

4. *Грибов, Л. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Деметьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
5. *Краснощеков, С. В.* Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
6. *Лисица, М. П.* Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 250 с.
7. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов н/Д. : Феникс, 1997. – 560 с. – ISBN 5-222-00106-7.
8. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
9. *Элькин, П. М.* Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Элькин Павел Михайлович. – Саратов, 2005.
10. *A new approach* to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method / H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura // Journal of Physical Chemistry. A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.
11. *Gaussian 03.* Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc, 2003.
12. *Mikawa, Y.* Polarized infrared spectra of crystals of ethyl alcohol / Y. Mikawa, J. W. Brasch, R. J. Jakobsen // Spectrochimica Acta. – 1971. – Vol. 27A. – P. 529–539.
13. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЯТИЧЛЕННЫХ  
АЗАЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
1,2,5- и 1,3,4-ОКСОДИАЗОЛЫ И ТИАДИАЗОЛЫ**

**М.Д. Элькин, А.П. Смирнов, Е.А. Джалмухамбетова**

*Построены структурно-динамические модели пятичленных циклических соединений 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазола и тиадиазола с учетом ангармонических эффектов. Выяснено влияние выбора базисного набора на результаты теоретического анализа колебательных состояний исследуемых соединений. Расчеты спектров осуществлены неэмпирическим квантовым методом DFT/B3LYP для 12-ти базисов от 6–31 G(d) до 6–311 ++G(d,p).*

**Ключевые слова:** оксодиазол, тиадиазол, молекулярное моделирование, неэмпирические методы, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

**Key words:** oxodiazole and thiadiazole, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

Пятичленные азациклические соединения – 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолы и тиадиазолы (см. рис.) являются фрагментами сложных молекулярных систем, имеющих важное практическое назначение. При построении структурно-динамических моделей таких соединений спектроскопические методы исследования, в том числе и колебательная спектроскопия, являются доминирующими. На этом пути появляется возможность оценить адиабатический потенциал молекулярной системы, отвечающий за физико-химические свойства соединений.

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

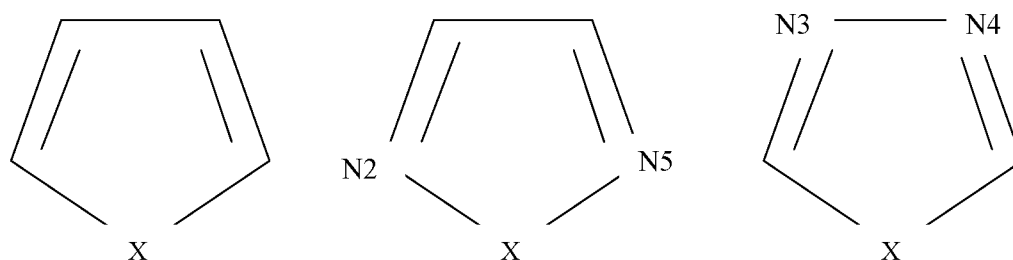


Рис. Пятичленные циклические соединения (X = O, S)

Предварительные результаты теоретического анализа колебательных состояний 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолов и тиадиазолов (их часто называют 2,5-, 3,4- N-замещенные фурана и тиюфена, где соответствующие атомы углерода кольца заменены атомами азота) представлены в работах [4–6]. Основная цель этих публикаций – выяснение предсказательных возможностей неэмпирических квантовых методов расчета геометрической и электронной структуры пятичленных циклических соединений в оценке параметров адиабатического потенциала молекул с учетом ангармонических эффектов. При этом исследование проводилось в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [7].

Поскольку для исследуемых соединений отсутствуют данные по колебательным спектрам дейтерозамещенных аналогов [9], решение обратных задач не представляется возможным. Применение квантовых методов наталкивается на проблему выбора атомного базиса, поскольку атомы азота пятичленного цикла обладают неподеленной парой электронов валентной электронной оболочки. Статья посвящена решению этой проблемы.

**Структурно-динамические модели.** При построении структурно-динамических моделей 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолов и тиадиазолов предполагалась их плоская структура и принадлежность к группе симметрии  $C_{2v}$ .

Оптимизация геометрии и расчет параметров адиабатического потенциала осуществлялась для 12-ти различных базисных наборов – от 6–31 G(d) до 6–311 ++G(d,p) [8]. Результаты представлены в таблице 1. Имеет место хорошее совпадение экспериментальных данных по длинам валентных связей и величинам валентных углов с вычисленными значениями параметров. Выбор базиса сказывается в третьем знаке мантиссы для валентных связей и во втором для валентных углов.

