

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Ковтун Дмитрий Михайлович

**Внутримолекулярная динамика и равновесная структура
многоатомных молекул на основе адиабатической теории
возмущений и методов решения некорректных обратных задач**

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Тарасов Юрий Игоревич

Москва – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
Актуальность темы исследования и степень её разработанности	7
Цель диссертации.....	8
Научная новизна.....	9
Теоретическая и практическая значимость	10
Методология и методы исследования.....	11
Основные положения, выносимые на защиту.....	12
Степень достоверности и апробация работы	13
Личный вклад автора	13
Публикации.....	14
Структура и объём диссертации.....	15
Глава 1 Приближение Борна-Оппенгеймера, равновесная геометрия и внутримолекулярная динамика: молекулярные модели. Уточнение молекулярных параметров методами решения некорректных обратных задачи.....	16
1.1 Поверхность потенциальной энергии и равновесная геометрия	16
<i>1.1.1 О равновесной геометрии. Другие геометрии и методы.....</i>	<i>19</i>
<i>1.1.2 Квантово-химические расчеты равновесной геометрии и силовых полей 2, 3, 4 степеней и способы их улучшения</i>	<i>24</i>
<i>1.1.2.1 Равновесная геометрия из методов квантовой химии: иерархия методов и базисов на основе расчётов в сравнении с экспериментом</i>	<i>25</i>
<i>1.1.2.2 Расчет силовых полей разных степеней методами квантовой химии; уточнение рассчитанных силовых полей на основе данных колебательной спектроскопии и электронной дифракции</i>	<i>29</i>

1.2	Модели внутримолекулярных движений: жёсткие и нежёсткие молекулы, движения малой и большой амплитуды	31
1.2.1	<i>От исследования жёстких к исследованию нежёстких молекул</i>	31
1.2.2	<i>Чем интересны нежёсткие молекулы?</i>	34
1.2.3	<i>Как движения большой амплитуды проявляются в электронной дифракции: физическая картина</i>	37
1.3	Современная модель упругого рассеяния быстрых электронов на ансамблях молекул. Потенциальный подход в ЭД и кумулянты.	39
1.3.1	<i>Беглый взгляд на электронную дифракцию в газах.</i>	39
1.3.2	<i>Принципиальная схема эксперимента ЭД в газе. Сектор-фотометрическая схема в изложении для пешеходов.</i>	40
1.3.3	<i>От атомного рассеяния к молекулярному.</i>	42
1.4	Совместная обработка экспериментальных данных электронной дифракции, молекулярной спектроскопии и данных квантовой химии. – Методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач	47
1.4.1	<i>О динамике и строгости применяемых моделей.</i>	49
Глава 2 Равновесная структура и внутримолекулярная динамика жёстких молекул, описываемых ангармонической моделью движений малой амплитуды.....		51
2.1	Введение	51
2.2	Теоретическая модель интенсивности рассеяния электронов в электронной дифракции для случая движений малой амплитуды на основе параметров поверхности потенциальной энергии. ELDIFF	53
2.3	Уточнение r_e -структуры и динамических параметров молекулы 1,2-тиаарсола в рамках динамической модели движений малой амплитуды	57
2.3.1	<i>Данные электронной дифракции для 1,2-тиаарсола</i>	58

2.3.2	<i>Квантово-химические расчёты, молекулярная модель, колебательные поправки</i>	58
2.3.3	<i>Результаты и обсуждение. Верификация структуры 1,2-тиаарсола с помощью методов ab initio среднего и высокого уровня</i> .	60
2.3.3.1	<i>Влияние динамических эффектов (силового поля) на решение O3</i> .	63
2.3.3.2	<i>Сравнение расчётов методами MP2 и CCSD(T) с экспериментом</i>	65
2.3.4	<i>Выводы</i>	68
2.4	<i>Равновесная структура гексаметилентетрамина (уротропина) на основе динамической модели движений малой амплитуды. Тестирование с помощью методов на основе волновой функции</i>	69
2.4.1	<i>Введение</i>	70
2.4.2	<i>Квантово-химические расчёты и структурный анализ молекулы уротропина</i>	71
2.4.3	<i>Методы пост Хартри-Фока и r_e-структура</i>	72
2.4.4	<i>Выводы</i>	74

Глава 3 Нежёсткие молекулы с одной координатой ДБА: динамика и равновесная структура некоторых нитроалканов..81

3.1	<i>Динамическая модель для нежёстких молекул с одной координатой ДБА в спектроскопии и электронной дифракции (LARGE)</i>	81
3.1.1	<i>Введение</i>	81
3.1.2	<i>Динамическая задача для нежёстких молекул</i>	83
3.1.3	<i>Приведённая молекулярная интенсивность и другие параметры для нежёстких молекул (модель ДБА)</i>	87
3.1.4	<i>О среднеквадратичных амплитудах в нитроэтаноле</i>	89
3.1.5	<i>Построение молекулярной модели для нежёстких молекул</i>	92
3.2	<i>Внутримолекулярная динамика и равновесная структура молекулы 2-метил-2-нитропропана. структурно-динамическая обратная задача с</i>	

экспериментальными данными ЭД, МВ и колебательной спектроскопии и квантово-химических расчётов.....	94
3.2.1 Введение.....	94
3.2.2 Эксперимент.....	95
3.2.3 Параметры ППЭ из квантовой химии.....	95
3.2.4 Структурный анализ и его особенности.....	98
3.2.5 Учёт данных микроволновой спектроскопии.....	100
3.2.6 Динамические параметры из обратной задачи для 2-метил-2-нитропропана: высота и положение барьера внутреннего вращения NO_2 группы.....	102
3.2.7 Результаты структурного анализа.....	105
3.2.8 Выводы.....	107

Глава 4 Динамика и структура молекул с несколькими координатами движения большой амплитуды.....109

4.1 Динамика нежёстких молекул на многомерных поверхностях потенциальной энергии.....	109
4.1.1 Введение.....	109
4.1.2 Метод анализа.....	111
4.2 3-нитростирол – молекула с двумя неэквивалентными волчками внутреннего вращения.....	111
4.2.1 Эксперимент.....	112
4.2.2 Квантово-химические расчеты.....	112
4.2.3 Структурный анализ.....	116
4.2.4 Выводы.....	122
4.3 Пентафторид мышьяка (AsF_5) — молекула симметрии D_{3h} с дважды вырожденной координатой ДБА.....	124
4.3.1 Факты про AsF_5 . Предварительные наблюдения.....	124

4.3.1.1 Структурные аспекты исследования AsF_5 [175].....	126
4.3.1.2 Динамические аспекты исследования молекулы AsF_5	128
4.3.2 Молекулярная модель	130
4.3.2.1 Выбор координат ДБА.	131
4.3.2.2 Поверхность потенциальной энергии ДБА (2D сечение).....	132
4.3.3 Квантово-химические расчёты.	137
4.3.4 Структурный анализ	138
4.3.5 Обсуждение. Выводы.....	145
4.3.6 Пожелания для будущего исследования AsF_5	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ	149
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ:	151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ А	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	174
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	175
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	178

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Актуальность исследования структуры и динамики свободных молекул связана с необходимостью пополнять базы данных молекулярными постоянными, термодинамическими функциями, тестировать методы квантовой химии (КХ), разрабатывать базисы, параметризовать функционалы электронной плотности и комбинированные методы квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) для молекул, включающих и тяжёлые атомы.

Определение строения свободных молекул на основе строгого учёта движений малой и большой амплитуды (ДМА и ДБА) – сложная научная задача. КХ расчеты структуры молекул большого размера и/или включения в них тяжёлых атомов пока не достигают необходимой точности и требуют больших затрат времени. На решение этой задачи нацелена **методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** (далее везде как **методика**) с использованием экспериментальных и теоретических данных на основе моделей КМ и КХ [1; 2; 3]. Она использует представление о поверхности потенциальной энергии (ППЭ)¹, вытекающее из возможности разделения движения электронов и ядер в КМ [4; 5].

Завершённая теоретическая форма этого подхода была возможна уже в начале 1970-х гг. после работ Х. Лонге-Хиггинса (нежёсткие молекулы) [6], Д. Ватсона (упрощение гамильтониана) [7], А. А. Киселёва (адиабатическая теория возмущений (АТВ) [8; 9; 10; 11; 12]), А. Н. Тихонова (методы решения некорректных обратных задач) [13] и конструирования гамильтониана Хоугена-Банкера-Джонса для 3-х атомной молекулы с ДБА [14]. Были выполнены первые работы в электронной дифракции (ЭД) для малых молекул группой В. П. Спиридонова [15–28], использовавшей параметры ППЭ для описания разнородных экспериментальных данных молекулярной спектроскопии (МС) и ЭД.

¹ Далее везде ППЭ означает как полную поверхность потенциальной энергии, так и её сечения (по контексту)

Не хватало только возможности моделирования большого числа параметров ППЭ.

В конце 1990-х гг. с расширением возможностей КХ расчётов: равновесных (r_e -)геометрий и ППЭ, – ставших массовыми, была реализована **методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** для решения структурно-динамической обратной задачи (ОЗ) для жёстких и нежёстких молекул с использованием экспериментальных данных ЭД и МС, дополненных данными КХ [1–3; 29; 30]. Эта **методика** позволяет, уточняя ППЭ и r_e -структуру, получать согласованные r_e -геометрии, динамические параметры (амплитуды, частоты, барьеры, вращательные постоянные). Идёт накопление в базах данных r_e -структур жёстких молекул, описываемых моделью ДМА [30; 31; 32], молекул с $1D^1$ ДБА разного типа (внутреннее вращение (ВВ), складчатость цикла и др.) [33–39]. В данной работе впервые в ЭД реализованы строгие многомерные (nD , $n \geq 2$) модели ДБА (для случаев двух (и более) волчков [40] и дважды (и более) вырожденного деформационного колебания [41] в средне и высоко симметричной молекуле). Развиваемый подход уже применяется исследователями [42; 43, 44; 45] наравне с классическим [47; 48].

Цель диссертации

Цель диссертации заключается в: определении параметров внутримолекулярной динамики и r_e -структуры 2 жёстких и 3 нежёстких молекул с использованием современной **методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** с данными ЭД, МС и КХ; развитии и апробации этой **методики** для молекул с несколькими координатами ДБА на многомерных ППЭ. **Объектами исследования** являются: жёсткие (1,2-тиаарсол, уротропин) и нежёсткие (2-метил-2-нитропропан, 3-нитростирол, AsF_5) молекулы. **Предметом исследования** являются: уточнённые ППЭ и r_e -

¹ $1D$ ($2D$) одномерный (двумерный)

структуры этих молекул; реализация возможности учёта многомерных ДБА в ЭД. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. На основе КХ расчётов построить ППЭ и молекулярные модели для уточнения динамических параметров и r_e -структур а) жёстких молекул 1,2-тиаарсола и уротропина в рамках ангармонической модели ДМА; б) нежёсткой молекулы 2-метил-2-нитропропана в 1D модели ДБА; в) нежёстких молекул с двумя координатами ДБА 3-нитростирола и пентафторида мышьяка (AsF_5) в рамках 2D модели ДБА на 2D ППЭ. Уточнить построенные модели и получить r_e -структуры этих молекул, применяя **методику на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**.

2. Усовершенствовать и апробировать эту **методику** для молекул с несколькими координатами ДБА разного типа (несколько волчков; дважды (трижды) вырожденное деформационное колебание) на многомерных ППЭ (3-нитростирол и AsF_5).

3. Верифицировать надёжность определения r_e -структур и динамических параметров проверкой их согласованности средствами этой **методики**, а также сравнением с результатами предыдущих исследований и с помощью КХ расчётов уровня пост Хартри-Фока (ПХФ).

Научная новизна

Впервые при исследовании методом ЭД были применены строгие динамические модели: 1D ДБА в 2-метил-2-нитропропане и 2D модели ДБА в 3-нитростироле и в пентафториде мышьяка (AsF_5).

Аналитически проанализирована важность учёта геометрических релаксаций для вычисления амплитуд в нежёстких молекулах на примере нитроэтана.

Процедуры на основе АТВ усовершенствованы и апробированы для многомерных ППЭ: случай двух разных волчков (3-нитростирол) и случай дважды вырожденного деформационного колебания (AsF_5), что улучшило согласование с экспериментом и расширило класс анализируемых нежёстких молекул.

Впервые 3-нитростирол исследован методом ЭД; наличие ДБА волчков экспериментально подтверждено, что ранее не обнаружено методами спектроскопии.

Впервые молекула AsF_5 исследована на основе данных метода ЭД и спектроскопии в рамках 2D модели ДБА, показавшей бóльшую адекватность и согласование с экспериментом.

Применение методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач впервые позволило получить r_e -структуры молекул 1,2-тиаарсола, уротропина, 2-метил-2-нитропропана, 3-нитростирола, AsF_5 . Надёжность определения r_e -структур проверена средствами этой методики, сравнением с предыдущими результатами и расчётами уровня ПХФ.

Теоретическая и практическая значимость

Базы данных — важнейший инструмент в современной научной практике [49; 50]. Полученные в диссертации молекулярные данные опубликованы в справочнике "Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Springer — 2019" [51] и в базе данных MOGADOC [52, 53].

Полученные из эксперимента молекулярные параметры сравниваются с их теоретическими значениями, рассчитанными методами пост Хартри-Фока (MP2, CCSD(T)), для верификации r_e -структуры, выявления систематических ошибок эксперимента и усовершенствования вариантов процедуры оптимизации в обратной структурно-динамической задаче (ОЗ). Совпадение наборов, полученных экспериментально и теоретически, для каждой молекулы свидетельствует о хорошем качестве волновой функции (ВФ) из расчётов КХ [54], что важно в случаях применения к молекулам, сложным для экспериментального исследования.

Полученная в диссертации с использованием применяемой методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач новая информация о структуре и динамике молекул на языке параметров ППЭ может использоваться для расчёта термодинамических постоянных для исследованных соединений и их производных, а также для настройки и

параметризации полуэмпирических методов, методов теории функционала плотности и комбинированных КМ/ММ. Решение ОЗ с вариацией теоретических моделей и стратегий оптимизации в диссертации вносит кумулятивный вклад в эту **методику**, расширяя её возможности и применимость.

Вся совокупность полученной в диссертации экспериментальной и теоретической информации может использоваться для развития представлений в общей теории строения и динамики многоатомных молекул, служить справочным материалом для монографий и для учебных курсов по строению молекул, физической химии и химической физике.

Методология и методы исследования

В диссертации применяется методика **на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** [29–40] с использованием данных ЭД в газе, МС, расчётных данных КХ [55] и моделей КМ на основе АТВ [10], а для случаев молекул с несколькими ДБА **методика** развивается и применяется впервые. На первом шаге исследования с помощью методов КХ строится ППЭ молекулы, вводится система естественных координат и решается прямая задача КМ. На основе полученной ВФ^{d} вычисляются термически средние (r_a , r_g , l , $M(s)$). Затем в структурно-динамической ОЗ уточняются параметры ППЭ и r_e -геометрии, уменьшая рассогласование между теорией и экспериментом.

КХ расчёты проводились автором с использованием пакета GAUSSIAN 03 [56] для определения параметров ППЭ в качестве начального приближения в ОЗ и для построения молекулярной модели: минимумы, силовые поля 2-3 степени, колебательные частоты, сечения ППЭ вдоль нежёстких координат, а после решения ОЗ для сравнения с экспериментом и его верификации. Использовались методы КХ:

1) Методы на основе волновой функции без учёта корреляции электронов остова (FC) и с учётом корреляции всех электронов (full): теория возмущений

Мёллера-Плессе 2-го порядка (MP2) [57]; теория связанных кластеров CCSD(T) с итеративным учётом одно- и двукратных возбуждений, а трёхкратных возбуждений по теории возмущений [55; 58; 59]; с нерелятивистским гамильтонианом, а в случае тяжёлых атомов и со скалярным релятивистским гамильтонианом Дугласа-Кролла-Гесса [60; 61]. Обоснованность использования одноконfigurационного приближения CCSD(T) проверялась критерием Ли [62]. 2) Метод теории функционала плотности (DFT) в форме B3LYP [63; 64].

Для КХ расчётов использовались семейства базисов Попла и Даннинга, представленные в интернете (<https://www.basissetexchange.org>) [49; 50]).

Использовались алгоритмы для обработки радиальных дифрактограмм ЭД [65]) и уточнения параметров теоретических моделей ДМА [30] и ДБА [34; 40] в ОЗ. Факторы упругого рассеяния и фазовые сдвиги взяты из кристаллографических таблиц [66].

Основные положения, выносимые на защиту

1. **Методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** позволяет уточнять параметры ППЭ жёстких молекул на основе ангармонической модели движений малых амплитуд, получать r_e -структуры, сравнимые с методами КХ уровня пост Хартри-Фока и не зависящие от начального приближения КХ (1,2-тиаарсол, уротропин).

2. Эта **методика** с использованием данных ЭД, МС и КХ на основе 1D модели ДБА для молекул с внутренним вращением позволяет: получать r_e -параметры, не зависящие существенно от КХ методов моделирования, вращательные постоянные; определять положение барьера (2-метил-2-нитропропан).

3. Усовершенствование этой **методики** для молекул с несколькими ДБА разного типа (два разных волчка; дважды/трижды вырожденное деформационное колебание в средне и высоко симметричных молекулах) на многомерных ППЭ позволяет: повысить надежность интерпретации эксперимента и существенно расширить класс исследуемых нежёстких молекул, исследовать их динамику, делая обоснованные выводы о параметрах ДБА, определять r_e -структуру, существенно

не зависящую от исходной модели на основе расчётов КХ, оценивать содержание конформеров, обеспечивать лучшее согласование между теорией и экспериментом (3-нитростирол, AsF₅).

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием протестированных теоретических и экспериментальных методов исследования структуры и внутримолекулярной динамики молекул, хорошим согласием рассчитанных и экспериментальных результатов. Новые теоретико-методические разработки соответствуют фундаментальным представлениям и известным научным фактам. Результаты работы выносились на открытое обсуждение в научном сообществе и опубликованы в рецензируемых российских и международных периодических изданиях.

Апробация работы. Результаты представлены автором лично или с соавторами на 7 международных конференциях и симпозиумах: 20-th, 23-d, 25-th (Dallas), 27-th (Dallas ASMD@D) Austin Symposium on Molecular Structure, The University of Texas at Austin, Texas, USA; 14-th, 16-th, 18-th European symposium on gas phase electron diffraction; International conference "Modern Aspects of Structural Chemistry", University of Ulm, Germany.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит: в участии в подборе и анализе объектов для исследования; в первичной обработке экспериментов электронной дифракции для всех исследованных соединений; в квантово-химическом моделировании всех исследованных соединений (оптимизации r_e -геометрий, расчёте частот, силовых полей второй и третьей степеней, построении ППЭ). В этой части вклад автора является основополагающим. Автор совместно с соавторами участвовал: в постановке исследовательских задач; в выводе и проверке формул; в подготовке расчётных пакетов; уточнении равновесных геометрий и параметров ППЭ

всех исследованных молекул и анализе его результатов в соотношении с экспериментальными данными; в поиске и обзоре литературы; в представлении результатов исследований на международных симпозиумах вместе с соавторами и лично; в обсуждении, подготовке и участии в написании текстов тезисов и статей. Все приведенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Вклад автора в написание и публикацию статей составляет 50-75%.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано печатных работ: 5 статей общим объемом 3.59 печатных листа в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (химические науки):

1. Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Новосадов Б. К., Саакян А. С. Определение равновесной структуры жестких молекул электронографическим методом. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов. // Журн. структ. химии. — 2004. — Т. 45, № 5. — С. 822–829. 0.54 печатных листа. Вклад автора 50%. (Импакт-фактор РИНЦ 0.8)

2. Хайкин Л. С., Грикина О. Е., Карасев Н. М., **Ковтун Д. М.**, Кочиков И. В. Электронографическое исследование равновесной структуры гексаметилентетрамина с использованием данных квантовой химии и колебательной спектроскопии // Журн. физич. химии. — 2014. — Т. 88, № 4. — С. 638–642. 0.35 печатных листа. Вклад автора 50%. (Импакт-фактор РИНЦ 0.740)

3. Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Поленов Е. А., Иванов А. А. Внутреннее вращение и равновесная структура молекулы 2-метил-2-нитропропана на основе совместной обработки данных газовой электронографии, колебательной и микроволновой спектроскопии, а также результатов кван-

тово-химических расчетов // Журн. структ. химии. — 2017. — Т. 58, № 3. — С. 525–534. 0.85 печатных листа. Вклад автора 50%. (Импакт-фактор РИНЦ 0.8)

4. **Kovtun D. M.**, Kochikov I. V., Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with multiple large amplitude motions. 3-nitrostyrene – a molecule with two internal rotors // J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 1657–1665. 0.75 печатных листа. Вклад автора 75%. (JIF WoS 2.944)

5. Kochikov I. V., **Kovtun D. M.**, Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with degenerate large amplitude motions: Intramolecular dynamics in arsenic pentafluoride. // J. Mol. Struct. — 2017. — Vol. 1132. — P. 139–148. 1.11 печатных листа. Вклад автора 60%. (JIF WoS 3.8)

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 193 наименований и 6 приложений. Работа изложена на 181 страницах машинописного текста и включает 36 рисунка(ов) и 23 таблицы.

Глава 1 Приближение Борна-Оппенгеймера, равновесная геометрия и внутримолекулярная динамика: молекулярные модели. Уточнение молекулярных параметров методами решения некорректных обратных задачи

1.1 Поверхность потенциальной энергии и равновесная геометрия

Представление о молекулярной структуре как об устойчивом образовании из атомов, или соединении – одна из основных концепций наук, изучающих свойства всего многообразия химических веществ, с которыми соприкасается человек в различных сферах деятельности. Наиболее последовательно и эффективно концепция молекулы получила свое обоснование с появлением и развитием теории микромира – квантовой механики – в первой половине XX века.

Ключевым шагом, существенно упрощающим решение в целом очень сложной основной задачи квантовой механики – решение уравнения Шрёдингера (УШ) для молекулы, – явились работы Борна с соавторами и их последователей, в которых выкристаллизовалось приближение Борна-Оппенгеймера (далее БО) и близкое ему адиабатическое [4; 5; 8; 9; 10; 11; 67]. Один из современных вариантов схемы БО согласно [67] выглядит следующим образом:

$$H_{\text{фикс.яд}} \psi_R(r) = E_{\text{фикс.яд}}(R) \psi_R(r) \dots, H_{\text{фикс.яд}} = T_{\text{эл}} + V_{\text{эл-эл}} + V_{\text{эл-яд}} + V_{\text{яд-яд}} \quad (1.1)$$

$$E_{\text{фикс.яд}}(R) = \langle \psi_R(r) | H_{\text{фикс.яд}} | \psi_R(r) \rangle \dots, \langle \psi_R(r) | \psi_R(r) \rangle = 1 \quad (1.2)$$

$$(T_{\text{яд}} + E_{\text{фикс.яд}}(R)) \chi(R) = \varepsilon_{\text{БО}} \chi(R), \quad \Psi_{\text{БО}}(r, R) = \psi_R(r) \chi(R) \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{БО}} &= \left\langle \chi(R) \left| \left\langle \psi_R(r) \left| H \left| \psi_R(r) \right\rangle_r \right| \chi(R) \right\rangle_R = \\
&\left\langle \chi(R) \left| \left\{ \left\langle \psi_R(r) \left| H_{\text{фикс.яд}} \left| \psi_R(r) \right\rangle_r + T_{\text{яд}} \right\} \right| \chi(R) \right\rangle_R = \\
&\left\langle \chi(R) \left| \left(T_{\text{яд}} + E_{\text{фикс.яд}}(R) \right) \right| \chi(R) \right\rangle_R
\end{aligned} \tag{1.4}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{Ад}} &= \left\langle \chi(R) \left| \left\langle \psi_R(r) \left| H \left| \psi_R(r) \right\rangle_r \right| \chi(R) \right\rangle_R = \\
&\left\langle \chi(R) \left| \left\{ \left\langle \psi_R(r) \left| H_{\text{фикс.яд}} \left| \psi_R(r) \right\rangle_r + \left\langle \psi_R(r) \left| T_{\text{яд}} \left| \psi_R(r) \right\rangle + T_{\text{яд}} \right\} \right| \chi(R) \right\rangle_R = \\
&= \left\langle \chi(R) \left| T_{\text{яд}} + E_{\text{Ад}}(R) \right| \chi(R) \right\rangle_R \\
\Delta E_{\text{Ад}} &= E_{\text{Ад}}(R) - E_{\text{фикс.яд}}(R) = \left\langle \psi_R(r) \left| T_{\text{яд}} \left| \psi_R(r) \right\rangle
\end{aligned} \tag{1.5}$$

$$\left\langle \psi_R(r) \left| T_{\text{яд}} \left| \psi_R(r) \right\rangle \cong 0 \tag{1.6}$$

R – ядерные переменные, r – электронные переменные.

В основе приближения БО лежит принцип дробления общей (сложной) задачи на несколько связанных между собой более простых задач, посильных для решения современными средствами. Этот принцип наследуется каждым уровнем дробления до получения полного решения, удовлетворяющего требованиям точности имеющихся экспериментальных данных. Этот принцип пронизывает и весь пласт исследований, представленных в данной диссертации.

Само УШ для системы электронов и ядер выглядит бесструктурным: совокупность электронов и ядер – это, по сути, плазма, в которой на первый взгляд не вырисовывается наличие каких-либо молекулярных структур – инвариантных объектов. Однако присутствие малого параметра при части производных по координатам ядер в операторе кинетической энергии позволяет построить функционал, экстремумами которого будут изомерные структуры "заданного атомного брутто состава" [68]. Это "дает теоретическое обоснование наблюдаемым в эксперименте химическим структурам, явное указание на которые в исходном

уравнении Шрёдингера для системы разнородных кулоновских зарядов отсутствует".

Приближение БО является основой большинства молекулярных моделей. Именно с введением приближения БО и системы коллективных координат с помощью условий Экарта [10] становятся возможны модели молекул в виде последовательностей атомов (геометрия и симметрия) и их конструктивное теоретическое описание и осмысление.

Физико-эмпирическим основанием приближения БО является отделённость электронно-колебательно-вращательных линий возбуждённых состояний от линий основного состояния, непосредственно наблюдаемая в спектрах молекул [11, с. 157–166; 69, с. 103; 70, с. 10–12].

Теоретическим основанием приближения БО является структура гамильтониана системы из ядер и электронов: деление слагаемых гамильтониана на группы масс-взвешенных операторов кинетической энергии электронов и ядер. Это позволяет разделить исходное уравнение Шрёдингера на два связанных (зацепленных) уравнения для электронов и для ядер ((1.1)–(1.6)) [10; 69; 71; 72; 73], порождая электронную и ядерную задачи в исследовании молекул. Первая породила иерархию методов КХ [55; 69; 72], вторая всё многообразие методов решения электронно-колебательно-вращательной задачи в КМ [10; 69; 74 – 78].

Если бы можно было точно решить первую задачу (КХ) и построить ППЭ, то, в принципе, было бы возможно предсказать спектры (частоты) и другие молекулярные параметры. Однако, чаще всего точная задача (полный КВ или FCI [55]) чрезвычайно сложна (см. **Рисунок 1.1**, **Рисунок 1.2** и текст далее). Поэтому далее везде мы ограничиваемся приближённой ППЭ (или её фрагментом) из КХ и решаем обратную задачу [29] для уточнения параметров ППЭ с использованием экспериментальных данных: интенсивностей рассеяния (ЭД), частот (ИК, КР спектроскопия), вращательных постоянных (МВ-спектроскопия).

Существует и успешно применяется чрезвычайно удачное развитие идеи Борна-Оппенгеймера. Как уже отмечалось во введении, в наиболее удобной и простой форме гамильтониан (ватсониан) для нелинейной молекулы был полу-

чен Ватсоном только в 1968 г. [7]. Именно на вторую половину 1960 гг. и вплоть до начала 1990 гг. выпадает серия статей и монографий Киселёва А.А. и сотрудников [8 – 12], в которых была сформулирована и развита "теория БО" или удобная теория возмущений для решения молекулярного УШ. Как отмечено выше, в нерелятивистском приближении Уравнение Шрёдингера молекулы содержит малый параметр, обусловленный существенной разницей масс ядер и электронов ($m/M \sim 10^{-4}$, m – масса электрона, M – средняя масса ядра). Было показано, что во избежание возникающей сингулярности в УШ правильным выбором параметра малости является не (m/M) , а $\kappa = (m/M)^{1/4} \sim 10^{-1}$. Введение этого параметра позволяет строить решения УШ в виде степенных рядов **adiaбатической теории возмущений** (АТВ) без сингулярности. Перед переходом к разложению в ряды по степеням κ гамильтониан в УШ преобразуется от декартовых координат к молекулярным (коллективным) при помощи условий Экарта [10; 11]. Уравнения движения электронов в поле фиксированных ядер, гармонических колебаний ядер, вращательного и поступательного движений молекулы получаются соответственно в 0-м, 2-м и 4-м порядках АТВ — это всем известное разделение электронных (e), ядерных (v), вращательных (r) координат: $E^e : E^v : E^r = \kappa^0 : \kappa^2 : \kappa^4$. Далее везде в диссертации подразумевается применение АТВ в форме, разработанной Киселёвым А.А [10]. АТВ встроена в ядро методики на основе **adiaбатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** (основной инструмент в этой диссертации).

1.1.1 О равновесной геометрии. Другие геометрии и методы

Накопленный теоретический и экспериментальный материал свидетельствуют: подавляющее большинство молекул (большинство органических и многие неорганические молекулы) хорошо описываются в рамках приближения БО (и близкого ему адиабатического) в силу удаленности возбужденных электронных состояний от основного электронного состояния.

Времязатратным этапом современного исследования молекулярной структуры и внутримолекулярной динамики является расчёт ППЭ (или адиабатического потенциала (АП)) в некоторой ограниченной области конфигурационного пространства, а в случае выделенной координаты – функции потенциальной энергии (ФПЭ) от этой координаты. Для большинства молекул решение электронной задачи (положения ядер как параметры) для набора молекулярных конфигураций вблизи минимума ППЭ позволяет построить необходимый фрагмент ППЭ. Последующее решение задачи о движении ядер в поле адиабатического потенциала (ППЭ) и учет вращения молекулы как целого позволяет предсказывать различные молекулярные свойства: структурные и спектральные параметры молекул, энергетические и динамические параметры химических реакций и т.п. [55, 68].

Обычно локализация по пространственным координатам и по энергии (на ППЭ БО) определяет конкретную устойчивую молекулярную структуру или молекулу, состоящую из атомов определённого типа в определённом стехиометрическом и пространственном отношении. Более того, такая локализация и конструктивные молекулярные модели невозможны без приближения БО [68, 71]. В области, где адиабатический потенциал имеет минимум, ядра в среднем пребывают с наибольшей вероятностью. Отсюда следует важное определение: набор координат точки минимума ППЭ молекулы есть равновесная геометрия молекулы (одного из её устойчивых конформеров) или r_e -структура (на языке структурных методов исследования). По определению r_e -структура – уникальный инвариантный набор координат, не зависящий от температуры. Далее подходы на основе ППЭ и на основе равновесной геометрии рассматриваются как эквивалентные.

Следует отметить, что ППЭ не является величиной непосредственно наблюдаемой: эта абстрактная величина есть следствие разделения гамильтониана на части (электронную и ядерную), т.е. величина модельная (эффективная). Однако ППЭ может быть построена в явном виде на основе обработки экспериментальных спектральных данных (кодирующих размеры и динамические парамет-

ры молекулы). Так в самом начале развития КМ Данхэмом после формулировки приближения БО была предложена схема кодирования межъядерного потенциала для двухатомных молекул с помощью набора констант [79], используемая в качестве стандарта в спектроскопии [10, с. 58; 80], позднее появились и более точные модели [81]. Абстракция ППЭ конструктивна и является фундаментом подавляющего числа исследований в химии и физике молекул.

Методы точного решения УШ (с выходом за рамки приближения БО и адиабатического) крайне ресурсоёмки и даже сегодня применимы к очень маленьким системам всего из нескольких нуклонов и электронов [82]. Это молекулярные системы с тонкими неадиабатическими и релятивистскими эффектами (вкладами), исследование которых находится на пределе теоретических и экспериментальных возможностей современной науки. Эффекты за пределами приближения БО тонки и в большинстве молекул слабо заметны в экспериментах молекулярной спектроскопии (МС) не сверхвысокого разрешения и классической ЭД (точность $\sim 0.001 \text{ \AA} \equiv 1 \text{ m\AA}$). Однако при необходимости они могут быть учтены в прецизионных исследованиях в виде поправок [10; 11; 67; 82]

Тип геометрии, на языке которого определяются и трактуются структурные и другие параметры молекул из эксперимента, соответствует экспериментальной методике и теоретической модели, лежащей в её основе [51; 75; 83].

r_e – равновесное межъядерное расстояние или минимум ППЭ. (1.7)

r_a – центр тяжести функции плотности распределения межъядерного расстояния в виде $P(r)/r$:

$$r_a = r_g(1) \equiv [\int P(r)dr] / [\int P(r)/r \cdot dr] \equiv \langle 1/r \rangle^{-1}, \quad (1.8)$$

где $P(r)$ – плотность вероятности межъядерного расстояния r .

r_g – термически среднее по статистическому ансамблю от мгновенного межъядерного расстояния; основной структурный параметр, определяемый традиционной методикой ЭД [47; 83], геометрически несогласованный и температурно зависимый (см. далее):

$$r_g = r_g(0) \equiv [\int rP(r)dr] / [\int P(r)dr] = r_e + \langle \Delta r \rangle_T \cong r_a + l^2 / r_a; \quad (1.9)$$

последнее приближительное равенство в этой формуле (связывающее r_g с r_a) тем более **точно**, чем $P(r)$ ближе к гауссовой форме.

r_α – расстояние между термически средними положениями ядер:

$$r_\alpha = r_g - \left(\langle \Delta x^2 \rangle_T + \langle \Delta y^2 \rangle_T \right) / 2r - \delta r, \quad r_\alpha \cong r_e + \langle \Delta z \rangle_T, \quad (1.10)$$

где Δz – смещение вдоль оси z , соединяющей ядра, Δx и Δy – перпендикулярные смещения относительно оси z , δr – центробежное смещение

Важный для ЭД метрический и одновременно динамический параметр – среднеквадратичная амплитуда l :

$$l^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle = \iint [r - r_g]^2 P(r) dr. \quad (1.11)$$

r_0 – определяется из значений главных моментов инерции ($I_{A[BC]}^0$) в нулевом колебательном состоянии из данных эксперимента МВС.

Существуют и другие типы геометрии, используемые для интерпретации экспериментальных данных [51, 75; 83]. Однако в данной диссертации они не используются и сравнение с ними не производится.

Из приведённых выше формул видно, что r -параметры различных типов геометрий – либо средние по состояниям (r_0), либо термические средние по ансамблю величины (r_g, r_a, l, r_α) напрямую несравнимы с КХ r_e -величинами [84]. Только r_e -величины не зависят от температуры, в отличие от r_g, r_a, r_α , и **геометрически согласованы: r_e -расстояния между любыми 3-мя ядрами удовлетворяют теореме косинусов**, т.е. это обычные евклидовы расстояния между ядрами. Т.о., все типы геометрий, кроме r_e , являются средними эффективными величинами, зависящими от температуры, иногда от массы. Эти геометрии (r_g, r_a, r_α) несравнимы напрямую без определённых поправок с результатами КХ расчетов в силу разных смыслов r_e -параметров и остальных r -параметров (ср. определения (1.7) – (1.9)). Т.о., r_e -величины на языке приближения БО самые простые по физическому смыслу и сравнимы с КХ r_e -величинами, хотя и требуют для определения из эксперимента знания параметров ППЭ. На языке r_e -геометрии мыслятся и изучаются химические реакции. Использование наборов r_e -параметров из эксперимента или КХ не требует их взаимного согласования (внутри набора) для

сравнения и интерпретации структурных результатов, как в случае термически средней r_g -геометрии. Равновесная структура — это уникальный инвариант мироздания, не существует двух разных химически молекул с одинаковой r_e -структурой.

На основе всего вышесказанного во второй половине 1990-х гг. была предложена универсальная схема получения r_e -параметров из совместной обработки экспериментов (ЭД, ИКС, КРС, КВС, МВС) с моделированием силовых полей молекулы на основе методов КХ и последовательным уточнением их методами ОЗ на основе данных эксперимента [29]. Тогда получаемые r_e -структуры можно непосредственно сравнивать как между собой, так и с результатами КХ расчетов, делая выводы об адекватности описания исследуемых молекул применяемыми методами КХ, и наоборот [21 – 23; 29 – 45].

Возникает вопрос о возможности и корректности подхода получения равновесных геометрических параметров из эксперимента (ЭД, МВ и др.) с **использованием данных КХ в качестве начального приближения** на основе моделей молекулярной КМ и современных методов решения некорректных ОЗ [29]. Опыты массовых неэмпирических КХ расчетов показывают, что разные методы КХ дают разные равновесные геометрии для одной и той же молекулы. Абсолютные различия между методами КХ разного уровня в определении однотипных r_e -расстояний заметно отличаются и экспериментально проверяемы (см., например, разделы 2.3.3 и 2.4.3). Но для получения r_e -структуры существенны не абсолютные различия (между r_e из разных КХ методов, т.е. положениями минимумов КХ ППЭ), а кривизны и ангармонические вклады в ППЭ БО вблизи минимума. Ошибки в определении r_e -расстояний без учёта ангармоничности заметно превышают экспериментальные ошибки в определении r_g -расстояний (ЭД). Хотя ангармонический «вклад» в равновесную геометрию на 2–3 порядка меньше длины связи, он всё же в среднем превышает предельную экспериментальную погрешность метода ЭД ($\sim 0.001 \text{ \AA} \equiv 1 \text{ m\AA}$) [83]). И поэтому ангармонический вклад экспериментально определяем.

