформулировать задачу поиска матрицы силовых постоянных по нелинейному операторному уравнению

$$A(F) = \Lambda, \quad (1)$$

где F — матрица силовых постоянных, Λ — набор экспериментальных данных, а именно вектор, составленный из квадратов экспериментальных частот колебаний молекулы и ее изотопомеров, в который при наличии можно включить дополнительную информацию о таких молекулярных постоянных, как постоянные Кориолиса (колебательно-вращательного взаимодействия), постоянные центробежного искажения, средние амплитуды колебаний и пр. Было показано [3, 4], что эта математическая задача является нелинейной некорректно поставленной, причем она не удовлетворяет всем трем условиям корректности математической задачи [5, 6]. Даже в рамках простейшей модели валентно-силового поля, которой соответствует диагональная матрица F , задача нахождения силового поля для одной молекулы имеет неединственное решение, а при включении данных по изотопозамещенным аналогам молекулы может стать несовместной, т.е. решение может вообще отсутствовать.

Для решения данной обратной задачи в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета МГУ были созданы эффективные устойчивые методы, опирающиеся на теорию регуляризации нелинейных некорректных задач [7], в основе которых лежит принципиально новая постановка задачи, формулируемая как задача отыскания параметров молекулярного силового поля по всем имеющимся экспериментальным данным с включением результатов квантово-механических расчетов: по заданным с погрешностями экспериментальным данным с учетом известных априорных ограничений на силовые постоянные ищется приближение к нормальному псевдорешению.

Таким образом, рассчитывается матрица F , которая одновременно удовлетворяет нескольким условиям: эта матрица соответствует заданному множеству априорных ограничений D , является ближайшей по норме к некоторой (заданной) матрице силовых постоянных и воспроизводит экспериментальные данные с учетом возможной несовместности задачи. Множество ограничений может включать в себя, например, равенство нулю ряда силовых постоянных либо попарные равенства постоянных и т.д.

Для получения такого решения был создан ряд регуляризирующих алгоритмов [7–13], основанных на минимизации функционала Тихонова:

$$M^\alpha[F] = \|A_h F - \Lambda_\delta\|^2 + \alpha \|F - F^0\|^2, \quad (2)$$

где α — параметр регуляризации, выбираемый в процессе минимизации по обобщенному принципу невязки. В задаче (2) оператор A и вектор Λ определены приближенно: A_h и Λ_δ такие, что $\|\Lambda - \Lambda_\delta\| \leq \delta$ ($\delta > 0$ — погрешность эксперимента) и $\|A_h(F) - A(F)\| \leq \varphi(h, F)$ для любого $F \in D$, $h > 0$ — параметр, характеризующий близость оператора A_h к оператору A , $\varphi(h, F)$ — некоторая функция, такая, что $\lim_{h \rightarrow +0} \varphi(h, F) = 0$ для любого $F \in D$ [5, 6].

Второй член в (2) является стабилизатором функционала, в котором F^0 — заданная априорно матрица силовых постоянных. При выборе этой матрицы можно вводить различные модельные предположения об искомом решении (например, использовать диагональные элементы, оцененные из известных фундаментальных частот колебаний, или переносить силовые постоянные, рассчитанные ранее для соединений близкого строения, и т.д.). Стабилизатор в функционале (2) обеспечивает близость получаемых решений к этой априорно заданной матрице силовых постоянных F^0 . Предложенная модель позволяет использовать также дополнительную информацию, получаемую с помощью других физико-химических методов структурной химии.

Минимизация $M^\alpha[F]$ производится на заданном множестве априорных ограничений D , в результате находится нормальное решение (или нормальное псевдорешение, если задача несовместна), которое воспроизводит экспериментальные данные в пределах заданной погрешности δ с учетом возможной несовместности и является ближайшим (в смысле выбранной метрики) к матрице F^0 [7].

Прогресс квантово-механических расчетов гармонических силовых полей сделал возможным более аккуратную интерпретацию колебательных спектров и открыл новые возможности для моделирования

силовых полей молекул. В частности, в рамках предложенного подхода возникла концепция регуляризованного квантово-механического поля [8] и были сформулированы новые постановки обратных задач. В этой регуляризирующей процедуре результаты квантово-химических расчетов используются, во-первых, для определения стабилизатора (матрицы F^0) функционала (2). В таком варианте получаемое (нормальное или нормальное псевдо-) решение является ближайшим по норме к квантово-механическому силовому полю (воспроизводя экспериментальные частоты в пределах заданной погрешности в случае нахождения нормального решения или наилучшим образом приближая экспериментальные частоты для нормального псевдорешения). Во-вторых, можно использовать квантово-механические данные для определения множества априорных ограничений D на вид матриц силовых постоянных (таких как $f_{ij} = 0, n_{ij} \leq f_{ij} \leq m_{ij}, f_{ij} = f_{kl}$ и др.) [8]. Так, сопоставление квантово-механических силовых полей, полученных на уровне Хартри–Фока и с включением корреляции электронов, позволяет сделать заключение о возможности использования процедуры масштабирования [7] при решении обратной колебательной задачи.

Матрица силовых постоянных кроме положений линий в колебательных спектрах также определяет ряд свойств молекулы, которые находятся другими физико-химическими методами, в частности микроволновой спектроскопией и газовой электронографией. Например, при обработке данных газовой электронографии обычно используется подход, основанный на последовательном решении двух обратных задач: сначала решением обратной колебательной задачи находят параметры молекулярного силового поля, а затем полученные данные включают в численную процедуру определения параметров молекулярной структуры — обратной задачи газовой электронографии. В итоге результаты решения одной некорректной задачи — расчета силового поля молекулы (погрешность которого определить в принципе невозможно) — включаются в решение другой некорректно поставленной задачи — определения структурных параметров молекулы. Поэтому было предложено объединить решение двух некорректных задач на основе единого регуляризирующего алгоритма одновременного решения этих обратных задач и была разработана интегральная процедура совместного определения силового поля и равновесной геометрии многоатомных молекул [9–13] в приближении малых колебаний. Новая постановка обратной задачи соответствует более сложной модели, расширенной за счет включения ангармонических членов потенциальной энергии и учитывающей движения большой амплитуды. Численные устойчивые алгоритмы, используемые в этих подходах, позволяют проводить минимизацию в любой выбранной системе координат, включая декартовы, зависимые естественные или координаты симметрии [9–13]. Рассчитанные силовые постоянные могут быть также преобразованы в координаты локальной симметрии или независимые внутренние координаты.

2. Обратная задача в декартовых координатах. Очевидно, что выбор пространства координат, вводимого для описания структуры молекулы, имеет особое значение при решении обратной задачи.