Таблица 1

**Геометрические параметры 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолов и тиадиазолов**

| Связи,<br>Углы     | 1,2,5-оксодиазол |       | 1,3,4-оксодиазол |       | 1,2,5-тиадиазол |       | 1,3,4-тиадиазол |       |
|--------------------|------------------|-------|------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|                    | Экс. [9]         | Выч.  | Экс. [9]         | Выч.  | Экс. [9]        | Выч.  | Экс. [9]        | Выч.  |
| R <sub>2,3</sub>   | 1,30             | 1,31  | 1,29             | 1,29  | 1,33            | 1,38  | 1,30            | 1,30  |
| R <sub>3,4</sub>   | 1,42             | 1,42  | 1,39             | 1,40  | 1,42            | 1,42  | 1,37            | 1,37  |
| R <sub>2,X</sub>   | 1,38             | 1,37  | 1,35             | 1,36  | 1,63            | 1,66  | 1,72            | 1,74  |
| A <sub>2,3,4</sub> | 108,9            | 108,9 | 105,6            | 105,8 | 113,8           | 114,3 | 112,2           | 112,2 |
| A <sub>2,3,6</sub> | 120,9            | 120,3 | –                | –     | 119,9           | 119,9 | –               | –     |
| A <sub>3,2,X</sub> | 105,8            | 105,3 | 113,4            | 113,4 | 106,5           | 106,5 | 114,6           | 114,7 |
| A <sub>3,2,7</sub> | –                | –     | 128,5            | 129,5 | –               | –     | 122,9           | 122,1 |
| A <sub>2,X,5</sub> | 110,4            | 111,6 | 102,0            | 101,5 | 99,4            | 98,3  | 86,4            | 85,6  |

Модельный гамильтониан, учитывающий влияние ангармонизма во втором порядке теории возмущения, имеет вид [2]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \{ [P_s^2 + (\omega_s \tilde{Q}^s)^2] + [F_{srt} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t] + [F_{srtv} \tilde{Q}^s \tilde{Q}^r \tilde{Q}^t \tilde{Q}^v] \} \quad (1)$$

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

$$E^{(v)} = \omega_s (n_s + 1/2) + \chi_{sr} (n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + \delta_{sr}/2), \quad (2)$$

здесь  $\tilde{Q}^s$  – криволинейные колебательные координаты, линейно связанные с естественными колебательными координатами,  $P_s$  – соответствующие им операторы импульсов;  $F_{srt}$  – кубические,  $F_{srtv}$  – квартичные силовые постоянные;  $\omega_s$  (см<sup>-1</sup>) – частоты гармонических колебаний,  $\chi_{sr}$  (см<sup>-1</sup>), – ангармонические поправки,  $n_s$  – квантовые числа колебательного состояния. Везде предполагается суммирование по индексам  $s, r$ . Влияние ангармонических резонансов [2], связанных с наличием в выражении для ангармонических постоянных слагаемых вида  $1/(\omega_s \pm \omega_r \pm \omega_t)$   $\chi_{sr}$ , можно учесть для двух колебательных состояний  $E_i(v_i)$  и  $E_{jk}(v_j + v_k)$ , используя в качестве возмущения кубические силовые постоянные  $K_{ijk}$  из соотношения [3]:

$$E = \{(v_i + v_j + v_k) \pm (K_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk}) / 2 + (v_i - v_j - v_k)^2)^{1/2}\} / 2 \quad (3)$$

Результаты проведенного численного эксперимента, сопоставленные с экспериментальными данными по колебательным спектрам 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолов и тиадiazолов, представлены в таблицах 2–7.

Из таблиц 2, 3 следует, что выбор базисного набора не влияет на интерпретацию колебательных спектров молекул. Оценки интенсивностей полос в спектрах ИК и КР в каждом базисе согласованы между собой и с правилами отбора в колебательных спектрах.