Из всего сказанного можно сделать **основной вывод** и сформулировать **подход**: структурные исследования можно и нужно проводить в рамках концепции равновесных геометрических параметров и ППЭ. Современная версия этой концепции в области структурных исследований (ЭД, МС) разнообразных многоатомных молекул развивается уже более 20 лет [21 – 23; 29 – 45]. Подход с использованием ППЭ и r_e -геометрии в спектроскопии и ЭД на сегодня является универсальным теоретическим языком экспериментальных структурно-динамических исследований молекулярных систем.

1.1.2 Квантово-химические расчеты равновесной геометрии и силовых полей 2, 3, 4 степеней и способы их улучшения

Исследование структуры и внутренней динамики молекулярной системы неизбежно приводит к необходимости построения ППЭ из КХ расчётов (или её фрагментов) на уровнях и с точностью, удовлетворяющих потребностям решаемой задачи. Здесь, с точки зрения эксперимента и решения ОЗ, важными являются форма (кривизны) ППЭ (т.е. вторые, третьи и т.д. производные) в значимых областях движения ядер и локализация минимумов ППЭ как можно ближе к структуре реальной молекулы в динамике. Если для "жестких" молекул достаточно знать КХ ППЭ (геометрию и 2-3(4)-ые производные) в точке минимума ППЭ, то для нежестких молекул необходимо еще и знание сечения ППЭ по всем нежестким координатам (ДБА), существенно влияющим на изучаемую динамику. Также важно знание производных 2, 3 (иногда 4) степеней в значимых точках экстремумов (в локальных минимумах и седловых точках). Т.е. в случае движений большой амплитуды (ДБА) нужно знать уже многомерный фрагмент ППЭ.

Многоконфигурационность (представление ВФ несколькими электронными конфигурациями, в пределе вплоть до ∞) электронной структуры исследуемой молекулы может быть препятствием применению экономичных одноконфигурационных методов КХ при построении ППЭ. Часто в первом приближении молекула с безусловным многоконфигурационным характером, основное со-

стояние которой мультиплет, хорошо описывается на уровне ПХФ (CCSD(T)) одноконfigurационным подходом. Например, молекулярная структура ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – на грани вычислительных возможностей и сегодня. Равновесная структура её была оценена методом CCSD(T) и хорошо согласуется с экспериментальными данными [85]. Удобным расчётным критерием применимости одноконfigurационного подхода на уровне CCSD(T) является предложенный в работе 1989 г. [62] "критерий Ли". Т.к. вклад доминантной конфигурации в расчёте коррелирует с коэффициентом доминантного вклада в конфигурационном разложении FCI (полного конфигурационного взаимодействия, не CISD), тогда, если норма амплитуды t_1 в теории связанных кластеров [59] удовлетворяет критерию $T_1(\text{CCSD}) < 0.02$, — **адекватным описанием** является менее ресурсоёмкий учёт динамической корреляции только одной (доминантной) конфигурацией; если же $T_1(\text{CCSD}) > 0.02$, — существенной становится также роль статической корреляции, и необходим учёт нескольких (многих) конфигураций, а учёт только одной конфигурации может приводить к ненадёжным результатам.

Из всего вышесказанного следует необходимость выбора такого квантово-химического метода, который позволяет за приемлемое время расчета правильно предсказывать форму ППЭ (кривизны/частоты), локализацию минимума и в случае наличия в молекуле координат ДБА функциональные соотношения между естественными внутренними координатами — релаксационные зависимости (см. Глава 3, Глава 4)[86].

1.1.2.1 Равновесная геометрия из методов квантовой химии: иерархия методов и базисов на основе расчётов в сравнении с экспериментом

Вопрос о точности структурных данных из квантово-химических расчетов для многих пользователей КХ, не имеющих отношения к решению ОЗ обычно не является первостепенным. Наибольший интерес всегда представляют предсказания энергетических характеристик, дипольного момента, магнитных свойств и т.д. Знание r_e -геометрии с точностью до 0.1-0.05 Å часто достаточно для большинства исследований, но не достаточно, например, для надёжного вычисления

термохимических величин. Однако, современные экспериментальные методы (РСА, ЭД, НГ, МВС) позволяют определять структурные параметры (равновесные межъядерные расстояния) с гораздо большей точностью: $1 \text{ m\AA}^{\{\text{dd}\}}$, – и точнее.

Работы по осмыслению статистики получаемой структурной информации, позволяют выстроить КХ методы *ab initio* и базисы в иерархические ряды [55; 84; 87; 88]. В этих рядах растёт в целом и время расчётов. Выборка из 20 молекул (29 геометрических параметров) 1–2 периода ТМ [55; 87] и 31 молекулы, содержащих атомы 3-го периода ТМ, (41 расстояние и 13 валентных углов) [88] выявила следующие закономерности, позволяющих осознанно использовать те или иные методы КХ в структурных исследованиях (ЭД, МС) (Рисунок 4.16):

1) Размеры (масштаб) молекул увеличиваются в ряду методов ПХФ (при постоянном базисе) $\text{HF} < \text{MP2} < \text{CCSD} < \text{CCSD(T)} < \text{MP4}$.

2) Обратная закономерность наблюдается при увеличении базиса (при постоянстве метода): $\text{cc-p(wC)VDZ} > \text{cc-p(wC)VTZ} > \text{cc-p(wC)VQZ} > \text{cc-p(wC)V5Z}$ и т.д. до предела бесконечного базиса (CBS): с увеличением базиса электронная плотность поджимается, что приводит и к уменьшению масштабов молекулы на соответствующем уровне теории. Монотонная сходимость с увеличением базиса позволяет построить по 2-м и 3-м точкам формулы экстраполяции к пределу бесконечного базиса (CBS). В связи с этим, эти методы называются калибруемыми.

3) Метод HF хуже всех в этой выборке, CCSD с большей ошибкой, чем MP2 и MP4, предсказывают равновесные геометрии молекул. Метод MP2 в целом занижает, метод MP4 слегка завышает, а метод CCSD(T) наилучшим образом из всех рассматриваемых предсказывает длины связей для молекул. При этом колокол функции распределения стандартных отклонений (теории от эксперимента) для CCSD(T) очень узкий: ~ в 3 раза **уже**, чем для методов MP2 и MP4, его пик по сравнению с остальными методами позиционируется ближе всего к 0 (т.е. разница с экспериментальными r_e -геометрическими параметрами наименьшая).

4) Времязатратность возрастает: HF ($\sim N^4$), MP2 ($\sim N^5$), CCSD ($\sim N^6$), а для MP4 и CCSD(T) ($\sim N^7$), где N – соответствует мощности базиса.

Все эти закономерности влияют на качественное изменение ППЭ при переходе от совсем простого КХ метода HF, к существенно более продвинутым методам ПХФ: MP2, CCSD, CCSD(T), MP4, CCSDT (в последнем корреляция электронов учитывается наиболее полно): в области минимума ППЭ происходит уширение потенциальной ямы и увеличение её ангармоничности. Важным результатом является возможность вычислить предельное значение молекулярных постоянных относительно увеличения базиса (предел бесконечного базиса CBS) с помощью экстраполяционной формулы по нескольким точкам. Практическим результатом этих комплексных исследований является рекомендация CCSD(T)/cc-p(wC)V(TQ5)Z в качестве "золотого метода" КХ. Это объясняется взаимной компенсацией ошибок, приводящей к близости к расчётам уровня FCI [55]. Для не очень больших молекул из атомов 1-4 периода ТМ расчёты CCSD(T)/cc-p(wC)V(TQ)Z вполне осуществимы (см. разделы 2.3.3.2, 2.4.3, 4.3.1).

В работе [84] были выполнены подобные сравнительные расчёты в серии методов MP2, MP4, MP6 в сравнении с серией CCD, CCSD, CCSD(T) с базисами cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ для 17 небольших молекул (из атомов H, C, N, O, F) с экстраполяцией длин связей и валентных углов к пределу бесконечного базиса (CBS). Проанализированы эффекты влияния использования диффузных функций (последние не являются необходимыми для вычисления r_e -параметров, т.к. компенсируются дальнейшим увеличением кардинального числа базиса при суммарно меньших временных затратах, а предел CBS – тот же) и роль замораживания остова (эффект невелик). Категорично не рекомендуются базисы cc-pVDZ и VDZ+d в корреляционных расчётах.

В случае с DFT методами КХ можно пытаться корректировать (настраивать/тренировать) функционалы DFT на предмет воспроизведения ими молекулярных параметров: в том числе равновесной геометрии, кривизн ППЭ, а значит фундаментальных частот, колебательно-вращательных спектров, других спектральных свойств реальных молекул. Известна работа в этом направлении Лай-

кова Д.Н. по тренировке функционала DFT на параметрах небольших (малоатомных) фрагментов, полученных из расчётов на уровне CCSD/TZV [89], для возможности собирать из них молекулы бóльшего размера. Желательным для настройки функционала был бы выбор уровня хотя бы CCSD(T)/TZV, т.к. давно уже утвердилось в научной практике понимание, что уровень расчета CCSD хуже воспроизводит равновесную геометрию даже по сравнению с уровнями MP2 и MP4 (см. выше в разделе 1.1.2.1 и ссылки в нём).

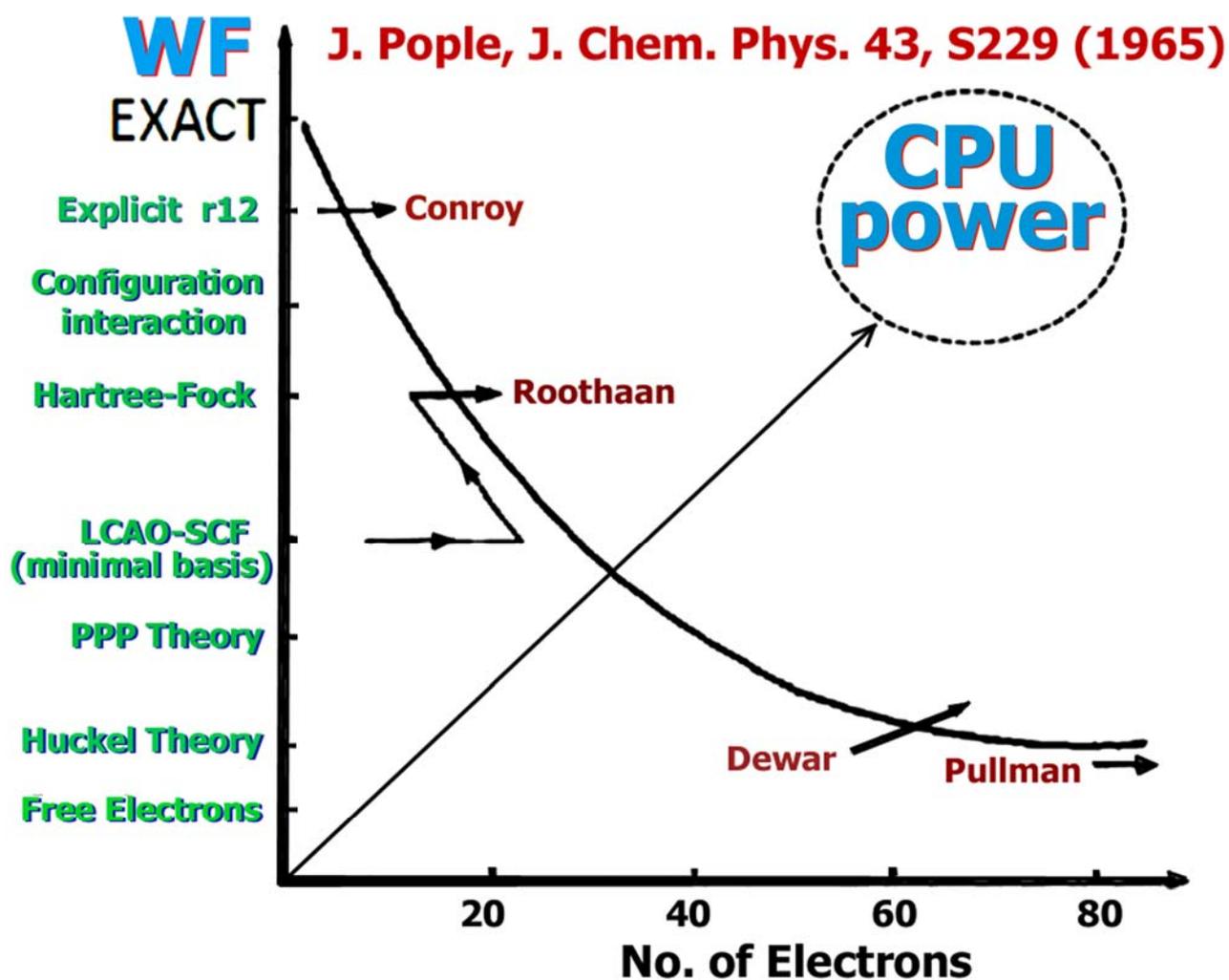
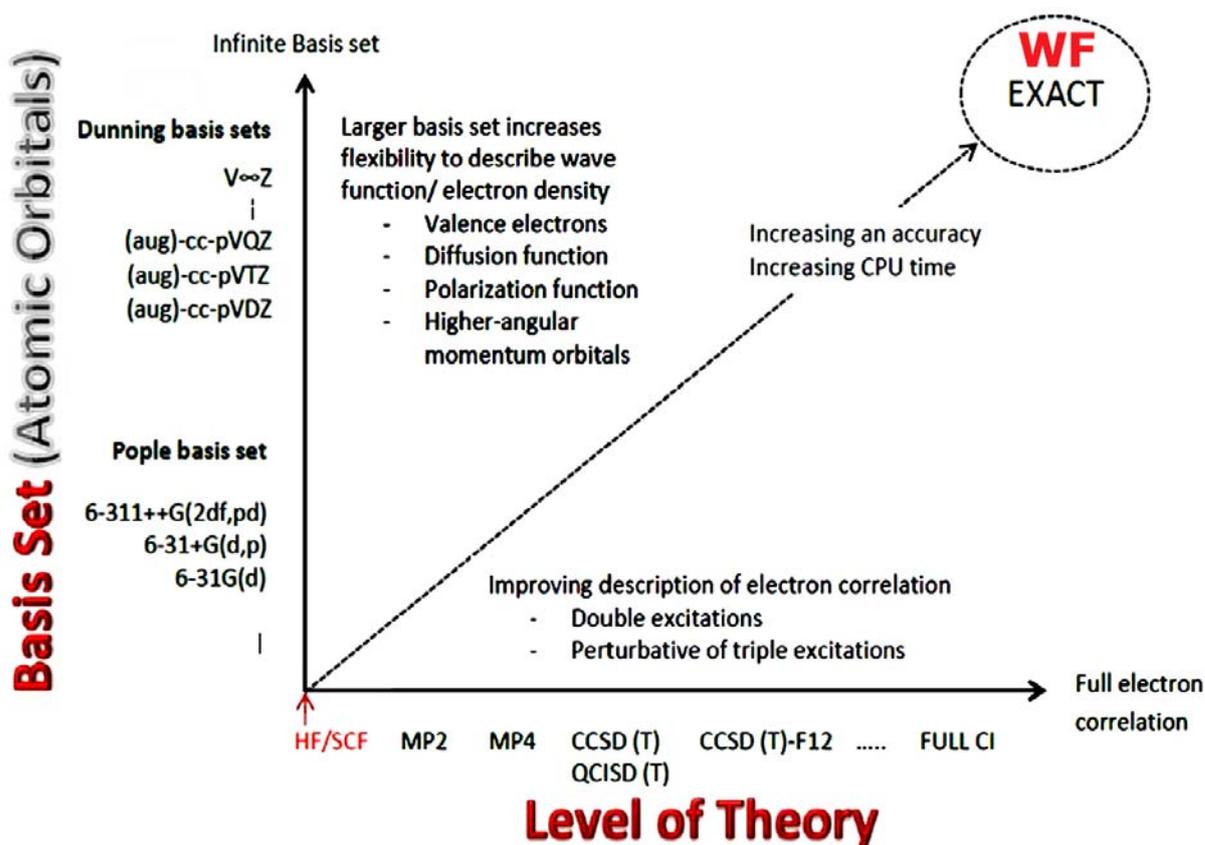


Fig. 1. A chart of quantum chemistry

Рисунок 1.1 – Диаграмма Попла – первоначальная версия (на основе [90]). Стрела диагональ-биссектриса соответствует одновременному увеличению уровня метода КХ и росту количества электронов в молекуле, что в совокупности соответствует росту требуемой компьютерной мощности



J. A. Pople, J. Chem. Phys. 43, S229 (1965)

Рисунок 1.2 – Диаграмма Попла – современная версия. Рост точности пост Хартри-Фоковской ВФ в зависимости от уровня учёта корреляции и мощности одно-электронного базиса. Стрела диагональ-биссектриса в направлении точной ВФ.

1.1.2.2 Расчет силовых полей разных степеней методами квантовой химии; уточнение рассчитанных силовых полей на основе данных колебательной спектроскопии и электронной дифракции

Существуют довольно обширные исследования и статистика (например, [80]) КХ расчетов силовых полей (силовых констант) для предсказания спектров, изучения внутримолекулярной динамики, квантово-динамических расчетов химических реакций. Расчёты проводятся во всех тех случаях, где требуется знание ППЭ в области минимумов, различных типов седловых точек, а также там, где необходимы и более обширные её фрагменты.

Так как в нелинейной молекуле $3N-6$ независимых внутренних координат, то для воспроизведения её ППЭ необходимо примерно 10^{3N-6} точек: условно 10 точек на каждую координату. Это неподъемная задача уже для среднего размера молекул (>5 атомов, т.е. $>10^9$ точек ППЭ), тем более с применением *ab initio* ме-

тодов уровня ПХФ. С другой стороны, для исследования внутренней динамики молекул обычно нет необходимости знать всю ППЭ. Выделение в нежёсткой молекуле малоразмерной подсистемы (1-3 степени свободы) и решения для неё УШ иногда достаточно для понимания и количественного предсказания важнейших параметров внутримолекулярной динамики. Остальные степени свободы ("статистическая баня") могут быть учтены либо как нормальные координаты, либо с помощью теории возмущений.

Значимым продвижением в практике КХ расчетов стало развитие алгоритмов вычисления аналитических первых и вторых производных, градиентов и гессианов соответственно [91; 92; 93]. Эти алгоритмы позволили проводить массовые расчеты релаксированных фрагментов ППЭ сложных молекул методами HF и MP2, а затем и другими методами уровня ПХФ.

Это позволило группе выдающегося теоретика профессора Миллера в 1980 г. использовать новые вычислительные возможности для развития теории 1D квантово-динамических расчетов [94]: построения и практического применения метода **гамильтониана пути реакции** (ГПР). В это же время началось использование КХ расчетов ППЭ в структурных исследованиях в ЭД [86]. Ключевая идея 1D модели: выделение одной (главной) степени свободы ДБА (ДБА = координата реакции), определяющей доминирующий вклад в динамику реакции, и учет усредняющего воздействия остальных перпендикулярных степеней свободы малой амплитуды [95; 96; 97] в общем случае ангармонических (см. модель ДМА в разделе 2.2).

Также были опробованы различные стратегии корректировки (масштабирования) ППЭ в структурно-динамической обратной задаче: многопараметрическое исправление ангармонического параболоида по данным ЭД, ИК/КР и МВ спектроскопии ([29]). Также были произведены сравнительные расчёты для гармонических и ангармонических диагональных силовых констант некоторых межатомных насыщенных связей простых молекул на уровнях HF, CISD/CCSD [98]: теоретически проанализировано влияние статической и динамической корреляции на форму ППЭ; сделаны выводы о **допустимости масштабирования**

ангармонического параболоида **одним множителем**. Эта стратегия в ОЗ применяется при исследовании некоторых жёстких и нежёстких молекулах, представленных в диссертации.

Из работы Краснощёкова и Степанова по анализу спектров высокого разрешения для средней молекулы 1,1-дифтороэтилена следует: гармонические частоты, получаемые путем пересчета из ангармонических частот, полученных решением **обратной ангармонической задачи** с данными эксперимента, воспроизводятся КХ расчётами методом CCSD(T)/cc-pVT(Q)Z [99] с точностью в несколько см^{-1} .

Таким образом, КХ методы уровня ПХФ (CCSD(T)) позволяют для не очень больших молекул неплохо воспроизводить важные характеристики ППЭ: координаты минимума (r_e -геометрия) и кривизны ППЭ при малых и средних колебательных возбуждениях. Однако при этом часто требуется применение сложных теоретических моделей на основе ТВ. В совокупности это довольно ресурсо- и времязатратно, поэтому на сегодня применимо для не очень больших молекул из атомов 1-3 периодов с выполнением расчётов на суперкомпьютерах.

1.2 Модели внутримолекулярных движений: жёсткие и нежёсткие молекулы, движения малой и большой амплитуды

1.2.1 От исследования жёстких к исследованию нежёстких молекул

Движение малой амплитуды (ДМА) – это относительное движение атомов или их групп в молекуле со среднеквадратичной амплитудой $\sim 0.1 \text{ \AA}$, что существенно меньше длин связей в молекулах. Частота этого колебания $\sim 100 \text{ см}^{-1}$

После создания квантовой механики в конце 1920-х гг. до начала 1970-х гг. теоретическая и экспериментальная наука (ИК, КР, МВ спектроскопия, электронная дифракция в газовой фазе) в основном совершенствовалась в массовом исследовании молекулярных систем, испытывающих DMA (модель малых колебаний). Подведение итогов выражалось в появлении знаковых монографий-учебников, написанных выдающимися специалистами-теоретиками. В них под-

водились теоретические и экспериментальные итоги предыдущего периода, явно и удобно формулировалась (или уточнялась) парадигмы дальнейших исследований: Вильсон, Дёшиус, Кросс 1955 [74] – основной учебник по теории колебаний молекул XX века; Папоушек, Алиев 1982 [75], Браун, Киселёв 1983 [10] – знаковая монография ленинградской школы, внёсшая важный вклад в теорию возмущений БО (АТВ), издана в виде учебного пособия, что способствовало её широкому распространению и усвоению.

Надёжное экспериментальное определение параметров колебательно-вращательного гамильтониана для жёсткой молекулы (модель ДМА) позволяет рассчитывать суммы по состояниям и термодинамические функции для широких областей температуры и давления, что имеет огромное значение для научно-технической практики (человечества). Создание надёжных баз данных молекулярных параметров позволяет тестировать теоретические методы расчёта для дальнейшего применения их к другим молекулам, определяя уровень допустимых приближений (размер базиса, степень учёта валентных и остовных электронов, адекватность использования псевдопотенциалов). Всё это касается и нежёстких молекул.

В 1960-х – начале 1970-х гг. начал проявляться массовый интерес к устойчивым нежёстким молекулам. Нежесткие молекулы адекватно описываются ППЭ с несколькими минимумами и движениями перехода между ними [73]. Движение большой амплитуды (ДБА) с точки зрения структурных методов – это внутримолекулярное движение атомов или групп атомов относительно друг друга, метрически сравнимое по порядку величины с длинами связей. Часто ДБА соответствуют частоты менее 100 см^{-1} . Однако, в связи с особенностями ППЭ ("широкое" дно в минимуме) возможны значительные относительные отклонения групп атомов и при частотах, как ниже (**Рисунок 4.3**), так и выше (**Рисунок 4.10**) условного порога в 100 см^{-1} .

Альтернативное определение нежёстких молекул на основе прямого толкования термина ДБА: нежёсткие молекулы (= молекулы испытывающие ДБА) – это молекулы при обычных температурах (не обязательно комнатных), для кото-

рых значения среднеквадратичных амплитуд содержат существенный не ДМА вклад при использовании строгой модели ДБА (см. раздел 3.1.4 про амплитуды в нитроэтаноле, и раздел 4.3 про AsF_5). В этом случае может даже не происходить событий (или их исчезающе **мáло**) преодоления барьера на ППЭ. Очевидно, что при повышении температуры или накачке энергией формально "жёсткие" молекулы могут повести себя как нежёсткие (SF_6 при многофотонной накачке [100]).

С ростом размера молекул в них увеличивается число низкочастотных колебаний ($<100 \text{ см}^{-1}$): деформационных и торсионных, – поэтому сравнительно большие молекулы часто содержат нежёсткие координаты (ДБА). Учёт нежёсткостей очень важен при расчёте термодинамических свойств, т.к. для надёжного их предсказания уже не достаточно приближения малых колебаний.

Открытие заторможенного внутреннего вращения в этане – знаменитый классический пример молекулы, свойства которой не описывались с помощью модели движений малой амплитуды. Первым обнаружил этот эффект на основе анализа спектров (с вниманием к гамильтониану и ППЭ) спектроскопист Дж. Б. Ховард [см. 76, с. 531]. Однако исторически приоритет остался за термохимиками Кемпом и Питцером [101], обратившими со своей стороны внимание на аномальное значение энтропии.

В 1980-е гг. опубликованы важные монографии, в которых даётся анализ молекул именно с ДБА и изложены адекватные современные теоретические подходы и методы для их описания: у Банкера (1981 г.), Банкера, Йенсена (1998 г.) [76] обсуждается развитие концепции молекулярной группы, введённой Лонге-Хиггинсом в 1963 г. [6], и её применение к конкретным нежёстким молекулам; Макушкиным и Тютеревым (томская школы спектроскопии, 1984 г. [77]) выполнен, в том числе, обзор истории молекулярной спектроскопии от начала квантовой эры до формулировки гамильтониана Хоугена-Банкера-Джонса (ХБД) [14], которая была мотивирована неудовлетворительностью многолетнего (~ 40 лет!) применения трактовки нежёстких молекул с помощью формализма малых колебаний; Стариковым, Тютеревым (1997 г. [78]) детально изложены подходы к трактовке различных типов малых нежёстких молекул, позитивно отмечена роль

школы профессора В.П. Спиридонова на химфаке МГУ в работах по малым молекулам на основе «потенциального подхода» в ЭД [16 – 28] (тоже мотивированного формулировкой гамильтониана ХБД [14]); в многолетней новаторской деятельности Буренина [73] развит интересный альтернативный подход к нежёстким молекулам на основе анализа симметрии с помощью техники «цепочек групп» (отражает факт изменения группы симметрии молекулы в процессе динамических превращений), что позволяет непосредственно выписывать эффективные гамильтонианы на основе анализа только изменений симметрии и анализировать и интерпретировать спектры сверхвысокого разрешения, также заново осмыслена и акцентирована важность приближения БО.

1.2.2 Чем интересны нежёсткие молекулы?

Нежёсткие молекулы представляют интерес с фундаментальной точки зрения как модели "превращающихся" систем без разрыва химических связей (диссоционный предел в связывающем потенциале лежит значительно выше). ППЭ в этих случаях часто имеет несколько минимумов (этан [101]).

Существует некоторое «заблуждение», что ДБА соответствуют неравновесным процессам в молекулах, происходящее, видимо, из-за методического деления способов описания движений малой амплитуды с помощью "статической" модели, а движений большой амплитуды с помощью "динамической". На самом деле обе модели по сути своей динамические: при этом, ДМА соответствуют **бóльшие** силы и частоты (а значит и "динамичность" больше), а ДБА – меньшие. Эти модели основаны на решении динамического уравнения – УШ. Если искусственно ограничить рассмотрение области внутримолекулярного движения от вершины барьера до дна потенциала, то оно в этом случае выглядит однонаправленным, т.е. "неравновесным". При рассмотрении полного пространства координат это, очевидно, не так. В квантовой механике наблюдаемыми являются переходы между состояниями. Внутреннее вращение, низкочастотные деформационные колебания и т.п. являются примерами ДБА и имеют циклический характер, как и ДМА. Решения уравнения Шрёдингера для ДБА, являющихся финитными

движениями, описываются ВФ стационарных состояний в связывающем потенциале [46]. Отдельная устойчивая молекула находится в стационарном электронно-колебательно-вращательном состоянии, а ансамбль молекул находится в равновесии по всем степеням свободы (распределение Больцмана). При температурах эксперимента (~ 300 К) в этих нежёстких молекулах заметно заселены (заселённость $N_{\text{occ}} \gg 1$)¹ только моды, связанные с ДБА. В неравновесном состоянии могут находиться, например, метастабильные активированные комплексы (резонансы) в газофазных реакциях нуклеофильного замещения [95; 96; 97], которые распадаются на продукты реакции, уходящие на бесконечность в одном из направлений по координате реакции,— это пример инфинитного движения.

В статье профессора Николаса Хэнди с соавторами [102] продемонстрировано применение техники квантово-динамических расчётов с использованием метода "гамильтониана пути реакции" [94] для предсказания туннельных расщеплений колебательных уровней, связанных с ДБА в виде перегруппировки Берри (см. раздел 4.3.1.2) в колебательных спектрах молекулы PF_5 . Эта молекула очень похожа по свойствам и динамическим параметрам на свой гомолог AsF_5 . ЭД исследование AsF_5 как системы с ДБА представлено в разделе 4.3. Это свидетельствует об идейном родстве двух областей молекулярной физики: внутримолекулярных ДБА, исследуемых в спектроскопии [73; 76; 78] и ЭД [33–41], и квантово-динамического подхода в теории реакций на основе гамильтониана пути реакции (ГПР) [94]. Разница только в финитности координаты ДБА в первом случае и инфинитности координаты реакции во втором. Как следует из последней процитированной статьи (1980 г.), исторически модель ГПР навеяна введением гамильтониана ХБД для нежёстких молекул в спектроскопии [14, 1970 г.]. Модель ХБД – это первый пример теоретически последовательного описания квантовой подсистемы в нежёсткой молекуле (HCN) для решения прямой задачи спектроскопии: 1 координата ДБА + 2 координаты ДМА. До этого динамику нежёстких молекул много лет исследователи пытались трактовать с использованием модели малых колебаний [77]. Т.е. модель ХБД для адекватного описания

¹ N_{occ} – средняя заселённость по ансамблю

ДБА в спектроскопии вдохновила исследователей на создание теории квантово-динамических расчётов в теории реакций и «потенциальной методики» в ЭД.

Интересным фундаментальным примером молекулы с ДБА является молекула метанола ($\text{CH}_3\text{—OH}$) [103]: молекула с заторможенным внутренним вращением ($\text{CH}_3\text{—OH}$). Была выполнена регистрация "древнего" спектра испускания молекулы метанола из дальней галактики (удаление 7 млрд. световых лет). Это позволило расшифровать данные спектров на основе параметров её ДБА-гамильтониана и сделать выводы **о неизменности за последние 7 млрд. лет отношения массы электрона к массе протона в пределах экспериментальной погрешности на сегодня (2012 г.)**.

Молекулы с ДБА представляют собой сложные для обратной задачи спектроскопии объекты. Метод ЭД чувствителен к движению ядерной плотности, и поэтому может быть применён к исследованию молекул с ДБА в отсутствие чётких спектральных событий или затруднительности их интерпретации. Нужны как достаточно сложные теоретические модели, так и усовершенствования экспериментальной методики [104 – 107], позволяющие уменьшить или корректно учесть систематические экспериментальные вклады в интенсивности рассеяния, присущие используемой конкретной схеме эксперимента в общем методе ЭД.

Стоит отметить своеобразную взаимосвязь ЭД и колебательной спектроскопии (ИК, КР): если ЭД «чувствует» расстояния между ядрами (r_e -геометрия), то колебательная спектроскопия «чувствует» кривизну ППЭ, от которой напрямую зависят фундаментальные частоты. В этом дополнении этих двух методов. Конечно, МВ спектроскопия позволяет точнее определить структурные параметры молекул, чем ЭД, но в МВ спектроскопии для увеличения числа экспериментально извлекаемых параметров необходимо готовить множество изотопомеров, что дорого и сложно (если вообще возможно) для произвольных многоатомных молекул, содержащих и тяжёлые атомы (всей ТМ). Таких проблем нет в методе ЭД, поэтому это достаточно универсальный метод для определения структуры многоатомных молекул с предельной точностью $\sim 0.001 \text{ \AA} = 1 \text{ m\AA}$ (на основе статистики многочисленных исследований молекул методом ЭД [51; 83]).

Существует очень интересное возможное приложение-развитие метода ЭД (упущенная возможность 1980-х гг. [108]), основанное на потенциальном подходе и теории неравновесных ансамблей (электронография стробоскопическая) в фемтосекундной области(!) быстрых неравновесных процессов [109, 110]. В случае селективного многофотонного возбуждения ДБА мод в молекуле ("локальные моды" 1980-х гг. [100]) при очень быстрых процессах (временах порядка 10^{-15} с = 1 фс) эволюция возбуждения (например, удлинение связи при межмодовом перераспределении энергии) может быть отслежена с помощью использования в качестве зонда метода ЭД с временным разрешением. На сегодня методика реализована в институте Спектроскопии РАН в Троицке [110; 111]. Именно дополненность метода ЭД ("видит" динамику ядерной плотности) и колебательной спектроскопии ("видит" динамику заселённых уровней [100]) позволяет эффективней исследовать динамику ядерной плотности в реакциях с помощью дифракционных методов в комбинации со спектроскопическими методами [109, 110, 111, 112].

1.2.3 Как движения большой амплитуды проявляются в электронной дифракции: физическая картина

Динамика, закодированная в дифракционной картине, определяет её тонкие особенности. Решение ОЗ с использованием данных ЭД позволяет извлечь стандартные и более тонкие характеристики внутримолекулярной динамики.

Временной порядок акта упругого рассеяния электрона на конфигурации ядер составляет $\sim 10^{-18}$ – 10^{-17} с. Колебательный квант 200 см^{-1} соответствует частоте 6×10^{12} ГГц, тогда время одного колебания $\sim 10^{-13}$ с. Как известно, одно из самых быстрых колебаний (растяжение связи О–Н) всего лишь на порядок быстрее. Это означает, что ядра атомов молекул фактически неподвижно стоят в течение всего элементарного акта рассеяния: 10^{-18} – 10^{-17} с $\ll 10^{-13}$ с., а сами молекулы являются маленькими дифракционными решётками. ДБА на **временной** шкале на порядок медленнее ($\sim 10^{-12}$ с) движений малой амплитуды, поэтому, с адиабатической точки зрения, они в некотором смысле "заметнее" ДМА. При

этом, всего лишь несколько термов своей "диффузной" формой (в виде "размазанных" пиков) вносят характерный вклад ДБА в общую интенсивность рассеяния. А т.к. общее число термов в приведенной молекулярной интенсивности рассеяния равно $n \times (n-1)/2$, то, например, вращение NO_2 группы даёт вклад ДБА в виде $2 \times (n-3)$ термов. Поэтому для средних молекул относительный вклад от ДБА в общую интенсивность рассеяния как минимум на порядок меньше вклада от ДМА – его ещё надо "разглядеть" (см. **Рисунок 3.3**). Меры по уменьшению влияния мешающих факторов в ЭД [104 – 107] во многом направлены и на это (см. далее). К тому же ДБА — это часто относительное движение групп несвязанных атомов, находящихся на расстояниях больше длин химических связей, характерных для рассматриваемых пар атомов. Последнее еще больше снижает относительный вклад ДБА в общую интенсивность рассеяния (2.2). Терм межъядерного расстояния на кривой радиального распределения при наличии ДБА "размазывается" (в определяемой ДБА области изменения межъядерного расстояния), что соответствует снижению вклада и экспериментальную заметность ДБА. При этом меняется характер профиля $F(r)$, что придает эффекту ДБА некоторую "характеристичность", иногда способствующую, в том числе, и визуальному выявлению ДБА (см. далее анализ фрагмента функции радиального распределения $F(r)$ для 2-метил-2-нитропропана, **Рисунок 3.3**). Инструментально-методические решения [65; 104 — 107]: учёт радиальной симметрии дифрактограмм; создание оптимального сектора, выравнивающего интенсивность на всём интервале углов рассеяния; определение и учёт чувствительности регистрирующих устройств; учёт и снижение влияния постороннего рассеяния, – позволяют снизить влияние систематических ошибок на общую интенсивность рассеяния и тем самым повысить относительный уровень полезного сигнала в интенсивности рассеяния электронов в целом, в том числе и от атомов, соучаствующих в ДБА. Резюме: при ДБА сигналы от ядер атомов, участвующих в ДБА, засвечиваются на дифрактограмме там, где ангармоническая модель ДМА их "не предполагает".

1.3 Современная модель упругого рассеяния быстрых электронов на ансамблях молекул. Потенциальный подход в ЭД и кумулянты.

1.3.1 Беглый взгляд на электронную дифракцию в газах.

Основной физический принцип дифракции квантовых частиц (в нашем случае электронов) на двух щелях (\sim центрах) подробно изложен Р. Фейнманом [113, гл. 37, §4]. В экспериментальной теории ЭД в газах центры (щели) – это ядра атомов (два, три и т.д.), испытывающие ещё и ангармонические колебания. Каждый электрон, налетая на молекулу в виде плоской волны, рассеивается на ней как на совокупности независимых атомных остовов (1.15), давая последовательный каскад дифрагирующих сферических волн, и вносит индивидуальный вклад (т.е. независимо от других электронов) в результирующую дифракционную картину. Полная дифракционная картина получается одинаковой, независимо от плотности пучка электронов вплоть до режима «стрельбы» одиночными электронами, при котором вероятность нахождения 2-х электронов в электронографе ЭМ-100 фактически ничтожна ($\approx 3 \times 10^{-5}$). Последнее экспериментально подтверждено Фабрикантом с сотрудниками [114]. Не рассеявшиеся электроны окончательно улавливаются ловушкой в центре сектора (**Рисунок 1.3**).