В математических задачах колебательной спектроскопии в течение многих лет используется, в основном, система естественных координат, основанная на координатах изменений длин связей, а также координат изменений валентных и двугранных углов, имеющих для молекул простой геометрический смысл. Такая система отражает основные свойства внутримолекулярных взаимодействий и соответствует основным модельным представлениям о молекулярных силовых полях. Например, диагональная силовая матрица в этих координатах соответствует модели валентно-силового поля и в первом приближении описывает наиболее существенные взаимодействия в молекуле. Недиagonальные элементы, как правило, по величине существенно уступают диагональным и могут рассматриваться как второстепенные. Однако использование независимых внутренних координат не всегда является удобным из-за существования линейных зависимостей для ряда молекулярных геометрий, имеющих, например, циклические или тетраэдрические фрагменты и т.п. Помимо геометрических условий, к линейным зависимостям координат приводят в ряде случаев и чисто физические соображения.

Особый интерес представляет система декартовых координат, так как она используется в квантово-механических расчетах.

В работах [14, 15] впервые предложена модель решения обратной колебательной задачи в декартовых координатах с использованием процедуры масштабирования матрицы силовых постоянных молекулы, получаемой непосредственно из квантово-химического расчета (из гессиана молекулы). В системе естественных координат можно использовать любую масштабирующую диагональную матрицу с положительными коэффициентами, получаемый потенциал при этом является физически непротиворечивым, так как рассчитанная матрица силовых постоянных удовлетворяет условиям независимости потенциала от смещений и поворотов молекулы как целого. При использовании декартовой системы координат на матрицу масштабирующих множителей необходимо наложить ряд ограничений. В частности, из-за этих ограничений



матрица масштабирующих множителей в декартовой системе координат не может быть диагональной, как в случае использования, например, естественных координат (координат растяжения связей, изменений валентных и двугранных углов молекулы). Это связано с тем, что потенциальная энергия молекулы, определяемая этой матрицей силовых постоянных, не является автоматически независимой от положения и ориентации молекулы, как в случае внутренних (естественных) координат. Для того чтобы матрица силовых постоянных в декартовых координатах обладала физическим смыслом, она должна удовлетворять определенным условиям — в выражении потенциальной энергии рассматриваемой системы должны быть исключены степени свободы для поступательного и вращательного движения. Подробно детали постановки задачи в декартовых координатах и методы решения для систем различного вида были рассмотрены ранее [14, 15] и, в частности, были сформулированы дополнительные ограничения, которые необходимо ввести для матрицы масштабирующих множителей при использовании этой модели. Коротко рассмотрим постановку задачи.

Матрицу F для N -атомной молекулы ($N > 2$) в декартовых координатах можно представить в виде массива субматриц $f_{(ij)}$ размера 3×3 , соответствующих каждому атому молекулы:

$$F = \begin{pmatrix} f_{(11)} & f_{(12)} & \dots & f_{(1N)} \\ f_{(21)} & f_{(22)} & \dots & f_{(2N)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{(N1)} & f_{(N2)} & \dots & f_{(NN)} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

В таком случае для того чтобы потенциальная энергия не зависела от трансляций и вращений молекулы, необходимо выполнение следующих условий, введенных в [12]:

$$\sum_{i=1}^N f_{(ij)} = 0, \quad \sum_{i=1}^N V_i f_{(ij)} = 0, \quad j = \overline{1, N}. \quad (4)$$

Субматрицы для отдельных атомов V_i определяются следующим образом:

$$V_i = \begin{pmatrix} 0 & -Z_i^0 & Y_i^0 \\ Z_i^0 & 0 & -X_i^0 \\ -Y_i^0 & X_i^0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь X_i^0, Y_i^0, Z_i^0 — компоненты декартовых координат i -го атома для равновесной конфигурации молекулы (с началом координат в центре масс молекулы).

При введении ограничений вида (4) ранг матрицы понижается до $3N - 6$ (или $3N - 5$ для линейных молекул), т.е. остаются только степени колебательных свобод молекулы [14]. Такая постановка задачи позволяет также учитывать симметрию рассматриваемой молекулы [15].

Далее, в качестве обобщенных координат можно ввести декартовые компоненты векторов смещений ядер, т.е. ввести пространство $3N$ координат вида $\{\Delta R_{1x}, \Delta R_{1y}, \Delta R_{1z}, \dots, \Delta R_{Nx}, \Delta R_{Ny}, \Delta R_{Nz}\}$. Из $3N$ координат $3N - 6$ фиксируют взаимное перемещение атомов (т.е. это координаты, описывающие колебания молекулы). Рассмотрим нелинейную равновесную конфигурацию молекулы $\{\mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_N^0\}$ (такие молекулы называют нормальными). В этом случае с данной конфигурацией можно жестко связать новую систему координат (уже неинерциальную, так как она вращается вместе с молекулой), в которой координаты радиус-векторов можно обозначить как $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$. Поскольку в дальнейшем рассматриваются малые колебания ядер вблизи положения равновесия, можно ввести смещения ядер $\Delta \mathbf{R}_i$ так, что $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 + \Delta \mathbf{R}_i$. При этом требуется, чтобы смещения $\Delta \mathbf{R}_i$ не изменялись при параллельном переносе молекулы и ее вращении как целого. Такое требование приводит к условиям Эккарта [7, 14]:

$$\sum_{i=1}^N M_i \Delta R_{i\alpha} = 0, \quad \sum_{i=1}^N M_i (R_{i\alpha}^0 \Delta R_{i\beta} - R_{i\beta}^0 \Delta R_{i\alpha}) = 0, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad \alpha \neq \beta, \quad (5)$$

где M_i — массы ядер ($i = \overline{1, N}$). В силу этих шести условий независимых координат остается $n = 3N - 6$ (они соответствуют нормальным колебаниям молекулы). Поскольку выражения (5) линейны, можно

ввести n обобщенных координат $q = \{q_1, \dots, q_n\}^T$ так, чтобы $\Delta \mathbf{R}_i = \sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{ik} q_k$, $i = \overline{1, N}$, причем матрица с векторными элементами \mathbf{A}_{ik} должна удовлетворять ограничениям, которые следуют из условий (5):

$$\sum_{i=1}^N M_i \mathbf{A}_{ik} = 0, \quad \sum_{i=1}^N M_i [\mathbf{R}_i^0, \mathbf{A}_{ik}] = 0.$$

Здесь $[\cdot, \cdot]$ обозначает векторное произведение. Для дальнейшего рассмотрения выбираются оси координат молекулярной системы таким образом, чтобы ее начало помещалось в центре масс равновесной конфигурации, т.е. чтобы выполнялось условие $\sum_{i=1}^N M_i \mathbf{R}_i^0 = 0$, а тензор инерции этой конфигурации был диагональным.

Матрица G в декартовых координатах может быть выписана из представления кинетической энергии $\hat{T} = \sum_{i\alpha} \frac{1}{2M_i} \hat{P}_{i\alpha}^2$ и имеет следующий вид:

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{M_1} E & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{1}{M_2} E & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \frac{1}{M_N} E \end{pmatrix},$$

т.е. G является блочно-диагональной матрицей, состоящей из блоков вида $\frac{1}{M_i} E$, где E — единичная матрица размера 3×3 .