Таблица 2

**Влияние базиса на вычисленные значения параметров колебательных спектров 1,3,4- оксодиазола и 1,2,5- оксодиазола**

| Тип<br>сим. | Форма<br>колеб.     | V <sub>exp</sub><br>[9] | Минимум          |                  |      |       | Максимум       |                  |      |       |
|-------------|---------------------|-------------------------|------------------|------------------|------|-------|----------------|------------------|------|-------|
|             |                     |                         | V <sub>h</sub>   | V <sub>anh</sub> | ИК   | КР    | V <sub>h</sub> | V <sub>anh</sub> | ИК   | КР    |
|             |                     | 1,3,4-оксодиазол        |                  |                  |      |       |                |                  |      |       |
| A1          | q <sub>CH</sub>     | 3169                    | 3289             | 3150             | 0,19 | 130   | 3322           | 3180             | 0,82 | 140,0 |
| A1          | Q <sub>NC</sub>     | 1534                    | 1558             | 1520             | 40,6 | 19,0  | 1575           | 1537             | 53,1 | 34,0  |
| A1          | β                   | 1278                    | 1296             | 1269             | 0,23 | 13,1  | 1309           | 1280             | 0,52 | 18,5  |
| A1          | Q <sub>CX</sub>     | 1092                    | 1105             | 1080             | 35,0 | 6,67  | 1118           | 1093             | 41,9 | 7,31  |
| A1          | Q <sub>NN</sub>     | 951                     | 980              | 955              | 0,00 | 5,65  | 989            | 961              | 3,93 | 6,56  |
| A1          | γ <sub>CXC</sub>    | 920                     | 947              | 930              | 36,5 | 0,17  | 950            | 933              | 39,0 | 0,93  |
| A2          | ρ                   | 825                     | 808              | 802              | 0,00 | 0,00  | 838            | 814              | 0,00 | 1,97  |
| A2          | χ                   | 653                     | 665              | 658              | 0,00 | 0,26  | 672            | 663              | 0,00 | 0,51  |
| B1          | ρ                   | 852                     | 849              | 832              | 17,3 | 0,11  | 867            | 843              | 25,1 | 0,47  |
| B1          | χ                   | 625                     | 640              | 628              | 33,4 | 0,50  | 646            | 633              | 37,3 | 1,12  |
| B2          | q <sub>CH</sub>     | 3167                    | 3284             | 3143             | 0,30 | 26,5  | 3317           | 3174             | 3,87 | 31,3  |
| B2          | Q <sub>CN</sub> , β | 1541                    | 1538             | 1491             | 3,79 | 0,15  | 1549           | 1519             | 4,91 | 0,32  |
| B2          | β                   | 1215                    | 1233             | 1209             | 2,34 | 5,33  | 1244           | 1220             | 2,89 | 7,63  |
| B2          | γ <sub>NCX</sub>    | 1078                    | 1081             | 1038             | 40,7 | 1,00  | 1107           | 1063             | 45,3 | 1,48  |
| B2          | γ <sub>NNC</sub>    | 925                     | 947              | 933              | 0,04 | 0,59  | 953            | 937              | 1,05 | 2,30  |
|             |                     |                         | 1,2,5-оксодиазол |                  |      |       |                |                  |      |       |
| A1          | q <sub>CH</sub>     | 3148                    | 3269             | 3135             | 0,01 | 92,8  | 3299           | 3160             | 0,87 | 107   |
| A1          | Q <sub>CN</sub> , β | 1420                    | 1452             | 1414             | 10,4 | 18,1  | 1470           | 1431             | 12,7 | 22,7  |
| A1          | Q <sub>CN</sub> , β | 1316                    | 1344             | 1318             | 3,77 | 13,67 | 1355           | 1331             | 4,99 | 21,5  |
| A1          | Q <sub>CC</sub> , β | 1036                    | 1054             | 1031             | 0,80 | 2,96  | 1067           | 1045             | 4,21 | 5,36  |
| A1          | Q <sub>NX</sub>     | 872                     | 1036             | 1014             | 12,8 | 5,69  | 1040           | 1018             | 19,3 | 7,71  |
| A1          | γ <sub>NNN</sub>    | 1005                    | 896              | 874              | 22,7 | 6,20  | 909            | 888              | 29,1 | 6,88  |

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

|    |                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A2 | $\rho$          | 888  | 884  | 884  | 0,00 | 0,27 | 907  | 916  | 0,00 | 2,41 |
| A2 | $\chi$          | 635  | 647  | 643  | 0,00 | 0,09 | 659  | 650  | 0,00 | 0,31 |
| B1 | $\rho$          | 838  | 856  | 839  | 31,2 | 0,00 | 862  | 847  | 44,1 | 1,18 |
| B1 | $\chi$          | 631  | 643  | 633  | 1,06 | 0,42 | 651  | 640  | 1,39 | 0,64 |
| B2 | $q_{CH}$        | 3138 | 3256 | 3121 | 0,00 | 57,2 | 3286 | 3146 | 0,45 | 63,5 |
| B2 | $Q_{CN}, \beta$ | 1541 | 1584 | 1551 | 0,00 | 0,04 | 1598 | 1565 | 0,13 | 0,15 |
| B2 | $\beta$         | 1177 | 1200 | 1173 | 4,62 | 0,56 | 1211 | 1185 | 5,81 | 0,75 |
| B2 | $\gamma_{CCN}$  | 953  | 967  | 955  | 18,7 | 3,74 | 976  | 964  | 21,0 | 5,12 |
| B2 | $\gamma_{CNX}$  | 820  | 849  | 805  | 3,80 | 0,30 | 877  | 832  | 4,83 | 0,52 |