С квантовой точки зрения дифрактограмма, экспонируемая от нескольких секунд до нескольких минут, – это наложение огромного множества "фотографий" элементарных дифракционных картин от рассеяния отдельных электронов. Рассеяние электрона происходит на мгновенной конфигурации ядер молекулы, "соучаствующих" вместе с электронами молекулы в совместном электронно-колебательно-вращательном движении (состоянии). Поэтому плотность вероятности положения ядер, описываемая квадратом модуля ВФ, усредняет в итоге вклад всех вероятных мгновенных конфигураций ядер молекулы, таким образом внося отпечаток структуры и потенциального силового поля молекулы (ППЭ) в дифракционную картину. Все ядра атомов в молекуле испытывают колебания относительно равновесных положений (приближение БО). Это усредняющий (по

колебательным состояниям и температуре) вклад в интенсивность рассеяния. Ей соответствует спектр межъядерных расстояний, отображаемый, например, функцией радиального распределения $F(r)$ (Фурье-преобразование приведённой молекулярной интенсивности рассеяния (например, **Рисунок 2.8**). Таким образом, интенсивность рассеяния электронами ядрами ($I_{mol}(s)$ и $M(s)$) зависит от межъядерных расстояний (структура) и от динамических параметров (ППЭ). Это позволяет сформулировать современную более продвинутой модель теоретической интенсивности рассеяния электронами ядрами (разделы 1.3.3, 2.2, 3.1.3).

1.3.2 Принципиальная схема эксперимента ЭД в газе. Сектор-фотометрическая схема в изложении для пешеходов.

На **рисунке 1.3** используются следующие обозначения: для электронов: θ – угол рассеяния, $\delta(\theta)$ – поправка к углу рассеяния, вызванная кулоновским отталкиванием в электронном сгустке; k_0 и k_s – волновые векторы для падающих и рассеянных электронов соответственно; s – вектор передачи импульса в лабораторной системе координат XYZ ; λ – длина волны электронов:

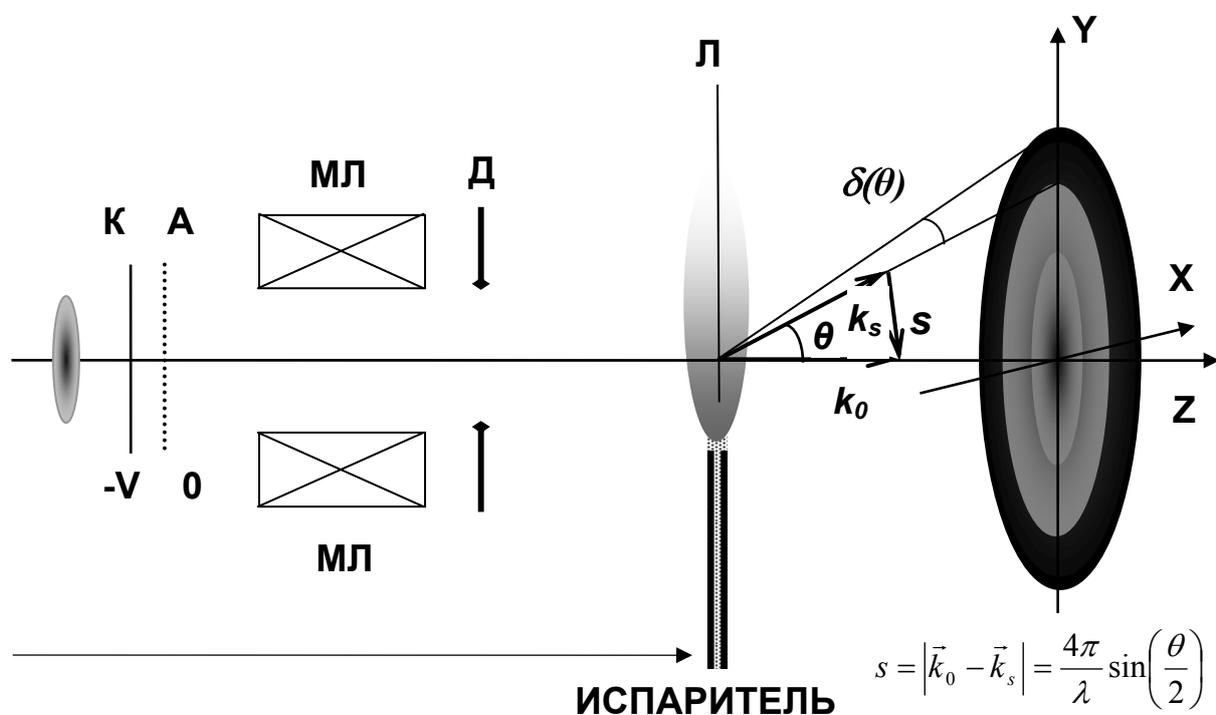


Рисунок 1.3 – Схема эксперимента ЭД в газе

Важнейшие детали электронографа: **К** – катод, **А** – анод, **МЛ** – магнитные линзы (фокусировка луча), **Д** – диафрагма, **Л** – криоловушка (вымораживатель); в плоскости **XY** расположен «детектор» рассеянных электронов (фотопластинка, CCD-матрица и т.п.), перед которым устанавливается сектор [104] для выравнивания среднего сигнала интенсивности по s (т.к. полная интенсивность спадает как s^{-4} [47]), а в центре сектора располагается ловушка не рассеявшихся электронов луча.

Высокоэнергетический (в интервале энергий 40-100 кэВ, что при $60 \div 80$ кэВ соответствует скорости электронов $\approx 1/2$ скорости света), монохроматический, но некогерентный, пучок электронов испускается катодом в колонне с поддерживаемым за счёт непрерывной откачки вакуумом 10^{-5} – 10^{-8} мм рт. ст., фокусируется магнитными линзами и упруго рассеивается на молекулах (каждый электрон на отдельной молекуле) в малой области вблизи сопла испарителя на струе изучаемого вещества, истекающей из камеры испарителя в область рассеяния под давлением ~ 0.01 – 1 мм рт. ст. (определяется температурой камеры испарителя). За областью рассеяния струя исследуемого вещества улавливается криоловухкой, а часть исходного пучка электронов (не испытавших рассеяния) улавливается ловушкой электронов (см. **Рисунок 1.3**). Сферические волны от акта рассеяния каждого отдельного электрона на отдельной молекуле либо интерферируют, давая молекулярный вклад $I_{mol}(s)$ (молекулярная интенсивность рассеяния), либо не интерферируют, давая вклад в атомное рассеяние $I_{at}(s)$ (интенсивность атомного рассеяния), и фиксируются «детектором» (фотопластинкой или её современным цифровым аналогом [47; 48])

Дифрактограмма имеет радиально симметричный характер и состоит из концентрических колец. Светлые области на пластинке (пониженная интенсивность рассеянных электронов под соответствующим углом s) плавно переходят в более тёмные (повышенная интенсивность рассеяния) и наоборот. Сигнал полной интенсивности $I_{tot}(s) = I_{at}(s) + I_{mol}(s) + I_{ext}(s)$ (где $I_{mol}(s)$ – молекулярный вклад в интенсивность рассеяния, $I_{at}(s)$ – вклад атомного и $I_{ext}(s)$ – постороннее рассеяние) спадает как s^{-4} [47] $\{s = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)\}$, s обычно меняется в интервале $3 \div$

50 Å⁻¹ [47]. Для максимального вмещения этого сигнала в динамический диапазон фотоматериала (или обобщённого детектора) издавна применяется секторная методика, позволяющая выровнять уровни сигнала на всём доступном интервале углов рассеяния. Вращающийся сектор расположен в нескольких мм над фотопластинкой параллельно ей и перпендикулярно электронному пучку. Сигнал полной интенсивности, помимо вкладов от рассеяния на ядрах, содержит и вклад от постороннего рассеяния [47, 107]. Из общего сигнала полной интенсивности $I_{tot}(s)$ с помощью отработанной методики выделяется сигнал молекулярной интенсивности $I_{mol}(s)$ (при минимизации вклада постороннего рассеяния и знании секторной функции) или в более удобном для оперирования варианте в виде **приведённой молекулярной интенсивности $M(s)$** (классическая формула [47, с. 105] – (1.21), или формула на основе ППЭ – (2.2)).

Построение функционала невязки между экспериментальной и теоретической функциями молекулярной интенсивности и его минимизация позволяет решить обратную структурно-динамическую задачу (ОЗ, см. раздел 1.4 ниже): оптимизировать структурные параметры, параметры силового поля молекулы, а также проверить некоторые гипотезы о внутримолекулярной динамике (особенностях движения ядерной плотности).

1.3.3 От атомного рассеяния к молекулярному.

Рассеяние электрона на одном атоме в приближении Борна даётся следующим выражением [46 – 48] для сечения рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{p'}{p} \left| \iint U e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \phi_n^* \phi_0 d\tau dV \right|^2 d\Omega, \quad (1.12)$$

где \mathbf{p} и \mathbf{p}' – импульсы налетающего и рассеянного электронов, описываемых ВФ свободной частицы; ϕ_0 и ϕ_n – ВФ атома до и после столкновения; U – потенциальная энергия взаимодействия атома и электрона; $\mathbf{q} = (\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$ – волновой

вектор; dV – элемент объёма; $d\tau$ – элемент конфигурационного пространства электронов атома; при упругом рассеянии $p' = p$ и следовательно $n = 0$.

Усреднённая энергия взаимодействия налетающего электрона и атома (ядро в начале координат) получается интегрированием по электронному конфигурационному пространству атома:

$$U_{at}(\mathbf{r}) = \int U \phi_n^* \phi_0 d\tau \quad (1.13)$$

В приближении Борна-Оппенгеймера (БО) [4, 5; 8 – 10] волновая функция молекулы распадается на электронный и ядерный сомножители $\Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \phi_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \phi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$, а амплитуда рассеяния после усреднения по координатам $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ сведётся к:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \frac{m}{2\pi\hbar^2} \iint U e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \Phi_n^* \Phi_0 d\tau dV dV_1 \dots dV_{N_e} = \\ &= \frac{m}{2\pi\hbar^2} \iint \bar{U}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r} - \mathbf{R}_N) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \phi_n^* \phi_0 d\tau dV \end{aligned} \quad (1.14)$$

Дальнейшее упрощение выражения усреднённой потенциальной энергии взаимодействия электрона с молекулой связано с учётом основного вклада в рассеяние от ядер и электронов внутренних остовов независимых атомов [47] в виде:

$$\bar{U}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r} - \mathbf{R}_N) = \sum_{k=1}^N U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \quad (1.15)$$

в результате чего амплитуда рассеяния приводится к виду:

$$A(\mathbf{q}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{k=1}^N \int U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)} dV \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_k} \phi_n^* \phi_0 d\tau \quad (1.16)$$

А т.к. выделяемый фактор зависит только от \mathbf{q} :

$$f_k(\mathbf{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)} dV \quad (1.17)$$

то для амплитуды в итоге получаем:

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^N f_k(\mathbf{q}) \langle \phi_0 | e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_k} | \phi_0 \rangle \quad (1.18)$$

В силу изотропности задачи амплитуда дальше усредняется по всем ориентациям молекул по направлению вектора \mathbf{q} в предположении сферической симметрии $f_k(\mathbf{q})$:

$$A(s) = \sum_{i,j=1}^N f_i(s) f_j(s) \langle \phi_0 | \frac{\sin s |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}{s |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} | \phi_0 \rangle, \text{ где } s = |\mathbf{q}|. \quad (1.19)$$

Из этой формулы видна зависимость интенсивностей рассеяния $I_{mol}(s)$ (или $M(s)$) от структуры молекулы (через координаты ядер) и параметров ППЭ (через колебательную волновую функцию молекулы, квадрат которой есть плотность вероятности межъядерных расстояний).

В окончательном виде для свободных молекул получаются следующие классические выражения для интенсивности рассеяния электронов в традиционной ЭД в газах (см. [47, 48]):

$$I_{tot}(s) = I_{at}(s) + I_{mol}(s) = I_{at}(s)(1 + M(s)), \quad (1.20)$$

где с учётом неупругого рассеяния [47]

$$I_{at}(s) = \sum_{i=1}^N \left\{ |f_i(s)|^2 + \frac{4S_i(s)}{s^4} \right\}.$$

И для приведённой молекулярной интенсивности имеем:

$$sM(s) = \sum_{i,j \neq i} \frac{g_{ij}(s)}{R_{ij}} \exp(-\frac{1}{2} l_{ij}^2 s^2) \sin(sR_{ij} - s^3 \kappa_{ij}), \quad (1.21)$$

и $g_{ij}(s)$ в явном виде
$$g_{ij}(s) = \frac{|f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]}{\sum_{k=1}^N \left\{ |f_k(s)|^2 + \frac{4S_k(s)}{s^4} \right\}}$$

Здесь термически средние: R_{ij} – межъядерные расстояния, l_{ij} – амплитуды, κ_{ij} – индексы асимметрии, уточняемые как эмпирические в классической схеме

ЭД в газах [47]; $S_k(s)$ – поправка на неупругое рассеяние для k -го атома, $|f_i(s)|$, η_i – модуль и фаза атомной амплитуды для i -го атома из таблиц [66].

Отмеченная явная зависимость амплитуды рассеяния (1.19) и, следовательно, интенсивности рассеяния от структуры и плотности вероятности межъядерных расстояний $P(r_{ij}) = |\phi_0|^2$ позволяет построить аналитические выражения для молекулярной интенсивности рассеяния в виде функции от равновесных межъядерных расстояний и параметров ППЭ молекулы на основе кумулянтного разложения $P(r_{ij})$ («потенциальный подход»).

Кумулянтное разложение [20; 115; 117] – эффективный метод представления плотности вероятности межъядерных расстояний и наблюдаемых на её основе (молекулярной интенсивности рассеяния, термически средних расстояний, среднеквадратичных амплитуд, параметров асимметрии) для вычисления теоретических интенсивностей рассеяния в ЭД на основе параметров ППЭ для любых статистических ансамблей, как равновесных, так и неравновесных:

$$sM(s) = \sum_{i < j} \frac{g_{kl}(s)}{r_{c,ij}} \exp \left[\sum_{n=1} \frac{(is)^{2n}}{(2n)!} r_{c,ij}^{2n} \right] \times \sin \left[\sum_{n=0} \frac{i^{2n} s^{2n+1}}{(2n+1)!} r_{c,ij}^{2n+1} \right], \quad (1.22)$$

где r_c^m – кумулянт степени m .

Кумулянты – это неприводимые средние моменты [115]: определяются как коэффициенты в разложении логарифма характеристической функции плотности вероятности в ряд Маклорена. Подход на основе кумулянтов позволяет последовательно учесть различные факторы [117]: асимметрию, негауссовость функций распределения, неравновесность ансамбля. Использование кумулянтов положило начало систематического подхода к выводу выражений для интенсивности рассеяния, как для различных типов потенциалов (гамильтонианов), так и для различных статистических ансамблей.

В главах, посвящённых исследованию жёстких и нежёстких молекул, представлены способы вычисления приведённых молекулярных интенсивностей рассеяния $M(s)$ с использованием кумулянтов (зависящих от параметров ППЭ): в случае ДМА (2.2), и в случае ДБА (3.1.2) соответственно. Случай ДМА является ключевым в силу существенной величины вклада от жёстких фрагментов моле-

кулы (соответствующих высоким частотам быстрых движений) в дифракционную картину, в том числе и для нежёстких молекул (см. раздел 1.2.3 выше), обычно содержащих в основном жёсткие фрагменты, слегка откликающиеся на ДБА (исключения см. в разделе 4.3.2.2 ниже).

1.4 Совместная обработка экспериментальных данных электронной дифракции, молекулярной спектроскопии и данных квантовой химии. – Методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач

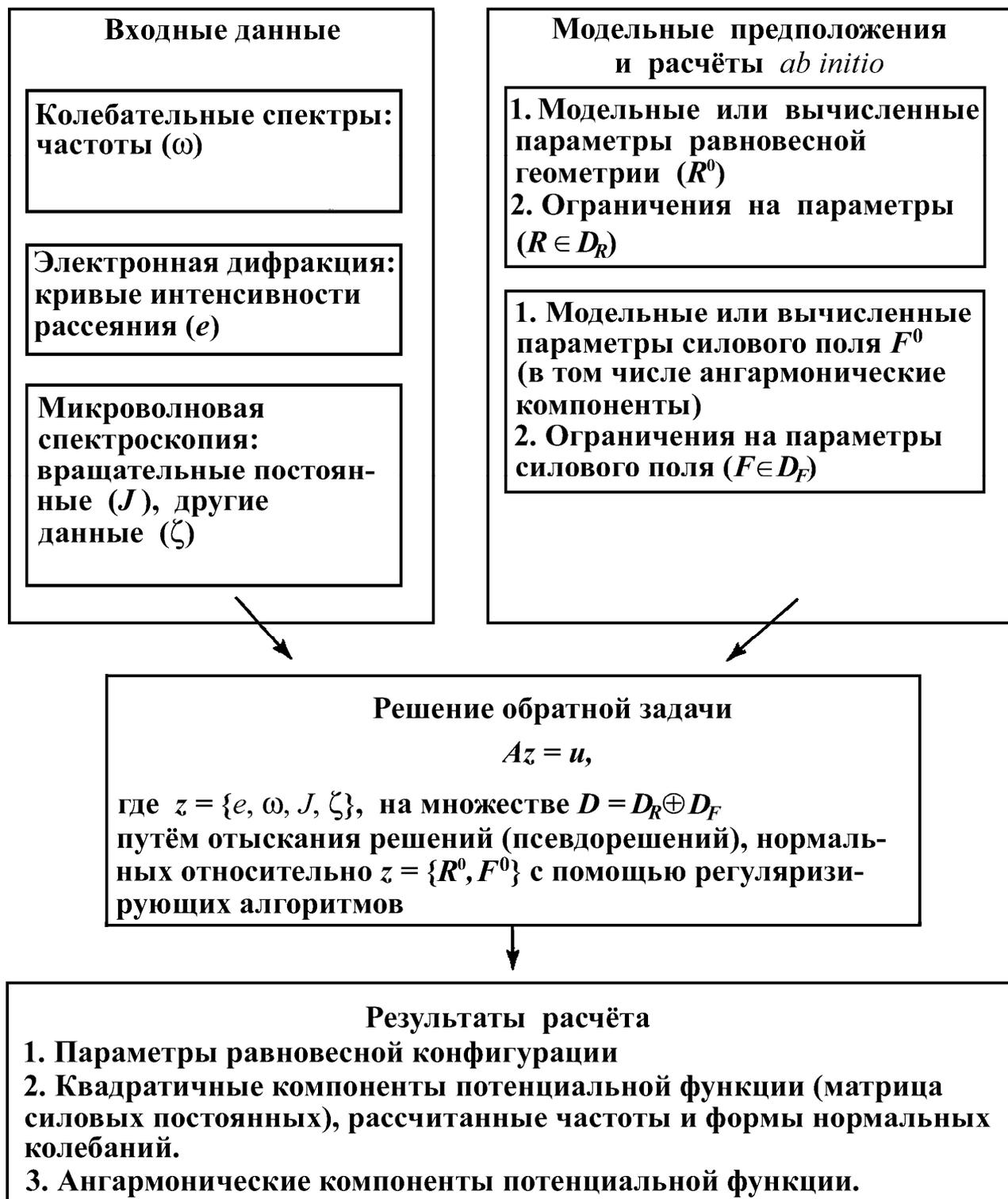


Рисунок 1.4 – Алгоритм решения обратной структурно-динамической задачи [29].

Основой решения обратной структурно-динамической задачи (ОЗ) ([29], **Рисунок 1.4**) в электронной дифракции с использованием данных колебательной и МВ спектроскопии, дополненных расчётами КХ, являются следующие составляющие: 1) полные интенсивности рассеяния электронов $I_{tot}(s) = (I_{at}(s) + I_{mol}(s))$, полученные из эксперимента (дифракционной картины) с помощью методики первичной обработки [65]; 2) выделенная из $I_{tot}(s)$ экспериментальная молекулярная интенсивность рассеяния $I_{mol}(s)$ ($sM(s)$) с помощью проведения монотонной (неосциллирующей) линии фона [47]; 3) спектральные данные (при наличии), используемые для уточнения параметров ППЭ (частоты ИК, КР) и структурных геометрических параметров (данные МВС); 4) квантово-механический молекулярный гамильтониан, построенный с использованием ППЭ из КХ расчетов; 5) решение УШ (непосредственно или с помощью АТВ) в виде плотности вероятности межъядерных расстояний, используемое для вычисления теоретической приведенной молекулярной интенсивности рассеяния $M(s)$ ((1.21), (2.2), (3.8)). На основе 1) – 5) многократно строится невязка между теоретическими и экспериментальными данными. С помощью методов регуляризации Тихонова в их современном применении к совместной обработке экспериментальных данных ЭД, МС (ИК, КР и МВС), дополненных данными КХ [29; 47; 30–45] и **варьированием параметров ППЭ и равновесных межъядерных расстояний** выполняется минимизация невязки. На выходе получают: уточненные параметры гармонического и ангармонического силового поля молекулы, динамические характеристики жёстких и нежёстких движений в молекуле (ДМА и ДБА), равновесные геометрические параметры.

1.4.1 О динамике и строгости применяемых моделей.

$$\begin{array}{l}
 \text{МС} \xrightarrow[\text{масштаб}]{\text{уточнение}} \text{ППЭ} \xrightarrow[\text{·(АТВ·БО)}]{\text{Ур. Шрёдингера}} |\Psi(r)|^2 \xrightarrow[\text{средние}]{\text{ТТВ}} \{r_{c,ij}^{(n)}\} \xrightarrow{(1)} \\
 sM_{\text{теор.}}(s) \xrightarrow[\text{ОЗ}]{\text{функционал · Тихонова}} \{k_{xy}, k_{xyz}\}; \{r_e, r_g = r_e + \langle \Delta r \rangle_T\}
 \end{array}$$

На выходе: – параметры уточнённой ППЭ $\{k_{xy}, k_{xyz}\}$ и уточнённые структуры $\{r_e, r_g = r_e + \langle \Delta r \rangle_T\}$

$\{r_{c,ij}^{(n)}\}$ – кумулянты

МС – молекулярная спектроскопия

АТВ – адиабатическая теория возмущений (метод Борна-Оппенгеймера)

ТТВ – термодинамическая теория возмущений [118]

Под динамикой подразумевается всё, что связано с решением УШ, динамического по своему смыслу: сама ППЭ, плотность вероятности (квадрат ВФ), и всё, что на их основе рассчитывается (средне квадратичные амплитуды, поправки к межъядерным r_e -расстояниям, барьеры, заселённости).

При ангармонических движениях малой амплитуды (ДМА) ядра «засвечиваются» там (ЭД сигнал от них на дифрактограмме), где гармоническое приближение малых колебаний «их не предполагает». Неучёт ангармонизма приводит к рассогласованию (рост R_f в ОЗ) Учёт вклада ангармоничности колебаний позволяет получать r_e -структуру. Жёсткие степени свободы ($\sim 3N-6$) вносят основной вклад в дифракционную картину. При ДБА сигналы ЭД от ядер, участвующих в ДБА атомов, «засвечиваются» на дифрактограмме там, где ангармоническая модель ДМА «их не предполагает». Использование модели ДМА вместо ДБА в случае нежёстких молекул приводит к значительному рассогласованию — рост R_f (см. разделы 4.2.3 и 4.3.5). Нежёстких координат обычно мало (1-3) и связаны они чаще с деформациями или внутренним вращением. **Методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**, применяемая в этой диссертации, все эти тонкости учитывает: для этого используются теоретические модели ДМА (жёсткие молекулы, см. 2.2)

и ДБА (нежёсткие молекулы, см. 3.1.2). Правильный учёт динамики на основе теоретических моделей позволяет надёжнее определять $r_e(r_g)$ -структуру из эксперимента с наименьшим рассогласованием (R_f) (см. разделы 4.2.3 и 4.3.5). Поскольку количество экспериментальных данных (значений измеренных величин) ЭД и МС конечно (**Рисунок 1.4**), то теоретическая модель в нашей обратной задаче конечномерна, а сходимость по норме в конечномерном пространстве к пределу эквивалентна поточечной сходимости.

Строгость модели обусловлена тем, что все искомые величины в этой **методике** $\{r_g, l, \kappa, M(s), \omega\}$ являются теоретически рассчитываемыми на основе теории КМ (АТВ) и ТТВ с использованием ППЭ из КХ. Равновесные геометрические параметры и параметры ППЭ теоретической модели уточняются по экспериментальным данным (ЭД, МС).

Все изложенное выше позволяет уверенно сделать следующие выводы. Из всех рассмотренных выше теоретических и экспериментальных "кирпичиков" в начале XXI столетия сложилась последовательная и конструктивная **методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** (далее везде **методика**). Эта методика совместно использует экспериментальные данные электронной дифракции и молекулярной спектроскопии, дополненные расчётами квантовой химии, и рассчитанные теоретические молекулярные интенсивности рассеяния и спектральные параметры жёстких и нежёстких молекул (для равновесных и неравновесных ансамблей) с самыми разнообразными молекулярными гамильтонианами. Эта практическая квантовая механика в действии, дополненная методами решения некорректных обратных задач. Т.к. подход основан на использовании квантово-механического гамильтониана молекулы и ППЭ, то он с единых позиций описывает все имеющиеся экспериментальные (МС и ЭД) и теоретические (КМ и КХ) данные, позволяя ставить и решать задачи в квантово-механической парадигме.

Глава 2 Равновесная структура и внутримолекулярная динамика жёстких молекул, описываемых ангармонической моделью движений малой амплитуды

Результаты данной главы опубликованы в статьях [30], [32]¹.

2.1 Введение

Минимизация невязки между теоретической и экспериментальной интенсивностями рассеяния на всей, доступной для измерения области изменения параметра рассеяния s , – сложившаяся общепризнанная в структурных исследованиях ЭД процедура получения термически средних по равновесному ансамблю расстояний r_g при температуре эксперимента. Одним из полезных иллюстративных результатов ОЗ является функция $F(r)$ – функция радиального распределения (ФРР, распределения межъядерных расстояний) – отражающая весь спектр межъядерных расстояний в молекуле: от минимального до максимального по величине. На первых этапах развития ЭД исследовались свободные молекулы из небольшого числа атомов, для которых число пиков на кривой $F(r)$ совпадало с числом разных межъядерных расстояний в молекуле (**Рисунок 4.14**), или средне и высоко симметричные молекулы, для которых пики соответствовали группам эквивалентных межъядерных расстояний, что облегчало отнесение пиков и определение их параметров (**Рисунок 2.8**). В большинстве же молекул неэквивалентные межъядерные расстояния близки по величине, и поэтому пики, отвечающие им на кривой $F(r)$, сливаются (**Рисунок 3.3**, **Рисунок 3.6**). Последнее усложняет отнесение и определение значений $r_{e(a,g)}$ -параметров из-за возникающих корреляций между уточняемыми параметрами [47].

¹ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Новосадов Б. К., Саакян А. С. Определение равновесной структуры жестких молекул электронографическим методом. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчётов. // Журн. структ. химии. — 2004. — Т. 45, № 5. — С. 822–829.

Хайкин Л. С., Грикина О. Е., Карасев Н. М., **Ковтун Д. М.**, Кочиков И. В. Электронографическое исследование равновесной структуры гексаметилентетрамина с использованием данных квантовой химии и колебательной спектроскопии // Журн. физич. химии. — 2014. — Т. 88, № 4. — С. 638–642. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в обеих статьях составляет 50%

Следствием интегрального характера метода ЭД является необходимость одновременного уточнения всех параметров, т.к. изменение каждого параметра меняет невязку в целом (в каждой точке s).

Современная практика решения ОЗ на основе экспериментальных интенсивностей рассеяния ЭД активно использует данные ИК, КР и МВ спектроскопии и данные КХ. Это увеличение массива используемых данных направлено на уточнение возможно **большого** числа параметров и повышение надёжности их определения. Как уже обсуждалось в гл. 1, универсальным языком для описания и трактовки всего массива теоретических и экспериментальных молекулярных данных является подход на основе равновесной геометрии и параметров ППЭ (квадратичных, кубических и т.д. силовых постоянных).

Общим местом в области физической химии и химической физики является применение методов статистической термодинамики: в рамках метода ЭД в газовой фазе термически средние по статистическому ансамблю величины (термически средние расстояния и амплитуды) однозначно выражаются через фундаментальные молекулярные постоянные (r_e -параметры и силовые поля 2–3(4) степеней). Заметная разница (сдвиг) $\Delta r = r_g - r_e$ и асимметричность κ пиков функции радиального распределения $F(r)$ (ФРП) проистекает из ангармоничности колебаний и превышает экспериментальную точность метода ЭД (определение r_g -расстояний) поэтому ангармоничность может и должна учитываться. Далее будет кратко описана современная реализация метода ЭД в газовой фазе для жёстких молекул на основе систематического использования параметров ППЭ (современная версия «потенциальной методики» [15 – 17; 20; 21; 23 – 26]) – **методика на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**. Решение ОЗ на основе совместной обработки данных (ЭД, спектроскопии и КХ) на основе параметров ППЭ освещено в [30], а более подробно развитие представлено в [30; 31 – 35; 40; 41; 116].

2.2 Теоретическая модель интенсивности рассеяния электронов в электронной дифракции для случая движений малой амплитуды на основе параметров поверхности потенциальной энергии. ELDIFF

Результаты данного раздела 2.2 опубликованы в работе [30]¹.

В методе ЭД структура молекулы с постоянно меняющимися расстояниями между ядрами в связи с колебаниями относительно минимума ППЭ БО [47] фиксируется на «детекторе» (см. 1.3.2) как сумма кольцеобразных диффузных термов (вкладов), соответствующих каждой паре атомов. Бесконечное разложение молекулярной интенсивности рассеяния $I_{mol}(s)$ в ряд по кумулянтам (т.е. коэффициентам в разложении логарифма характеристической функции плотности вероятности в ряд Маклорена [115]) функции плотности вероятности $P_{ij}(r_{ij})$ или $P_{ij}(r_{ij})/r_{ij}$ является наиболее общим и удобным способом вывода аналитических формул для интенсивности рассеяния [20]. Бесконечное разложение $sM(s)$ тогда выглядит так:

$$sM(s) = \sum_{i < j} \frac{g_{kl}(s)}{r_{c,ij}} \exp \left[\sum_{n=1} \frac{(is)^{2n}}{(2n)!} r_{c,ij}^{2n} \right] \times \sin \left[\sum_{n=0} \frac{i^{2n} s^{2n+1}}{(2n+1)!} r_{c,ij}^{2n+1} \right] \quad (2.1)$$

Для жёстких молекул достаточно ограничиться тремя первыми кумулянтами $r_{c,ij}^{(n)}$ ($n=1, 2, 3$) [30]:

$$M(s) = \sum_{i < j} g_{ij}(s) (sr_{c,ij}^{(1)})^{-1} \exp(-s^2 r_{c,ij}^{(2)} / 2) \sin(sr_{c,ij}^{(1)} - s^3 r_{c,ij}^{(3)} / 6) \quad (2.2)$$

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}; g_{ij}(s) = \frac{1}{I_{at}(s)} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]$$

Где λ – длина волны электронов, θ – угол рассеяния; $g_{ij}(s)$ – произведения атомных факторов рассеяния [66], индексы $i < j$ нумеруют атомы в термах межъядерных расстояний, из которых суммируется приведённая молекулярная интен-

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., Ковтун Д. М., Новосадов Б. К., Саакян А. С. Определение равновесной структуры жестких молекул электронографическим методом. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов. // Журн. структ. химии. — 2004. — Т. 45, № 5. — С. 822–829. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад соискателя составляет 50%

сивность рассеяния электронов $M(s)$; кумулянты $r_{c,ij}^{(n)}$ от степеней межъядерных расстояний r_{ij}^n , если используется функция распределения в виде $P_{ij}(r_{ij})/r_{ij}$. Формула (2.2) совпадает с классической формулой ЭД в газах ((1.21), [47, с. 105]), а кумулянты соответствуют 3 уточняемым параметрам в ней: $r_{c,ij}^{(1)}$ – расстоянию $r_{a,ij}$ (см. (1.10)), $r_{c,ij}^{(2)}$ – амплитуде l_{ij} (см. (1.11)), $r_{c,ij}^{(3)}$ – индексу асимметрии κ_{ij} . В классической ЭД в газах термически средние параметры $(r_{a,ij} / r_{g,ij}, l_{ij}, \kappa_{ij})$ подгонялись эмпирически как бесструктурные. В случае l_{ij} это приводило к рассогласованию: получались разные амплитуды в обратной структурной и спектральной задачах. Кумулянты же и частоты **одновременно определяются** уточняемыми параметрами ППЭ (т.е. согласованно) (2.2), и подобного рассогласования между амплитудами (из ЭД и МС) не возникает.

ППЭ многоатомной молекулы, как функция многих переменных, представляется в виде ряда Тейлора по обобщённым (естественным) координатам q :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} f_{ijk} q_i q_j q_k + \dots, \quad (2.3)$$

или по нормальным координатам Q :

$$U = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{klm} \delta_{klm} Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (2.4)$$

Кумулянты в (2.2) выражаются через средние межъядерных расстояний, которые можно вычислить через средние координат колебаний, например, через степени нормальных координат $\langle Q_k Q_l Q_m Q_n \rangle$. Для получения выражений $\langle Q_k Q_l Q_m Q_n \rangle$ используется техника термодинамической ТВ на основе решения интегрального уравнения Блоха [117; 118; 119]. Это позволяет при суммировании изящно обойти проблему случаев вырожденных состояний в обычной ТВ, приводящую к сингулярностям из-за резонансов Ферми [120]. Тогда как в термодинамической ТВ не возникает проблем с резонансами и получаются регулярные выражения.



Рисунок 2.1 – Алгоритм решения обратной структурно-динамической задачи для жёстких молекул на основе данных ЭД с использованием программы ELDIFF

Пусть пара атомов и вектор, их соединяющий, $\mathbf{r} = r_e \mathbf{e} + \Delta \mathbf{r}$, где $r_e \mathbf{e}$ – этот вектор в равновесной конфигурации, а $\Delta \mathbf{r}$ – колебательное смещение. В силу линейности нормальных координат существуют такие постоянные векторы \mathbf{A}_k , что $\Delta \mathbf{r} = \sum_k \mathbf{A}_k Q_k$. Обозначим $h_k = (\mathbf{e}, \mathbf{A}_k)/r_e$ и $H_{kl} = (\mathbf{A}_k, \mathbf{A}_l)/r_e^2$, тогда получим первые

четыре кумулянта функции $P_{ij}(r_{ij})/r_{ij}$ в виде:

$$\begin{aligned} r_c^{(1)} &= r_a = r_e \left[1 + \chi + \frac{\psi - 3\varphi}{2} + \frac{5\mu - 3\lambda}{2} - \frac{3\rho - 30\sigma + 35\tau}{8} + \chi(\psi - 3\varphi) \right]; \\ r_c^{(2)} &= l^2 = r_e^2 \left[\varphi + \lambda - 2\mu + \frac{\rho - 12\sigma + 15\tau}{4} - \frac{(\psi - 3\varphi)(\psi - 5\varphi)}{4} - \chi(\psi - 4\varphi) \right]; \end{aligned} \quad (2.5)$$

важнейший случай термически средних $r_{a(g)} = r_e + \Delta r_{a(g)}$ (см. (1.9), (1.10)) и средние квадратичные амплитуды l (см. (1.11));

$$\begin{aligned} r_c^{(3)} &= r_e^3 \left[\mu - 3\chi\varphi + \frac{3\sigma - 5\tau}{2} - \frac{3}{2} \varphi(\psi - 3\varphi) \right]; \\ r_c^{(4)} &= r_e^4 [\tau - 3\varphi^2] = 0. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Обозначения в формулах (2.5), справедливых в 1-ом порядке ТВ, расшифровываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \chi &= \sum_k h_k \langle Q_k \rangle, & \lambda &= \sum_{klm} h_k H_{lm} \langle Q_k Q_l Q_m \rangle, \\ \varphi &= \sum_{kl} h_k h_l \langle Q_k Q_l \rangle, & \rho &= \sum_{klmn} H_{kl} H_{mn} \langle Q_k Q_l Q_m Q_n \rangle, \\ \psi &= \sum_{kl} H_{kl} \langle Q_k Q_l \rangle, & \sigma &= \sum_{klmn} h_k h_l H_{mn} \langle Q_k Q_l Q_m Q_n \rangle, \\ \mu &= \sum_{klm} h_k h_l h_m \langle Q_k Q_l Q_m \rangle, & \tau &= \sum_{klmn} h_k h_l h_m h_n \langle Q_k Q_l Q_m Q_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Итак, знание средних от нормальных координат позволяет учесть влияние ангармонических колебаний на термические средние в ЭД. В гармоническом приближении **ненулевыми** оказываются только средние от четных степеней:

$$\langle Q_k^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_k} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_k}{2kT}; \quad \langle Q_k^4 \rangle = 3\langle Q_k^2 \rangle^2; \quad \langle Q_k^2 Q_l^2 \rangle = \langle Q_k^2 \rangle \langle Q_l^2 \rangle \quad \text{при}$$

$k \neq l$.

В 1-ом порядке ТВ средние значения от четных степеней координат не изменяются, а средние значения от нечетных степеней выражаются следующим образом

$$\begin{aligned} \langle Q_k \rangle &= -\frac{1}{2\omega_k^2} \sum_l \delta_{kll} \langle Q_l^2 \rangle; \\ \langle Q_k^3 \rangle &= 3\langle Q_k \rangle \langle Q_k^2 \rangle + \delta_{kkk} X_{kkk}; \\ \langle Q_k^2 Q_l \rangle &= \langle Q_l \rangle \langle Q_k^2 \rangle + \delta_{kkl} X_{kkl} \quad \text{при } k \neq l; \\ \langle Q_k Q_l Q_m \rangle &= \delta_{klm} X_{klm} \quad \text{при } k \neq l, k \neq m, m \neq l, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где (см. [117])

$$X_{klm} = \frac{\hbar^3}{6kT\omega_k\omega_l\omega_m} \left\{ \frac{\operatorname{sh}(z_k + z_l + z_m)}{z_k + z_l + z_m} + \frac{\operatorname{sh}(z_k - z_l + z_m)}{z_k - z_l + z_m} + \frac{\operatorname{sh}(z_k + z_l - z_m)}{z_k + z_l - z_m} + \frac{\operatorname{sh}(z_k - z_l - z_m)}{z_k - z_l - z_m} \right\} \quad (2.9)$$

и $z = \hbar\omega/2kT$.