Можно ввести матрицы

$$W = \begin{pmatrix} M_1 E & M_2 E & \dots & M_N E \\ M_1 V_1 & M_2 V_2 & \dots & M_N V_N \end{pmatrix}, \quad V_i = \begin{pmatrix} 0 & -R_{iz}^0 & R_{iy}^0 \\ R_{iz}^0 & 0 & -R_{ix}^0 \\ -R_{iy}^0 & R_{ix}^0 & 0 \end{pmatrix}$$

и условия (5) переписать в виде

$$Wq = 0.$$

Ранее было показано [7], что при решении задачи в зависимой системе координат для того, чтобы частоты и формы колебаний можно было получать из уравнения на собственные значения $(GF)l_k = \omega_k^2 l_k$, $k = \overline{1, n}$, на матрицы G и F необходимо наложить условие $WGF = 0$. Подставив полученные представления для W, G и F в данное условие, приходим к ограничениям на субматрицы $f_{(ij)}$ в виде (4).

В случае, когда матрица силовых постоянных F^0 в декартовых координатах получена из квантово-механического расчета, решение обратной задачи можно искать в виде $F = B^T F^0 B$, где B — матрица масштабирующих множителей, а матрица F удовлетворяет условиям (4) [14, 15]. В этом случае операторное уравнение (1) можно переформулировать в виде $Q(B) = \Lambda$, где $Q(B) = A(B^T F^0 B)$. Таким образом, в случае декартовых координат можно ставить задачу (1) на множестве ограничений $F = B^T F^0 B$, где матрица B представлена в виде

$$B = \begin{pmatrix} \beta_{(11)} E & \beta_{(12)} E & \dots & \beta_{(1N)} E \\ \beta_{(21)} E & \beta_{(22)} E & \dots & \beta_{(2N)} E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{(N1)} E & \beta_{(N2)} E & \dots & \beta_{(NN)} E \end{pmatrix}.$$

Здесь E — единичная матрица размера 3×3 , $\beta_{(ij)} = \beta_{(ji)}$, т.е. матрица B является симметричной. Для матрицы B также выполнено условие

$$\sum_{i=1}^N \beta_{1i} = \sum_{i=1}^N \beta_{2i} = \dots = \sum_{i=1}^N \beta_{Ni} = S = \text{const.}$$



Если D — множество таких матриц B , ставится задача найти нормальное квазирешение

$$B = \arg \min \|B - E\|, \quad B \in \{B : B \in D, \|Q(B) - \Lambda\| = \mu\}, \quad \mu = \inf_{B \in D} \|Q(B) - \Lambda\| \quad (6)$$

на множестве D , где E — единичная матрица размера $N \times N$. Нормальное квазирешение также может быть неединственным; множество таких квазирешений обозначим через \bar{B} .

Регуляризирующий алгоритм решения обратной задачи в модели масштабирования в декартовых координатах основан на обобщенном принципе невязки. Рассматривается функционал Тихонова (2). Экстремаль этого функционала B_η^α на множестве D существует для любого $\alpha > 0$. С использованием полученных оценок погрешности оператора и функции обобщенной невязки и оценки сверху меры несовместности на множестве D

$$\mu_\eta = \inf_{B \in D} \|Q_h(B) - \Lambda_\delta\| + \delta + \psi(h, \|B - E\|)$$

можно сформулировать следующий алгоритм. Пусть выполнено условие (в противном случае полагают $B_\eta = E$):

$$\|Q_h(E) - \Lambda_\delta\| > \mu_\eta + \delta + \psi(h, 0).$$

Параметр регуляризации α_η выбирается по обобщенному принципу невязки. В качестве приближенного решения выберем экстремаль функционала Тихонова $B_\eta = B_\eta^{\alpha_\eta}$. Можно показать, что в этом случае справедлива следующая теорема.

Теорема. Алгоритм решения задачи (6) на множестве ограничений D , определяемом условиями (3), (4), основанный на минимизации функционала Тихонова (2) с выбором параметра регуляризации α по принципу обобщенной невязки, является регуляризирующим, т.е. приближенные решения $B_\eta = B_\eta^{\alpha_\eta}$ сходятся к множеству нормальных квазирешений \bar{B} при $\eta = (h, \delta) \rightarrow 0$.

3. Примеры расчета регуляризованных силовых полей в декартовых координатах для пиперидина и 4-пиперидинметанола. В качестве примеров использования рассмотренного полуматричного подхода для нахождения масштабированных силовых полей молекул в декартовых координатах приведем результаты расчета соответствующих матриц для родственных молекул пиперидина и 4-пиперидинметанола, являющихся базовыми соединениями в синтезе многих лекарственных средств.

Обратную задачу сформулируем как задачу поиска системы коэффициентов (масштабирующих коэффициентов), которые позволяют преобразовать известную (ранее рассчитанную) квантово-химическую матрицу в декартовых координатах таким образом, чтобы скорректированная матрица силовых постоянных воспроизводила экспериментальные частоты в пределах заданной погрешности и являлась ближайшей по норме к исходной в выбранном пространстве координат. Для расчета таких матриц силовых постоянных обоих соединений использован регуляризирующий алгоритм расчета масштабированных множителей в пространстве декартовых координат [14].

Молекула пиперидина может существовать в виде двух конформеров — аксиального и экваториального [16], в газообразной форме пиперидин существует, в основном, в виде экваториального конформера (рис. 1 а). Молекула 4-пиперидинметанола имеет множество возможных конформаций, наиболее стабильным и обнаруженным в эксперименте является т.н. экваториальный конформер [17], представ-

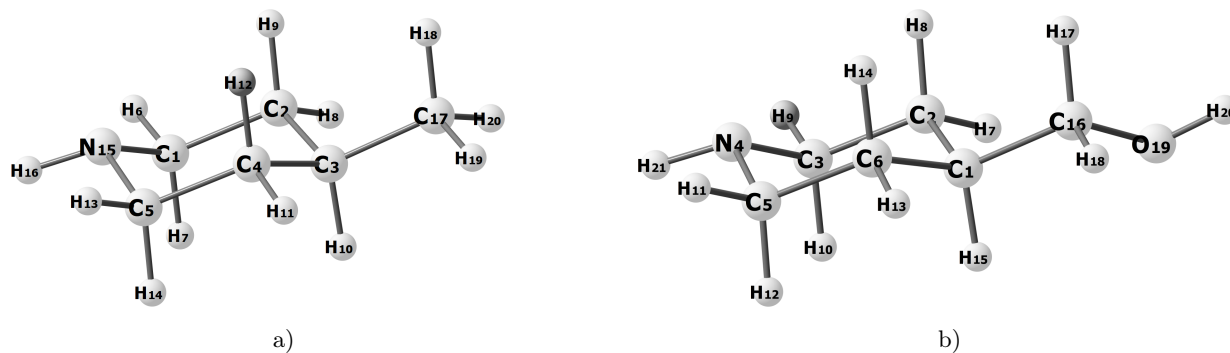


Рис. 1. Оптимизированные структуры наиболее устойчивых форм молекул:
 а) пиперидина; б) 4-пиперидинметанола

Fig. 1. Optimized structures of the most stable forms of the
 a) piperidine; b) 4-piperidinmethanol molecules

ленный на рис. 1 б. Визуализация структур выполнена с помощью программы Chemcraft [18]. Регуляризованные матрицы силовых постоянных в декартовых координатах рассчитаны с использованием наборов фундаментальных частот для экваториальной формы пиперидина [16] и конформации 4ее для 4-пиперидинметанола [17].