Таблица 3

Влияние базиса на вычисленные значения параметров колебательных спектров  
1,3,4-тиадиазола и 1,2,5-тиадиазола

| Тип<br>сим. | Форма<br>колеб.     | V <sub>exp</sub><br>[9] | Минимум        |                  |       |       | Максимум       |                  |      |       |
|-------------|---------------------|-------------------------|----------------|------------------|-------|-------|----------------|------------------|------|-------|
|             |                     |                         | V <sub>h</sub> | V <sub>anh</sub> | ИК    | КР    | V <sub>h</sub> | V <sub>anh</sub> | ИК   | КР    |
|             |                     | 1,3,4-тиадиазол         |                |                  |       |       |                |                  |      |       |
| A1          | q <sub>CH</sub>     | 3064                    | 3237           | 3097             | 0,18  | 201   | 3270           | 3126             | 1,45 | 216   |
| A1          | Q <sub>NC</sub>     | 1397                    | 1441           | 1413             | 45,4  | 14,86 | 1462           | 1438             | 49,5 | 23,4  |
| A1          | β                   | 1228                    | 1268           | 1238             | 0,88  | 8,46  | 1283           | 1254             | 2,10 | 13,6  |
| A1          | Q <sub>CX</sub>     | 891                     | 994            | 965              | 19,02 | 0,77  | 1003           | 975              | 19,7 | 0,93  |
| A1          | Q <sub>NN</sub>     | 961                     | 887            | 871              | 52,7  | 13,9  | 894            | 879              | 57,5 | 18,8  |
| A1          | γ <sub>CXC</sub>    | 616                     | 619            | 611              | 1,30  | 11,8  | 625            | 616              | 1,77 | 12,6  |
| A2          | ρ                   | 796                     | 786            | 784              | 0,00  | 0,17  | 806            | 807              | 0,00 | 3,95  |
| A2          | χ                   | 622                     | 617            | 620              | 0,00  | 0,21  | 625            | 632              | 0,00 | 0,47  |
| B1          | ρ                   | 820                     | 824            | 811              | 38,2  | 0,00  | 834            | 821              | 48,6 | 0,02  |
| B1          | χ                   | 486                     | 491            | 485              | 6,01  | 0,00  | 494            | 488              | 6,76 | 0,34  |
| B2          | q <sub>CH</sub>     | 3084                    | 3233           | 3093             | 0,00  | 2,13  | 3267           | 3122             | 0,99 | 5,01  |
| B2          | Q <sub>CN</sub> , β | 1403                    | 1460           | 1418             | 1,75  | 0,19  | 1475           | 1442             | 3,17 | 0,54  |
| B2          | β                   | 1198                    | 1220           | 1193             | 8,32  | 3,89  | 1233           | 1209             | 9,97 | 7,95  |
| B2          | γ <sub>NCX</sub>    | 743                     | 907            | 894              | 6,30  | 0,00  | 911            | 897              | 8,98 | 0,39  |
| B2          | γ <sub>NNC</sub>    | 897                     | 714            | 696              | 7,52  | 5,24  | 726            | 709              | 9,42 | 6,80  |
|             |                     | 1,2,5-тиадиазол         |                |                  |       |       |                |                  |      |       |
| A1          | q <sub>CH</sub>     | 3091m                   | 3211           | 3088             | 3,90  | 165   | 3242           | 3110             | 9,64 | 184   |
| A1          | Q <sub>CN</sub> , β | 1350s                   | 1391           | 1348             | 10,8  | 15,3  | 1416           | 1386             | 14,3 | 18,4  |
| A1          | Q <sub>CN</sub> , β | 1251sh                  | 1309           | 1286             | 0,00  | 12,9  | 1326           | 1302             | 0,20 | 21,0  |
| A1          | Q <sub>CC</sub> , β | 1041m                   | 1049           | 1027             | 2,61  | 5,79  | 1062           | 1040             | 3,59 | 7,01  |
| A1          | Q <sub>NX</sub>     | 802vs                   | 791            | 778              | 20,6  | 11,5  | 794            | 781              | 23,1 | 13,0  |
| A1          | γ <sub>NXN</sub>    | 682w                    | 683            | 673              | 0,02  | 9,14  | 688            | 677              | 0,19 | 11,0  |
| A2          | ρ                   | 908                     | 904            | 910              | 0,00  | 0,12  | 927            | 940              | 0,00 | 2,02  |
| A2          | χ                   | 612                     | 615            | 611              | 0,00  | 0,10  | 625            | 617              | 0,00 | 0,44  |
| B1          | ρ                   | 838vs                   | 858            | 846              | 25,3  | 0,00  | 864            | 854              | 39,2 | 2,28  |
| B1          | χ                   | 515vs                   | 515            | 509              | 23,0  | 0,35  | 523            | 517              | 26,1 | 0,63  |
| B2          | q <sub>CH</sub>     | 3108w                   | 3196           | 3074             | 0,22  | 85,0  | 3228           | 3096             | 1,88 | 92,40 |
| B2          | Q <sub>CN</sub> , β | 1461vw                  | 1520           | 1495             | 0,06  | 0,37  | 1544           | 1518             | 0,77 | 0,56  |
| B2          | β                   | 1227s                   | 1252           | 1230             | 9,88  | 1,01  | 1266           | 1242             | 11,8 | 1,44  |
| B2          | γ <sub>CCN</sub>    | 895s                    | 902            | 893              | 17,2  | 2,54  | 912            | 902              | 18,9 | 3,31  |
| B2          | γ <sub>CNX</sub>    | 769vs                   | 723            | 702              | 20,4  | 2,85  | 733            | 715              | 25,5 | 3,30  |