Алгоритм решения ОЗ на основе данных ЭД для **жёстких молекул** в общем виде представлен на рисунке (Рисунок 2.1, см. также раздел 1.4).

Таким образом, если гармонические и ангармонические части силового поля известны (ППЭ рассчитана методами КХ или её параметры определены из эксперимента), осуществима взаимнообратимая процедура для структур: $\{r_e\} \leftrightarrow \{r_a, r_g\}$. Как будет продемонстрировано далее на примере исследуемых молекул 1,2-тиаарсола и уротропина, полученные на основе этого алгоритма (**Рисунок 2.1**) r_e -структуры хорошо согласуются с методом КХ уровня CCSD(T), (заметно лучше, чем методом MP2 см. Таблица 2.6).

2.3 Уточнение r_e -структуры и динамических параметров молекулы 1,2-тиаарсола в рамках динамической модели движений малой амплитуды

Результаты данного раздела 2.3 опубликованы в работе [30]¹

Также результаты представлены на 18-ом международном симпозиуме по газовой электронографии в Германии (Австрии) в 2019 г. [121].

В данном разделе поставлена и решена задача систематического применения теории, изложенной в разделе 2.2 для жёстких молекул [30]. Получена равновесная структура молекулы 1,2-тиаарсола (Рисунок 2.2) и оценено влияние на неё динамических эффектов ППЭ с использованием экспериментальных данных ЭД из [122], статистики для силовых полей [80; 123; 124] и КХ расчётов для построения начального приближения молекулярной модели.

В исходной статье группы профессора Хедберга [122] использовалась стандартная методика ЭД, поэтому были получены только r_g -параметры и скорректированная на гармонические поправки r_α -структура. Также было проведено сравнение с результатами КХ только для **оценки** равновесной конфигурации молекулы. Так как полновесная ангармоническая модель авторами не применялась, экспериментальное определение (а не оценка) r_e -геометрии 1,2-тиаарсола в [122] не осуществлено. С научной точки зрения интересно его определение с помощью современной теоретически строгой **методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**. Молекула состоит из атомов 1-4 периода ТМ и обладает разнообразным связывым "содержанием". Молекула 1,2-тиаарсола интересна как с точки зрения прикладной науки для пополнения баз данных равновесными молекулярными постоянными, так и с точки зрения фундаментальной науки для тестирования методов КХ на основе ВФ уровня ПХФ, апробации гибких базисов для описания

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Новосадов Б. К., Саакян А. С. Определение равновесной структуры жестких молекул электронографическим методом. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов. // Журн. структ. химии. — 2004. — Т. 45, № 5. — С. 822–829. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад соискателя составляет 50%

молекул из элементов 1-4 периода ТМ [125; 126; 127; 128] и разработки новых базисов (например, для методов с явным учётом корреляции R12, F12 [55; 59]).

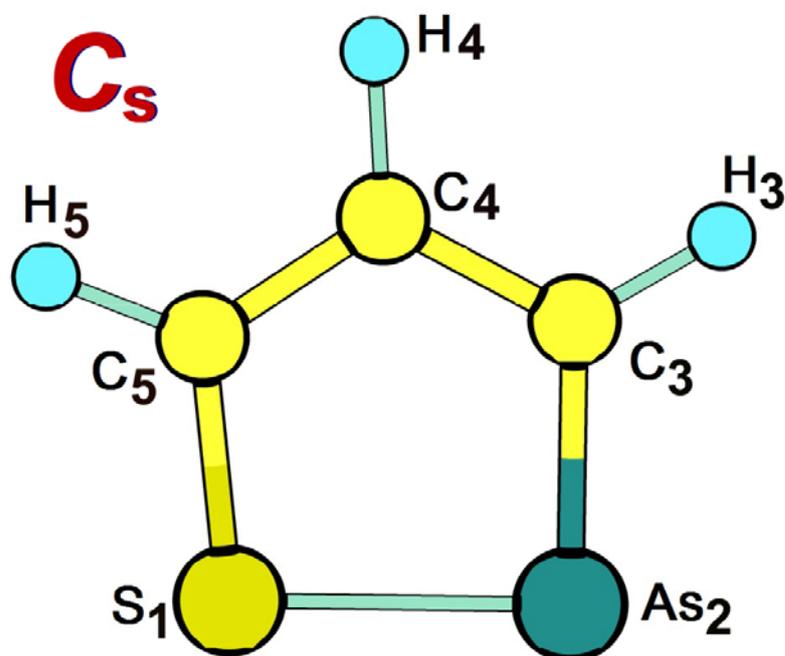


Рисунок 2.2 r_e - конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола (симметрия C_s)

2.3.1 *Данные электронной дифракции для 1,2-тиаарсола*

В повторном исследовании 1,2-тиаарсола [30] использованы данные ЭД в виде таблиц значений интенсивностей рассеяния из работы [122] (про параметры эксперимента см. **Сводную Таблицу**, ПРИЛОЖЕНИЕ А, Таблица 4.9).

2.3.2 *Квантово-химические расчёты, молекулярная модель, колебательные поправки*

С помощью программного пакета KX GAUSSIAN 2003 [56] оптимизацией на уровнях B3LYP/6-31G*, MP2/6-31G* и HF/6-31G* уточнена равновесная геометрия 1,2-тиаарсола и рассчитаны квадратичные и кубические силовые поля. Данные этих расчётов в дальнейшем использовались в структурно-динамической ОЗ для уточнения силовых полей и получения равновесной геометрии. Также для анализа и сравнения были проведены расчёты с базисом 6-311G++(d,p) выше

перечисленными методами и отдельно методом ВЗLYP с корреляционно согласованными валентными базисами семейства $ss-pVnZ$. [125] (Таблица 2.1). Во всех расчётах исследуемая молекула 1,2-тиаарсола плоская. Симметрия минимума C_s , подтверждена анализом 6-ти низших частот, отвечающих движению центра масс и вращению молекулы как целого, а наименьшая из частот внутренних степеней свободы $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 2.2). Поэтому молекула 1,2-тиаарсола рассматривается как жёсткая в рамках динамической модели ДМА. Квадратичные и кубические силовые поля масштабированы с использованием одного множителя для гармонических силовых постоянных в соответствии с [124]: 0,9243 (ВЗLYP/6-31G*), 0,89 (MP2/6-31G*), и 0,8016 (HF/6-31G*). Мотивировка и численные оценки [98] обосновывают допустимость "масштабирования одним множителем" не только гармонических, но и ангармонических постоянных: масштабирование ангармонического параболоида ППЭ вблизи минимума целиком.

Так как в плоской молекуле 1,2-тиаарсола 13 полносимметричных колебаний, то для описания плоской конфигурации молекулы требуется 13 независимых параметров. А поскольку атомы водорода дают слабый вклад в интенсивность рассеяния, параметры: углы C–C–H и разности расстояний C–H, – фиксировались на значениях из КХ метода MP2/6-31G* (Таблица 2.1, Таблица 2.4). Таким образом, для построения молекулярной модели в набор из 8-ми варьируемых параметров вошли 5 длин r_e {S–C, S–As, As–C, C₃–C₄, C₄–C₅}, 2 угла \angle_e {C–S–As, S–As–C} и среднее $r_e(\text{C–H})_{\text{сред.}}$.

Колебательные поправки к r_e -параметрам 1,2-тиаарсола рассчитаны с помощью ангармонической модели для случая ДМА (раздел 2.2) с использованием данных КХ. В связи с этим интересно убедиться в **независимости результата** (обработки эксперимента ЭД) от применяемого в качестве начального приближения метода КХ.

Результаты расчётов колебательных поправок для уточнённых ППЭ, изначально построенных разными методами КХ, приведены в таблице (Таблица 2.3). Полные и ангармонические поправки к соответствующим расстояниям разнятся в пределах 0.001–0.002 Å. Эти разности ниже экспериментальной погрешности

определения межъядерных расстояний. Следовательно, и r_e -геометрия может быть определена примерно с той же погрешностью, что и термически средние r_g -длины связей в традиционном методе анализа ЭД [47]. Аналогичные выводы получены и в серии работ по определению r_e -структуры других молекул [31; 33; 34; 35; 116].

Важно также, что ангармонические вклады от ППЭ в колебательные поправки в основном заметно превышают экспериментальные ошибки определения длин связей в 1,2-тиаарсоле, и поэтому их необходимо учитывать в прецизионном структурном анализе.

2.3.3 Результаты и обсуждение. Верификация структуры 1,2-тиаарсола с помощью методов *ab initio* среднего и высокого уровня

Определённые из экспериментальных данных параметры r_e -геометрии 1,2-тиаарсола и рассчитанные по ним термически средние длины связей r_g представлены в таблице (Таблица 2.4). Сравнение r_g -параметров из нашей работы и из работы группы профессора Хедберга [122], полученных на основе существенно различающихся методик ЭД, свидетельствует о хорошем совпадении результатов (в том числе и для $r_g(\text{C-H})_{\text{сред.}}$).

Эксперимент ЭД имеет дело с динамикой ядерной плотности, а не с электронной плотностью. Поэтому анализ природы связей в кольце 1,2-тиаарсола возможен на основе экспериментальных данных методов, которые имеют дело с электронной плотностью и могут свидетельствовать об электронной природе связей в 1,2-тиаарсоле.

Таблица 2.1 – Равновесные параметры из расчётов КХ разного уровня [30]

Параметр	CCSD	MP2		HF		B3LYP				
	6-31G*	6-31G*	6-311++ G(d,p)	6-31G*	6-311++ G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	6-31G*	6-311++ G(d,p)
As-S	2.228	2.21	2.212	2.211	2.217	2.248	2.231	2.227	2.246	2.249
As-C ₃	1.821	1.835	1.847	1.792	1.803	1.843	1.839	1.837	1.825	1.84
S-C ₅	1.722	1.712	1.708	1.714	1.712	1.726	1.714	1.71	1.724	1.721
C ₃ -C ₄	1.417	1.405	1.408	1.415	1.415	1.411	1.402	1.401	1.41	1.407
C ₅ -C ₄	1.372	1.381	1.385	1.354	1.355	1.378	1.371	1.371	1.375	1.374
C ₃ -H ₃	1.089	1.088	1.088	1.075	1.076	1.094	1.082	1.081	1.087	1.084
C ₄ -H ₄	1.089	1.088	1.088	1.075	1.076	1.094	1.083	1.083	1.088	1.085
C ₅ -H ₅	1.086	1.085	1.085	1.073	1.074	1.091	1.08	1.079	1.085	1.082
∠As-S-C ₅	95.7	96.5	96.9	95.6	95.7	96	96.2	96.3	95.8	96
∠S-As-C ₃	89.5	89.4	89.2	89.7	89.4	88.8	88.8	88.8	89	88.7
∠S-C ₅ -C ₄	118.6	118	118	118.4	118.5	118.2	118.2	118.1	118.2	118.3
∠S-C ₅ -H ₅	117.1	117.2	117.4	117.5	117.5	117.3	117.4	117.4	117.3	117.2
∠As-C ₃ -H ₃	120.8	120.3	120.1	121.1	120.8	120.3	120.3	120.3	120.6	120.1
∠C ₅ -C ₄ -H ₄	120.6	120.2	120.1	120.9	120.8	120.2	120.1	120.2	120.3	120.2

Таблица 2.2 – Частоты колебаний из КХ (немасштабированные, в см⁻¹)

Частота	B3LYP/ 631G*	B3LYP/ 6311++G(d,p)	B3LYP /cc- pVDZ	B3LYP /cc- pVTZ	Частота	B3LYP/ 631G*	B3LYP/ 6311++G(d,p)	B3LYP/c c-pVDZ	B3LYP/c c-pVTZ
A'					10	757.0	747.5	745.7	750.5
1	3233.5	3207.2	3213.0	3208.7	11	675.4	665.5	664.7	667.6
2	3206.4	3182.9	3187.9	3185.9	12	415.3	409.6	411.1	412.5
3	3185.4	3160.1	3168.2	3159.5	13	362.4	358.1	360.2	363.2
4	1514.4	1486.1	1497.5	1488.2	A''				
5	1404.7	1385.9	1385.0	1391.9	14	953.6	928.0	924.1	937.7
6	1297.9	1277.6	1268.5	1280.9	15	818.5	799.2	790.1	800.5
7	1144.6	1133.1	1114.5	1132.1	16	727.8	711.9	708.8	715.6
8	1079.3	1072.6	1066.1	1075.0	17	529.2	516.3	519.0	523.8
9	844.5	839.4	837.9	843.8	18	304.4	300.9	302.5	305.6

Таблица 2.3 – Колебательные поправки (полные Δr и ангармонические Δr_{anh}) к равновесным межъядерным расстояниям 1,2-тиаарсола

Расстояние	MP2 ^{a)}		B3LYP ^{b)}		HF ^{b)}	
	Δr	Δr_{anh}	Δr	Δr_{anh}	Δr	Δr_{anh}
C–H (среднее)	0.021	0.002	0.020	0.002	0.020	0.003
C ₅ –C ₄	0.008	0.005	0.007	0.004	0.007	0.004
C ₃ –C ₄	0.009	0.005	0.008	0.005	0.008	0.005
S–C ₅	0.009	0.006	0.008	0.006	0.008	0.005
As–C ₃	0.008	0.006	0.008	0.005	0.007	0.005
S–As	0.006	0.005	0.007	0.006	0.008	0.006
C ₃ ...C ₅	0.012	0.009	0.011	0.008	0.010	0.008
S...C ₄	0.010	0.008	0.010	0.008	0.009	0.008
As...C ₄	0.009	0.007	0.009	0.008	0.009	0.008
S...C ₃	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.009
As...C ₅	0.010	0.009	0.010	0.008	0.009	0.008

Примечание. значения получены с использованием различных масштабированных КХ ППЭ (базис 6-31G*); нумерация атомов (Рисунок 2.2); ^{a)} масштабирующий множитель $\gamma = 0.8900$; ^{b)} $\gamma = 0.9243$; ^{b)} $\gamma = 0.8016$.

ЯМР, УФ и масс-спектрометрические эксперименты [122] свидетельствуют об ароматической природе кольца 1,2-тиаарсола. "Укорочение" связей C–C, C–S, As–C и As–S в 1,2-тиаарсоле и других молекулах (подробнее [122]) по сравнению с их одинарными аналогами и "удлинение" связей по сравнению с двойными в ненасыщенных соединениях также свидетельствует в пользу ароматичности кольца 1,2-тиаарсола. Полученные в данном исследовании равновесные межъядерные расстояния $r_e(\text{C}_3\text{--C}_4) = 1.407(6)$, $r_e(\text{C}_4\text{--C}_5) = 1.374(6)$ Å больше среднего значения для двойных связей ($r_{\text{сред.}}(\text{C}=\text{C}) \approx 1.33$ Å) в олефинах, и меньше среднего значения одинарных связей ($r_{\text{сред.}}(\text{C--C}) \approx 1.52$ Å) в алканах (диаграмма статистики распределения межъядерного расстояния C–C – Рисунок 2.3 [53]). Сравнение r_e -расстояний в 1,2-тиаарсоле (Таблица 2.4) с его ароматическим аналогом тиофеном ($r_e(\text{C--S}) = 1.704(2)$, $r_e(\text{C}_3\text{--C}_4) = 1.421(4)$, $r_e(\text{C}_4\text{--$

$C_5) = 1.372(3) \text{ \AA}$ [31]) также свидетельствует в пользу ароматичности кольца 1,2-тиаарсола.

О влиянии наращивания мощности корреляционно-согласованных базисов на значения r_e -параметров можно судить по результатам расчётов (Таблица 2.1) методом ВЗLYP с использованием семейства корреляционно-согласованных валентных базисов $ss\text{-}pVnZ$ ($n = 2, 3, 4$). Следует отметить, что наиболее серьёзно переоцениваются длины связей с участием атома As (0.017 и 0.034 Å). С точки зрения возможностей КХ сегодняшнего дня для атома As (элемент 4-го периода ТМ) базисы используемого семейства кажутся маленькими. Остальные расстояния (длины C–C связей) очень близко подтягиваются и даже стабилизируются почти в пределах доверительного интервала около экспериментальных значений (Таблица 2.4). Сами методы функционала плотности (ВЗLYP и др.) являются настраиваемыми (не *ab initio*) и этим ограничены в своих возможностях, поэтому следует осторожно относиться к их оценкам.

2.3.3.1 Влияние динамических эффектов (силового поля) на решение ОЗ

Также были проведены расчёты, демонстрирующие чувствительность ЭД к динамическим эффектам (силовому полю). Для этого была построена кривая зависимости невязки (среднее R_f по всем кривым интенсивности) от параметра масштабирования силового поля (уровень MP2/6-31G*), представленная на рисунке (Рисунок 2.4).

Таблица 2.4 – Структурные параметры (r_e , r_a , r_g) молекулы 1,2-тиаарсола из данных ЭД (расстояния в Å, углы в градусах)

Параметр	[30]			[122]
	r_e , \angle_e	r_a	r_g	r_g
C–H (среднее)	1.071(11)	1.087	1.092	1.078(14)
C ₅ –C ₄	1.374(6)	1.381	1.382	1.382(9)
C ₃ –C ₄	1.407(6)	1.414	1.416	1.414(10)
S–C ₅	1.702(3)	1.710	1.711	1.711(5)
As–C ₃	1.820(3)	1.827	1.828	1.829(4)
S–As	2.193(1)	2.199	2.200	2.198(3)
\angle_{As-S-C_5}	96.9(3)			96.6(4)

Из таблицы (Таблица 2.5) видно, что данные ЭД детерминируются силовым полем, что не удивительно и следует из зависимости амплитуды молекулярного рассеяния (формулы (1.18), (1.19)) от колебательной ВФ, а через неё от ППЭ.

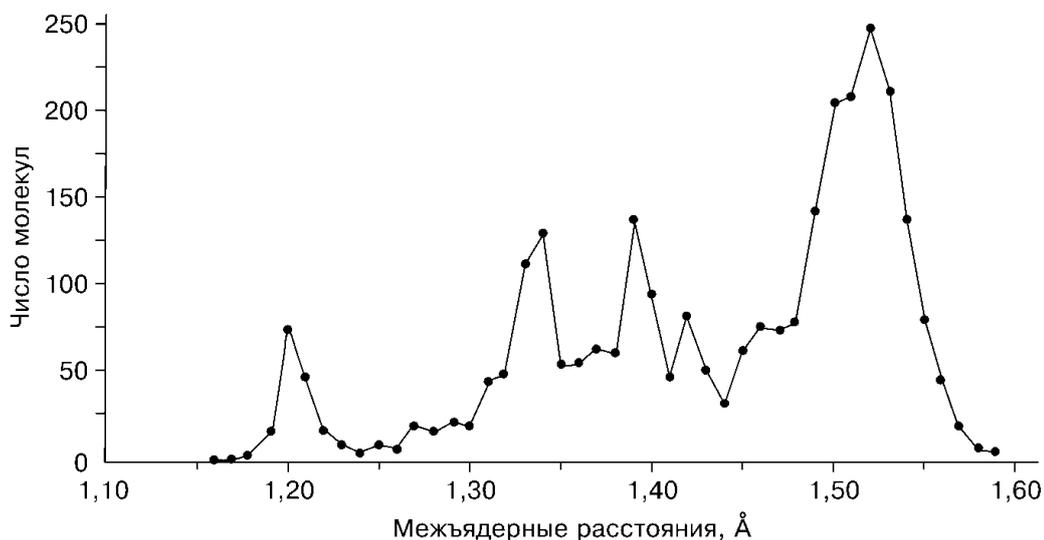


Рисунок 2.3 – Распределение межъядерных расстояний С-С в молекулах из газофазных экспериментов (по данным MOGADOC [53])

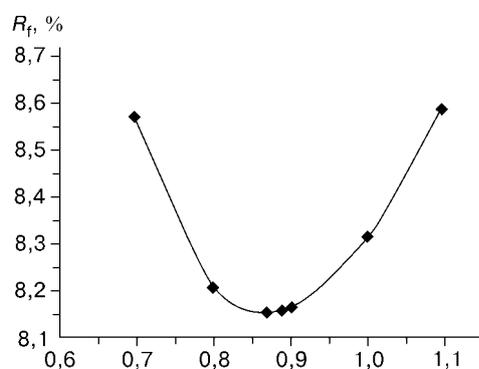


Рисунок 2.4 – Зависимость R_f (%) от масштабирующего множителя для силового поля 1,2-тиаарсола (горизонтальная ось); уровень MP2/6-31G*

Таблица 2.5 – Влияние масштабирования силового поля на значение невязки (R_f , %)

	Масштаб силового поля	R_f , %
Рекомендованный	0.89	8.155
Оптимальный (Рисунок 2.4)	0.869	8.149

В работе [122] рассогласование оценено на уровне 0.1 (эквивалентно $R_f = 10$ %).

Таблица 2.6 – Сравнение результатов расчётов геометрии на уровнях MP2 и CCSD(T) для 1,2-тиаарсола с экспериментом (расстояния в Å, углы в градусах) [121]

	MP2(full ¹⁾)	MP2(full)	MP2(full)	CCSD(T,full)	r_e^{CC} ^{3)ПХФ}	r_e ЭД, [30]
Параметр	cc-pwCVTZ-PP	cc-pwCVQZ-PP	$\Delta(Q-T)^2$	cc-pwCVTZ-PP		
As-S	2.171	2.165	-0.0068	2.199	2.193	2.193(1)
C ₃ -As	1.828	1.826	-0.0026	1.826	1.824	1.820(3)
C ₅ -S	1.693	1.690	-0.0032	1.707	1.704	1.702(3)
C ₃ -C ₄	1.393	1.392	-0.0016	1.407	1.406	1.407(6)
C ₄ -C ₅	1.376	1.375	-0.0010	1.373	1.372	1.374(6)
C-H _{сред.}	1.080	1.079	-0.0006	1.081	1.081	1.071(11)
As-S-C ₅	97.4	97.6	0.1384	96.6	96.8	96.9(3)
C ₃ -As-S	89.2	89.3	0.02	89.4	89.4	89.5(4)
C ₄ -C ₃ -As	117.9	117.9	-0.02	118.1	118.1	118.2
C ₅ -C ₄ -C ₃	117.9	117.9	-0.03	117.8	117.8	118.0
As-C ₃ -H ₆	119.8	119.7	-0.08	120.5	120.4	120.8
C ₃ -C ₄ -H ₇	121.8	121.8	0.01	121.7	121.7	121.7
C ₄ -C ₅ -H ₈	124.8	124.9	0.12	124.3	124.5	124.6

¹⁾ full – учёт корреляции всех электронов; ²⁾ $\Delta r(Q-T) = (r[\text{MP2}(\text{full})/\text{cc-pwCVQZ-PP}] - r[\text{MP2}(\text{full})/\text{cc-wCVTZ-PP}])$; ³⁾ $r_e^{CC} = r[\text{CCSD}(\text{T},\text{full})/\text{cc-pwCVTZ-PP}] + \Delta r(Q-T)$

2.3.3.2 Сравнение расчётов методами MP2 и CCSD(T) с экспериментом

Для тестирования экспериментальных данных выполнены расчёты (Таблица 2.6) с использованием корреляционных методов КХ: экономичного MP2 и ресурсоёмкого CCSD(T) (дающего более точную ВФ). Метод на основе ВФ CCSD(T) [55; 59; 87] зарекомендовал себя как количественный метод для молекул с заполненными электронными оболочками.

Метод MP2 уже на уровне TZ даёт для 3-х связей ароматического кольца заметно меньшие значения длин по сравнению с результатами решения O3 (Таблица 2.6). Расчёт MP2 с базисом QZ уменьшает на 0.0006–0.0068 Å и без того короткие связи (TZ). Т.е. расчеты методом MP2 дают более контрактированную структуру (электронная плотность "поджата", значения межъядерных расстояний занижены), что вполне ожидаемо и проистекает из недоучёта корреляции в методе MP2 (короткий ряд возбуждений) по сравнению с методом CCSD(T) (длинный ряд возбуждений) [55; 59]. Результаты достаточно трудоёмкого расчёта CCSD(T)(full)/cc-pwCVTZ-PP ожидаемо дают более объёмную структуру: в целом значения r_e -параметров на уровне CCSD(T)(full)/cc-pwCVTZ-PP несколько больше значений результата O3 (Таблица 2.6, 5-й и 7-й столбец).

Сходимость значений равновесных параметров (геометрии, энергии и др.) к пределу бесконечного базиса в методах *ab initio* относительно порядка корреляционно согласованного базиса сравнительно медленная. Обычно она достигается для атомов 1–2 периода на уровнях базисов 3(4)Z [87], а для тяжёлых атомов середины ТМ (S – атом 3-го периода, As – 4-го периода) на уровнях базисов 4(5)Z и более [88; 128].

Поэтому значения r_e -величин CCSD(T)(full)/cc-pwCVTZ-PP были поправлены на приращение в связи с расширением базиса (TZ → QZ). В силу чрезвычайной затратности расчёта CCSD(T)(full)/cc-pwCVQZ это приращение $\Delta r(Q-T)$ (Таблица 2.6) оценено более умеренным корреляционным методом *ab initio* MP2 ($\Delta r(Q-T) = r[(MP2(full)/cc-pwCVQZ-PP] - r[MP2(full)/cc-wCVTZ-PP])$) Такой подход неоднократно проверялся на различных молекулах [129; 130]. Мотивировка этого рецепта основана на подобии кривых сходимости относительно порядкового номера базиса [128] для методов MP2 и CCSD(T). С увеличением мощности базиса длины связей монотонно уменьшаются (молекулярная структура в целом "поджимается"). Как видно (Таблица 2.6, 6-й столбец), все вычисленные таким образом значения длин связей между тяжёлыми атомами (кроме As–C) очень хорошо согласуются с их экспериментальными аналогами: отклонение $\pm 1-2 \text{ m}\text{\AA}^{\text{dd}}$ (миллиангстрем). Для связей C–H отклонение $\sim 10 \text{ m}\text{\AA}$ впол-

не удовлетворительно. Здесь не стоит забывать, что рассеивающая способность атомов Н в ЭД слабая [66], а значит, понижен вклад параметров с участием атомов водорода, что должно приводить к бóльшей ошибке в определении этих параметров. Наибольшее расхождение между теорией и экспериментом в значении расстояния As–С сравнительно невелико ($+0.004 \text{ \AA}$ – на краю доверительного интервала). Приращение ($\Delta(Q-T)$) для связи S–As самое большое по абсолютной величине (-0.0068 \AA), а для остальных связей (из атомов 1–2-го периода ТМ) в 2–3 раза меньше. Расчёт с базисами уровня 5(6)Z ($N \geq 1010$ функций, где N – мощность базиса) чрезвычайно времязатратен не только для метода CCSD(T) (возрастание времени расчёта $\sim N^7$), но и для метода MP2 ($\sim N^5$). Дальнейшие шаги аппроксимации дают ещё меньшие приращения (насыщение базиса), опускаясь ниже экспериментальной ошибки. Расчёт MP2/cc-pwCV5Z привел к уменьшению длин связей на величины меньше $0.1 \text{ m\AA}^{\{\text{dd}\}}$, и только у связи As–S длина на этом шаге становится меньше на величину $\sim 2 \text{ m\AA}$.

Таким образом, аппроксимация (6-й столбец, Таблица 2.6) **всего набора значений r_e -параметров** для тяжёлых атомов на уровне QZ очень хорошо согласуется с определённой в данной работе равновесной структурой 1,2-тиаарсола [30]. Последнее значимо, т.к. нередко бывают совпадения отдельных параметров на уровнях MP2 и B3LYP (Таблица 2.1) и только на уровне CCSD(T) (Таблица 2.6) это совпадение систематическое для всего набора значений (за исключением слабых для ЭД параметров, касающихся слабо рассеивающих ядер атомов Н).

2.3.4 Выводы

Продвинутое исследование молекулы 1,2-тиаарсола на основе экспериментальных данных ЭД позволило впервые определить её равновесные геометрические параметры (Таблица 2.4) с помощью современной процедуры обратной структурной задачи: **методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**. Хотя теоретические КХ межъядерные r_e -расстояния зависят от уровня КХ расчёта (базис/метод), однако более существенным является количественная близость колебательных поправок, вычисленных с использованием уточнённых силовых полей из КХ расчётов начального и среднего уровня (HF, MP2, B3LYP). Последнее проистекает из близости силовых полей в смысле обратной задачи спектроскопии [29], получены ли они непосредственным решением обратной задачи спектроскопии для конкретной молекулы или на основе статистики её решения для широких наборов многоатомных молекул [80; 123; 124]

Интересно, что уточнение ангармонической модели ДМА для 1,2-тиаарсола, построенной на основе ординарных методов КХ с использованием простого базиса, позволило получить из эксперимента ЭД равновесную геометрию, очень хорошо совпадающую с расчётами уровня CCSD(T) (на уровне QZ). Верификация с помощью метода КХ высокого уровня CCSD(T) уверенно подтверждает полученные r_e -параметры, при этом метод CCSD(T) не использовался для аппроксимации ППЭ и структуры молекулы. С другой стороны экспериментальные данные (равновесные геометрические параметры 1,2-тиаарсола см. Таблица 2.6), полученные с помощью выверенной теоретико-экспериментальной **методики** [31; 32; 33; 34; 35; 116] ещё раз подтверждают предсказательные возможности методов КХ высокого уровня. Хорошее согласие экспериментальной r_e -структуры молекулы 1,2-тиаарсола [30], состоящей из атомов 1–4 периода таблицы Менделеева, с r_e -структурой, рассчитанной методами КХ высокого уровня, вселяют исследовательский оптимизм.

Главным результатом этого подробного исследования 1,2-тиаарсола является получение равновесных геометрических параметров для кольца из атомов 2–4 периода ТМ, хорошо рассеивающих электроны, что приводит к умеренным ошибкам в значениях экспериментальных r_e -параметров. **Параметры кольца** уточнялись независимо (без наложенных ограничений из КХ), поэтому их значения **определяются именно зарегистрированными интенсивностями рассеяния**. Это позволяет сделать уверенный вывод: экспериментальная r_e -геометрия кольца молекулы 1,2-тиаарсола практически не зависит от уровня сложности метода КХ, использованного для начального приближения.

Результаты исследования 1,2-тиаарсола (также см. раздел 2.4) и других жёстких молекул [31–35; 116] позволяют рекомендовать к использованию эту методику (ангармоническая модель ДМА на основе ППЭ в ЭД) для определения r_e -геометрии жёстких многоатомных молекул.

Позитивные результаты и выводы для жёстких молекул важны для уточнения параметров жёстких фрагментов в молекулах с ДБА (нежёстких), т.к. вклад «жёстких» термов в $M(s)$ ((2.2)) существенно больше, чем термов «нежёстких».

2.4 Равновесная структура гексаметилентетрамина (уротропина) на основе динамической модели движений малой амплитуды. Тестирование с помощью методов на основе волновой функции

Результаты данного раздела 2.4 опубликованы в статье [32]¹

Также результаты представлены на симпозиуме в Далласе в 2018 г. [131]. Равновесная структура уротропина из [32] опубликована в справочнике "Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules" [51, pp.653-654].

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Хайкин Л. С., Грикина О. Е., Карасев Н. М., **Ковтун Д. М.**, Кочиков И. В. Электронографическое исследование равновесной структуры гексаметилентетрамина с использованием данных квантовой химии и колебательной спектроскопии // Журн. физич. химии. — 2014. — Т. 88, № 4. — С. 638–642. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статье составляет 50%

2.4.1 Введение

Строение молекулы уротропина в газовой фазе дважды исследовалось экспериментально в самом начале эпохи применения ЭД для исследования молекул: в 1930-х [132] и 1940-х гг. [133]. Однако в этих работах применялись совершенно устаревшие на сегодня методики, не отвечающие возможностям и точности современного метода ЭД: визуальное определение экспериментальных кривых интенсивности вместо сектор-микрофотометрической методики. Уротропин в кристаллической форме неоднократно исследовался также с помощью методов нейтронографии (НГ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) [134; 135; 136; 137; 138] (Таблица 2.7). Квантово-химический расчёт с учётом корреляции на уровне MP2(full)/cc-pVTZ предсказывает равновесную структуру уротропина $C_6H_{12}N_4$ – молекулы с жёстким клеточным остовом из атомов углерода и азота (Рисунок 2.5), относящуюся к точечной группе симметрии T_d [139]. Следует отметить, что теоретические (КХ, свободная молекула в газе) и экспериментальные данные (НГ и РСА, кристаллическая фаза) несколько расходятся в оценках геометрических параметров уротропина. Молекула обладает высокой симметрией, и её экспериментальная равновесная геометрия и другие молекулярные параметры – интересный объект для тестирования с помощью КХ методов высокого уровня на основе волновой функции. Благодаря симметрии T_d кратность термов (вкладов в интенсивность рассеяния) заметно возрастает, что должно увеличивать отношение (**полезный сигнал**)/шум. Вследствие этого следует ожидать увеличения точности и надёжности определения структурных параметров. Таким образом, определение равновесной геометрии молекулы уротропина с использованием современного теоретического и инструментального оснащения весьма интересно.

В данном разделе ставится и решается задача определения равновесной структуры молекулы уротропина на основе экспериментальных данных ЭД, колебательной спектроскопии и КХ расчётов в соответствии с динамической ангармонической моделью ДМА (раздел 2.2).

Эксперимент

Съёмки выполнены на электронографе ЭГ-100М (химический факультет МГУ). Параметры эксперимента и первичной обработки приведены в общей **Сводной Таблице** (ПРИЛОЖЕНИЕ А, Таблица 4.9). Секторная функция на основе формулы r^3 в используемом электронографе не приводит к выравниванию полных интенсивностей рассеяния $I(s)$ (Рисунок 2.6) ни для длинного, ни для короткого расстояния сопло-пластинка. Первичная обработка выполнена с использованием программы PLATE [65]. Усреднённые кривые приведённой интенсивности $sM(s)$ представлены на рисунке (Рисунок 2.7).

2.4.2 Квантово-химические расчёты и структурный анализ молекулы уротропина

Структурный анализ проведён в рамках динамической модели ДМА с помощью программного комплекса ELDIFF [30; 116; 140].

В соответствии с выполненными квантово-химическими расчётами в приближении MP2(full)/cc-pVTZ равновесная конформация молекулы уротропина (Рисунок 2.5) имеет симметрию T_d , которая и использовалась при решении ОЗ. Равновесная структура уротропина полностью определяется 4 независимыми параметрами (по числу полносимметричных колебаний). Дополнительных ограничений на определяемые геометрические параметры не накладывалось. Это позволяет считать, что получаемые таким образом значения параметров определяются именно экспериментальными интенсивностями рассеяния и в целом не зависят от используемого метода КХ. Поэтому они могут тестироваться методами КХ различного уровня и вноситься в молекулярные базы данных, пополняя статистику для равновесных расстояний в различных окружениях.

В процессе данного исследования на примере молекулы уротропина были проведены сравнительные вычисления среднеквадратичных амплитуд l_{ij} и поправок к межъядерным расстояниям $\langle \Delta r \rangle = r_a - r_e$ для перехода от равновесных расстояний к параметрам r_a , входящих в формулу для $sM(s)$. В таблице

(Таблица 2.8) сопоставлены результаты этих расчётов для двух разных подходов: **методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** в программе ELDIFF на основе последовательного применения ППЭ в ЭД и в спектроскопии (см. разделы 2.1–2.2) и принципиально иной метод SHRINK (вычисляющая только поправки к расстояниям) [141 – 144]. Как видно амплитуды l_{ij} в двух подходах близки (расхождение не более $1\text{--}2 \text{ m\AA}^{\{\text{dd}\}}$). Поправки $\langle \Delta r \rangle$ отличаются на 1-3 миллинангстрема, что сравнимо с экспериментальной ошибкой метода ЭД. Данные сравнения представляют методический интерес и полезны группам, использующим программу SHRINK и не использующим по тем или иным причинам **методику на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**. Однако ELDIFF (см раздел 2.2) в отличие SHRINK вычисляет кумулянты третьей (при необходимости и более высокой) степени (Таблица 2.8, столбец 5), отвечающие за асимметрию функции распределения межъядерных расстояний ФРР, а на языке ППЭ за ангармонизм.

2.4.3 Методы пост Хартри-Фока и r_e -структура

Как известно из теории ЭД (см. основную формулу метода ЭД (2.2) и пики на кривой ФРР, Рисунок 2.8), наиболее точно (с наименьшей ошибкой) определяются расстояния между парами атомов с наибольшими зарядами ядер и наименьшим расстоянием между ними. При этом усиливающим фактором является кратность термина для эквивалентных пар атомов. В силу высокой симметрии (T_d) уротропина многие обычно слабые параметры группируются в довольно большие группы, что увеличивает интенсивность соответствующих пиков на кривой ФРР (Рисунок 2.8). В таблице (Таблица 2.9) представлены значения длин связей, расстояний между несвязанными атомами в порядке возрастания, а также валентных и двугранных углов между связанными атомами.

Сразу бросается в глаза (Таблица 2.9 и Таблица 2.10): экспериментальные валентные углы хорошо воспроизводятся методами на основе волновой функции

как экономичным методом MP2, так и времязатратным, но существенно более точным, методом CCSD(T). А метод CCSD(T) с экспериментальной точностью воспроизводит расстояния между связанными и несвязанными парами тяжёлых атомов, чего нельзя сказать про результаты метода MP2.