4. Численные расчеты. Квантово-химические расчеты для обеих молекул выполнены с использованием пакета программ G09 (Gaussian 09, Revision D.01) [19] в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31+G** [19], широко применяемом для расчетов строения и колебательных спектров органических молекул, в частности используемых в медицинской химии. Преобразование результатов квантово-химических расчетов для решения обратных задач и расчеты регуляризованных матриц силовых постоянных в декартовых координатах выполнены с использованием программ WDisp [7] и CART [15, 16].

Полученные решения обратных задач для рассмотренных структур пиперидина и 4-пиперидинметанола в виде матриц масштабирующих множителей в декартовых координатах приведены в табл. 1, 2 соответственно. В табл. 3, 4 приведены наборы экспериментальных, теоретических и полученных при решении обратных задач частот колебаний ν соответствующих молекул. Распределение потенциальной энергии по колебаниям рассчитывалось с использованием формулы из [7]. Сопоставление результатов расчета распределений потенциальной энергии для теоретических частот и для частот, полученных при решении обратных задач, демонстрирует близость соответствующих распределений потенциальной энергии для атомов одного типа (с близким первым и вторым окружением) для двух родственных молекул. Таким образом, использованный алгоритм является эффективным в плане сохранения амплитуд соответствующих частот и позволяет сохранить физические картины колебаний рассматриваемых родственных молекул, полученные в квантово-химических расчетах.

Эти результаты демонстрируют преимущество использованной модели масштабирования квантово-механической матрицы силовых постоянных непосредственно в декартовых координатах. Именно в декартовых координатах осуществляется вычисление гессиана в квантово-химических расчетах, и для уточнения квантово-химических матриц силовых постоянных по экспериментальным частотам нет необходимости в преобразовании во внутренние координаты молекулы. Рассмотренные в данной работе примеры демонстрируют эффективность предложенного подхода и в отношении затрат времени, так как суммарное время подготовки входных данных и решения обратной задачи в декартовых координатах оказывается существенно меньше времени полного расчета матрицы силовых постоянных многоатомных молекул в естественных координатах или в координатах симметрии [2].

Детальная интерпретация колебательных спектров многоатомных молекул обычно всегда проводится в более привычной для химиков системе естественных координат или в координатах симметрии. Поскольку результат масштабирования гессиана (матрицы вторых производных полной энергии молекулы), выраженного в декартовых координатах, в полной степени сохраняет основные особенности квантово-химического расчета, это дает возможность дальнейшего использования регуляризованного гессиана во всех приложениях в любом пространстве молекулярных координат. В практических применениях для использования результатов расчета силовых полей молекул при интерпретации спектров необходимо преобразовать регуляризованный гессиан во внутренние координаты, связанные непосредственно со строением молекулы. Введение таких обобщенных координат приводит к существенному увеличению размерности задачи, и выбор естественных координат, которые обычно используются при расчетах колебательных спектров многоатомных молекул, не является однозначным в случаях многоатомных молекул, особенно в случаях циклических систем.

5. Выводы. Результаты расчета наборов масштабирующих множителей в декартовых координатах для силовых полей двух родственных молекул — пиперидина и 4-пиперидинметанола (табл. 1, 2) — показывают близость оптимизированных коэффициентов для однотипных атомов и фрагментов в рассмотренных молекулах и переносимость параметров для одинаковых фрагментов в родственных соединениях; таким образом, подтверждается эффективность разработанных алгоритмов расчета регуляризованных масштабирующих множителей для коррекции матрицы силовых постоянных (гессиана) в декартовых координатах. Рассчитанные коэффициенты позволили воспроизвести экспериментальные частоты тестовых многоатомных молекул пиперидина и 4-пиперидинметанола с точностью 3–7 см⁻¹, близкой к точности измерений частот колебаний в колебательных спектрах органических соединений в конденсированных состояниях и в растворах. При сопоставлении экспериментальных и рассчитанных частот колебаний многоатомных систем необходимо учитывать то, что расчеты выполнены для изолированных молекул в рамках гармонической модели, а реальные (экспериментальные частоты) колебаний молекул, использованные в решениях обратных задач, являются ангармоническими и получены для конденсированных состояний.



Таблица 1. Регуляризованные масштабирующие множители в декартовых координатах (B3LYP/6-31+G**) для экваториального конформера молекулы пиперидина
 Table 1. Regularized B3LYP/6-31+G** scale factors in Cartesian coordinates for the equatorial conformer of piperidine molecule

C1	0.9799											
C2	-0.0030	0.9799										
C3	-0.0023	-0.0030	0.9799									
C4	-0.0014	-0.0023	-0.0030	0.9799								
C5	-0.0006	-0.0014	-0.0023	-0.0030	0.9799							
H6	0.0073	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000	0.9733						
H7	0.0073	0.0030	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.0094	0.9733					
H8	0.0030	0.0073	0.0030	-0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.9733				
H9	0.0030	0.0073	0.0030	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0094	0.9733			
H10	0.0000	0.0030	0.0073	0.0030	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.9733		
H11	-0.0000	0.0030	0.0073	0.0030	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0094	0.9733	
H12	0.0000	0.0000	0.0030	0.0073	0.0030	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	
H13	0.0000	0.0000	0.0030	0.0073	0.0030	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	
H14	0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0030	0.0073	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	
H15	0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0030	0.0073	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	
N16	-0.0003	-0.0009	-0.0000	-0.0009	-0.0003	0.0030	0.0030	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	
H17	0.0030	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.0030	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	
	C1	C2	C3	C4	C5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	
H12	0.9733											
H13	0.0094	0.9733										
H14	-0.0000	-0.0000	0.9733									
H15	-0.0000	-0.0000	0.0094	0.9733								
N16	-0.0000	-0.0000	0.0030	0.0030	0.9698							
H17	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0166	0.9733						
	H12	H13	H14	H15	N16	H17						