Примечание. Частоты колебаний  $V_h$ ,  $V_{anh}$  в  $cm^{-1}$ , интенсивности в ИК-спектрах в  $km/mol$ , в КР-спектрах – в  $\text{\AA}^4/a.e.m.$

Ангармонические сдвиги фундаментальных полос (табл. 4) не выходят за границы, удовлетворяющие критерию Борна-Оппенгеймера для адиабатической теории возмущения [2, 3]. Наибольшее смещение имеет место для валентных колебаний связей СН ( $\nu_1$  и  $\nu_{11}$ ).

Таблица 4

**Ангармонические сдвиги фундаментальных состояний  
в 1,3,4- и 1,2,5-оксодиазолах, в см<sup>-1</sup>**

| v  | 1,3,4-оксодиазол |                | 1,2,5-оксодиазол |                | 1,3,4-тиадиазол |                | 1,2,5-тиадиазол |                |
|----|------------------|----------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
|    | X <sub>ii</sub>  | X <sub>i</sub> | X <sub>ii</sub>  | X <sub>i</sub> | X <sub>ii</sub> | X <sub>i</sub> | X <sub>ii</sub> | X <sub>i</sub> |
| 1  | -68,4            | -123           | -67,6            | -120           | -70,8           | -123           | -66,3           | -110           |
| 2  | -17,3            | -35,1          | -14,5            | -39,9          | -17,2           | -32,7          | -15,3           | -28,4          |
| 3  | -4,35            | -41,9          | -4,29            | -32,5          | -5,61           | -38,6          | -9,50           | -25,0          |
| 4  | -4,45            | -31,4          | -5,35            | -28,8          | -18,7           | -19,7          | -6,88           | -23,9          |
| 5  | -15,7            | -23,7          | -6,52            | -25,7          | -2,97           | -18,6          | -2,59           | -13,9          |
| 6  | -4,83            | -22,8          | -3,42            | -28,0          | -4,02           | -7,98          | -5,23           | -10,7          |
| 7  | -1,32            | -35,8          | 0,82             | -24,5          | -0,52           | -21,9          | 0,62            | -19,6          |
| 8  | -1,25            | -12,9          | -6,02            | -7,99          | -1,29           | -6,39          | -2,55           | -8,94          |
| 9  | -3,67            | -31,6          | -4,14            | -23,0          | -3,26           | -20,86         | -3,43           | -16,5          |
| 10 | -5,17            | -18,9          | -2,68            | -12,8          | -0,89           | -8,81          | -1,16           | -8,75          |
| 11 | -68,5            | -123           | -68,2            | -120           | -70,8           | -123           | -67,3           | -108           |
| 12 | -13,9            | -34,3          | -17,5            | -27,7          | -16,5           | -35,1          | -16,1           | -29,4          |
| 13 | -2,84            | -34,5          | -3,61            | -36,3          | -4,31           | -34,5          | -3,28           | -31,2          |
| 14 | -17,0            | -43,8          | -0,27            | -18,29         | -1,18           | -18,2          | -0,09           | -14,3          |
| 15 | -2,45            | -21,0          | -17,1            | -44,1          | -22,4           | -19,4          | -7,77           | -17,7          |