Как отмечалось выше, структура молекулы уротропина определяется 4-мя независимыми параметрами. Например, для молекулярной модели можно выбрать 2 длины связи (C–H, C–N) и 2 валентных угла (C–N–C, H–C–H). Можно использовать и другую пару углов (N–C–N, N–C–H).

Занижение значения длины связи C–N на 0.005 Å методом MP2(full)/cc-pVTZ обуславливает последующие ещё большие отклонения теоретических расстояний между несвязанными атомами от экспериментальных значений расстояний (C1...C2, N7...N8, C1...N9, C1...C3) при пространственном удалении атомов от центра тяжести молекулы (Таблица 2.10). Значения этих параметров даже не попадают в доверительный интервал. Метод MP2 из-за недоучёта корреляции поджимает размеры молекул из атомов 1-2-го периода ТМ [55] по сравнению с экспериментом. В целом значения расстояний из MP2(full)/cc-pVTZ отклоняются не более, чем на 0.01 Å от экспериментальных значений из ЭД, а значения валентных углов находятся в пределах ошибки эксперимента, что подтверждается статистикой для молекул из атомов 1-2 периода ТМ [87].

Определение длины связей с участием атомов Н является слабостью метода ЭД в связи со слабой рассеивающей способностью атома водорода [66]. Расхождения наблюдаются в длине связи C–H, определяющей все остальные расстояния с участием атомов Н (Таблица 2.9, Таблица 2.10). Здесь можно предполагать и более высокую ошибку в определении экспериментальных расстояний с участием атомов водорода, а также и систематическое влияние функции сектора в определении слабого параметра. Выравнивание полной интенсивности рассеяния на всем диапазоне определения с помощью улучшения функции сектора (в направлении $r^3 \rightarrow r^4$) [104] могло бы помочь более надёжному определению слабого параметра C–H.

Как ранее было отмечено, статистика для метода CCSD(T)/cc-pVTZ [87] показала на выборке из сравнительно небольших молекул, что колокол функции распределения стандартных отклонений теории от эксперимента в случае метода CCSD(T) (для базиса уровня cc-pVTZ и выше) существенно **уже** (\sim в 3 раза), чем для метода MP2, CCSD и MP4. Следует отметить, что сам по себе метод MP2 хорошо (особенно углы), но не превосходно воспроизводит данные эксперимента (Таблица 2.9). Эти факты высвечивают верифицирующие (критериальные) возможности метода CCSD(T) при анализе экспериментальных данных для подтверждения структуры из обратной задачи.

Проделанное сравнение показывает также независимость (в пределах ошибки эксперимента) определённых в ОЗ r_e -параметров жёсткого каркаса уротропина (из атомов С и N) от используемого в качестве начального приближения метода квантовой химии (MP2(full)/cc-pVTZ). Т.е. структура определяется экспериментальными данными молекулярной интенсивности рассеяния, которая в фундаментальном смысле зависит от параметров ППЭ (см. (1.19)).

2.4.4 Выводы

Впервые определена равновесная структура молекулы уротропина. Структура определена с использованием современной последовательной теоретической ангармонической модели ДМА (раздел 2.2). Значение невязки в минимуме (R_f) при уточнении структурных параметров уротропина (T_d) в ОЗ понизилось до 1.5% (длинное расстояние) и 3.0% (короткое расстояние), что свидетельствует в пользу успешности и надежности её решения (Рисунок 2.7 и Рисунок 2.8).

Расчёты молекулы уротропина с использованием ресурсоёмкого метода КХ высокого уровня на основе волновой функции CCSD(T)(full)/cc-pVTZ очень хорошо предсказывают значения параметров внутреннего жёсткого каркаса из «тяжёлых» атомов С и N (Таблица 2.9, Таблица 2.10). Параметры с участием «тяжёлых» атомов уточнялись без наложения ограничений, и поэтому их значения определяются экспериментальными интенсивностями ЭД.

Наблюдение. Если условно поделить пространство молекулы уротропина на внутреннюю и внешнюю сферы (Рисунок 2.5), то можно резюмировать: "внешняя сфера" из атомов Н не влияет на определение параметров "внутренней сферы" (только с участием атомов С и N) на основе данных ЭД. «Слабые» параметры, зависящие от межъядерных расстояний с участием атомов Н (валентные и двугранные углы из связанных атомов, расстояния между связанными и несвязанными атомами) определяются методом ЭД с **большими** ошибками. Это характерно для метода ЭД, так как ядро атома Н является самым слабым рассеивающим быстрые электроны центром. Последнее несколько компенсируется высокой кратностью соответствующих параметров (из-за высокой симметрии уротропина – T_d) с участием атомов водорода — ошибки становятся заметно меньше (Таблица 2.9, Таблица 2.10).

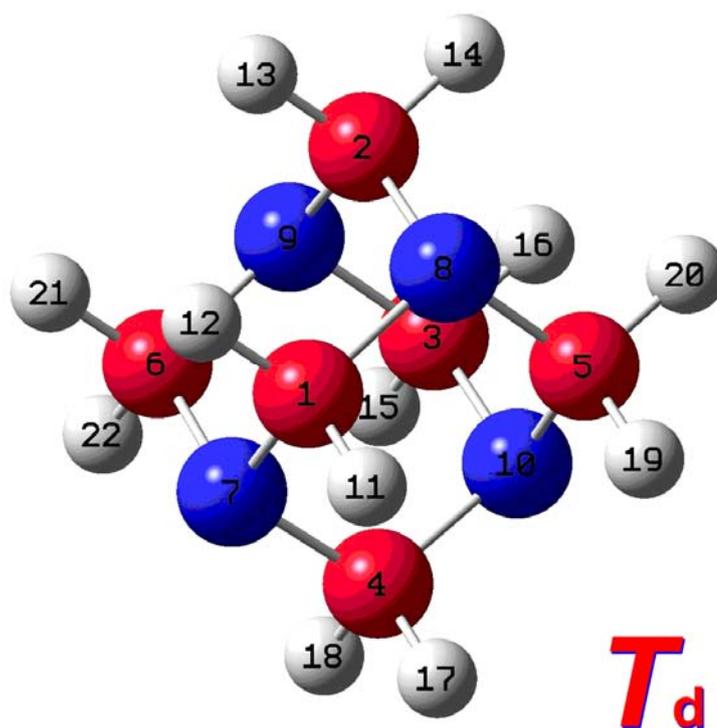


Рисунок 2.5 – Равновесная конфигурация (T_d) молекулы уротропина $C_6H_{12}N_4$

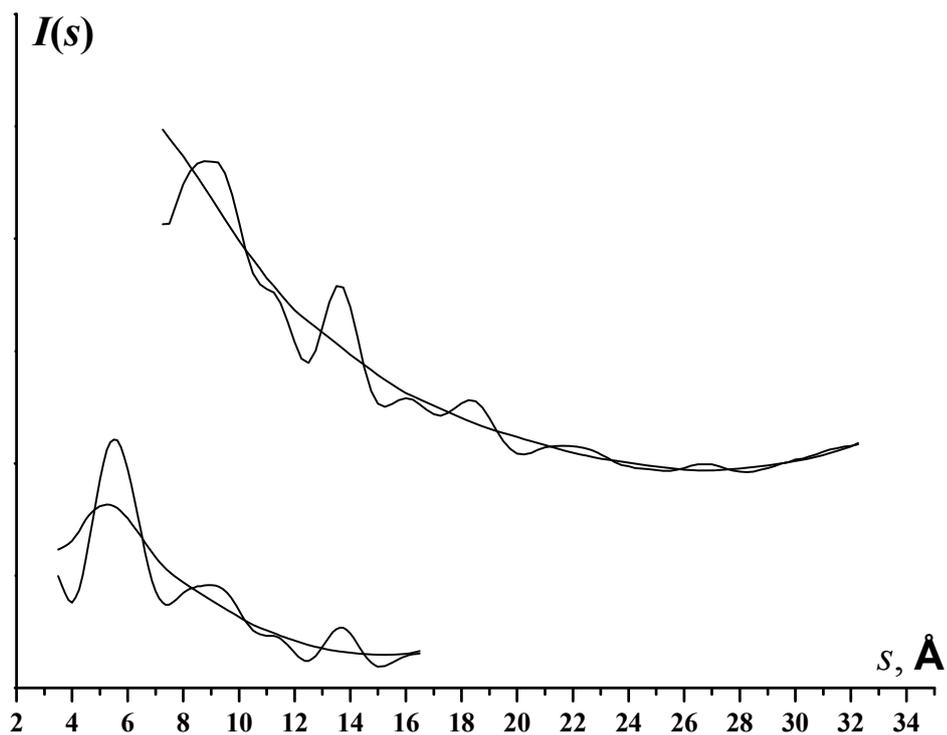


Рисунок 2.6 – Полные интенсивности рассеяния для уротропина: короткое (вверху) и длинное (внизу) расстояние сопло-пластинка

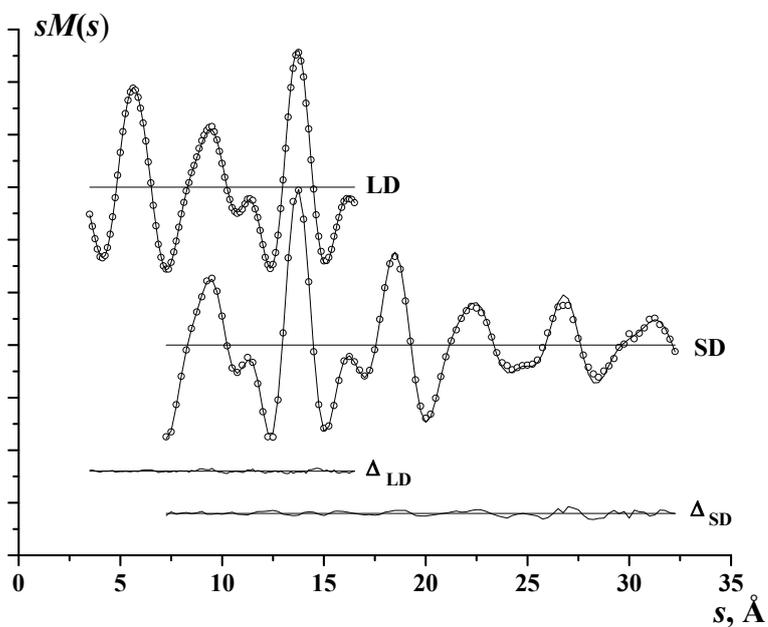


Рисунок 2.7 – Сравнение $sM(s)$ уротропина для теории и эксперимента (кружки), внизу их разности Δ для длинного (вверху) и короткого расстояния (внизу) сопло-пластинка

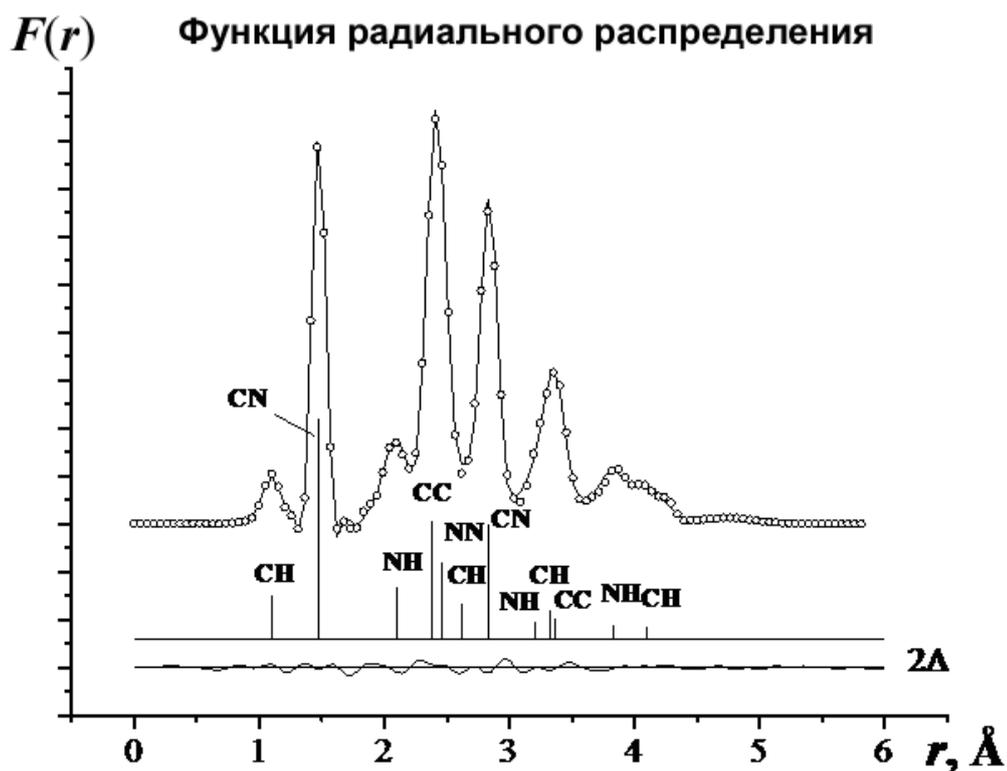


Рисунок 2.8 – Сравнение ФРП $F(r)$ уротропина для теории и эксперимента (кружки), внизу их удвоенная разность 2Δ

Таблица 2.7 – Сравнение r_e -параметров молекулы уротропина (ЭД, [32]) с параметрами из экспериментов НГ и РСА, и расчетами КХ (¹full – учёт корреляции всех электронов)

Параметр	НГ [135; 137]	РСА [134; 136; 138]	ЭД, r_e [32]	MP2(full ¹)/c c-pVTZ [139]	CCSD(T)(f ull ¹)/cc- pVTZ [131]
C–H	1.071(7)	1.055(14)	1.081(5)	1.088	1.089
C–N	1.462(5)	1.464(2)	1.466(1)	1.461	1.466
C–N–C	108.0(3)	108.1(1)	107.7(1)	107.6	107.7
N–C–N	112.4(3)	112.2(2)	113.0(1)	113.0	112.9
N–C–H	108.1(5)	—	108.4(3)	108.7	108.8
H–C–H	112.2(6)	—	109.8(11)	108.8	108.8
N–C–N–C	±58.3(4)	—	57.9(1)	±57.9	±57.9
H–C–N–C	±60.9(5); ±177.4(5)	—	±62.3(7); ±178.2(7)	±62.9; ±178.7	±62.9; ±178.8

Таблица 2.8 – Сопоставление двух подходов к расчёту среднеквадратичных амплитуд l_{ij} молекулы уротропина и поправок Δr (ELDIFF, SHRINK; см. текст)

Расстояние	$r_a, \text{Å}$	ELDIFF			SHRINK	
		$\langle \Delta r \rangle, \text{Å}$	$l_{ij}, \text{Å}$	$k_{ij}, \text{Å}^3$	$\langle \Delta r \rangle, \text{Å}$	$l_{ij}, \text{Å}$
C1–H11	1.1016	0.0192	0.0778	14.17	0.0166	0.0788
C1–N7	1.4758	0.0096	0.0517	2.97	0.0090	0.0518
H11...H12	1.7933	0.0206	0.1230	9.72	0.0197	0.1248
N7...H11	2.0980	0.0184	0.1043	4.46	0.0160	0.1045
C1...C2	2.3812	0.0139	0.0634	2.29	0.0132	0.0633
H11...H17	2.3643	0.0071	0.2128	79.05	0.0061	0.2138
N7...N8	2.4604	0.0154	0.0595	1.50	0.0143	0.0594
C1...H13	2.6135	0.0155	0.1435	–0.03	0.0134	0.1437
C1...N9	2.8341	0.0167	0.0665	0.40	0.0157	0.0664
N7...H13	3.1940	0.0182	0.1468	–19.66	0.0165	0.1468
C1...H14	3.3329	0.0244	0.0995	9.15	0.0215	0.0997
C1...C3	3.3669	0.0195	0.0678	0.08	0.0181	0.0677
H11...H13	3.6128	0.0233	0.1617	2.41	0.0219	0.1620
N7...H14	3.8236	0.0263	0.1021	5.92	0.0239	0.1021
C1...H15	4.0919	0.0267	0.1255	–13.64	0.0231	0.1252
H11...H14	4.1586	0.0287	0.1354	2.54	0.0274	0.1355
H11...H15	4.7841	0.0289	0.1676	–31.72	0.0274	0.1672

Таблица 2.9 – Равновесная структура молекулы уротропина (симметрия T_d) из эксперимента ЭД и расчётов методом *ab initio* (MP2(full)/cc-pVTZ), развернутое сравнение (единицы измерения: Å и градусы). (см. также Таблица 2.10 и пояснения в тексте)

Параметр	ЭД	<i>Ab initio</i>	Параметр	ЭД	<i>Ab initio</i>
Длины связей			H11...H13	3.589(9)	3.597
C1–H11	1.081(5)	1.088	N7...H14	3.797(5)	3.798
C1–N7	1.466(1)	1.461	C1...H15	4.065(9)	4.066
Расстояния между несвязанными атомами			H11...H14	4.130(9)	4.139
H11...H12	1.773(22)	1.768	H11...H15	4.755(19)	4.769
N7...H11	2.079(5)	2.083	Валентные углы		
C1...C2	2.368(2)	2.359	H11–C1–H12	109.8(11)	108.8
H11...H17	2.362(24)	2.370	N7–C1–N8	113.0(1)	113.0
N7...N8	2.445(3)	2.437	N7–C1–H11	108.4(3)	108.7
C1...H13	2.598(11)	2.603	C1–N7–C4	107.7(1)	107.6
C1...N9	2.817(1)	2.808	Двугранные углы ^a		
N7...H13	3.176(12)	3.180	N8C1N7C4	57.9(1)	57.9
C1...H14	3.309(5)	3.308	H11C1N7C4	-62.3(7)	-62.9
C1...C3	3.348(2)	3.336	H11C1N7C6	-178.2(7)	-178.7

^a Знаки (\pm) определяются действием группы T_d

Таблица 2.10 – Сравнение расчётов ПХФ уровня (CCSD(T,full)/cc-pVTZ) и эксперимента. В 4-м столбце параметры с участием только тяжёлых атомов **выделены жирным**; (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметр	Кратность	MP2(full) /cc-pVTZ	CCSD(T,full)/cc- pVTZ [131]	ЭД, r_e [32]
C1–H11	12	1.087	1.089	1.081(5)
C1–N7	12	1.461	1.466	1.466(1)
H11–C1–H12	6	108.8	108.8	109.8(11)
N7–C1–N8	6	113.00	112.9	113.0(1)
C1–N7–C4	12	107.6	107.7	107.7(1)
N7–C1–H11	24	108.7	108.8	108.4(3)
H11...H12	6	1.768	1.771	1.773(22)
N7...H11	24	2.083	2.089	2.079(5)
C1...C2	12	2.359	2.368	2.367(2)
H11...H17	12	2.370	2.379	2.362(24)
N7...N8	6	2.437	2.445	2.445(3)
C1...N9	12	2.808	2.818	2.817(1)
C1...C3	3	3.336	3.349	3.348(2)

Глава 3 Нежесткие молекулы с одной координатой ДБА: динамика и равновесная структура некоторых нитроалканов

3.1 Динамическая модель для нежестких молекул с одной координатой ДБА в спектроскопии и электронной дифракции (LARGE)

Результаты данного раздела опубликованы в статье [40]¹.

3.1.1 Введение

Ранние исследования в газовой электронографии, как и в спектроскопии, основывались на молекулярной модели, предполагающей малые гармонические колебания ядер около равновесных положений. В рамках этого подхода после статей Петера Дебая [145], супругов Изабеллы Карле и Джерома Карле [146], и Лайнуса Бартелла [147] было предложено основное уравнение интенсивности рассеяния электронов в приближении малых колебаний ((1.21), [47, с. 105]). Оно является **стандартом для традиционных** (классических) исследований молекул в ЭД и основано на термически средних межъядерных расстояниях и амплитудах колебаний, используемых в качестве эмпирических подгоночных параметров.

Для нежестких (наличие ДБА) молекул любой подход на основе модели малых колебаний становится недостаточным. В спектроскопических исследованиях было выведено общее выражение для колебательно-вращательного гамильтониана (Банкера-Хоугена-Джонса) трехатомной молекулы, позволяющее адекватно учитывать нежесткость деформационного колебания [14; 76]. На основе этого подхода в ЭД были предложены выражения теоретической $sM(s)$ для исследования симметричных XY_2 и XY_3 нежестких молекул в ЭД [25 – 28].

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Kovtun D. M.**, Kochikov I. V., Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with multiple large amplitude motions. 3-nitrostyrene – a molecule with two internal rotors // J. Phys. Chem. A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory. — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 1657–1665. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статье составляет 50%

Для общего случая многоатомных молекул с ДБА невозможны не только аналитические решения УШ, но и численные. В ранних спектроскопических исследованиях молекул с ВВ [148] торсионная координата учитывалась отдельно с одномерным потенциалом в виде простого ряда Фурье. Плотность состояний учитывалась не квантово, а в соответствии с распределением Больцмана. Это позволяло вычислить несколько членов ряда для 1D ППЭ, нижние уровни энергии и частоты перехода. В исследованиях в ЭД нежесткие молекулы с ВВ представлялись набором псевдоконформеров [149; 150], полученных для различных значений торсионной координаты без учёта релаксации.

Прогресс в вычислительной квантовой химии связан с построением аналитических градиентов Пулаи, что способствовало быстрому вычислению точек на ППЭ и их сечений [91; 92; 93]. Это позволило включить релаксационные зависимости координат ДБА в модель псевдоконформеров [86]. С этого момента параметры молекулярной геометрии (межъядерные расстояния, валентные и торсионные углы) стали функциями координаты ДБА (торсионной, складчатости цикла и т.д.). Сочетание учёта релаксаций и традиционного подхода термически средних величин позволили исследовать структуры молекул с ВВ и складчатостью цикла (обзор [151]). Другим усовершенствованием модели псевдоконформеров стало решение 1D УШ для координаты ДБА в спектроскопии [152].

Более строгий подход к задаче исследования нежестких молекул в ЭД, основанный на анализе молекулярного гамильтониана, был реализован в [34]. Он использует идею адиабатического отделения различных степеней свободы молекул [8; 9], широко используемую в молекулярной спектроскопии [153], а также в теории "гамильтониана пути реакции" (ГПР) [94] для квантово-динамических расчётов реакций с выраженной одномерной координатой реакции. В комбинированных исследованиях с использованием данных спектроскопии и ЭД основная идея разделения молекулярных движений (электронного, ядерного колебательного и вращательного) в рамках АТВ [8; 9] дополняется адиабатическим отделением координаты ДБА [29; 34, 40] (медленной) от остальных колебательных координат (быстрых). Уравнения, определяющие молекулярные псевдоконфор-

меры, получаются естественно на основе принципов КМ (см. далее (3.2) – (3.4)). Эта молекулярная модель учитывает влияние ДМА на ДБА через вклад в ППЭ, и, наоборот, через релаксационные зависимости учитывается влияние ДБА на ДМА.

3.1.2 Динамическая задача для нежёстких молекул

Метод, используемый для решения структурной задачи в данном разделе, представлен в [34;40] и основан на адиабатическом отделении координат ДБА от координат ДМА. Это отделение выполняется точно таким же образом, как и при разделении электронного и ядерного движений в приближении БО или в более современной и последовательной его версии в виде АТВ с явным введением коллективных координат [8; 9; 10]. Видимо, одно из первых применений такого способа разделения колебательной угловой и радиальной координат (подобно отделению электронных координат от ядерных в приближении БО) представлено в работе [154], посвященной исследованию внутримолекулярной динамики Ван дер Ваальсового комплекса $\text{Ar}\dots\text{HCl}$. Это позволило значительно упростить решение динамической задачи по сравнению с решением в "приближении сильной связи" [155], что снизило временные затраты в 700 раз практически без потери точности, что было особенно значимо для исследований 70-х гг. при отсутствии широкого доступа к суперкомпьютерам.

Подобный методический шаг (разделение быстрых и медленных колебательных координат) позволяет уточнить модель псевдоконформеров в ЭД [86] (далее псевдоконформер – это молекулярная конфигурация (молекула) с фиксированной координатой ДБА) и подвести под неё строгую теоретическую базу, уточняя первоначально упрощенный подход. Тем самым уменьшаются неоднозначность и возможность возникновения артефактов. При этом упрощение динамической задачи ($3N-6$ мерное УШ) для многоатомной молекулы с нежёсткостью достигается за счёт решения двух более простых задач: для подсистемы координат ДМА волновые функции и собственные значения рассчитываются в рамках АТВ, а для подсистемы ДБА решается 1D-3D УШ с потенциалом из КХ.

Потенциал может быть уточнён при чувствительности к нему ОЗ. Учёт ДБА заметно влияет на уменьшение невязки (см. 4.2.3, 4.3.5) через данные по рассеянию, т.к. ЭД чувствует движение («размазывание») ядерной плотности. При этом чувствительность к самому потенциалу обычно невелика. Но более точные спектроскопические экспериментальные данные (энергии и заселённость уровней) могут оказать существенную помощь при уточнении потенциала подсистемы ДБА – в этом проявление дополнительности ЭД и МС (см. 1.2.2). Результатом является более адекватное описание внутримолекулярной динамики.

Главные отличия предложенной молекулярной модели [40] от упрощённой модели псевдоконформеров [86] можно суммировать:

1. Молекулярная модель основана на равновесных положениях ядер, а не на термически средних параметрах; это позволяет прямые сравнения с результатами КХ расчетов.

2. Все термически средние параметры рассчитываются на основе ППЭ. В частности, колебательные амплитуды всегда рассчитываются исходя из параметров ППЭ и не уточняются независимо, тем обеспечивая согласованность между спектроскопическими и структурными данными.

3. Дискретный набор псевдоконформеров возникает не произвольно, а на определённом уровне АТВ аналогично отделению электронных координат от ядерных в приближении БО, позволяя рассмотрение различных типов ДБА.

4. Отделение координат ДБА сделано строго. В результате взаимодействия между координатами ДМА и ДБА учитывается наиболее полно.

5. Общая молекулярная модель применима как к спектроскопическим, так и к структурным исследованиям, делая возможным совместную трактовку данных этих методов.

6. Ангармонические и другие поправки к расстояниям вводятся не отдельно, а встроены в молекулярную модель и автоматически меняются в процессе уточнения параметров ППЭ.

7. Уравнения для ДБА выводятся и решаются квантово, приводя к квантовой функции распределения, вместо классической функции распределения в обычном подходе.

Псевдоконформеры — это молекулярные конфигурации с фиксированными координатами ДБА $\{\rho\}$, соответствующие точкам непрерывной ППЭ.

Подробнее подход к построению молекулярной модели в применении к ЭД описан в [34, 40]. В этом разделе изложена общая идея адиабатического отделения ДБА и её практическое применение для вычисления амплитуд, расстояний и поправок к расстояниям, и, собственно, приведённой молекулярной интенсивности рассеяния $sM(s)$ на основе уточняемых параметров ППЭ. Сами рассчитываемые параметры (r, l, κ) теперь не являются уточняемыми эмпирическими параметрами, как это было в классической формуле (1.21), к тому же выведенной в предположении малости всех колебательных движений.

Вывод молекулярной модели основан на развитии адиабатической теории возмущений (АТВ) [10; 29; 34, 40]. Для отделения различных мод движения в молекуле вводятся координаты, описывающие каждый тип движения. Главным моментом является различная трактовка координат малой и большой амплитуды. Слагаемые гамильтониана классифицируются в соответствии с энергией каждого типа движения (как в приближении БО), разделяясь на электронное, движения ядер малой амплитуды (ДМА), движения ядер большой амплитуды (ДБА) и общее вращение молекулы. Далее набор координат ДБА ядер молекулы обозначен как $\{\rho\}$, а набор координат ДМА как $\{q\}$ ($\dim\{q\} = 3N-6-m$, $\dim\{\rho\} = m$).

Полный гамильтониан для нежёсткой молекулы представляется следующим образом [29; 34; 40]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2m} \sum_k \hat{\mathbf{p}}_k^2 + \frac{1}{2M} (\hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{P}}_e)^2 + \frac{1}{2} \hat{p}^* G \hat{p} + \frac{1}{2} (\hat{\pi} - \hat{b})^* S (\hat{\pi} - \hat{b}) + \\ & + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{M}} - \hat{\mathbf{M}}_e - \hat{\mathbf{M}}_\rho - \hat{\mathbf{M}}_v)^* \sigma (\hat{\mathbf{M}} - \hat{\mathbf{M}}_e - \hat{\mathbf{M}}_\rho - \hat{\mathbf{M}}_v) + U + F(\rho, q), \end{aligned} \quad (3.1)$$

где M суммарная масса ядер молекулы, $\hat{\mathbf{P}}$, $\hat{\mathbf{M}}$ – соответственно импульс и угловой момент молекулы как целого, \hat{p} и $\hat{\mathbf{M}}_v$ – импульс и угловой момент, соответствующий малым колебаниям, \hat{p} и $\hat{\mathbf{M}}_\rho$ – импульс и угловой момент координат ДБА, \hat{b} отвечает за взаимодействие координат ДМА и ДБА, $G(\rho)$, $S(\rho)$ и σ – матрицы соответствующих кинематических коэффициентов, U – ФПЭ, $F(\rho, q)$ – функция Ватсона, индекс e обозначает электронные степени свободы.

В первом порядке АТВ этот подход естественно приводит к системе уравнений, описывающих малые колебания в молекуле, параметрически зависящие от координат ДБА:

$$\hat{H}_q \psi(q, \rho) = E(\rho) \psi(q, \rho), \quad (3.2)$$

где $\hat{H}_q = \hat{T}_q + V(q, \rho)$ – гамильтониан, описывающий малые колебания молекулы с наложенными ограничениями, фиксирующими значения координат ДБА $\{\rho\}$. Другое уравнение, выведенное на следующем уровне ТВ, описывает динамику ДБА:

$$\hat{H}_\rho \Phi(\rho) = E \Phi(\rho) \quad (3.3)$$

В гамильтониане $\hat{H}_\rho = \hat{T}_\rho + V_{\text{eff}}(\rho)$ $V_{\text{eff}}(\rho)$ – эффективная ФПЭ:

$$V_{\text{eff}}(\rho) = V_0(\rho) + \sum_{k=1}^m \hbar \omega_k(\rho) \langle \mathbf{v}_k + \frac{1}{2} \rangle = V_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \hbar \omega_k(\rho) \coth \frac{\hbar \omega_k(\rho)}{2kT} \quad (3.4)$$

В нулевом порядке ТВ полная волновая функция ядерной подсистемы представляется как $\Psi(\rho, q) = \Phi(\rho) \psi(q, \rho)$. Экспериментально наблюдаемые параметры вычисляются усреднением с полной функцией плотности вероятности $P(\rho, q) = P_{\text{ДБА}}(\rho) P_{\text{ДМА}}(q, \rho)$, где $P_{\text{ДМА}}(q, \rho)$ – плотность вероятности для некоторого псевдоконформера (занумерованного фиксированным набором значений координат ДБА $\{\rho\}$) в пространстве координат ДМА, а $P_{\text{ДБА}}(\rho)$ – плотность ве-

роятности псевдоконформеров в подпространстве координат ДБА. Среднее от любой наблюдаемой x (функция координат q и ρ) вычисляется как:

$$\langle x \rangle = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) d\rho \int P_{\text{ДМА}}(q, \rho) x(q, \rho) dq = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) \langle x \rangle_q(\rho) d\rho, \quad (3.5)$$

где $\langle x \rangle_q(\rho)$ есть среднее для каждого псевдоконформера (ещё не является физически наблюдаемой величиной) по всему конфигурационному подпространству ДМА (без ДБА). Данный уровень АТВ является обоснованием процедуры, используемой в подходе псевдоконформеров [86; 149; 150] на языке КМ функций плотности вероятности. Это континуальный эквивалент суммирования вкладов в наблюдаемую x от псевдоконформеров. При этом вывод сделан в парадигме КМ.

$$\langle x \rangle_q(\rho) = \int P_{\text{ДМА}}(q, \rho) x(q, \rho) dq, \quad (3.6)$$

где $P_{\text{ДМА}}(q, \rho)$ – многомерная плотность вероятности для многомерного ангармонического осциллятора с замороженной координатой ДБА. Её можно получить, переходя от нормальных координат к естественным.

Предположим, что процедуру усреднения (3.6) мы выполнили. Для того, чтобы получить среднее для всей молекулы, нужно выполнить еще один этап усреднения – по нежёстким координатам $\{\rho\}$ с $P_{\text{ДБА}}(\rho)$:

$$\langle x \rangle = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) \langle x \rangle_q(\rho) d\rho \quad (3.7)$$

3.1.3 Приведённая молекулярная интенсивность и другие параметры для нежёстких молекул (модель ДБА)

Важнейшая функция для ЭД в газе – приведённая молекулярная интенсивность рассеяния $M(s)$. В случае ДБА формула для $M(s)$ вычисляется последовательно в 2 этапа:

1) Усреднение по подпространству жёстких координат (ДМА $\{q\}$) выполняется на этом шаге по общей для всех величин ЭД формуле для нежёстких молекул (3.6) с плотностью вероятности $P_{\text{ДМА}}(q)$ (квадрат решения уравнения (3.2)). После этого усреднения приведённая интенсивность $M_{ij}(s)_{[\rho = \text{const}]}$ аналитически идентична (2.2). При этом кумулянты однозначно определяются значениями фиксированных координат ДБА подпространства $\{\rho\}$ (1-го – 3-го порядка: $r_{c,ij}^{(1)}$ – расстояние $r_g(\rho)$, $r_{c,ij}^{(2)}$ – амплитуда $l(\rho)$, $r_{c,ij}^{(3)}$ – индекс асимметрии $\kappa(\rho)$), т.е. свои для каждого псевдоконформера. Поэтому приведённая интенсивность для жёстких координат $M_{ij}(s)_{[\rho = \text{const}]} (\equiv M_{ij}(s, \rho))$ теперь зависит от $\{\rho\}$, а для получения окончательной формулы для $M_{ij}(s)$, необходимо провести усреднение по всем псевдоконформерам;

2) Усреднение по подпространству нежёстких координат (ДБА $\{\rho\}$) (т.е. по псевдоконформерам), даёт численное значение $M_{ij}(s)$ для термина (ij):

$$M_{ij}(s, \rho) = g_{ij}(s) \langle \sin sr_{ij}/r_{ij} \rangle_{\rho} \Rightarrow M_{ij}(s) = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) M_{ij}(s, \rho) d\rho \quad (3.8)$$

Теперь амплитуды, расстояния и поправки к ним рассчитываются отдельно (!) по формулам с учётом ДБА, **но не подставляются в полную формулу приведённой интенсивности $M_{ij}(s)$ (3.8)**, как это делалось для жёстких молекул в классической методике ЭД по формуле (1.21), зависящей от эмпирических параметров r , l , κ , или как в современной методике **на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** для жёстких молекул по формуле (2.2) с кумулянтами $r_{c,ij}^{(1)} = r_{a,ij}$, $r_{c,ij}^{(2)} = l_{ij}$, $r_{c,ij}^{(3)} = \kappa_{ij}$.

Вычислим средние значения для нескольких самых распространенных величин. Пусть мы умеем считать расстояния $r_g(\rho)$, $r_a(\rho)$ и амплитуды $l(\rho)$ для каждого псевдоконформера. Наиболее просто получается среднее значение для термически среднего расстояния:

$$r_g = \langle r \rangle = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) r_g(\rho) d\rho \quad (3.9)$$

Так же просто находится r_a :

$$\frac{1}{r_a} = \iint P_{\text{ДБА}}(\rho) P_{\text{ДМА}}(q, \rho) \frac{dq d\rho}{r(q, \rho)} = \int \frac{P_{\text{ДБА}}(\rho)}{r_a(\rho)} d\rho \quad (3.10)$$

Чуть длиннее выкладка для амплитуды. По определению её квадрат есть:

$$l^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle = \iint [r(q, \rho) - r_g]^2 P_{\text{ДБА}}(\rho) P_{\text{ДМА}}(q, \rho) dq d\rho. \quad (3.11)$$

Подстановка во внутренний интеграл (по q) приводит к:

$$\begin{aligned} \int [r(q, \rho) - r_g]^2 P_{\text{ДМА}}(q, \rho) dq &= \int [r(q, \rho) - r_g(\rho) + r_g(\rho) - r_g]^2 P_{\text{ДМА}}(q, \rho) dq = \\ &= \int \left\{ [r(q, \rho) - r_g(\rho)]^2 + [r_g(\rho) - r_g]^2 + 2[r_g(\rho) - r_g][r(q, \rho) - r_g(\rho)] \right\} P_{\text{ДМА}}(q, \rho) dq \end{aligned} \quad (3.12)$$

Здесь первое слагаемое есть квадрат средней амплитуды для конкретного псевдоконформера (с замороженными координатами большой амплитуды), второе слагаемое не зависит от координат q , а третье при интегрировании (по q) обращается в ноль. Поэтому окончательно:

$$l^2 = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) l^2(\rho) d\rho + \int P_{\text{ДБА}}(\rho) [r_g(\rho) - r_g]^2 d\rho. \quad (3.13)$$

Первое слагаемое есть средний квадрат амплитуды по всем псевдоконформерам, а второе появляется вследствие того, что для разных псевдоконформеров $r_g(\rho)$ оказывается разным в силу релаксационного отклика на ДБА: чем больше отклик, тем больше второе слагаемое (см. далее про нитроэтан 3.1.4).

3.1.4 О среднеквадратичных амплитудах в нитроэтане

Результаты данного раздела опубликованы в статье [36]

Данный раздел опирается на результаты работ [36; 156]. Равновесная структура нитроэтана опубликована также в справочнике "Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules" [51, pp.268-269].