Таблица 2. Регуляризованные масштабирующие множители в декартовых координатах (B3LYP/6-31+G**) для экваториального конформера молекулы 4-пиперидинметанола
 Table 2. Regularized B3LYP/6-31+G** scale factors in Cartesian coordinates for the equatorial conformer of the 4-piperidinmethanol molecule

C1	0.9832											
C2	0.0070	0.9832										
C3	0.0029	0.0070	0.9832									
N4	0.0055	0.0033	0.0005	0.9625								
C5	0.0029	0.0017	0.0029	0.0005	0.9832							
C6	0.0070	0.0029	0.0017	0.0033	0.0070	0.9832						
H7	0.0059	0.0091	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.9676					
H8	0.0059	0.0091	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.9676				
H9	0.0000	0.0059	0.0091	0.0047	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9676			
H10	0.0000	0.0059	0.0091	0.0047	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.9676		
H11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0047	0.0091	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9676	
H12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0047	0.0091	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	
H13	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.0091	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
H14	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.0091	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
H15	0.0091	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
C16	0.0070	0.0028	0.0020	0.0000	0.0020	0.0028	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
H17	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
H18	0.0059	-0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
O19	0.0048	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
H20	0.0037	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
H21	0.0000	0.0000	0.0019	0.0059	0.0019	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0012	0.0012	
	C1	C2	C3	C4	C5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	
H12	0.9676											
H13	0.0000	0.9676										
H14	0.0000	0.0059	0.9676									
H15	0.0000	0.0000	0.0000	0.9676								
C16	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.9832							
H17	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0091	0.9676						
H18	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0091	0.0059	0.9676					
O19	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0006	0.0059	0.0059	0.9676				
H20	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0043	0.0000	0.0000	0.0188	0.9676			
H21	0.0012	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9676		
	H12	H13	H14	H15	C16	H17	H18	O19	H20	H21		

Таблица 3. Молекула пиперидина: сравнение результатов расчета частот нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии по колебаниям. Экспериментальные данные взяты из работы [16]

Table 3. Piperidine molecule: comparison of the computational results for the frequencies of normal vibrations and distribution of the potential energy among the vibration. Experimental data are taken from work [16]

Квантово-химический расчет (B3LYP/6-31+G**) Quantum-chemical calculation (B3LYP/6-31+G**)		Экр.	Обратная задача в декартовых координатах Inverse problem in Cartesian coordinates	
ν , см ⁻¹ ν , cm ⁻¹	Распределение потенциальной энергии, % Potential energy distribution, %	ν , см ⁻¹ ν , cm ⁻¹	ν , см ⁻¹ ν , cm ⁻¹	Распределение потенциальной энергии, % Potential energy distribution, %
3540	100(qNH-1)	3364	3385	100(qNH-1)
3081	24(qCH-6) 23(qCH-7) 17(qCH-5) 17(qCH-4)	2977	2975	32(qCH-5) 28(qCH-6) 21(qCH-4) 18(qCH-7)
3076	25(qCH-4) 25(qCH-5) 22(qCH-7) 21(qCH-6)	2977	2974	34(qCH-4) 27(qCH-7) 22(qCH-5) 17(qCH-6)
3072	45(qCH-2) 44(qCH-1)	2977	2968	50(qCH-2) 48(qCH-1)
3070	46(qCH-1) 45(qCH-2)	2977	2967	51(qCH-1) 48(qCH-2)
3065	72(qCH-3) 8(qCH-4) 8(qCH-5)	2954	2963	83(qCH-3) 17(qCH-8)
3033	45(qCH-6) 33(qCH-5) 8(qCH-7)	2944	2933	26(qCH-6) 25(qCH-7) 23(qCH-5) 22(qCH-4)
3033	46(qCH-7) 34(qCH-4) 9(qCH-6)	2925	2930	29(qCH-7) 28(qCH-6) 22(qCH-4) 22(qCH-5)
3014	83(qCH-8) 14(qCH-3)	2916	2912	79(qCH-8) 17(qCH-3)
2906	50(qCH-9) 49(qCH-10)	2811	2808	50(qCH-9) 49(qCH-10)
2900	50(qCH-10) 49(qCH-9)	2803	2803	50(qCH-10) 49(qCH-9)
1515	29(a25) 29(a1) 16(a13)	1476	1464	31(a25) 30(a1) 16(a13)
1502	36(a1) 36(a25)	1458	1454	37(a1) 37(a25)
1498	40(a13) 10(a25) 10(a1) 9(a7) 9(a19)	1452	1450	37(a13) 12(a7) 12(a19) 9(a25) 9(a1)
1489	29(a19) 28(a7) 25(a13)	1442	1440	28(a13) 27(a19) 27(a7)
1486	16(a7) 16(a19) 16(a31N) 16(a32N)	1427	1434	36(a7) 36(a19)
1477	24(a19) 24(a7) 15(a31N) 15(a32N)	1386	1411	28(a31N) 28(a32N) 5(a26n)
1423	14(a29) 14(a5) 8(a27) 8(a3) 8(a26n)	1386	1380	14(a29) 14(a5) 8(a2n) 8(a26n) 8(a28n)
1382	11(a10) 11(a22) 9(a8) 9(a20) 8(a21)	1346	1338	22(a17) 22(a16) 8(a11) 8(a23)
1380	23(a16) 23(a17) 9(a23) 9(a11)	1332	1336	10(a20) 10(a8) 9(a22) 9(a10) 9(a21)
1363	15(a15) 15(a14) 9(a10) 9(a22)	1313	1315	10(a10) 10(a22) 9(a5) 9(a29) 8(a15)
1350	11(a29) 11(a5) 10(a20) 10(a8) 8(a28n)	1289	1300	10(a14) 10(a15) 10(a20) 10(a8)
1314	14(a26n) 14(a2n) 10(a28n) 10(a4n)	1273	1274	12(a26n) 12(a2n) 11(a28n) 11(a4n)
1294	12(a16) 12(a17) 9(a3) 9(a27)	1258	1253	13(a16) 13(a17) 9(a3) 9(a27)
1287	16(a23) 16(a11) 10(a9) 10(a21)	1246	1247	17(a23) 17(a11) 10(a9) 10(a21)
1186	13(a2n) 13(qNC-1) 13(qNC-2) 13(a26n)	1176	1170	22(qNC-2) 22(qNC-1) 9(a26n) 9(a2n)
1170	16(a28n) 16(a4n) 11(a22) 11(a10)	1146	1137	7(a28n) 6(a4n) 6(a22) 6(a10)
1167	6(a4n) 6(a28n) 6(a10) 6(a22)	1130	1132	18(a4n) 17(a28n) 11(a10) 11(a22)
1135	20(qNC-1) 20(qNC-2) 9(qCC-1)	1109	1105	12(qNC-1) 12(qNC-2) 9(qCC-1)
1063	23(qCC-3) 23(qCC-4) 8(a14) 8(a15)	1052	1053	21(qCC-3) 21(qCC-4) 9(a15) 9(a14)
1060	8(a27) 8(a3) 7(a21) 7(a9) 7(a18)	1045	1043	15(qCC-2) 15(qCC-1) 8(a3) 8(a27)
1050	14(qCC-2) 14(qCC-1) 10(a8) 10(a20)	1030	1034	11(a8) 11(a20) 9(a18) 6(a30n)
981	12(a23) 12(a11) 8(a5) 8(a29)	956	948	12(a23) 12(a11) 8(a5) 8(a29)
905	11(qNC-1) 11(qNC-2) 10(XNH)	896	894	13(qNC-1) 13(qNC-2) 9(XNH)
880	20(qCC-1) 20(qCC-2) 6(qCC-4)	874	870	19(qCC-1) 19(qCC-2) 7(qCC-3)
871	8(a16) 8(a17) 6(a5) 6(a29)	843	843	9(a17) 9(a16) 7(a5) 7(a29)
823	10(a9) 10(a21) 6(a10) 6(a22)	807	813	10(a9) 6(a22) 6(a10)
819	22(qCC-4) 22(qCC-3) 15(qCC-2) 15(qCC-1)	804	791	22(qCC-4) 22(qCC-3) 15(qCC-2) 15(qCC-1)
758	30(XNH) 8(a32N) 8(a31N)	731	724	29(XNH) 8(a32N) 8(a31N)
548	8(a30n) 8(a6n) 8(XNH) 7(a33N)	533	532	9(XNH) 8(a30n) 8(a6n) 6(a33N)
453	15(a6n) 15(a30n) 13(a24) 13(a12)	445	448	15(a6n) 15(a30n) 13(a24) 13(a12)
435	15(a18) 11(T1) 11(T2) 11(a33N)	432	428	14(a18) 12(T1) 12(T2) 11(a33N)
400	22(T3) 22(T6) 16(a33N) 8(T2)	390	394	23(T3) 23(T6) 16(a33N) 8(T2)
253	29(T3) 28(T6) 9(T1) 9(T2)	254	250	29(T3) 29(T6) 10(T1) 9(T2)
248	26(T5) 25(T4) 16(T2) 15(T1)	246	245	26(T5) 26(T4) 16(T2) 15(T1)