Таблица 5

**Влияние резонансного взаимодействия в 1,3,4-оксодиазоле и в тиадиазолах**

| i                 | j  | k  | F <sub>ijk</sub> | v <sub>1</sub> | Δ    | v <sub>2</sub> | i               | j  | k  | F <sub>ijk</sub> | v <sub>1</sub> | Δ     | v <sub>2</sub> |
|-------------------|----|----|------------------|----------------|------|----------------|-----------------|----|----|------------------|----------------|-------|----------------|
| 1,3,4- оксодиазол |    |    |                  |                |      |                | 6-31 ++G(d)     |    |    |                  |                |       |                |
| 6-311 G(d)        |    |    |                  |                |      |                | 2               | 15 | 15 | 50,3             | 1417           | 12,5  | 1413           |
| 3                 | 10 | 10 | 28,5             | 1268           | 7,15 | 1264           | 6-31 ++G(d,p)   |    |    |                  |                |       |                |
| 6-311G(d,p)       |    |    |                  |                |      |                | 2               | 15 | 15 | 50,5             | 1414           | 12,6  | 1411           |
| 12                | 9  | 8  | 31,5             | 1504           | 11,1 | 1506           | 6-311 ++G(d,p)  |    |    |                  |                |       |                |
| 3                 | 10 | 10 | 28,6             | 1265           | 7,17 | 1263           | 2               | 15 | 15 | 51,8             | 1405           | 12,9  | 1393           |
| 6-311 +G(d,p)     |    |    |                  |                |      |                | 1,2,5-тиадиазол |    |    |                  |                |       |                |
| 12                | 9  | 8  | 31,9             | 1503           | 11,3 | 1503           | 6-311 G(d)      |    |    |                  |                |       |                |
| 1,3,4-тиадиазол   |    |    |                  |                |      |                | 12              | 5  | 15 | 35,5             | 1496           | 12,5  | 1481           |
| 6-311 +G(d,p)     |    |    |                  |                |      |                | 4               | 10 | 10 | 1,53             | 1029           | 0,38  | 1032           |
| 12                | 9  | 8  | 25,8             | 1425           | 9,14 | 1438           | 6-311 G(d,p)    |    |    |                  |                |       |                |
| 6-31 +G(d)        |    |    |                  |                |      |                | 2               | 10 | 9  | -35,0            | 1360           | -12,4 | 1370           |
| 12                | 9  | 8  | 27,0             | 1430           | 9,55 | 1439           | 12              | 5  | 15 | 35,9             | 1491           | 12,7  | 1483           |
| 2                 | 15 | 15 | 50,4             | 1417           | 12,6 | 1413           | 4               | 10 | 10 | 1,47             | 1028           | 0,37  | 1033           |
| 6-31 +G(d,p)      |    |    |                  |                |      |                | 6-311 +G(d,p)   |    |    |                  |                |       |                |
| 12                | 9  | 8  | 26,9             | 1428           | 9,53 | 1439           | 2               | 10 | 9  | -35,9            | 1357           | -12,7 | 1366           |
| 2                 | 15 | 15 | 50,6             | 1414           | 12,6 | 1411           | 12              | 5  | 15 | 35,1             | 1488           | 12,4  | 1476           |
| 6-311 +G(d,p)     |    |    |                  |                |      |                | 6-31 ++G(d,p)   |    |    |                  |                |       |                |
| 12                | 9  | 8  | 26,4             | 1422           | 9,35 | 1441           | 12              | 5  | 15 | 35,8             | 1496           | 12,6  | 1483           |
| 2                 | 15 | 15 | 51,8             | 1405           | 12,9 | 1393           | 6-311 ++G(d,p)  |    |    |                  |                |       |                |
|                   |    |    |                  |                |      |                | 2               | 10 | 9  | -36,1            | 1358           | -12,7 | 1367           |
|                   |    |    |                  |                |      |                | 12              | 5  | 15 | 35,1             | 1488           | 12,4  | 1476           |

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ангармонические резонансы между фундаментальными состояниями и обертонами (при стандартной [8] энергетической щели  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) касаются деформационных колебаний (табл. 5), однако расхождение состояний не превышает  $20 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что в этом диапазоне спектра фундаментальные полосы отстоят друг от друга на величину более  $100 \text{ см}^{-1}$ , указанными резонансами можно пренебречь.

Таблица 6

| Гармонические силовые постоянные 1,3,4- и 1,2,5-оксодиазолов |       |       |             |       |             |                  |       |             |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------------|-------|-------------|------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|
| 1,3,4-оксодиазол                                             |       |       |             |       |             | 1,2,5-оксодиазол |       |             |       |       |       |
| Тип симметрии A1                                             |       |       |             |       |             |                  |       |             |       |       |       |
| 7,54                                                         | 2,33  | -1,16 | -0,23       | -1,37 | 0,58        | 10,85            | 3,32  | -1,50       | 0,18  | -2,09 | -0,31 |
| 7,58                                                         | 16,73 | -0,25 | 0,17        | -3,44 | 0,53        | 10,37            | 16,53 | -0,07       | 0,15  | -4,19 | -0,94 |
| 2,26                                                         | 17,12 | 13,90 | 0,40        | 5,86  | -1,16       | 3,38             | 15,77 | 10,70       | -0,31 | 4,03  | 0,83  |
| -0,99                                                        | 0,22  | 13,60 | 10,21       | 0,35  | -0,04       | -1,69            | -0,22 | 10,52       | 9,97  | -0,18 | 0,06  |
| -0,16                                                        | 0,02  | 0,16  | 9,99        | 10,36 | -1,38       | 0,02             | 0,24  | -0,24       | 9,94  | 9,93  | 0,86  |
| -1,37                                                        | -3,51 | 5,56  | 0,37        | 10,12 | 1,78        | -2,16            | -4,04 | 4,04        | -0,17 | 9,80  | 1,57  |
| 0,58                                                         | 0,51  | -1,17 | -0,03       | -1,26 | 1,71        | -0,35            | -0,73 | 0,86        | -0,05 | 0,79  | 1,55  |
| Тип симметрии B2                                             |       |       |             |       |             |                  |       |             |       |       |       |
| 18,45                                                        | 5,57  | 0,01  | 4,77        | -0,24 | 18,67       | 4,58             | 0,30  | 5,79        | -0,58 |       |       |
| 18,17                                                        | 13,58 | 0,11  | 7,84        | 0,94  | 17,78       | 10,12            | 0,16  | 7,91        | -0,53 |       |       |
| 5,44                                                         | 12,97 | 10,12 | -0,26       | 0,10  | 4,57        | 9,71             | 10,02 | 0,44        | 0,00  |       |       |
| 0,05                                                         | 0,15  | 9,93  | 11,27       | 1,13  | 0,30        | 0,15             | 9,85  | 12,33       | -1,18 |       |       |
| 4,62                                                         | 7,82  | -0,22 | 11,23       | 1,65  | 5,66        | 7,73             | 0,47  | 12,13       | 1,61  |       |       |
| -0,16                                                        | 0,95  | 0,07  | 1,12        | 1,62  | -0,54       | -0,49            | 0,00  | -1,13       | 1,58  |       |       |
| Тип сим, A2                                                  |       |       | Тип сим, B2 |       | Тип сим, A2 |                  |       | Тип сим, B2 |       |       |       |
| 0,63                                                         | 0,40  |       | 0,69        | 0,65  | 0,79        | -0,67            |       | 0,74        | -0,42 |       |       |
| 0,64                                                         | 1,31  |       | 0,71        | 2,52  | 0,79        | 1,71             |       | 0,74        | 2,36  |       |       |
| 0,40                                                         | 1,27  |       | 0,64        | 2,48  | -0,68       | 1,71             |       | -0,44       | 2,38  |       |       |