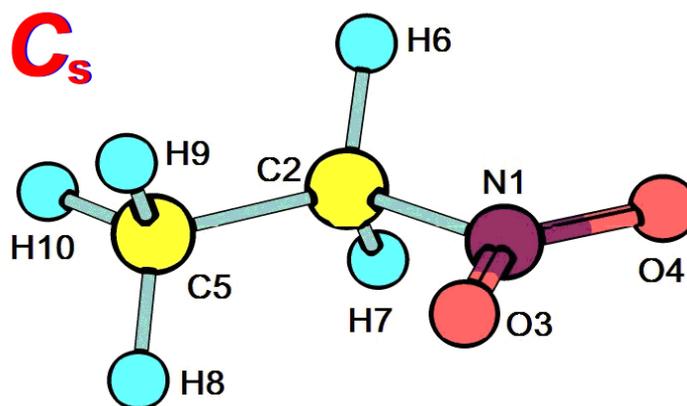


Рисунок 3.1 – Затенённая конформация молекулы нитроэтана, минимум ППЭ

Иногда возникают случаи при исследовании нежёстких молекул, приводящие последователей классической процедуры ЭД к артефактам. Вопрос о правильном понимании среднеквадратичных амплитуд в ЭД в модели псевдоконформеров был также рассмотрен в статье профессора Свена Самдала [157] на примере галогенидов щелочноземельных элементов, но, по-видимому, не привлёк к себе должного внимания: Им на основе эмпирических доводов, опиравшихся на умозрительное рассмотрение "слипшихся пиков" под локальным колоколом кривой функции радиального распределения, обосновано наличие двух слагаемых в амплитуде: «статического» (от малых колебаний псевдоконформеров) и «динамического» (релаксационная зависимость $r_g(\rho)$ от ДБА). Очевидно, первый член присутствует всегда, а второй только при заметных релаксациях, возникающих от сильных релаксационных взаимодействий между атомами молекулы в процессе ДБА. Справедливости ради следует отметить, что оба члена имеют динамическую природу (ДМА, ДБА). "Неклассическое" поведение амплитуд обнаружено, например, в нитроэтано [36; 156] на основе применения общей теоретической формулы (3.13) и релаксационных зависимостей для этой молекулы. Во-первых, полные значения амплитуд, вычисленные по формуле (3.13), почти вдвое больше вклада от первого слагаемого в (3.13), а во-вторых, соотношение самых зависимых от ДБА амплитуд (для термов O3(4)...C5) обратно классическому: $l(\text{длинное O4...C5}) > l(\text{короткое O3...C5})$, 0.172 и 0.158 Å соответственно, что "необычно", т.к. теоретическое рассмотрение на основе шаростержневой модели, не учитывающее релаксацию геометрии из-за ДБА, при-

водит к обратному соотношению. При этом нужно уточнить, что это "неклассическое" соотношение получается при усреднении по полупериоду координаты ДБА (на интервале изменения двугранного угла $[0, 180]$) лишь для иллюстрации в связи с наличием барьера в нитроэтаноле. Сами же наблюдаемые (см. (3.5)–(3.13)) должны вычисляться усреднением по полной области определения координаты ДБА NO_2 -группы (т.е. по интервалу $[0, 360]$ в градусах). А т.к. атомы кислорода (O_3 и O_4) в нитроэтаноле эквивалентны благодаря конечному барьеру ВВ, то амплитуды (как наблюдаемые) должны быть равны.

В связи с этим фактом (**бóльшие** значения амплитуд при правильном вычислении по формуле (3.13)) возникла некоторая дискуссия, и авторы [158] попытались переисследовать молекулу нитроэтанола на данных [36], предъявив свои значения для двух амплитуд $l_{\text{длин.}}(\text{O}_4 \dots \text{C}_5)$ и $l_{\text{коротк.}}(\text{O}_3 \dots \text{C}_5)$ по формуле для приближения малых колебаний, фактически в виде первого слагаемого из формулы (3.13), не учтя, например, [157]. В результате получилось обратное соотношение: $[l_{\text{длин.}}(\text{O}_4 \dots \text{C}_5) = 0.070 \text{ \AA}] < [l_{\text{коротк.}}(\text{O}_3 \dots \text{C}_5) = 0.111 \text{ \AA}]$, справедливое при рассмотрении шаростержневой модели (приближение малых колебаний).

Структурные результаты обоих исследований [36; 158] на экспериментальных данных из [36] в целом мало отличаются друг от друга. Сами значения амплитуд на основе формулы (3.13) не используются в строгой формуле расчёта $M(s)$ для случая ДБА (3.8), а просто отдельно вычисляются на основе параметров уточнённой по спектрам ППЭ ((3.11) – (3.13)). А вот в выражении $sM(s)$ для случая ДМА на основе ППЭ (2.2) и в классическом выражении $sM(s)$ в приближении малых колебаний ((1.21), [47, с. 105]) амплитуды стоят на одном и том же месте. Они практически одинаковы (в разных методиках для модели ДМА), если не подгонять их в качестве бесструктурных эмпирических параметров, как обычно делалось в традиционной ЭД [47; 48], что приводило к расхождению со спектральными данными (см. выше).

3.1.5 Построение молекулярной модели для нежёстких молекул

В рамках описанной модели геометрическое описание нежёстких молекул представляется функциями координат ДБА, а не традиционными наборами чисел (расстояний и углов). Т.к. экспериментальных данных обычно недостаточно для получения таких зависимостей, выбирается специальная референсная конфигурация (обычно, но не обязательно, конфигурация минимума энергии – равновесная геометрическая конфигурация). Структурные параметры этой референсной конфигурации уточняются по экспериментальным данным, а изменения параметров между псевдоконформерами (релаксационные зависимости) берутся из квантово-химических расчетов [86].

Описанный подход оказался очень удобным для совместной интерпретации (обработки) данных ЭД и спектроскопии с использованием результатов квантово-химических расчетов для молекул, испытывающих движения очень большой амплитуды. Впервые этот подход был применен в исследовании 1,4-дисилациклогекса-2,5-диена [34] (складчатость), и позже к B_2F_4 [35], нитроэтана [36], 2-нитропропана [37], 2-нитроэтанола [159] (одномерное внутреннее вращение) и других молекул.

Расчет теоретических аналогов интенсивностей рассеяния электронов нежёсткой молекулой производился на основе модели квантово-химических псевдоконформеров, предложенной первоначально в упрощённой форме в работе [86]. Дальнейшее существенное развитие указанная модель получила в работе [34], а принципиальные отличия от простой модели [86] и теория обсуждаются в [40].

Параметры (средние межъядерные расстояния, амплитуды колебаний и параметры асимметрии пиков межъядерных расстояний), соответствующих жёстким степеням свободы псевдоконформеров, вычисляются на основе квадратичной и кубической силовых матриц, полученных из расчетов КХ и при необходимости уточнённых (отмасштабированных) по экспериментальным данным (МС). Движение вдоль координаты большой амплитуды описывается как после-

довательность псевдоконформеров, вероятность которых определяется на основе ФПЭ внутреннего вращения, также полученной из расчетов КХ и подлежащей экспериментальному уточнению. Взаимодействие между группами координат большой и малой амплитуды осуществляется учётом релаксационных зависимостей геометрических параметров псевдоконформеров, влиянием быстрых колебаний ДМА на ФПЭ медленных ДБА, центробежными искажениями и т.п. Подробное теоретическое рассмотрение задачи адиабатического разделения координат большой и малой амплитуды изложено в [29; 34]. Разработанные на основе указанного теоретического подхода алгоритмы и программное обеспечение были использованы для исследования молекул со складчатостью цикла [33], с внутренним вращением [35; 36; 37; 38], в том числе с двумерным [40] и трёхмерным [42], а также с псевдовращением в пентакоординационных соединениях V группы ТМ на примере AsF_5 [41].

3.2 Внутримолекулярная динамика и равновесная структура молекулы 2-метил-2-нитропропана. структурно-динамическая обратная задача с экспериментальными данными ЭД, МВ и колебательной спектроскопии и квантово-химических расчётов.

Результаты данного раздела опубликованы в статье [39]¹.

Равновесная структура из [39] опубликована в справочнике "Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules" [51, pp.479-480].

3.2.1 Введение.

Структура молекулы 2-метил-2-нитропропана на языке термических средних (r_g -геометрии) была исследована методом ЭД в работе [160] с использованием модели движений малой амплитуды колебаний. В более раннем МВС исследовании [161] резюмировано: внутреннее вращение (ВВ) в данной молекуле слабо заторможено, высота барьера ВВ ≈ 202.5 (2.0) кал/моль. Однако равновесная конфигурация фактически не была определена из эксперимента МВС: есть барьер, но неизвестна его дислокация. Ещё большую интригу внесло завершающее резюме [160]: "с достоверностью 99.5% экспериментальные данные не противоречат ... модели свободного вращения". Модель движений малой амплитуды по своей природе не может адекватно описывать динамические эффекты в молекулах с ДБА и может дать только эффективное определение их конфигурации (например, средний угол поворота для молекул с внутренним вращением).

За время, прошедшее с момента опубликования работ [160; 161], были существенно усовершенствованы экспериментальные возможности и методики первичной обработки экспериментального материала ЭД (см., например, [65]).

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Поленов Е. А., Иванов А. А. Внутреннее вращение и равновесная структура молекулы 2-метил-2-нитропропана на основе совместной обработки данных газовой электронографии, колебательной и микроволновой спектроскопии, а также результатов квантово-химических расчетов // Журн. структ. химии. — 2017. — Т. 58, № 3. — С. 525–534. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статье составляет 50%

Были разработаны алгоритмы (на основе творческого осмысления последовательных теоретических подходов) и программное обеспечение, в том числе авторами настоящей работы [30; 33 – 38; 40 – 42; 116], позволяющие объединить в рамках единой процедуры данные различных экспериментальных методов с результатами расчетов КХ. Стало возможным учесть ангармоничность жёстких колебательных координат [30; 116], различные типы движений большой амплитуды [30; 33 – 38; 40; 41; 42], в том числе многомерные [40; 41; 42], а также взаимодействие между жёсткими и нежёсткими внутримолекулярными степенями свободы [34].

В этом разделе ставится и решается задача исследования на основе всех имеющихся экспериментальных данных (ЭД, ИК и КР, МВС) внутримолекулярной динамики в молекуле 2-метил-2-нитропропана с проверкой возможности определения параметров потенциала ВВ (ФПЭ, близкая к $V = (V_6/2)(1 - \cos 6\tau)$), а также определения r_e -параметров молекулы в конфигурации минимума ППЭ.

3.2.2 Эксперимент

Параметры эксперимента и первичной обработки приведены в **Сводной Таблице** (ПРИЛОЖЕНИЕ А, Таблица 4.9). Кривые интенсивности приведены в ПРИЛОЖЕНИИ Б (Рисунок 4.17). Совместно с данными ЭД использовались также данные МВ [161] и колебательной спектроскопии [162].

3.2.3 Параметры ППЭ из квантовой химии

Для решения ОЗ на основе методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач были получены все необходимые параметры ППЭ на уровне MP2(FC)/6-311G(d) (GAUSSIAN 03 [56]): оптимизированные значения координат минимума, колебательные частоты, гармоническая и ангармоническая (кубическая) части потенциальной энергии. Также построено релаксированное (координата ДБА фиксирована, а остальные внутренние координаты оптимизированы) сечение ППЭ с шагом 5°

вдоль координаты внутреннего вращения нитрогруппы для непосредственного решения 1D УШ для этой координаты ДБА. Анализ сечения вдоль координаты ДБА проводился и другими методами КХ, как методами на основе волновой функции MP2(FC)/(aug)сс-pVTZ, так и методами функционала плотности: V3LYP(/6-311G(d), /6-311++G(d,p), /6-311++G(3df,2p), /сс-pVTZ). Все методы дают близкие результаты:

- форма кривых потенциальной энергии симметричная, близкая к косинусоидальной,
- высота барьера лежит в интервале $\in 65 \div 85 \text{ см}^{-1}$,
- барьер ВВ в ортогональном положении (плоскость $\angle \text{O15-N-O16}$ перпендикулярна плоскости $\angle \text{N-C1-C6}$), а минимум в затенённом положении (связь N–O затенена связью C1–C6, см. **Рисунок 3.2**).

В таблице (Таблица 3.1) сравниваются расчётные (на основе методов MP2 и V3LYP) и уточнённые в ОЗ r_e -параметры. Очевидно, значения уточнённых параметров хорошо воспроизводятся методом MP2 (иногда почти совпадают), и удовлетворительно методом V3LYP (заметно переоцениваются длины связей C–N). При исследовании близкой по строению молекулы 2-нитропропана [37] статистика воспроизведения геометрических параметров очень близка, поэтому для решения ОЗ в качестве основного источника КХ данных выбран метод MP2.

Релаксационные зависимости жёстких геометрических параметров от угла поворота группы NO₂ имеют почти синусоидальный характер, проистекающий из формы сечения ППЭ вдоль этой координаты ДБА:

$$c_n(\tau) = c_{n0} + \Delta c_n \cdot y(\tau + \tau_{n0}), \quad (3.14)$$

c_n – координата с номером n , τ – угол поворота NO₂ группы, c_{n0} – среднее значение координаты c_n , Δc_n – релаксационный отклик (максимум изменения c_n на всём интервале определения ДБА, (см. 3-й столбец, Таблица 3.1), $y(\tau)$ – периодическая функция (близка к $\cos 6\tau$), τ_{n0} – фазовый сдвиг для c_n . Полученные из КХ зависимости $c_n(\tau)$ используются далее при решении ОЗ. Облегчающим решение ОЗ фактором является то, что вращение CH₃ групп сильно заторможено (высота

барьера $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, колебательная частота $> 200 \text{ см}^{-1}$), а вращение нитрогруппы слабо влияет на релаксационный отклик CH_3 групп. Поэтому в дальнейшем анализе учитывалась только одна координата ДБА – вращение NO_2 группы.

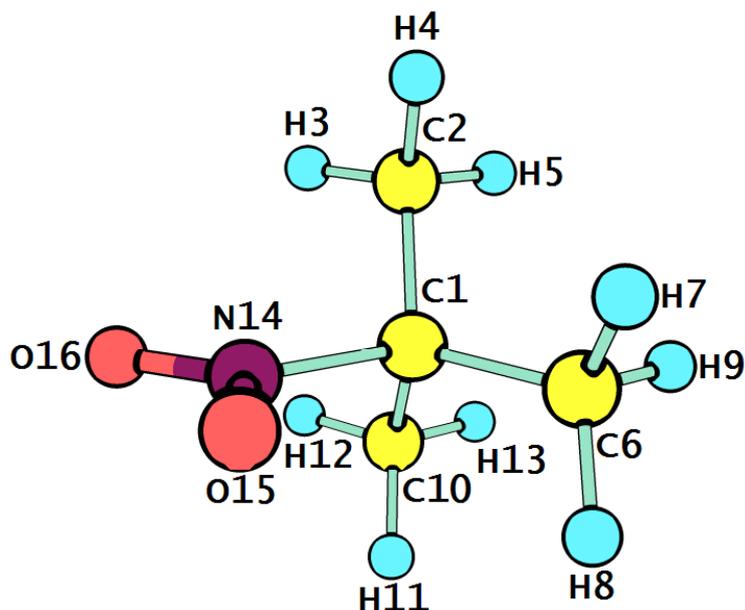


Рисунок 3.2 – Затенённая конформация молекулы 2-метил-2-нитропропана — минимум ППЭ (на основе КХ расчётов разного уровня, см. текст)

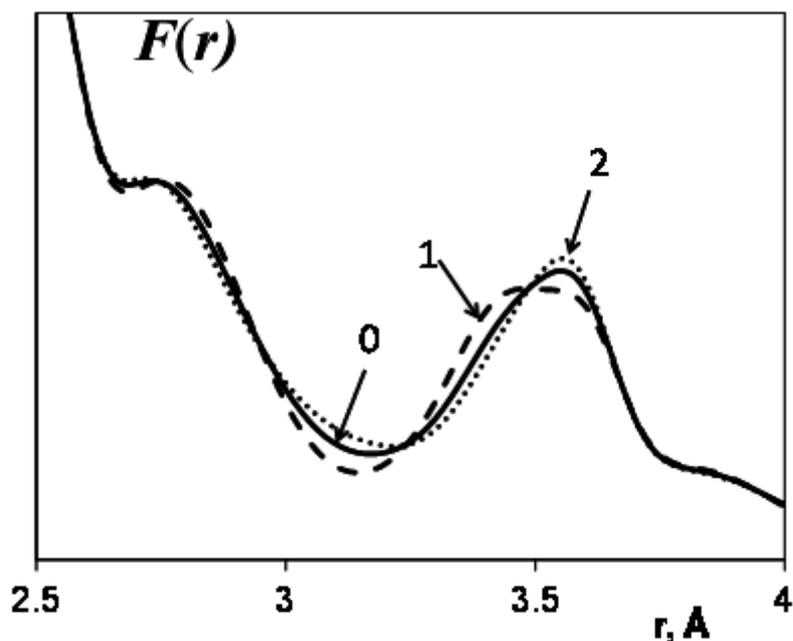


Рисунок 3.3 – ФРП для свободного и заторможенного вращения NO_2 -группы в молекуле 2-метил-2-нитропропана. **0** – свободное ВВ; **1** – заторможенное ВВ, минимум в затененной конфигурации, высота барьера 225 см^{-1} ; **2** – заторможенное ВВ, минимум в ортогональной конфигурации, высота барьера 150 см^{-1} .

Таблица 3.1 – r_e -геометрия 2-метил-2-нитропропана (затенённая конфигурация). Сравнение теории и эксперимента (расстояния в Å, углы в градусах).

r_e -параметр	MP2(FC)/6-311G(d)		MP2(FC)/ cc-pVTZ	B3LYP/6- 311G(d)	B3LYP/ cc- pVTZ	ЭД+MP2(FC)/6- 311G(d) ¹⁾
	оптимиз. значение	ампл. рел. Δc				
$r_e(\text{C-H})$ ²⁾	1.092	0.0021	1.088	1.094	1.089	1.092 ³⁾
$r_e(\text{N-O15})$	1.230	0.0001	1.229	1.227	1.218	1.226(6)
$r_e(\text{N-O16})$	1.231		1.229	1.229	1.220	1.226(6)
$r_e(\text{C-N})$	1.524	<0.0001	1.520	1.550	1.556	1.520(2)
$r_e(\text{C-C6})$	1.519	0.0039	1.516	1.527	1.522	1.515(2)
$r_e(\text{C-C2, C-C10})$ ⁴⁾	1.526		1.522	1.535	1.529	1.521(2)
$\angle_e \text{N-C-C2, N-C-C10}$ ⁴⁾	106.3	2.05	106.4	106.1	106.1	106.1(6)
$\angle_e \text{N-C-C6}$	109.2		109.3	108.9	109.0	109.1(6)
$\angle_e \text{C-C-H}$ ²⁾	110.3	0.50	110.2	110.4	110.4	110.3(21)
$\angle_e \text{C2-C-C10}$	111.5	0.18	111.3	111.5	111.6	111.6(4)
$\angle_e \text{C6-C-C10, C2-C-C6}$ ⁴⁾	111.7		111.6	112.0	111.9	111.8(4)
$\angle_e \text{C-N-O16}$	116.3	1.25	116.5	116.6	116.6	116.6(4)
$\angle_e \text{C-N-O15}$	118.8		118.7	118.6	118.6	119.1(4)
$\angle_e \text{O-N-O}$	124.8	0.03	124.8	124.7	124.8	124.2(4)

¹⁾ [39]. Доверительный интервал 2σ (в скобках). ²⁾ Средние значения параметров (C–H, CCH).

³⁾ При решении ОЗ на параметры наложены ограничения на основе MP2(FC)/6-311G(d).

⁴⁾ Равны вследствие симметрии исходной конфигурации. Все расчёты в данном исследовании выполнены методом MP2 в приближении замороженного остова (FC)

3.2.4 Структурный анализ и его особенности

В качестве начальных значений для решения ОЗ использовались полученные ранее из КХ (MP2/6-311G(d)) параметры ППЭ 2-метил-2-нитропропана (см. выше): последовательность наборов геометрических параметров псевдоконформеров, ФПЭ вдоль координаты ДБА, гармоническая и ангармоническая части силового поля.

Часть динамического вклада в экспериментальные данные составляют высокочастотные колебания ($3N-7=41$), описываемые для каждого псевдоконформера системой зависимых естественных координат (15 длин связей, 27 валентных углов, 3 крутильных координаты волчков CH_3 и выход атома N (связи C1–N) из плоскости фрагмента C1–NO₂ – всего 46). Для масштабирования квадратичной матрицы силовых постоянных на основе спектроскопических данных работы [162] применялся общий подход [163]. В силу симметричности молекулы

(C_s) необходимо 24 параметра для оптимизации в ОЗ равновесных параметров затенённой конфигурации (Рисунок 3.2), которая в соответствии с расчётами КХ является минимумом ППЭ. Однако для этого не хватает экспериментальных данных (ЭД и даже ЭД+МВ). Поэтому применялась **стратегия оптимизации с наложением ограничений из КХ**. Суть этой стратегии заключается в выборе среднего значения близких по величине расстояний и углов (Таблица 3.1), определяющих соответствующую группу. Оптимизируемым параметром является среднее значение для группы, а равновесные значения конкретных параметров определяются релаксационными зависимостями и разностями между параметрами из КХ. Параметры разделены на группы в соответствии со средним значением (длины связи или величина угла):

- 1) C–N и 3 C–C расстояния;
- 2) 3 угла CCN и 3 угла CCC;
- 3) все CCH и HCH углы;
- 4) 2 расстояния N=O;
- 5) валентный угол ONO (определяет значение углов CNO).

Ко всему этому добавлена группа C–H расстояний, но при оптимизации выявилась сильная корреляция между параметрами C–H и HCH, поэтому значения длин C–H фиксированы на значениях из КХ (MP2(FC)/6-311G(d)). Также было обнаружено, что оптимизация торсионных углов метильных групп не влияет на значения параметров из групп 1)–5) и уменьшение невязки (R_f). Таким образом, удалось снизить количество оптимизируемых независимых параметров в ОЗ уточнения геометрии конфигурации молекулы в минимуме ППЭ до 5 соответственно числу групп 1)–5).

Сканирование дифрактограмм с помощью программы PLATE [65] является источником набора точек исходной кривой интенсивности $I_{tot}(s)$, а также статистических данных на основе случайных шумов в оптической плотности на дифрактограмме для окончательного вычисления погрешностей $\sigma_f(s)$ в каждой точке s . Следующая формула связывает погрешности в полной интенсивности $I(s)$ с

погрешностями в приведённой молекулярной интенсивности $M(s)$, традиционно используемой для решения ОЗ в ЭД:

$$\sigma_M(s) = \sigma_I(s) / I_B(s), \quad (3.15)$$

$I_B(s)$ – линия фона [47]. Вычисленные ошибки использовались для взвешивания квадратов разности теоретических и экспериментальных значений $M(s)$ при вычислении R -фактора:

$$R_f = \left[\frac{\sum_k (M_{\text{теор}}(s_k) - M_{\text{эксп}}(s_k))^2 / \sigma_M^2(s_k)}{\sum_k M_{\text{эксп}}^2(s_k) / \sigma_M^2(s_k)} \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

знак суммы отражает использование всех точек экспериментальных интенсивностей рассеяния электронов для вычисления R -фактора.

3.2.5 Учёт данных микроволновой спектроскопии

Была проведена также совместная обработка данных ЭД [39] и МВС [161]. Наличие экспериментальных данных МВС для исследуемой молекулы позволяет решить комбинированную обратную структурно-динамическую задачу (ОЗ), включающую данные трёх экспериментальных методов:

$$\begin{aligned} M_{\text{эксп}}(s) & - \text{кривые молекулярной интенсивности рассеяния электронов из ЭД}; \\ \omega_{\text{эксп}} & - \text{спектральные данные из ИК(КР)}; \\ \{A, B, C\}_{\text{эксп}} & - \text{вращательные постоянные из МВС}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Минимизировался функционал Тихонова в следующей форме [29]:

$$\begin{aligned} M^\alpha(F, R) = & \| \omega(F, R) - \omega_{\text{эксп}} \|^2 + \| M(s, F, R) - M_{\text{эксп}}(s) \|^2 + \\ & \| \{A, B, C\}(R, F) - \{A, B, C\}_{\text{эксп}} \|^2 + \alpha \{ \| F - F^0 \|^2 + \| R - R^0 \|^2 \} \end{aligned} \quad (3.18)$$

В левых частях первых трёх квадратичных слагаемых функционала ОЗ (3.18) стоят операторы теоретических моделей соответствующих экспериментальных методов (МС, ЭД, МВС), явно зависящие от параметров ППЭ (равно-

весной структуры R и силовых постоянных F), а в правых с индексом exp – наборы экспериментальных данных, под которые «уточняются» оптимизируемые параметры ППЭ (F, R). Четвёртое сложное слагаемое (стабилизатор) состоит из суммы двух квадратичных невязок (между теорией и экспериментом) для уточняемых параметров ППЭ (силовых полей и геометрии) с параметром регуляризации α в виде общего мультипликатора[29].

Для корректности совместной обработки необходим обоснованный выбор весов. Вклад колебательных поправок во вращательные постоянные для 2-метил-2-нитропропана составляет ~ 30 МГц (1%). Точность вычисления колебательных поправок (зависящих от гармонической и ангармонической частей ППЭ) в используемой модели оценивается на уровне 5%, что соответствует уровню ошибки во вращательных постоянных ~ 1.5 МГц. Всё это позволяет выбрать веса так, чтобы постоянные B, C воспроизводились с точностью 1.5 МГц (постоянная A в работе [161] не была получена – приведена лишь её оценка).

Воспроизведение вращательных постоянных иллюстрируется таблицей (Таблица 3.2): видно, что **КХ занижает**, учет только данных **ЭД завышает**, и только совместная обработка (**ЭД+МВ**) **хорошо воспроизводит** $\{A_0, B_0, C_0\}_{\text{exp}}$.

Таблица 3.2 – Значения вращательных постоянных при отдельной и совместной обработке экспериментальных данных [39]

	Эксп. [161]	ЭД+МВ	ЭД	КХ
A_0 , МГц	3383(11) ¹⁾	3374.3	3367.2	3353.7
B_0 , МГц	2506.28(14)	2507.6	2532.0	2500.7
C_0 , МГц	2112.96(1)	2114.6	2129.9	2104.6

¹⁾ Оценка получена на основе значений $A(\text{NO}_2)$ и $A(\text{CMe}_3)$ из работы [161].

Результаты структурного анализа на языке значений невязок приведены в таблице (Таблица 3.3).

Бóльшие значения невязки в минимуме при решении комбинированной ОЗ (ЭД+МВ) связано с добавлением в функционал (см. (3.18)) неотрицательного квадратичного слагаемого, соответствующего МВС. Таблицы (Таблица 3.2, Таблица 3.3), демонстрируют улучшение согласования теоретических и экспе-

риментальных значений постоянных B и C в результате решения комбинированной ОЗ.

Таблица 3.3 – Значения невязок в минимуме при различных способах обработки эксперимента (отдельно ЭД и ЭД+МВ). (LD) – длинное и (SD) – короткое расстояние ЭД эксперименте [39]

	ЭД	ЭД+МВ
R_f (LD), %	3.0	3.7
R_f (SD), %	2.6	4.1
$B_{0 \text{ эксп}} - B_{0 \text{ теор}}$, МГц	25.8	1.4
$C_{0 \text{ эксп}} - C_{0 \text{ теор}}$, МГц	17.0	1.6

3.2.6 *Динамические параметры из обратной задачи для 2-метил-2-нитропропана: высота и положение барьера внутреннего вращения NO₂ группы*

В эксперименте МВС [161] высота барьера ВВ была определена как: 202.5 (2.0) кал/моль ($\sim 71 \text{ см}^{-1}$), при этом положение минимума не было определено однозначно. Спектроскопия (ИК и КР) [162] также не помогла внести ясность в этот вопрос. КХ расчёты уверенно предсказывают минимум в затенённой конфигурации и барьера в ортогональной конфигурации с высотой в интервале $65 \div 85 \text{ см}^{-1}$.

Метод ЭД чувствителен к относительным смещениям ядерной плотности, поэтому наиболее заметный вклад от ДБА в картину ЭД можно ожидать от сильно меняющихся расстояний между ядрами атомов O и всеми ядрами атомов групп CH₃: термы C...O (кратность 6), и O...H (кратность 18). Анализ диапазонов изменения упомянутых расстояний на ФРП $F(r)$ (см. Рисунок 3.3) мог бы помочь извлечь динамическую информацию о ВВ NO₂ группы (положение и высота барьера).

На рисунке (см. Рисунок 3.3) видно, что форма ФРП $F(r)$ чувствительна к положению минимума и высоте барьера в интервале межъядерных расстояний

2.6÷3.6 Å. Эта зависимость довольно слаба, что проистекает из высокой симметрии потенциала ВВ, приводящей к наложению сигналов от наиболее рассеивающих пар атомов (С...О). Всё это приводит к затруднению определения параметров потенциала ВВ для исследуемой молекулы и большим ошибкам в их определении. Подобное наблюдается и для других молекул с высокой симметрией потенциала ВВ [164]: для CCl_3NO_2 $V_6 = 0.20(25)$ ккал/моль – очевидно, ошибка больше определяемой величины. В других же случаях, когда симметрия потенциальной кривой ВВ ниже, данные ЭД способствовали более надёжному определению параметров барьера ВВ [36; 37]. На рисунке (см. Рисунок 3.3) приведены фрагменты ФРР $F(r)$ на интервале межъядерных расстояний, в котором проявляются эффекты зависимости данных ЭД от параметров ФПЭ ВВ. Показаны функции (кривые):

— для высоты барьера 225 см^{-1} с минимумом в затененной конфигурации (1),

— для высоты барьера 150 см^{-1} с минимумом в ортогональной конфигурации (2),

— для нулевого барьера (0). Кривые 1 и 2 перемежаются (расположены в противофазе) относительно кривой 0 (свободное ВВ), замечая диапазоны увеличения высоты барьера (от 0 см^{-1}) при соответствующем положении минимума ФПЭ ВВ. Видно, что влияние высоты барьера ВВ на ФРР $F(r)$ становится заметным при 150 см^{-1} и выше. Интегральная разность между соседними кривыми на **Рисунке 3.3** составляет 0.95%, что характеризует точность эксперимента, необходимую для надежного их разделения, не ниже 0.3 – 0.5 %.

В силу слабого влияния ВВ на вращательные постоянные (от 1 МГц (В) до 3 МГц (С)), МВС не даёт дополнительной информации.

Согласно выполненному структурному анализу, минимум ФПЭ действительно приходится на затененную конфигурацию молекулы, причем оптимизированное по экспериментальным данным значение барьера составляет $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ (см. Рисунок 3.4). Это значение, однако, нельзя считать надёжным, поскольку доверительный интервал для R_f на уровне 3σ включает значения высоты барьера

от -65 см^{-1} – при минимуме в ортогональной конфигурации, до 145 см^{-1} – при минимуме в затененной конфигурации.

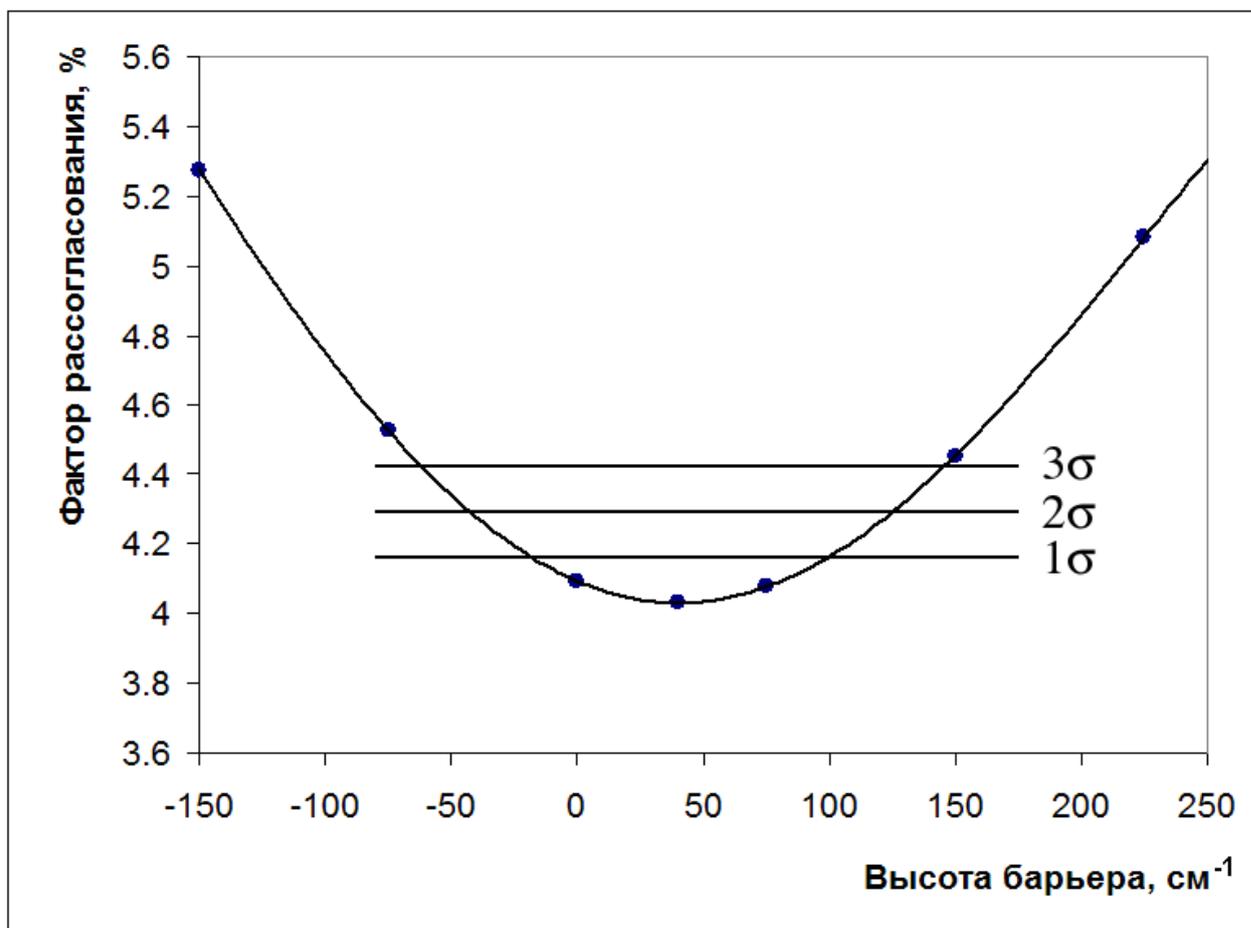


Рисунок 3.4 – Зависимость невязки ОЗ от параметров барьера ВВ. Отрицательные значения барьера соответствуют минимуму в ортогональной конфигурации. 1, 2 и 3σ – границы доверительных интервалов [39].

Предыдущее обсуждение можно резюмировать следующим образом: при величинах барьера $\geq 200 \text{ см}^{-1}$ из данных ЭД его положение можно установить с достаточной степенью надёжности. Однако из результатов работы [161] следует существование барьера высотой $\sim 71 \text{ см}^{-1}$ (положение не определено, но принят минимум в ортогональной конфигурации). Если исходить из существования барьера и его величины [161] и сравнивать две гипотезы о положении барьера, тогда минимум потенциальной энергии будет в затенённой конфигурации (Рисунок 3.2) с вероятностью $> 99.7\%$ (по правилу 3σ).

3.2.7 Результаты структурного анализа

На рисунке (см. Рисунок 3.5) приведены рассчитанные и экспериментальные значения $sM(s)$ для длинного и короткого расстояний, а также разностные кривые. на рисунке (Рисунок 3.6) показано согласование "экспериментальной" и теоретической ФРП – $F(r)$.

В таблице (Таблица 3.4) приведены параметры основных термов. Указаны равновесные (r_e) и термически средние (r_a , r_g) расстояния для связанных и несвязанных атомов, а также среднеквадратичные амплитуды колебаний l , рассчитанные с учетом внутреннего вращения.

Указанные в таблице термически средние величины r_g , r_a и l в соответствии с применяемой **методикой на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач** (на основе систематического применения понятия ППЭ) не уточнялись независимо (как в классической методике), а были вычислены на основе уточняемых (на каждом шаге ОЗ) r_e -геометрии и параметров ППЭ.

В ходе внутреннего вращения термы, включающие атомы кислорода, при каждом повороте на 60° меняются местами и, следовательно, средние значения для них должны быть одинаковыми. Для сравнения с результатами предшествующего анализа [160] в таблице приведены пары значений (например, для термов C1...O15 и C1...O16), для каждого из которых усреднение проводилось только на 60° -градусном интервале вокруг положения равновесной конфигурации.

Сравнение вновь полученных r_g -параметров [39] и полученных с использованием простой модели малых колебаний [160] свидетельствует об удовлетворительном совпадении. Модель малых колебаний в традиционной методике ЭД [47] не позволяла ставить вопросы о динамике и получать на них ответы, в отличие от современной модели ДБА. Так авторам [160] пришлось вводить средний угол поворота группы NO_2 $\langle \tau \rangle = 16.5 \pm 3.3^\circ$, эффективно описывающий асимметричную конфигурацию. Применение последовательной модели ДБА позволило определить r_e -параметры 2-метил-2-нитропропана [39], подтверждаемые резуль-

татами КХ и не требующие введения эффективно асимметричной равновесной конфигурации.