Таблица 4. Молекула 4-пиперидинметанола: сравнение результатов расчета частот нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии по колебаниям. Экспериментальные данные взяты из работы [17]

Table 4. 4-piperidinemethanol molecule: comparison of the computational results for the frequencies of normal vibrations and distribution of the potential energy among the vibration. Experimental data are taken from work [17]

Квантово-химический расчет (B3LYP/6-31+G**) Quantum-chemical calculation (B3LYP/6-31+G**)		Экр.	Обратная задача в декартовых координатах Inverse problem in Cartesian coordinates	
ν , cm^{-1} ν , cm^{-1}	Распределение потенциальной энергии, % Potential energy distribution, %	ν , cm^{-1} ν , cm^{-1}	ν , cm^{-1} ν , cm^{-1}	Распределение потенциальной энергии, % Potential energy distribution, %
3713	100(OH)	3642	3633	100(OH)
3430	100(NHe)	3295	3321	100(NHe)
3024	88(q6e) 11(q6a)	2968	2976	81(q2e) 16(q2a)
2995	60(q5e) 22(q3e) 9(q2a)	2953	2951	54(q3e) 14(q6e) 14(q5e) 10(q6a)
2994	32(q5e) 29(q2e) 25(q2a) 12(q3e)	2947	2948	33(q6a) 29(q5e) 28(q6e)
2992	63(q3e) 24(q2e) 7(q2a)	2936	2941	54(q5e) 30(q3e)
2956	70(q6a) 11(q6e) 6(q2e)	2928	2913	50(q2a) 10(q2e) 10(q16e) 9(q16a)
2949	53(q2a) 35(q2e) 10(q6a)	2923	2905	33(q1a) 30(q16a) 21(q16e) 11(q6e)
2932	56(q1a) 19(q16e) 17(q16a)	2908	2891	41(q6a) 34(q6e) 10(q2a) 5(q2e)
2914	38(q16a) 36(q1a) 26(q16e)	2860	2864	48(q16e) 36(q1a) 11(q2a)
2889	54(q16e) 45(q16a)	2838	2847	58(q16a) 19(q16e) 17(q1a)
2821	78(q5a) 21(q3a)	2812	2785	83(q3a) 14(q5a)
2816	78(q3a) 21(q5a)	2787	2781	83(q5a) 14(q3a)
1469	77(AHH) 8(OCH1) 8(OCH2)	1475	1459	72(AHH) 6(OCH1) 6(OCH2)
1456	38(A3) 36(A5)	1450	1452	33(A5) 30(A3) 7(AHH)
1447	38(A3) 36(A5)	1440	1443	40(A3) 36(A5)
1440	49(A6) 20(A2)	1435	1433	52(A2) 17(A6)
1436	26(CNH12) 25(CNH2e) 15(A2)	1431	1425	53(A6) 20(A2)
1425	43(A2) 28(A6)	1431	1398	27(CNH12) 26(CNH2e) 8(B34e)
1400	21(CCH1) 18(OCH1) 17(CCH2) 16(COH)	1395	1392	18(CCH2) 18(OCH2) 17(OCH1) 15(CCH1)
1377	14(B32a) 14(B51a) 9(B33e) 9(B54e)	1371	1371	13(B51a) 11(B32a) 10(B54e) 9(B33e)
1351	14(B12e) 13(A1He) 10(B64a) 8(B63a)	1366	1353	9(A1He) 9(B11e) 7(B24a) 7(B23a)
1336	19(B11e) 19(B24a) 17(B12e) 12(B23a)	1343	1330	17(B64a) 16(B12e) 15(B11e) 9(B63a)
1305	19(B51a) 12(B32a) 11(B52a) 10(B63a)	1320	1297	12(B21e) 9(B33e) 8(B62e) 8(B32a)
1301	15(B54e) 13(A1He) 11(B63a) 10(B53e)	1314	1290	21(B23a) 10(B32a) 7(B24a) 6(B22e)
1286	14(B11e) 11(B61e) 10(B23a) 10(B33e)	1287	1272	18(B12e) 14(A1He) 9(B63a) 8(B51a)
1264	12(B64a) 10(B52a) 9(CCH1) 9(B24a)	1277	1255	15(B24a) 9(B64a) 8(B31a) 8(CCH2)
1261	15(A1He) 10(B21e) 9(B11e) 7(B61e)	1269	1247	15(A1He) 11(B61e) 9(B12e) 8(B62e)
1230	26(COH) 13(OCH2) 11(CCH2)	1213	1210	19(COH) 6(CCH1) 6(B11e) 5(OCH1)
1203	28(OCH1) 12(OCH2) 8(CCH1) 6(B52a)	1203	1194	29(OCH2) 13(OCH1) 10(CCH2)
1180	13(B34e) 12(COH) 9(OCH2) 8(B54e)	1180	1184	20(CN4) 17(CN3) 13(B53e) 7(CNH12)
1141	14(B31a) 10(B23a) 9(CN4) 8(B52a)	1158	1166	17(OCH1) 12(CN3) 11(CN4) 10(COH)
1128	16(CN4) 13(CN3) 10(B52a) 10(B53e)	1145	1129	19(B52a) 13(B63a) 12(B31a) 8(B62e)
1113	12(CN3) 10(CC2) 8(CN4) 7(OCH1)	1128	1120	11(B31a) 11(OCH2) 7(B34e)
1080	22(CC1) 11(CC6) 10(CC5)	1112	1096	20(CC6) 10(CC1) 9(CC2)
1068	23(CCe) 15(COH)	1065	1072	24(COH) 18(CCe)
1034	16(CC2) 15(CC5) 9(CN3) 7(CN4)	1059	1053	17(CC5) 13(CC2) 7(B54e) 7(CN4)
1011	73(CO)	1029	1035	71(CO)
970	10(B51a) 9(B22e) 7(CCe) 7(B54e)	980	974	15(CCe) 10(B61e) 9(B32a) 8(CC2)
961	12(CO) 10(B32a) 10(CCe) 8(B33e)	958	964	11(B51a) 8(B22e) 8(CO) 8(B64a)
944	16(CCH2) 13(CCH1) 7(CCe)	926	938	16(CCH1) 14(CCH2) 9(B33e)
888	16(CC5) 10(CC1) 9(B33e) 9(CN3)	914	898	18(CC2) 11(CN4) 9(B54e) 8(CC6)
802	10(B61e) 9(CC1) 7(B22e) 6(B23a)	815	802	13(CC6) 10(B22e) 6(B51a)
789	29(CC6) 7(B54e) 6(T4)	783	788	28(CC1) 8(B33e) 6(B32a)
751	25(XNH) 13(CN4) 13(CN3) 8(CNH12)	743	735	30(XNH) 9(CN3) 9(CN4) 9(CNH12)
553	8(G5) 7(XNH) 7(CCO)	569	554	10(XNH) 7(CCO) 6(G3)
475	26(CCO) 10(G3) 9(T4) 8(Gn) 8(G12)	497	478	24(CCO) 10(T3) 10(Gn)
449	14(G5) 14(G2) 13(G3) 9(T3) 8(G6)	461	461	14(G3) 14(G5) 13(G6) 9(T4)
432	17(T5) 14(T2) 7(B12e) 7(G1)	445	440	17(T2) 15(T5) 7(B11e)
352	18(G1) 15(Gn) 13(G11) 9(CCe) 8(T5)	372	358	18(G12) 16(Gn) 12(G11) 9(CCe)
331	23(T4) 19(T3) 10(G12) 7(G6)	349	340	24(T3) 19(T4) 11(G1) 7(G2)
246	26(T2) 24(T5) 11(T4) 11(T1)	254	247	25(T5) 20(T2) 14(TCO) 12(T6)
235	74(TCO)	246	237	68(TCO)
206	27(G12) 17(G1) 15(CCO) 15(TCO)	206	210	28(G1) 17(G12) 16(CCO) 14(TCO)
138	29(TCC) 25(T6) 14(T1) 10(G1)	138	138	28(T1) 24(TCC) 17(T6) 11(G12)
99	64(TCC) 10(T1) 9(T6)	100	98	71(TCC) 9(T6) 8(T1)