Зависимость гармонических силовых постоянных от выбранного базиса для каждого соединения продемонстрирована в таблицах 6, 7. Верхнее крыло таблицы соответствует базису 6–31 G(d), нижнее – 6–311 ++G(d,p). Имеющиеся расхождения в значениях соответствующих силовых постоянных для решения обратных колебательных задач и использования схемы переноса силовых постоянных в родственные по электронной структуре соединения следует считать несущественными.

Следует отметить факт заметного изменения соответствующих силовых постоянных в зависимости от расположения атомов азота в пятичленном цикле. Как результат – изменение спектра фундаментальных колебаний в диапазоне ниже  $1300 \text{ см}^{-1}$ . Именно этот диапазон можно использовать для идентификации соединений.

Таблица 7

| Гармонические силовые постоянные 1,3,4- и 1,2,5-тиадиазолов |       |       |       |             |             |                 |       |       |             |       |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-----------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| 1,3,4- тиадиазол                                            |       |       |       |             |             | 1,2,5-тиадиазол |       |       |             |       |       |
| Тип симметрии A1                                            |       |       |       |             |             |                 |       |       |             |       |       |
| 8,16                                                        | 2,55  | -0,82 | -0,33 | -1,46       | 0,57        | 10,06           | 3,86  | -1,28 | 0,14        | -2,30 | -0,36 |
| 8,20                                                        | 15,83 | 0,09  | -0,05 | -4,02       | 0,66        | 9,73            | 15,80 | -0,33 | 0,43        | -5,47 | -1,04 |
| 2,68                                                        | 15,93 | 8,17  | 0,05  | 5,21        | -0,78       | 3,55            | 15,00 | 7,57  | -0,17       | 3,67  | 0,71  |
| -0,83                                                       | 0,01  | 7,81  | 10,00 | 0,11        | -0,07       | -1,18           | -0,16 | 7,47  | 9,63        | -0,19 | 0,05  |
| -0,25                                                       | -0,08 | 0,20  | 9,85  | 13,02       | -1,20       | 0,14            | 0,38  | -0,28 | 9,47        | 11,47 | 1,03  |
| -1,49                                                       | -4,12 | 4,87  | 0,35  | 12,61       | 1,68        | -2,23           | -5,09 | 3,77  | -0,28       | 11,44 | 1,73  |
| 0,47                                                        | 0,73  | -0,75 | 0,05  | -1,20       | 1,64        | -0,33           | -1,00 | 0,66  | 0,04        | 1,01  | 1,68  |
| Тип симметрии B2                                            |       |       |       |             |             |                 |       |       |             |       |       |
| 16,45                                                       | 4,79  | 0,06  | 3,74  | -0,45       | 17,35       | 4,25            | 0,65  | 5,59  | -0,38       |       |       |
| 16,11                                                       | 10,97 | -0,05 | 7,81  | 0,66        | 16,36       | 10,67           | 0,30  | 8,11  | -0,71       |       |       |
| 4,57                                                        | 10,62 | 10,01 | -0,30 | 0,01        | 4,23        | 10,65           | 9,84  | 0,63  | -0,08       |       |       |
| 0,01                                                        | -0,08 | 9,80  | 11,59 | 1,24        | 0,69        | 0,16            | 9,69  | 12,48 | -1,47       |       |       |
| 3,60                                                        | 7,73  | -0,35 | 11,81 | 1,57        | 5,47        | 8,18            | 0,54  | 12,55 | 1,73        |       |       |
| -0,37                                                       | 0,67  | 0,02  | 1,24  | 1,53        | -0,51       | -0,76           | 0,01  | -1,53 | 1,71        |       |       |
| Тип сим, A2                                                 |       |       |       | Тип сим, B1 | Тип сим, A2 |                 |       |       | Тип сим, B1 |       |       |
| 0,64                                                        | 0,44  |       |       | 0,72        | 0,66        | 0,81            | -0,65 |       |             | 0,75  | -0,41 |
| 0,60                                                        | 1,08  |       |       | 0,71        | 1,97        | 0,80            | 1,50  |       |             | 0,75  | 2,01  |
| 0,43                                                        | 1,07  |       |       | 0,64        | 1,95        | -0,64           | 1,46  |       |             | -0,39 | 1,99  |