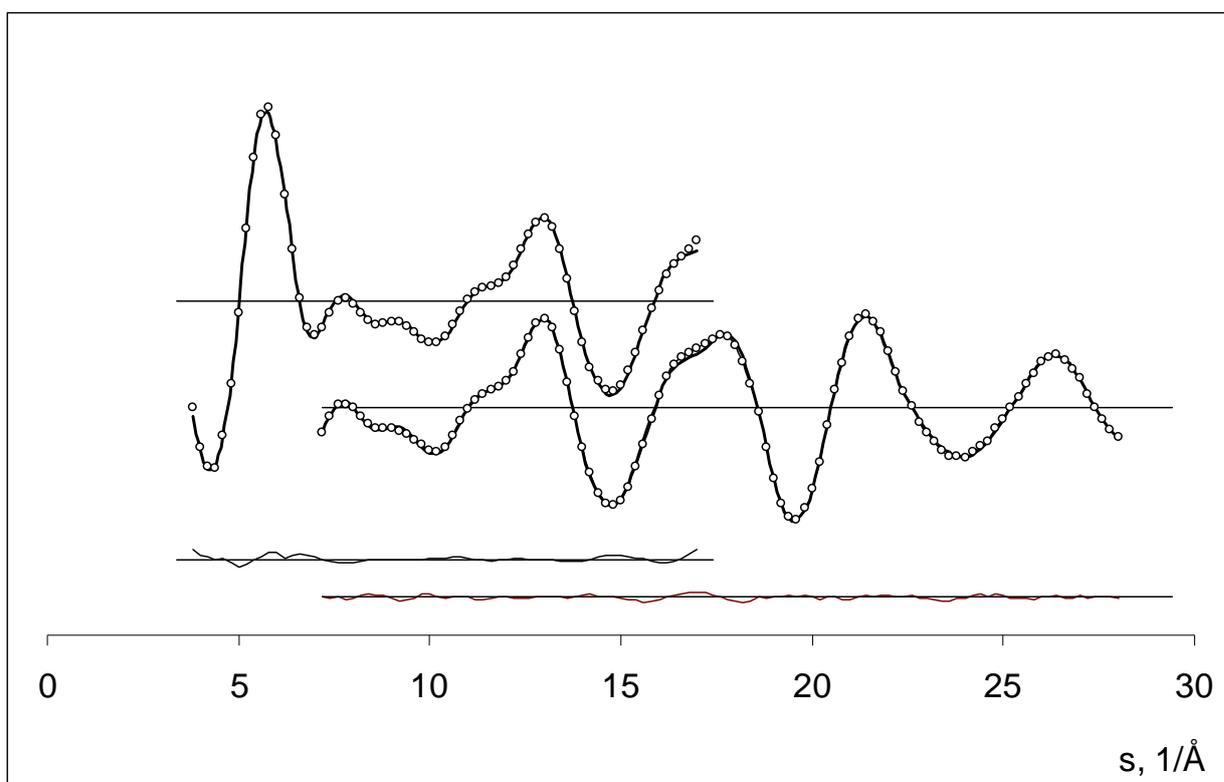


Рисунок 3.5 – Теоретические и экспериментальные значения приведённых интенсивностей $sM(s)$ 2-метил-2-нитропропана. Внизу разностные кривые [39].

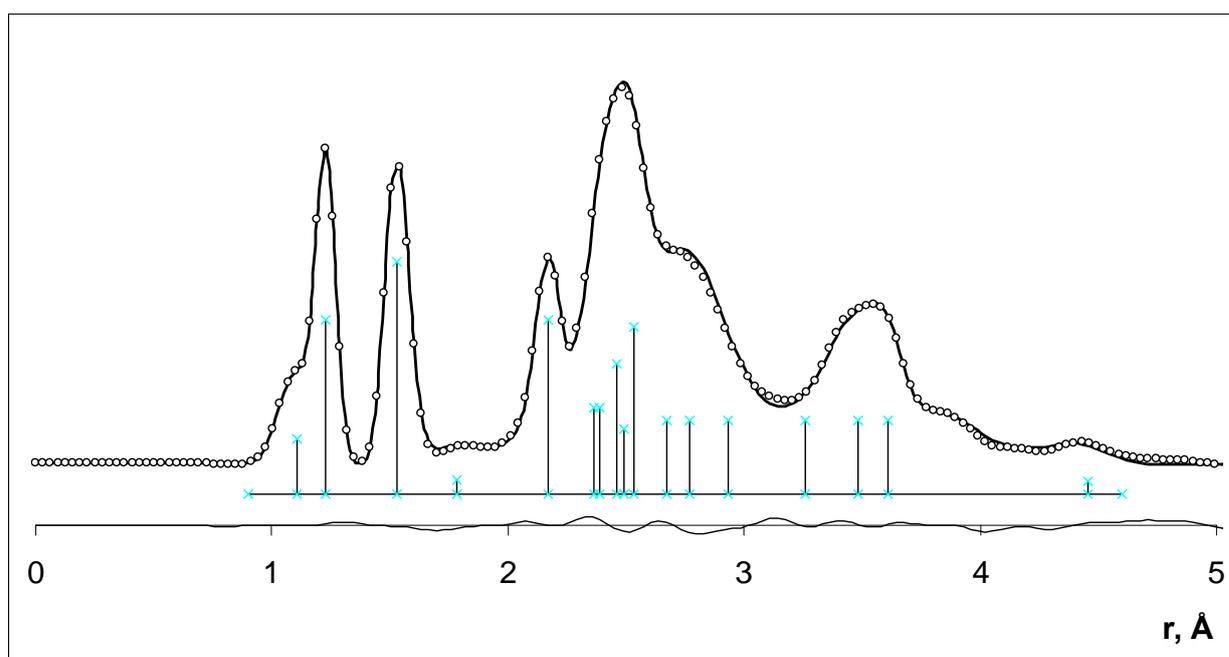


Рисунок 3.6 – $F(r)$ функция радиального распределения для 2-метил-2-нитропропана (эксперимент, теория и разностная кривая) [39]

Таблица 3.4 – Равновесные и термически средние параметры [39] для термов 2-метил-2-нитропропана (в Å). Порядок атомов (см. Рисунок 3.2)

	r_e	r_g	r_a	l	МВ, [161]	ЭД, r_g [160]	ЭД, l [160]
C–H (среднее)	1.092 ¹⁾	1.111	1.107	0.071	1.09(1) ²⁾		
N–O15(–O16) ³⁾	1.226		1.230	0.042	1.224 ²⁾	1.240(2)	0.041 ⁵⁾
C1–C6	1.515	1.526	1.524	0.045	1.52 ₅ (1) ²⁾	1.533(15) ⁴⁾	0.050 ⁵⁾
C1–C2	1.521	1.536	1.534	0.054	1.52 ₅ (1) ²⁾		
C1–C10	1.521	1.533	1.531	0.054	1.52 ₅ (1) ²⁾		
C1–N	1.520	1.541	1.539	0.060	1.53(2)		
O15...O16	2.166	2.173	2.171	0.050		2.171(6)	0.066(6)
C1...O16	2.342	2.366	2.364	0.065	—	2.397(15)	0.076(6)
C1...O15	2.372	2.389	2.387	0.063	—		
C2...N14	2.430	2.443	2.441	0.073	—	2.484(12)	0.091(6)
C10...N14	2.430	2.469	2.467	0.072	—		
C6...N14	2.471	2.493	2.490	0.073	—		
C2...C6	2.514	2.533	2.532	0.071	—	2.525(12)	0.092(6)
C6...C10	2.514	2.527	2.525	0.071	—		
C2...C10	2.516	2.537	2.535	0.075	—		
C6...O15	2.636	2.675	2.671	0.099	—	2.644(22)	0.160(40)
C2...O16	2.813	2.935	2.930	0.115	—	3.095(33)	0.251(40)
C10...O16	2.813	2.770	2.766	0.099	—	2.799(30)	0.221(30)
C2...O15	3.364	3.263	3.259	0.117	—	3.289(31)	0.210(18)
C10...O15	3.364	3.484	3.482	0.092	—	3.536(21)	0.155(18)
C6...O16	3.600	3.611	3.610	0.071	—	3.620(13)	0.091(18)

¹⁾ Фиксировано на значениях из расчёта MP2/6-311G(d).

²⁾ Фиксированные значения, используемые, но не полученные в работе [161].

³⁾ Неэквивалентные расстояния, релаксационная амплитуда всего 0.0001 (см. Таблица 3.1).

⁴⁾ В работе [160] значения r_g (C-N) = 1.550(10) Å, r_g (C-C) = 1.520 – 1.528 Å.

⁵⁾ Значение амплитуды рассчитано на основе гармонической ФПЭ [160].

3.2.8 Выводы

Впервые определена равновесная геометрия 2-метил-2-нитропропана в газовой фазе с использованием вновь полученных данных ЭД [39]. Параметры жё-

ского каркаса 2-метил-2-нитропропана хорошо согласуются с расчётом КХ на уровне MP2(FC)/cc-pVTZ, результаты которого не использовались в структурном анализе; поправки к теоретическим расстояниям и углам не превышают 0.003 Å и 0.6° соответственно. Подобный результат не удивителен и согласуется с выводами исследований, основанных на множественных *ab initio* расчетах уровня ПХФ различных молекул из атомов 1-3 периодов ТМ и статистическом анализе получающихся равновесных геометрических параметров [84; 87; 88].

Динамическая модель ДБА, используемая для описания вращения нитрогруппы относительно связи С–N, позволила согласовать теорию и эксперимент (ЭД+МВС) для барьера ВВ, изменяющегося в интервале 0÷150 см⁻¹. *r_g*-параметры находятся в приемлемом согласии с более ранними ЭД исследованиями в рамках модели малых колебаний [160]. Имеющиеся на сегодня экспериментальные данные (ЭД [39], МВС [161]) не позволяют точно определить высоту и положение барьера ВВ (можно утверждать только, что его высота ≤ 150 см⁻¹). Но можно сделать следующий вывод: если барьер существует и его величина 202.5 (2.0) кал/моль (70.8 (7) см⁻¹) (эксперимент МВС [161]), он однозначно находится в ортогональной конфигурации, а минимум в затененной. Этот вывод согласуется с КХ расчетами разного уровня (3.2.3), уверенно предсказывающими минимум ФПЭ в затененной конфигурации. Всё это ещё раз подтверждает взаимную дополнительность методов молекулярной спектроскопии (значения частот, энергии уровней, величины барьеров, значения вращательных постоянных) и ЭД (движение и распределение ядерной плотности).

Глава 4 Динамика и структура молекул с несколькими координатами движения большой амплитуды

Результаты данной главы опубликованы в статьях [40],[41]¹.

4.1 Динамика нежёстких молекул на многомерных поверхностях потенциальной энергии

4.1.1 Введение

Прогресс исследований в структурном анализе (ЭД) молекул с ДБА длительное время был ограничен системами с одной степенью свободы ДБА (ВВ, складчатость цикла, изгибно-деформационное колебание).

В случае нескольких степеней свободы в гамильтониане (≥ 2 степени свободы ДБА) возникает новое общее слагаемое (вклад), отвечающее взаимодействию координат ДБА между собой. В 1D случае такой вклад отсутствует, а в 3D случае задача технически может усложняться, но уже не появляется членов с новым физическим смыслом.

Для исследования нежёстких молекул необходим расчёт многомерной ППЭ, поэтому количество необходимых псевдоконформеров по сравнению с одномерным случаем возрастает в степени как минимум не меньшей размерности подпространства координат ДБА $\{\rho\}$ $\dim \{\rho\}$. В случае частой сетки (при $\dim \{\rho\} \geq 2-3$) число псевдоконформеров может достигать сотен и даже нескольких тысяч. Современные возможности компьютерной техники (большая память,

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Kovtun D. M., Kochikov I. V., Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with multiple large amplitude motions. 3-nitrostyrene – a molecule with two internal rotors // J. Phys. Chem. A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory. — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 1657–1665. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статье составляет 75%.

Kochikov I. V., **Kovtun D. M.**, Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with degenerate large amplitude motions: Intramolecular dynamics in arsenic pentafluoride. // J. Mol. Struct. — 2017. — Vol. 1132. — P. 139–148. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статье составляет 60%

процессорная многоядерность и параллельные вычисления) уже позволяют применить подобную технику решения ОЗ к молекулам с несколькими степенями свободы ДБА (по крайней мере для $\dim \{\rho\}=3$ [43]). Но и расчёты огромных ППЭ в современных исследованиях, например, химических реакций, уже не редки, хотя и требуют огромных компьютерных мощностей. Так для квантово-динамических расчётов туннелирования атома водорода в малоновом альдегиде (один из наиболее интенсивно изучаемых в химии процессов внутримолекулярного переноса атома Н) рассчитана ППЭ из 11147 точек энергии на уровне CCSD(T,FC) [165]. Поэтому и сегодня наиболее времязатратным этапом исследования молекулярных систем, будь то химические реакции, или структурный анализ, являются КХ расчеты (тем более при использовании КХ высокого уровня). Для этого необходимы мощные компьютерные кластеры. Однако финальный этап структурного анализа (уточнение геометрии и динамических параметров в ОЗ) может быть выполнен с использованием широко доступных компьютерных ресурсов (например, ПК) с гораздо меньшими временными затратами (несколько часов) по сравнению с КХ расчетами.

2D ДБА уже давно исследуются в МС [148]. В работе [166] на основе эффективного вращательного гамильтониана выполнены исследования молекул с динамикой на 2D ППЭ. В работе [167] были переопределены барьеры ВВ и сделаны переотнесения спектров для бензальдегида и бензоил фторида с использованием 2D ППЭ: обнаружены сильное взаимодействие между внеплоскостной деформацией альдегидной группы СНО и ее вращением, влияющие на определяемую величину барьера. Это означает важность учета двумерности для правильной интерпретации ИК спектров бензальдегида в дальней области во избежание артефактов.

Структурный анализ молекул с ДБА (в ЭД) длительное время ограничивался молекулами с одной нежёсткой степенью свободы (внутреннее вращение, складчатость цикла, изгибность), поддерживая устоявшееся мнение, что "двумерная динамическая модель все еще является вызовом для теории ЭД"[168]. Далее в этой главе представлены исследования двух молекул в рамках модели с

несколькими координатами ДБА **впервые в ЭД**: 3-нитростирола (молекула с двумя неэквивалентными волчками), пентафторида мышьяка (AsF_5 – молекула с дважды вырожденной деформационной координатой большой амплитуды).

4.1.2 Метод анализа

В данном разделе применяется метод и молекулярная модель (разделы 3.1.2–3.1.3), к молекуле 3-нитростирола с двумя волчками разного типа [40]. Разработанная **процедура универсальна и не ограничена случаем слабосвязанных или несвязанных волчков, и даже типами координат ДБА.**

В рамках применяемой модели геометрическое описание нежёстких молекул представляется функциями координат ДБА, а не традиционными наборами чисел (расстояний и углов). Т.к. экспериментальных данных обычно недостаточно для получения таких зависимостей, выбирается специальная референсная конфигурация (обычно, но не обязательно, конфигурация минимума энергии – равновесная геометрическая конфигурация). Структурные параметры этой референсной конфигурации уточняются по экспериментальным данным, а изменения параметров между псевдоконформерами (релаксационные зависимости) берутся из квантово-химических расчетов [86].

4.2 3-нитростирол – молекула с двумя неэквивалентными волчками внутреннего вращения

Результаты данного раздела 4.2 опубликованы в [40]. Равновесная структура 3-нитростирола [40] опубликована также в справочнике "Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules" [51, pp. 723-724].

В данном разделе применяется теория (3.1) с использованием 2-х координат ДБА для молекулы 3-нитростирола (Рисунок 4.1), в которой низкоэнергетические внутренние вращения групп NO_2 и $\text{CH}=\text{CH}_2$ характеризуются довольно низкими колебательными частотами ($\sim 20 \div 50 \text{ см}^{-1}$) и большими атомными смещениями. Применяется метод и молекулярная модель, описанная в разделе (3.1), [29; 34].

4.2.1 Эксперимент

Основные параметры эксперимента собраны в **Сводной Таблице** (ПРИЛОЖЕНИЕ А, Таблица 4.9) Профили интенсивностей рассеяния и линий фона для обоих расстояний сопло-пластинка показаны на рисунке (ПРИЛОЖЕНИЕ Г, Рисунок 4.18). Как уже отмечалось ранее в случае уротропина (раздел 2.4.1), использование сектора с функцией r^3 не выравнивает интенсивности на всем интервале значений s , что приводит к сильному перепаду интенсивности.

4.2.2 Квантово-химические расчеты

Структурный анализ низко симметричных многоатомных молекул в ЭД неизбежно приводит к необходимости определения довольно большого количества геометрических параметров. Обычно число уточняемых параметров ограничивается, и определённые соотношения между ними экспортируются из КХ расчетов. Отсюда проистекает необходимость правильного выбора соответствующего КХ метода. Систематические сравнения различных методов показывают, что качество результатов возрастает в ряду MP2, MP4, и особенно CCSD(T) [87; 88; 84] (для атомов 1-3 периодов ТМ). Однако, даже оптимизация геометрии становится слишком времязатратной для больших молекул особенно в случае CCSD(T). Поэтому с доступными компьютерными ресурсами вычисление квадратичного, а тем более кубического силового поля, осуществимо только для метода MP2. Методы DFT (B3LYP) достаточно быстрые, но оценка их точности менее надежна, и для них не существует иерархии, упомянутой выше для *ab initio* методов [169]; и все же их качество может быть оценено сравнением с методами MP2 и MP4. Поэтому были выбраны следующие КХ методы расчета: MP2(full)/cc-pVTZ и B3LYP/6-311+G*, обладающие достаточной точностью и с другой стороны позволяющие рассчитать кубическое силовое поле и большое количество структур псевдоконформеров (сотни) с использованием умеренных компьютерных мощностей.

КХ расчеты предсказывают наименьшую энергию для плоской конфигурации молекулы (Рисунок 4.1), *син*- форма слегка предпочтительна (разность энергий двух конформеров 56.2 см^{-1} для MP2(full)/cc-pVTZ и 16.8 см^{-1} для B3LYP/6-311+G*). Барьеры ВВ вокруг осей C-NO₂ и C-CH=CH₂ сравнительно высоки (в интервале $1800\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$ и $1300\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ соответственно, в зависимости от метода расчета); несмотря на это атомы обоих волчков испытывают большие смещения: среднеквадратичные значения торсионных углов 20° и 48° для упомянутых волчков при температуре эксперимента (30°C). Т.е. отклонения тем больше, чем заселеннее соответствующая колебательная мода, или чем меньше колебательные частоты торсионных координат (из КХ расчетов для *син*- формы – 44 и 26 см^{-1} на уровне B3LYP/6-311+G*, и 49 и 32 см^{-1} на уровне MP2(full)/cc-pVTZ для C-NO₂ и C-CH=CH₂ соответственно). Два внутренних вращения в *син*- конформере слегка смешаны ($16\text{--}18\%$ в распределении потенциальной энергии); в *анти*- форме это смешение меньше, как и ожидалось, и торсионные частоты также меньше (46 и 16 см^{-1} для B3LYP/6-311+G*, 47 и 18 см^{-1} для MP2(full)/cc-pVTZ). В обоих конформерах остальные колебательные частоты превышают 150 см^{-1} и хорошо отделены от координат ВВ.

Для анализа динамики были выполнены КХ расчеты (молекулярная геометрия и энергии) для углов внутреннего вращения с шагом $10^\circ - 30^\circ$ (в зависимости от используемого метода расчета). ППЭ для двух торсионных координат, полученная с использованием метода B3LYP/6-311+G* представлена на рисунке (Рисунок 4.2); ППЭ из расчета MP2 подобна приведенной.

Анализ рассчитанной ППЭ показывает, что взаимодействие между двумя волчками сравнительно мало: вся поверхность может быть представлена как

$$V(x, y) = V_1(x) + V_2(y) + v(x, y) + \text{const} \quad (4.1)$$

где x, y относится к торсионным координатам; $v(x, y)$ отвечает взаимодействию и $|v(x, y)| \leq 20 \text{ см}^{-1}$ во всем диапазоне изменения параметров, и вообще не превышает 10 см^{-1} в большинстве заселенных областей. Потенциальная функция вращения NO₂ группы близка к квадратичной в минимуме, в то время как потенциаль-

ная функция вращения группы $\text{CH}=\text{CH}_2$ демонстрирует более «плоский» профиль (см. Рисунок 4.3).

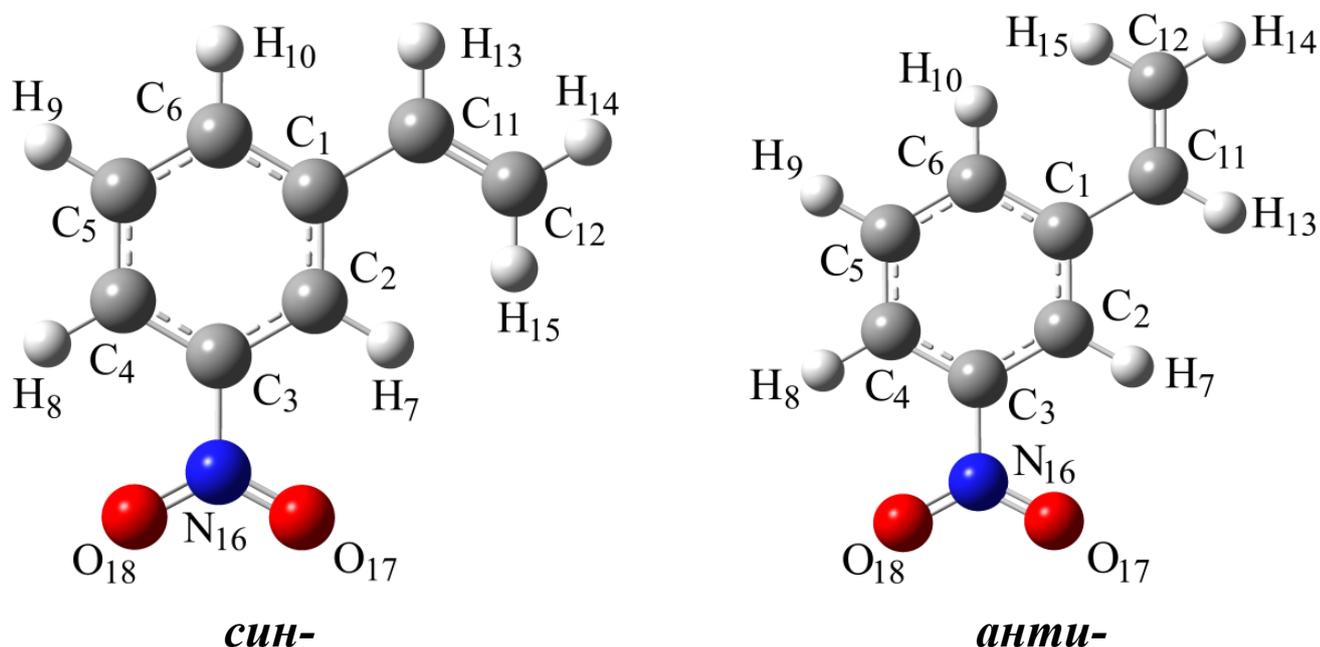


Рисунок 4.1 – Молекула 3-нитростирола, *син-* и *анти-* конформеры

Молекула обладает C_s симметрией в обеих плоских конфигурациях и более высоких по энергии конфигурациях, когда винильная группа расположена в плоскости кольца, а плоскость NO_2 группы перпендикулярна кольцу; во всех остальных конфигурациях симметрия отсутствует (C_1).

Анализ симметрии ППЭ (Рисунок 4.2) позволяет значительно сократить число учитываемых конфигураций, что кардинально уменьшает вычислительные затраты: для сетки с шагом 10 градусов общее число конфигураций равно $36^2 = 1296$ (Рисунок 4.4); соображения симметрии и заселённости позволяют выделить 342 неэквивалентных конфигурации и всего лишь 122 заселённые (Таблица 4.1).

На рисунке (см. **Рисунок 4.4**), каждое пересечение линий сетки соответствует одному из 1296 псевдоконформеров, некоторые из которых эквиваленты по симметрии. Все конфигурации, попадающие в светло-серую область могут быть отброшены при усреднении, т.к. их суммарный вклад в рассеяние не превышает 1%.

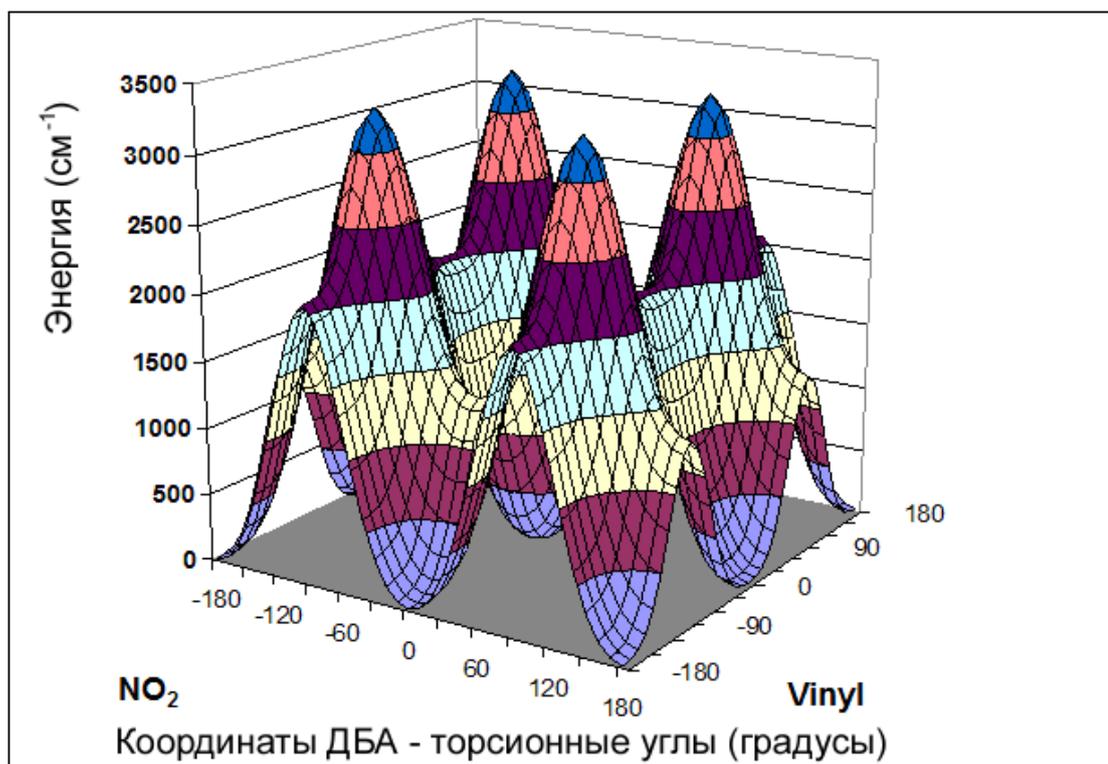


Рисунок 4.2 – ППЭ для двух координат ВВ (B3LYP/6-311+G*). C2-C3-N16-O17 — двугранный угол вращения NO₂ группы, C2-C1-C11-C12 — двугранный угол вращения CH₂=CH группы

Таблица 4.1 – Псевдоконформеры молекулы 3-нитростирола при разных за-
грублениях сетки, учёте симметрии конфигураций и заселённости.

	10-град. шаг	15-град. шаг	30-град. шаг
Общее количество	1296	576	144
Уникальные конфигурации	342	156	42
Заселенные конфигурации	122	58	16

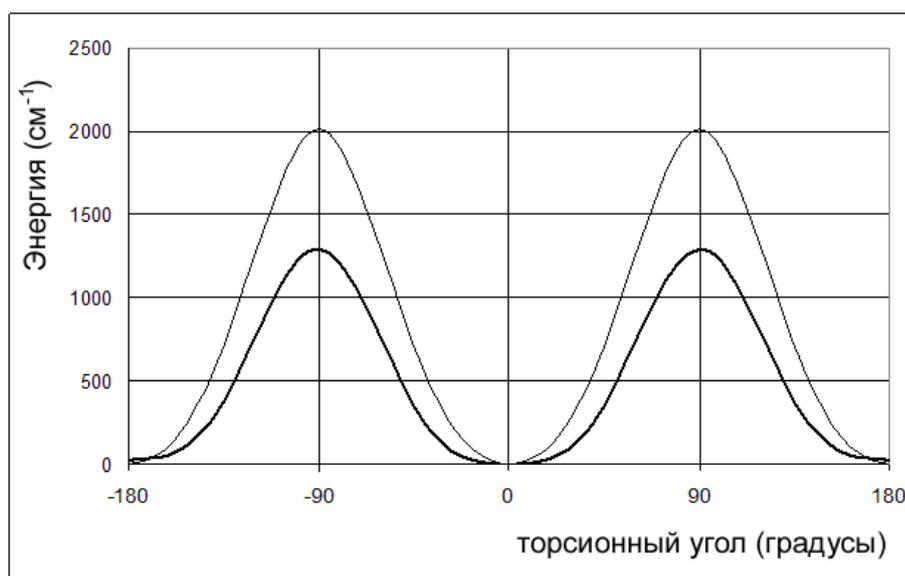


Рисунок 4.3 – Наложение сечений ППЭ (сведены в плоскость!) для внутренних вращений группы NO₂ (тонкая линия) и группы CH₂=CH (толстая линия)

Анализ заселенностей на основе распределения Больцмана в качестве мажоранты позволяет отфильтровать все конфигурации, дающие суммарный вклад в интенсивность рассеяния менее 1 %, (и не влияют на R_f). Аналогичные вычисления при других загрузках сетки приводят к почти 10-кратному уменьшению учитываемых конфигураций. В результате этого при загрузке сетки до 15 градусов число заселенных конфигураций становится равным 58, а в случае сетки с шагом 30 градусов – всего 16. Результаты этого анализа представлены в таблице (**Таблица 4.1**). Сравнение результатов обработки для сеток с разным шагом в случае молекулы 3-нитростирола показало в целом нечувствительность получаемых структурных данных к уровню загрузки сетки.

Геометрии уникальных конфигураций рассчитаны на уровне B3LYP/6-311+G* (с шагом 10 градусов) и на уровне MP2(full)/cc-pVTZ (с шагом 30 градусов). Квадратичное и кубическое силовое поле рассчитано для двух псевдоконформеров с наименьшей энергией (*син*- и *анти*-), соответствующих разным плоским положениям винильной группы, и преобразованы к системе внутренних координат. Теоретические интенсивности рассеяния электронов на каждом этапе рассчитывались усреднением с плотностью вероятности (см. (3.8)) по заселённым конфигурациям (**Рисунок 4.17**).

4.2.3 Структурный анализ

Первые исследования молекулы 3-нитростирола немногочисленны. В работе [171] проведен анализ ИК спектров замещенных стиролов (включая 3-нитростирол); более поздняя работа [172] посвящена исследованию ИК спектров замещенных стиролов, погруженных в декстрины для создания препятствий внутреннему вращению. Изменения в спектрах должны были свидетельствовать об изменении динамики (ДБА) в присутствии тормозящих агентов (декстринов). Однако это не отразилось в спектрах. В связи с этим авторами обозначена необходимость использования других экспериментальных методов для определения молекулярной структуры и возможных больших смещений волчков.

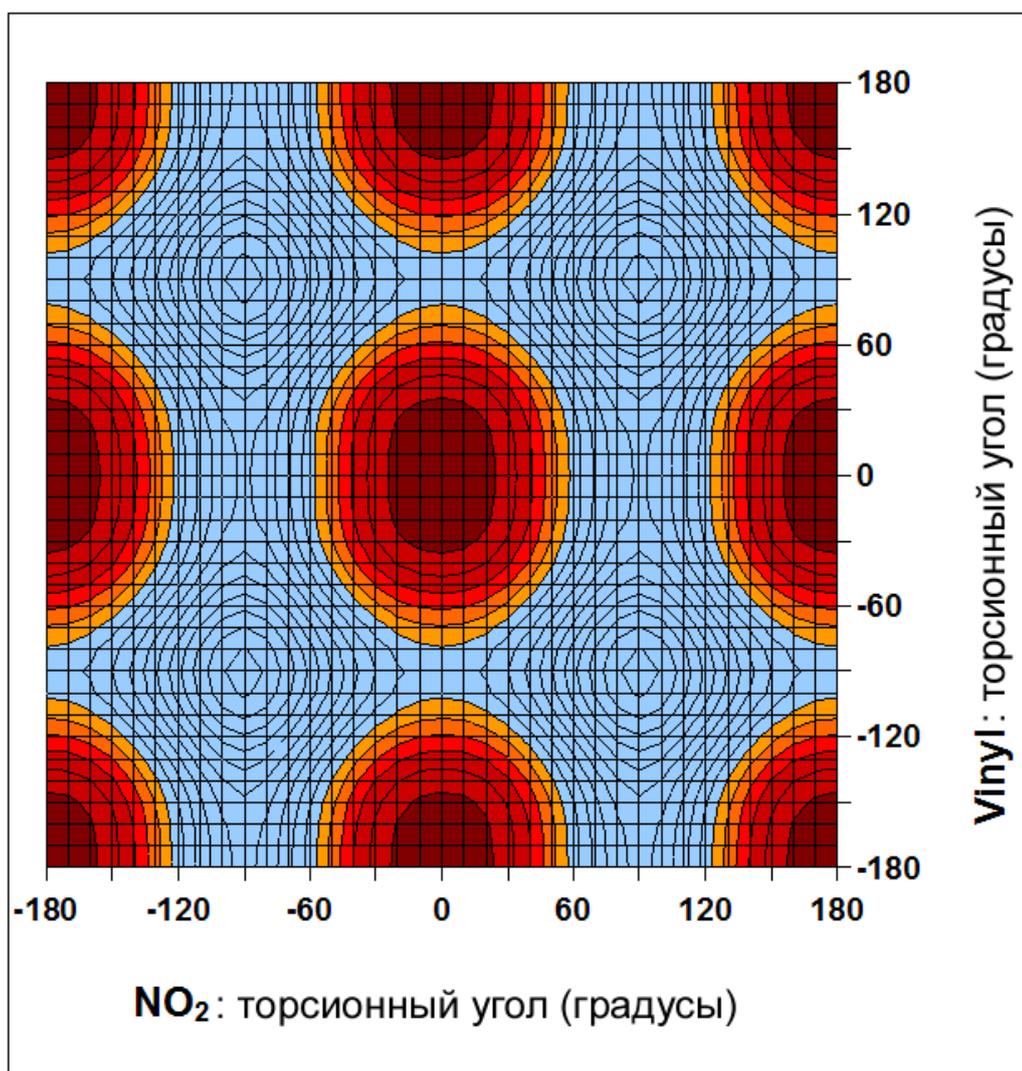


Рисунок 4.4 – Плотность вероятности псевдоконформеров 3-нитростирола

Для масштабирования КХ силового поля молекулы используются спектры и отнесения из [171]. Упомянутая статья не содержит полного набора фундаментальных частот; поэтому полного анализа ИК спектров не проводилось. Авторы ограничились получением набора масштабирующих множителей наиболее важных характеристических колебаний молекулы с точностью $20\text{-}30\text{ см}^{-1}$. Это приближение, по-видимому, удовлетворительно, т.к. дальнейшие малые уточнения силового поля не влияют существенно на результаты структурного анализа.

Исзуемая молекула имеет 33 независимых геометрических параметра в плоской конфигурации. Они не могут быть надежно уточнены из имеющихся экспериментальных данных в процедуре ОЗ. В связи с этим параметры собраны в несколько групп, с наложенными дополнительными ограничениями, что позволило снизить количество уточняемых параметров до 7:

- 1) Эта группа параметров состоит из всех связей С–С в кольце.
- 2) Группа, включающая все С–Н расстояния
- 3-5) С–N и два С–С расстояния вне кольца трактовались отдельно (3 независимых параметра).
- 6) Два расстояния N–O.
- 7) Угол ONO.

Валентные углы в кольце и углы ССН эффективно заморожены. Только среднее значение в каждой группе служило уточняемым параметром, в то время как разности между расстояниями фиксированы на квантово-химических значениях. Два набора ограничений из КХ применялись в структурном анализе: на основе B3LYP/6-311+G* (один из основных) и MP2/cc-pVTZ расчетов.

Экспериментальные и уточненные интенсивности рассеяния, а также радиальные функции распределения представлены на рисунках (**Рисунок 4.5**, **Рисунок 4.6**) соответственно; оптимизированные параметры представлены в таблице (**Таблица 4.2**).

Значения R_f для кривых для длинного и короткого расстояния сопло-пластинка равны 4.1 и 5.3% соответственно.

Разностные кривые (**Рисунок 4.5**) содержат остаточные осцилляции из-за относительно высокого присутствия постороннего рассеяния в экспериментальных данных. Тем не менее, на разностной кривой для радиальной функции распределения (**Рисунок 4.6**) нет какого либо заметного систематического расхождения между теоретическими и экспериментальными пиками. Важно отметить, что **рассогласование между экспериментальными и теоретическими данными, даваемое моделью с двумя волчками, существенно меньше разности, получаемой с использованием более простых моделей.** Например, альтернативное рассмотрение этой же молекулы в рамках модели малых колебаний (ДМА) с двумя равно взвешенными конфигурациями (*син-* и *анти-*) демонстрирует гораздо худшее согласование (R_f 9 и 15%), даже если ограничения на плоскостность отменить. Т.е. более, чем в 2 раза! Промежуточная молекулярная мо-

дель с одним волчком (NO_2 группа для обоих *син*- и *анти*- конформеров) также даёт **большее** значение R_f , чем модель с двумя волчками.

Для оценки зависимости структурных результатов от метода КХ была решена ОЗ с геометриями псевдоконформеров, полученными из расчета методом MP2 (в качестве начального приближения).

Хотя начальные значения из КХ расчетов в некоторых случаях различаются почти на 0.02 \AA , уточненные значения в левой и правой частях таблицы (Таблица 4.2) довольно близки и разница в среднем не превышает $1-3 \text{ m\AA}^{\{\text{dd}\}}$. Модели в ОЗ стартуют с «разных сторон» и финальные результаты «сходятся». Вариации длин связей С-С бензольного кольца тоже очень близки в обоих методах. R_f для модели с ограничениями из MP2 расчета выше всего на $0.2-0.3\%$, что можно объяснить более грубым шагом использованной сетки (30-градусов). Это свидетельствует в целом о независимости r_e -структуры из ОЗ от модели на основе начального приближения из КХ. Следовательно, r_e -структура определяется именно экспериментальными данными.