Список литературы

1. Wilson E.B., Decius J.C., Cross P.C. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York: Dover, 1980.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
3. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Регуляризирующий алгоритм решения обратной колебательной задачи // Докл. АН СССР. 1981. **261**, № 5. 1104–1106.
4. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Ягола А.Г. Устойчивые численные методы решения некоторых обратных задач колебательной спектроскопии // Журн. вычисл. матем. матем. физ. 1987. **27**, № 11. 1651–1661. doi 10.1016/0041-5553(87)90187-X.
5. Tikhonov A.N., Goncharsky A.V., Stepanov V.V., Yagola A.G. Numerical methods for the solution of ill-posed problems. Dordrecht: Springer, 1995. doi 10.1007/978-94-015-8480-7.
6. Тихонов А.Н., Леонов А.С., Ягола А.Г. Нелинейные некорректные задачи. М.: Наука, 1995.
7. Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A. Inverse problems of vibrational spectroscopy. Utrecht: VSP, 1999. doi 10.1515/9783110943269.
8. Kuramshina G.M., Weinhold F., Kochikov I.V., et al. Joint treatment of *ab initio* and experimental data in molecular force field calculations with Tikhonov's method of regularization // J. Chem. Phys. 1994. **100**, N 2. 1414–1424. doi 10.1063/1.466619.
9. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., et al. Extension of a regularizing algorithm for the determination of equilibrium geometry and force field of free molecules from joint use of electron diffraction, molecular spectroscopy and *ab initio* data on systems with large-amplitude oscillatory motion // J. Mol. Struct. 1999. **485–486**. 421–443. doi 10.1016/S0022-2860(99)00185-4.
10. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., et al. The use of *ab initio* anharmonic force fields in experimental studies of equilibrium molecular geometry // J. Mol. Struct. 2000. **550–551**. 429–438. doi 10.1016/S0022-2860(00)00504-4.
11. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., et al. The equilibrium structure of thiophene by the combined use of electron diffraction, vibrational spectroscopy and microwave spectroscopy guided by theoretical calculations // J. Mol. Struct. 2001. **567–568**. 29–40. doi 10.1016/S0022-2860(01)00539-7.
12. Kuramshina G.M., Yagola A.G. Regularizing algorithms for solving nonlinear ill-posed problems of vibrational spectroscopy // Eurasian J. Math. Comput. Appl. 2016. **4**, N 4. 14–36. doi 10.32523/2306-6172-2016-4-4-14-36.
13. Kuramshina G.M., Yagola A.G. Applications of regularizing algorithms in structural chemistry // Eurasian J. Math. Comput. Appl. 2017. **5**, N 3. 53–72. doi 10.32523/2306-6172-2017-5-3-53-72.
14. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Stepanova A.V. New approach for the correction of *ab initio* molecular force fields in Cartesian coordinates // Int. J. Quantum Chem. 2009. **109**, N 1. 28–33. doi 10.1002/qua.21728.
15. Kochikov I.V., Stepanova A.V., Kuramshina G.M. *Ab initio* molecular force fields fitted in Cartesian coordinates to experimental frequencies of isotopic species using symmetry constraints: application to indole and pyrrole molecules // Struct. Chem. 2019. **30**, N 2. 605–614. doi 10.1007/s11224-018-1262-6.
16. Vedal D., Ellestad O.H., Klabeo P., Hagen G. The vibrational spectra of piperidine and morpholine and their N-deuterated analogs // Spectrochim. Acta A: Mol. Spectrosc. 1976. **32**, N 4. 877–890. doi 10.1016/0584-8539(76)80159-6.
17. Korneichuk A.Ya., Senyavin V.M., Kuramshina G.M. The molecular structure of 4-piperidinemethanol in gas, solutions, and solid state: spectral and theoretical investigations // Struct. Chem. 2019. **30**, N 2. 567–582. doi 10.1007/s11224-019-01296-y.
18. Chemcraft — Graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8. <https://www.chemcraftprog.com>. Cited February 26, 2024.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al., Gaussian 09, Version D1. This software product is developed by Gaussian, Inc., Wallingford, USA. <https://gaussian.com/g09citation/>. Cited February 26, 2024.