1. Метод функционала плотности DFT/B3LYP хорошо воспроизводит геометрическую структуру 1,2,5- и 1,3,4-оксодиазолов и тиадиазолов, полученную из эксперимента, и позволяет осуществить интерпретацию колебательных спектров этих молекул. Это дает основание использовать указанный неэмпирический метод в предсказательных расчетах геометрической и электронной структуры соединений, содержащих в качестве фрагмента пятичленные азациклы.

2. Решение задачи в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний позволяет получить хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными по фундаментальным колебаниям исследуемых пятичленных азациклических соединений. Ангармонические эффекты хорошо описываются адиабатической теорией возмущения. Влиянием резонанса Ферми объяснить расхождение опытных частот и вычисленными в гармоническом приближении не представляется возможным.

3. Введение масштабирующего соотношения типа [1]  $\nu_m = -8.35\nu_h^2 + 0.9813\nu_h$  позволяет описать ангармоническое смещение фундаментальных колебательных состояний исследуемых молекул, однако оно излишне при ангармоническом анализе колебательных состояний в задачах оберточной спектроскопии.

### Библиографический список

1. *Березин, К. В.* Квантовомеханические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Березин Кирилл Валентинович. – Саратов, 2004.
2. *Браун, П. А.* Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : ЛГУ, 1983. – 232 с.
3. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Мир, 1969. – 772 с.
4. *Элькин, П. М.* Ангармонический анализ колебательных спектров пятичленных гетероциклических соединений / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 2. – С. 153–156.

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

5. Элькин, П. М. Квантово-химический расчет нормальных колебаний молекул замещенных пятичленных халькоген-гетероциклических соединений с учетом ангармонизма анализ структуры и спектров пятичленных циклических соединений / П. М. Элькин, Е. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 2. – С. 170–175.

6. Элькин, М. Д. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний пятичленных циклических соединений / М. Д. Элькин, М. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Вестник СГТУ. – 2006. – № 4, вып. 4. – С. 38–44.

7. *A new approach* to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method / H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsaura // Journal of Physical Chemistry. A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.

8. *Gaussian 03*. Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc, 2003.

9. Kwiatkowski, J. S. Molecular structure and infrared spectra of furan, thiofen, selenophene / J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, I. Teca // Journal Molecular. Structure. – 1997. – Vol. 436–437. – P. 451–480.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

### МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТИЛМЕРКАПТАН И ЭТИЛМЕРКАПТАН

**М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.А. Джалмухамбетова**

*На примере молекул метилмеркаптана и этилмеркаптана описывается методика учета ангармонических резонансов при построении структурно-динамических моделей серосодержащих соединений. Расчеты спектров осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний неэмпирическим квантовым методом DFT/B3LYP для 12-ти базисных наборов от 6–31G (d) до 6–311 ++G(d,p).*

**Ключевые слова:** метилмеркаптан, этилмеркаптан, адиабатический потенциал, молекулярное моделирование, неэмпирические методы, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

**Key words:** methylmercaptan, ethylmercaptan, adiabatic potential, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

Построение структурно-динамических моделей сложных молекулярных соединений на основании анализа их адиабатических потенциалов – одна из основных задач молекулярного моделирования. Существуют две методики построения структурно-динамических моделей сложных молекулярных соединений на основании анализа их адиабатических потенциалов. Первая основана на решении обратных колебательных задач [8], вторая использует неэмпирические квантовые методы оценки геометрической и электронной структуры молекул [7].

Согласие полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам, сопоставимость силовых постоянных для родственных по электронной структуре молекулярных фрагментов служит обоснованием правомерности схемы заимствования системы силовых постоянных от простых соединений для сложных. На этом основана известная методика фрагментарного расчета колебательных спектров сложных молекулярных соединений [4]. Недостатки этой методики, как и всего подхода, основанного на решении обратных колебательных задач, описаны в диссертации [1].