Поступила в редакцию
17 декабря 2023 г.

Принята к публикации
8 января 2024 г.

Информация об авторах

Анна Валерьевна Степанова — к.ф.-м.н., науч. сотр.; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, 119991, Москва, Российская Федерация.



Ирина Борисовна Давыдова — науч. сотр.; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, 119991, Москва, Российская Федерация.

Гульнара Маратовна Курамшина — д.х.н., вед. науч. сотр.; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, 119991, Москва, Российская Федерация.

References

1. E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (Dover, New York, 1980).
2. M. V. Volkenstein, L. A. Gribov, M. A. El'yashevich, and B. I. Stepanov, *Vibrations of Molecules* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
3. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, "A Regularizing Algorithm for Solving an Inverse Oscillation Problem," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **261** (5), 1104–1106 (1981) [*Sov. Phys. Dokl.* **26** (5), 530–532 (1981)].
4. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. G. Yagola, "Stable Numerical Methods of Solving Certain Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **27** (11), 1651–1661 (1987) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **27** (6), 33–40 (1987)]. doi [10.1016/0041-5553\(87\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0041-5553(87)90187-X).
5. A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, and A. G. Yagola, *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems* (Springer, Dordrecht, 1995). doi [10.1007/978-94-015-8480-7](https://doi.org/10.1007/978-94-015-8480-7).
6. A. N. Tikhonov, A. S. Leonov, and A. G. Yagola, *Nonlinear Ill-Posed Problems* (Nauka, Moscow, 1995; Chapman & Hall, London, 1998).
7. A. G. Yagola, I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and Yu. A. Pentin, *Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy* (VSP, Utrecht, The Netherlands, 1999). doi [10.1515/9783110943269](https://doi.org/10.1515/9783110943269).
8. G. M. Kuramshina, F. Weinhold, I. V. Kochikov, et al., "Joint Treatment of *ab initio* and Experimental Data in Molecular Force Field Calculations with Tikhonov's Method of Regularization," *J. Chem. Phys.* **100** (2), 1414–1424 (1994). doi [10.1063/1.466619](https://doi.org/10.1063/1.466619).
9. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., "Extension of a Regularizing Algorithm for the Determination of Equilibrium Geometry and Force Field of Free Molecules from Joint Use of Electron Diffraction, Molecular Spectroscopy and *ab initio* Data on Systems with Large-Amplitude Oscillatory Motion," *J. Mol. Struct.* **485–486**, 421–443 (1999). doi [10.1016/S0022-2860\(99\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00185-4).
10. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., "The Use of *ab initio* Anharmonic Force Fields in Experimental Studies of Equilibrium Molecular Geometry," *J. Mol. Struct.* **550–551**, 429–438 (2000). doi [10.1016/S0022-2860\(00\)00504-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00504-4).
11. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., "The Equilibrium Structure of Thiophene by the Combined Use of Electron Diffraction, Vibrational Spectroscopy and Microwave Spectroscopy Guided by Theoretical Calculations," *J. Mol. Struct.* **567–568**, 29–40 (2001). doi [10.1016/S0022-2860\(01\)00539-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00539-7).
12. G. M. Kuramshina and A. G. Yagola, "Regularizing Algorithms for Solving Nonlinear Ill-Posed Problems of Vibrational Spectroscopy," *Eurasian J. Math. Comput. Appl.* **4** (4), 14–36 (2016). doi [10.32523/2306-6172-2016-4-4-14-36](https://doi.org/10.32523/2306-6172-2016-4-4-14-36).
13. G. M. Kuramshina and A. G. Yagola, "Applications of Regularizing Algorithms in Structural Chemistry," *Eurasian J. Math. Comput. Appl.* **5** (3), 53–72 (2017). doi [10.32523/2306-6172-2017-5-3-53-72](https://doi.org/10.32523/2306-6172-2017-5-3-53-72).
14. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. V. Stepanova, "New Approach for the Correction of *ab initio* Molecular Force Fields in Cartesian Coordinates," *Int. J. Quantum Chem.* **109** (1), 28–33 (2009). doi [10.1002/qua.21728](https://doi.org/10.1002/qua.21728).
15. I. V. Kochikov, A. V. Stepanova, and G. M. Kuramshina, "Ab initio Molecular Force Fields Fitted in Cartesian Coordinates to Experimental Frequencies of Isotopic Species Using Symmetry Constraints: Application to Indole and Pyrrole Molecules," *Struct. Chem.* **30** (2), 605–614 (2019). doi [10.1007/s11224-018-1262-6](https://doi.org/10.1007/s11224-018-1262-6).
16. D. Vedal, O. H. Ellestad, P. Klaboe, and G. Hagen, "The Vibrational Spectra of Piperidine and Morpholine and Their N-Deuterated Analogs," *Spectrochim. Acta A: Mol. Spectrosc.* **32** (4), 877–890 (1976). doi [10.1016/0584-8539\(76\)80159-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80159-6).
17. A. Ya. Korneichuk, V. M. Senyavin, and G. M. Kuramshina, "The Molecular Structure of 4-Piperidinemethanol in Gas, Solutions, and Solid State: Spectral and Theoretical Investigations," *Struct. Chem.* **30** (2), 567–582 (2019). doi [10.1007/s11224-019-01296-y](https://doi.org/10.1007/s11224-019-01296-y).



18. Chemcraft — Graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8. <https://www.chemcraftprog.com>. Cited February 26, 2024.
19. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., “Gaussian 09, Version D1,” This software product is developed by Gaussian, Inc., Wallingford, USA. <https://gaussian.com/g09citation/>. Cited February 26, 2024.

Received
December 17, 2023

Accepted for publication
January 8, 2024

Information about the authors

Anna V. Stepanova — Ph.D., Researcher; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie Gory, 1, building 3, 119991, Moscow, Russia.

Irina B. Davydova — Researcher; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie Gory, 1, building 3, 119991, Moscow, Russia.

Gulnara M. Kuramshina — Dr. Sci., Leading Scientist; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie Gory, 1, building 3, 119991, Moscow, Russia.