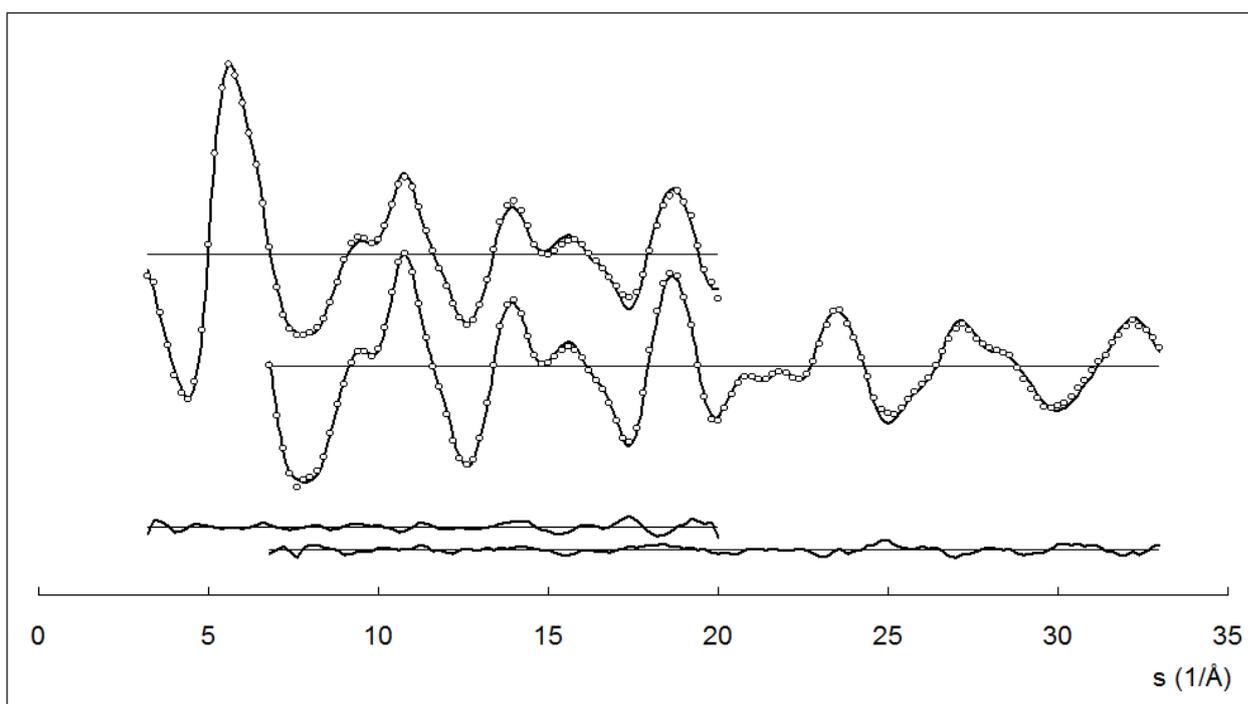


Рисунок 4.5 – Экспериментальные (кружочки) и рассчитанные (гладкие кривые) интенсивности рассеяния электронов $sM(s)$ и кривая разности (внизу)

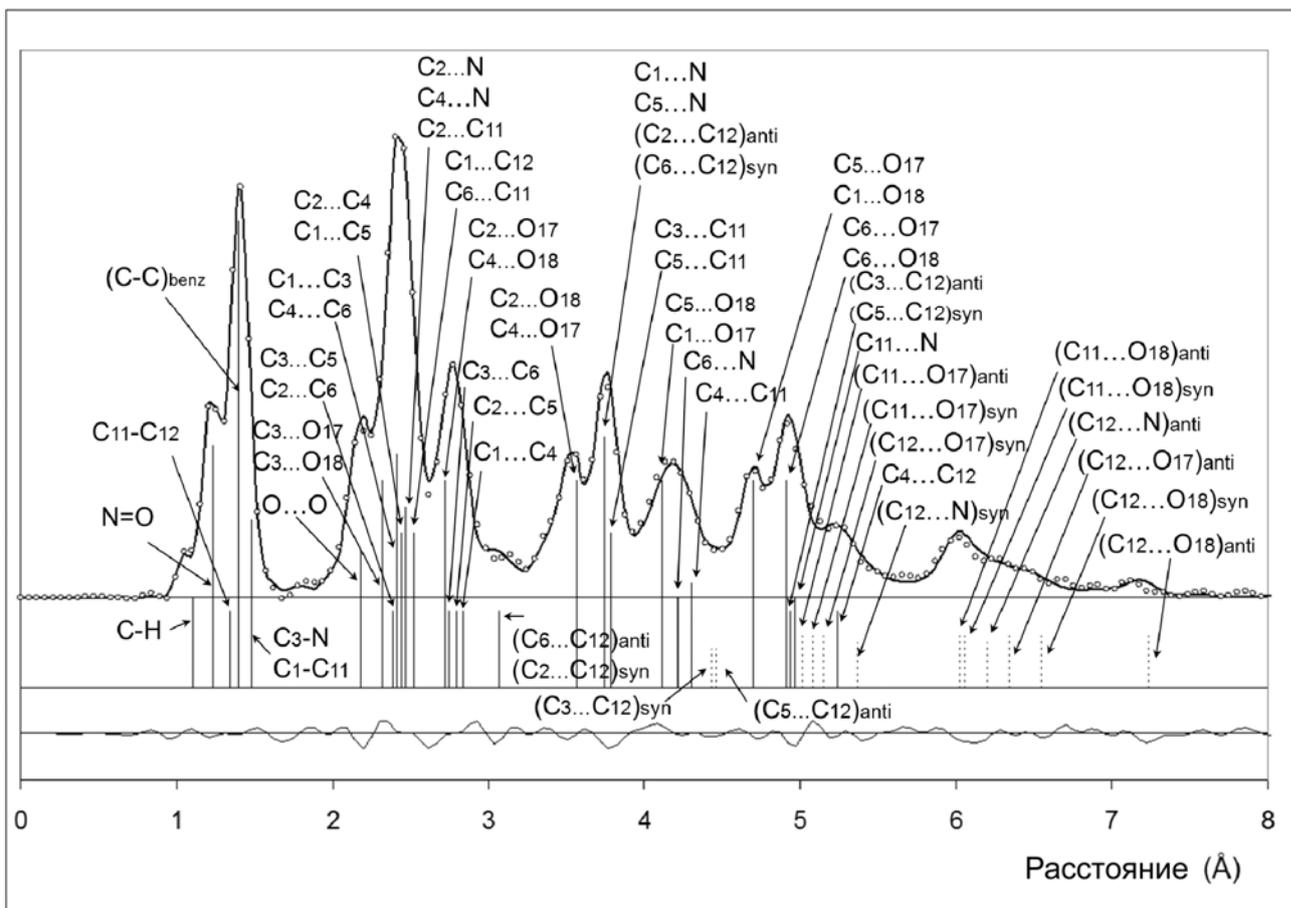


Рисунок 4.6 – 3-нитростирол: Экспериментальная (точки) и уточненная (гладкая кривая) функция радиального распределения и кривая разности (внизу)

Специальная серия расчетов была предпринята для масштабирования ФПЭ ДБА; небольшое уменьшение R_f (до значений 4.0 и 5.2%) достигается с масштабирующим множителем 0.9, примененным к ФПЭ целиком. Структурные параметры в этом случае отличаются от приведенных в таблице меньше, чем на 0.001 Å. Т.к. барьеры относительно высоки, это масштабирование больше влияет на форму потенциала в минимуме. Данные ЭД при температуре эксперимента (30°C) нечувствительны к высоте барьера, т.к. высокие энергетические уровни ($> 1000 \text{ см}^{-1}$) не заселены; поэтому использование простой модели (ряда Фурье) ППЭ для определения высоты барьера ненадежно.

Другая специальная серия расчетов была предпринята для оценки влияния изменения отношения содержания *син*- и *анти*- конформеров. Для этого, квантово-химическая ППЭ $V_0(x, y)$ была модифицирована в соответствии с:

$$V(x, y) = V_0(x, y) - \beta \cos(x), \quad (4.2)$$

где x – угол поворота винильной группы, y – угол поворота нитрогруппы, а β – варьируемый параметр. Это представление уменьшает энергии вокруг *син*- формы ($x = 0$) и увеличивает энергии вокруг *анти*- формы молекулы (в районе $x = \pi$), таким образом перераспределяя эффективную заселенность *син*- и *анти*- конформеров. При температуре эксперимента содержание *анти*- конформера оценивается от 44 до 47% (на основе КХ ППЭ). Вычислительные эксперименты показали, что R_f начинает заметно увеличиваться только, когда отношение содержаний конформеров становится больше 2 (независимо, какой конформер преобладает). Таким образом, получается оценка содержания конформеров: $50 \pm 20\%$.

Таблица 4.2 – Уточненные равновесные структурные параметры ^{a)} для *син*- конформера (на основе ограничений B3LYP/6-311+G* и MP2(full)/cc-pVTZ).

	B3LYP /6-311+G*	ЭД	Раз- ность	2 σ	MP2(full)/ cc-pVTZ	ЭД	Раз- ность	2 σ
C-C (ср.) ^{b)}	1.395	1.392	-0.003	0.001	1.387	1.391	0.004	0.001
C1-C2	1.402 (+0.007)	1.399	—	—	1.392 (+0.005)	1.397	—	—
C2-C3	1.386 (-0.009)	1.383			1.377 (-0.010)	1.382		
C3-C4	1.393 (-0.002)	1.390			1.384 (-0.003)	1.389		
C4-C5	1.390 (-0.005)	1.387			1.385 (-0.002)	1.389		
C5-C6	1.394 (-0.001)	1.390			1.387 (-0.000)	1.391		
C6-C1	1.404 (+0.009)	1.401			1.395 (+0.008)	1.399		
C1-C11	1.472	1.470	-0.002	0.005	1.458	1.477	0.019	0.005
C11-C12	1.336	1.335	-0.001	0.007	1.334	1.333	-0.001	0.007
C-N	1.482	1.466	-0.016	0.005	1.464	1.463	-0.001	0.005
C-H	1.081÷1.088	1.091÷ 1.098	0.010	0.007	1.073÷1.080	1.088÷ 1.094	0.015	0.007
N-O	1.224	1.228	0.004	0.003	1.225	1.227	0.002	0.003
ONO	124.6	124.3	-0.3	0.7	125.1	124.5	-0.6	0.7

^{a)} Расстояния в Å, углы в градусах.

^{b)} В списке C-C связей кольца значения в скобках показывают отклонения длин связей от средней величины, сохранявшиеся постоянными в ходе уточнения.

4.2.4 Выводы

Данное исследование представляет **первое теоретическое и практическое применение** в научной практике в области ЭД динамической модели с двумя и более координатами ДБА для решения ОЗ в рамках **методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач**. Молекула 3-нитростирола впервые исследована методом ЭД и для неё получены равновесные структурные параметры. Несмотря на то, что получены всего 7 структурных параметров и много зависимостей между параметрами взято из КХ расчетов, результаты оптимизации не показывают заметной зависимости от выбора начальных данных из КХ.

Уточнённые структурные r_e -параметры (**Таблица 4.2**) незначительно отличаются от расчетных структур из КХ, как для B3LYP/6-311+G*, так и для MP2(full)/cc-pVTZ. Только в редких случаях **разности** превышают экспериментальные погрешности. Однако, эти разности довольно важны: начальное значение R_f для кривой с короткого расстояния в два раза больше окончательного. Поэтому в рамках ЭД эксперимента можно заключить, что КХ расчеты достаточно хороши, и нужны всего лишь небольшие уточнения структурных параметров для получения экспериментальных значений.

Обнаружено также, что использование сетки с шагом 10 градусов не является необходимым для достижения требуемой точности в ОЗ. Альтернативные расчеты на 30-ти градусной сетке (что требует существенно меньше псевдоконформеров, а значит и ресурсов) приводят почти к тем же результатам. В исследованных случаях шаг сетки 15 – 30 градусов кажется достаточным, хотя в случае высокой симметрии может потребоваться меньший шаг. Также можно предложить расчеты на относительно редкой сетке с последующим интерполированием. Ограничения по памяти для широкодоступных компьютеров (ПК) позволяют управляться с 500–1000 псевдоконформерами, чего вполне достаточно в большинстве случаев молекул с 3-мя степенями свободы ДБА [42]. Уменьшение количества точек в процедуре выделения уникальных конфигураций (**Таблица**

4.1) позволяет рассчитывать только уникальные (или даже только заселённые) точки ППЭ в случае использования времязатратного метода КХ высокого уровня, тем самым сокращая время исследований.

Качество формы ППЭ, полученной из КХ расчета не могло быть проверено. И хотя имеющиеся экспериментальные данные совместимы с рассчитанными ППЭ, вариации поверхности в широком диапазоне (изменения разности между энергиями двух нижних конформеров, а также общее масштабирование потенциальной функции одним множителем) не приводят к существенным изменениям R_f и не позволяют сколь-нибудь надежную оценку барьеров. Это ожидаемо в силу слабой заселённости верхних колебательных состояний подсистемы волчков ВВ.

Результаты исследования подтверждают **присутствие заметного внутреннего вращения волчков (значительные среднеквадратичные отклонения торсионных углов: для C–NO₂ и C–CH=CH₂ 20° и 48° соответственно) в молекуле 3-нитростирола.** Этот факт не удалось обнаружить в более ранних спектроскопических исследованиях [171; 172]. Это ещё раз подтверждает чрезвычайную полезность метода ЭД для обнаружения ДБА в самых разных, предполагающихся нежёсткими, молекулах среднего размера.

4.3 Пентафторид мышьяка (AsF_5) — молекула симметрии D_{3h} с дважды вырожденной координатой ДБА

Результаты данного раздела опубликованы в статье [41]¹.

4.3.1 Факты про AsF_5 . Предварительные наблюдения

Далее для удобства определим:

$$\begin{aligned} \Delta r_e &= r_e(\text{As-F}_{\text{ax}}) - r_e(\text{As-F}_{\text{eq}}); \Delta r_g = r_g(\text{As-F}_{\text{ax}}) - r_g(\text{As-F}_{\text{eq}}); \\ r_g(\text{As-F}_{\text{ax}}) &= r_e(\text{As-F}_{\text{ax}}) + \langle \Delta r_{\text{ax}} \rangle; r_g(\text{As-F}_{\text{eq}}) = r_e(\text{As-F}_{\text{eq}}) + \langle \Delta r_{\text{eq}} \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

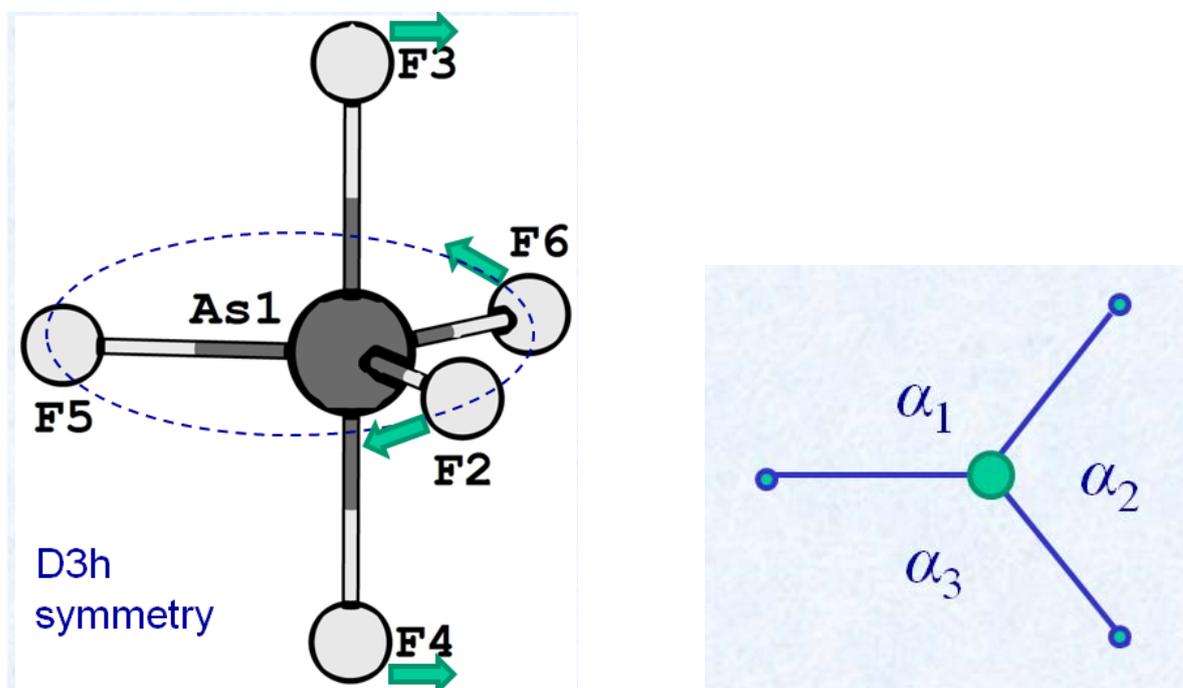


Рисунок 4.7 – r_e -конфигурация молекулы AsF_5 и выбор координат ДБА.

Исходным пунктом исследования является наблюдение, что заметное расхождение между $\Delta r_e(\text{КХ})$ и Δr_g выше ошибки эксперимента и точности *ab initio* расчётов (Таблица 4.3). Вместе с тем, разность (расщепление) Δr_g должна быть

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Kochikov I. V., Kovtun D. M., Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with degenerate large amplitude motions: Intramolecular dynamics in arsenic pentafluoride. // J. Mol. Struct. — 2017. — Vol. 1132. — P. 139–148. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя в статью составляет 60%

близка по величине к Δr_e (формулы (4.3)), т.к. у длин аксиальных и экваториальных связей в AsF_5 близкие колебательные поправки $\langle \Delta r \rangle$ (Таблица 4.8): $\langle \Delta r_{\text{ax}} \rangle \approx \langle \Delta r_{\text{eq}} \rangle$, – следовательно, исходя из (4.3) должно быть справедливо $\Delta r_g \approx \Delta r_e$.

Результаты КХ расчётов для AsF_5 с использованием корреляционно согласованных базисов на умеренном (MP2) и высоком (CCSD(T)) уровнях *ab initio* представлены в таблице (Таблица 4.3). Известно, что равновесные геометрии уверенно определяются методом CCSD(T) на уровнях начиная с VT(Q)Z [128], поэтому можно прогнозировать, что Δr_e для AsF_5 не превышает 0.030 ± 0.005 Å.

Подобное, хотя и меньшее расхождение обнаруживается в молекуле PF_5 , где CCSD(T)(full)/cc-pVTZ расчёт предсказывает длину соответствующих связей 1.5809/1.5433 Å и разность 0.0376 Å, тогда как эксперименты ЭД дают для разности длин связи значения 0.043 (6) Å [173], 0.046 (5) Å [19] или 0.048 (5) Å [174].

Таблица 4.3 – Результаты неэмпирических расчётов среднего (MP2) и высокого уровня (CCSD(T)).

метод→	$r_e(\text{MP2}(\text{full}))$	$r_e(\text{MP2}(\text{full}))$	$r_e(\text{CCSD}(\text{T}, \text{full}))$	$r_e(\text{CCSD}(\text{T}, \text{full}))$	r_g ЭД [175]
базис→	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	
$r(\text{As-F}_{\text{eq}})$, Å	1.669	1.662	1.667	1.660	1.656(4)
$r(\text{As-F}_{\text{ax}})$, Å	1.693	1.690	1.691	1.688	1.711(5)
r_{avg} , Å	1.679	1.673	1.677	1.671	1.678 (1)
$\Delta r_{e(g)}$, Å	0.024	0.028	0.025	0.028	0.055 (10)

Несоответствия между экспериментом и теорией (CCSD(T)) могут происходить по разным причинам. Многие оригинальные ЭД исследования в прошлом были выполнены в отсутствии КХ вычислений высокого уровня, а только с использованием приближённых молекулярных силовых полей, поправок к расстояниям и рассчитанных амплитуд. Большинство исследований проводилось с использованием модели малых ангармонических колебаний, а параметры ангармоничности силового поля оценивались недостаточно точно, отсутствовала раз-

работанная теория ДБА (в ОЗ с моделью ДМА $R_f \approx 9 \div 10\%$, что достаточно высоко). Другие систематические вклады (трёхатомное рассеяние; рассеяние на столбе газа) не учитывались во многих ЭД исследованиях прошлого.

Цель этого исследования в первую очередь состояла в том, чтобы исключить эти потенциальные источники расхождений, попытаться прояснить упомянутое несоответствие между теорией и экспериментом, и получить экспериментальную равновесную геометрию для молекулы AsF_5 , развить и применить последовательную теоретическую модель ДБА для сложной динамической системы: дважды вырожденное деформационное колебание в симметричной молекуле. В процедуре уточнения на основе развитого в последние годы современного теоретического подхода для ЭД исследований жёстких и нежёстких молекул использовались экспериментальные данные из статьи [175] (**Таблица 4.9**).

4.3.1.1 Структурные аспекты исследования AsF_5 [175]

1) В исходной работе **разностная кривая** для ФРП $F(r)$ (ЭД) имеет регулярный характер [175].

2) Эффективное регулирование (фиксация) амплитуд в исходной работе [175] приводит к значению расщепления Δr_g 0.055 Å, без фиксации – 0.030 Å.

3) Вклад в общую интенсивность рассеяния в эксперименте ЭД может давать трёхатомное рассеяние, присущее молекулам с хорошо рассеивающим центральным тяжёлым атомом (As) и множеством почти эквивалентных атомов (F) вокруг него.

4) Экспериментальные данные [175] получены при достаточно высоком давлении в струе пара 20 torr – возможен мешающий систематический вклад (связанный с рассеянием на столбе), эффективно уширяющий суммарный пик As-F на кривой ФРП. Следствием этого может быть эффективное увеличение Δr_e .

5) Поведение электронной плотности в молекулах пентафторидов (симметрия D_{3h}) элементов V группы ТМ качественно прогнозируемо и частично объясняется, например, теорией Гиллеспи ОЭПВО [176]: причина неэквивалентности атомов F (делятся на две группы F_{ax} и F_{eq}) – невозможность равномерного распределения 5-ти атомов на сфере (в отличие, например, от SF_6 , в которой все атомы F эквивалентны, как с точки зрения ЭД, так и ЯМР). В ряду пентафторидов V группы ТМ $PF_5 \rightarrow AsF_5 \rightarrow SbF_5$ происходит увеличение размера (объёма) молекулы, поэтому электронная плотность сильно электроотрицательных атомов F в среднем отдаляется от центра молекулы и между парами атомов. Следовательно, взаимное отталкивание атомов F уменьшается, и расщепление расстояний Δr_e в этом ряду пентафторидов V группы, вероятнее всего, должно уменьшаться. Этот качественный вывод подтверждается на основе современных расчётов *ab initio* методами высокого уровня (CCSD(T)) Δr_e : PF_5 (~0.0400 Å), AsF_5 (~0.0300 Å), Sb_5 (~0.0100 Å). Авторы [175] и др. электронографисты 1970-х гг. пользовались для обоснования своих экспериментальных результатов различными эмпирическими правилами и критериями. Это характерно для эпохи накопления структурного материала в отсутствии массовых КХ вычислений, тем более речь не могла идти о методах, позволяющих получать количественные КХ результаты (уровня CCSD(T)). В связи с этим основания и выводы [175] оказываются прямо противоположными закономерности, выявляющейся на основе расчётов уровня ПХФ CCSD(T) (см. выше). Авторов не удивило значение расщепления $\Delta r_e \sim 0.055$ Å для AsF_5 , превышающее аналогичную экспериментальную величину Δr_e для $PF_5 \sim 0.043 \div 0.048$ Å (тоже, по-видимому, завышена), а наоборот "убедило" в правильности закономерности (в V подгруппе ТМ, по крайней мере, в пентафторидах скорее происходит уменьшение Δr_e !). Работа [175] посвящена проверке и исправлению структурных представлений (аномально большой угол в AsF_3), сложившихся ранее. Её результаты привели к исправлению частного «правила Гиллеспи» [176], или, другими словами, отказу от подправила, основанного на первоначально неточных экспериментальных данных. Всё это отражает эпоху структурных исследований 1970-х гг., когда критерии обоснова-

ния результатов эксперимента зиждились более на эмпирических правилах (что не умаляет их практической ценности!) и упрощённых теоретических моделях (например, многолетнему применению модели ДМА в случаях нежёстких молекул (см. 1.2.1)), чем на строгих выкладках и расчётах, основанных на «взгляде теоретика на гамильтониан» [167].

Дальше простых выкладок "на пальцах" и упрощённых теоретических моделей в прикладных науках обычному исследователю продвинуться довольно сложно, особенно сегодня, т.к. можно запутаться (или самообмануться [177]). Уровень проникновения в сложные аспекты физического явления ограничен степенью напряжения теоретического мышления, требующего больших затрат времени (при его дефиците) и серьёзной дисциплины (например, серьёзного владения методами КМ). Но без строгих последовательных выкладок (как, например, в [36, 156] или в [167]) возможны неточные интерпретации (как, например, дискуссия про величины амплитуд в [158], см. раздел 3.1.4).

4.3.1.2 Динамические аспекты исследования молекулы AsF₅

1) Координата (кандидат в ДБА) дважды вырождена в минимуме ППЭ (**Рисунок 4.7**). Величина барьера псевдовращения при переходе $D_{3h} \rightarrow C_{4v} \rightarrow D_{3h}$ из расчёта MP2(full)/cc-pVT $\sim 1085 \text{ см}^{-1}$ (из расчёта CCSD(T,full)/cc-pVT $\sim 1087 \text{ см}^{-1}$), поэтому в данной работе была построена 2D ППЭ (см. далее).

2) При температуре эксперимента и высоком барьере скорее всего отсутствует заметный экспериментально вклад ДБА по внутреннему механизму перегруппировки (Берри) [178], т.е. событий преодоления барьера очень мало! Это подтверждается численным экспериментом [179] для молекулы PF₅ в вакууме (динамически похожую на AsF₅, с близким по величине барьером псевдовращения $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ между эквивалентными минимумами в направлении $D_{3h} \rightarrow C_{4v} \rightarrow D_{3h}$). С использованием *ab initio* молекулярной динамики получают следующие предсказуемые результаты: 1) при температуре 298 К событий псевдовращения очень мало, поэтому сигналы ЯМР расщеплены, и атомы F неэквивалентны; 2) при температуре 1000 К усреднение по времени приводит к эквивалентно-

сти сигналов ЯМР, и, следовательно, атомы F неэквивалентны. Таким образом, проявления именно эффекта псевдовращения Берри в вакууме можно ожидать при возбуждении $\sim 6-7$ квантов самого низкого дважды вырожденного колебания в молекулах PF_5 и AsF_5 . Следует отметить, что механизм "обмена" атомами фтора (а тем самым их "эквивалентизации" с точки зрения экспериментального метода ЯМР) при очень низких температурах в эксперименте ЯМР ^{19}F реализуется в плотной среде (растворитель), и поэтому, наверняка, с меньшим барьером, чем в вакууме (и возможно не носит внутреннего характера, о возможности чего упоминает и сам Берри [178]). ППЭ имеет заметный ангармонический характер (**Рисунок 4.9**, **Рисунок 4.10**). Влияние же на колебательные спектры (расщепление линий за счёт туннелирования между соседними долинами) невелико, что продемонстрировано квантово-динамическими 1D расчётами для молекулы PF_5 с использованием метода гамильтониана пути реакции (ГПР) [94] в исследовательской группе с участием Николаса Хэнди (один из авторов ГПР) [102]. Учитывался только 1D переход между двумя долинами; расчёты с 2D(3D) ППЭ должны по оценке авторов привести к ещё меньшим расщеплениям вырожденных уровней. Но авторы не представляли на тот момент, каким образом построить ППЭ с необходимыми свойствами, и не попробовали ввести систему координат для описания дважды вырожденного низкочастотного движения.

В данной работе построена **двумерная ППЭ** для пентафторида мышьяка (AsF_5) (**Рисунок 4.9**), на ней **введены координаты** ДБА (см. 4.3.2.1), проведено усреднение по всем координатам малой амплитуды, численно решено 2D УШ с ДБА-гамильтонианом (от двух введённых координат) и решена ОЗ [41] на основе экспериментальных данных ЭД и колебательной спектроскопии. Решение УШ на этой 2D ППЭ демонстрирует заметное увеличение вкладов от ДБА в средне-квадратичные амплитуды (**Таблица 4.8**) уже при низких возбуждениях (комнатная температура). Это же наблюдалось и в случае молекулы 3-нитростирола. Интересной была бы совместная обработка данных эксперимента ЭД, колебательной спектроскопии в сопровождении расчётами КХ (ППЭ, квадратичные и кубические силовые поля) в единой процедуре [30; 116; 140] уточнения динамиче-

ских параметров и молекулярной геометрии (учёт колебательных взаимодействий, эффектов ангармонизма). Применение этой процедуры к пентагалогенидам (с возможным псевдовращением Берри [178]) с вовлечением дважды вырожденных координат имеет некоторые особенности и сложности, которые обсуждаются далее.

4.3.2 Молекулярная модель

Молекулярная структура и внутримолекулярная динамика соединений пентагалогенидов широко исследовалась теоретическими, дифракционными и спектральными методами. Как хорошо теперь понятно, внутримолекулярная перегруппировка атомов галогенов в этих молекулах может происходить по механизму псевдовращения Берри [178] при соответствующих условиях. Результаты этих исследований суммированы в подробных обзорах [180; 181], а также [182].

Первые исследования ЭД [175], ИК [183] и КР спектроскопии [184] показали, что молекула AsF_5 – тригональная бипирамида с симметрией D_{3h} (см. **Рисунок 4.7**). Это означает, что важный фрагмент ППЭ (как функция низкочастотных деформационных колебаний, как будет показано далее) вдали от областей разрыва связей имеет 20 минимумов (D_{3h}), связанных 30 переходными состояниями (C_{4v}) [102; 181], так же как в молекуле PF_5 и др. Спектроскопические и теоретические исследования [179; 102; 185; 186] показали, что барьеры в PF_5 и AsF_5 относительно высоки и нет значимого расщепления колебательных уровней, связанного с взаимодействием минимумов, но деформационные смещения существенно ангармонические из-за ДБА атомов F.

Трактовка молекулярной динамики в молекулах, обладающих кратным числом вырожденных нежёстких степеней свободы, могут быть выполнены при явном учёте молекулярной симметрии. В этом случае отделение координат ДБА позволяет свести общую двумерную задачу к последовательности одномерных задач (см. ПРИЛОЖЕНИЕ Д). Недавние достижения в обработке нежёстких молекул с несколькими нежёсткими координатами (см. раздел 4.1.1) позволяют непосредственно решить структурную задачу на основе двумерной ППЭ. В данном

исследовании сделана попытка применить именно более общий подход. Несмотря на большое число необходимых расчётов, это несложно при современном развитии компьютерной техники.

4.3.2.1 Выбор координат ДБА.

Нормальной координатный анализ молекулы показывает, что две её самых низких колебательных частоты соответствуют в основном изменениям валентных углов в экваториальной плоскости. Эти деформационные колебания связаны с соответствующими смещениями аксиальных атомов фтора (**Рисунок 4.7**).

Третий столбец таблицы содержит масштабированные расчётные частоты AsF_5 . Масштабирование выполнено при помощи всего лишь двух коэффициентов (один общий множитель для всех растяжений и один для всех деформационных (изгибных) координат). Оптимизированные в спектральной ОЗ значения коэффициентов масштабирования равны 0.927 и 0.956 соответственно.

Таблица 4.4 – Экспериментальные колебательные частоты (cm^{-1}) молекулы AsF_5 в сравнении с *ab initio* расчётами и их отнесение.

Симм.	эксп. [184]	масштабир.	MP2(full)/cc- pVTZ	Отнесение
E'	811	810.2	841.4	Растяжение (плоск. асимм.)
A2''	784	784.8	815.4	Растяжение (акс. асимм.)
A1'	734	731.2	759.4	Растяжение симм.
A1'	644	647.3	672.3	Растяжение (экв. против. акс.)
A2''	400	402.2	411.4	Деформ. симм. (зонтич.)
E''	386	386.1	395.0	Деформ. (наклон оси к плоск.)
E'	372	368.1	376.5	Деформ.: 76% акс. + 24% в плоск.
E'	130	133.2	136.2	Деформ.: 24% акс. + 76% в плоск.

Как видно из таблицы (**Таблица 4.4**) все разности экспериментальных и уточнённых частот не превышают 4 см^{-1} , а экспериментальных и расчётных частот исходной модели ППЭ (MP2(full)/cc-pVTZ) находятся в интервале от 6 до 31 см^{-1} . Уточнённая ППЭ на основе экспериментальных данных (ЭД и МС) хорошо описывает частоты и уже не является ППЭ из квантово-химического расчёта, а

воспроизводит эксперимент с точностью, позволяемой стратегией и структурой обратной структурно-динамической задачи, а также качеством экспериментальных данных (МС). Очевидно, что уточнённая ППЭ обладает существенно лучшим качеством.

В самом низшем дважды вырожденном нормальном колебании вклад экваториальных углов в потенциальную энергию колебаний равен 76 %, в то время как остальная часть энергии связана с аксиальным изгибом.

Обозначив экваториальные углы как $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ (**Рисунок 4.7**), удобно выразить силовое поле в терминах специально выбранных нормальных координат:

$$\begin{aligned} u &= (\alpha_1 - 2\alpha_2 + \alpha_3) / \sqrt{6}, \\ v &= (\alpha_1 - \alpha_3) / \sqrt{2}, \end{aligned} \tag{4.4}$$

являющихся лучшими кандидатами на отделение в качестве ДБА. Следует отметить, что третья линейная комбинация экваториальных углов не подходит на роль координаты ДБА, так как она соответствует нормальной моде с намного более высокой частотой ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$).

4.3.2.2 Поверхность потенциальной энергии ДБА (2D сечение)

Согласно общей схеме рассмотрения нежёстких молекул, был рассчитан большой набор молекулярных конфигураций на уровне MP2 (full)/cc-pVTZ в диапазоне (u, v) координат (**Рисунок 4.8**). Каждая точка соответствует молекулярному псевдоконформеру с геометрией, оптимизированной по всем остальным параметрам при фиксированных значениях координат (u, v) . На рисунке (**Рисунок 4.9**) показана ППЭ, полученная интерполяцией значений энергии для точек, показанных на рисунке (**Рисунок 4.8**).

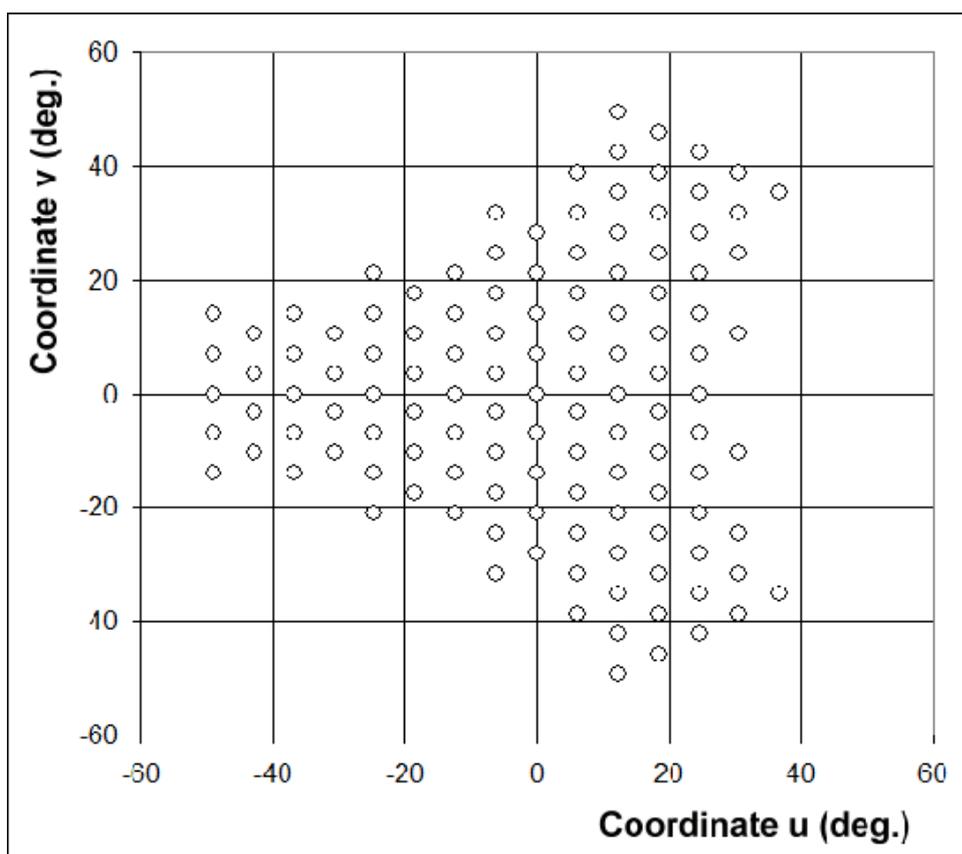


Рисунок 4.8 – Учитываемые молекулярные конфигурации AsF_5

Фрагмент 2D ППЭ на рисунке (**Рисунок 4.9**) обладает осевой симметрией 3-го порядка. Центральный минимум соответствует симметрии D_{3h} , в то время как точки перехода около углов "треугольника" (например, в точке $u = -40^\circ$, $v = 0^\circ$), обладают симметрией C_{4v} ; они лежат на путях минимальной энергии, где возможен переход в соседний минимум ППЭ. Сечения $v = 0$ и $v = \pm\sqrt{3}u$ соответствуют симметрии C_{2v} , в то время как все остающиеся конфигурации имеют симметрию всего лишь C_s .

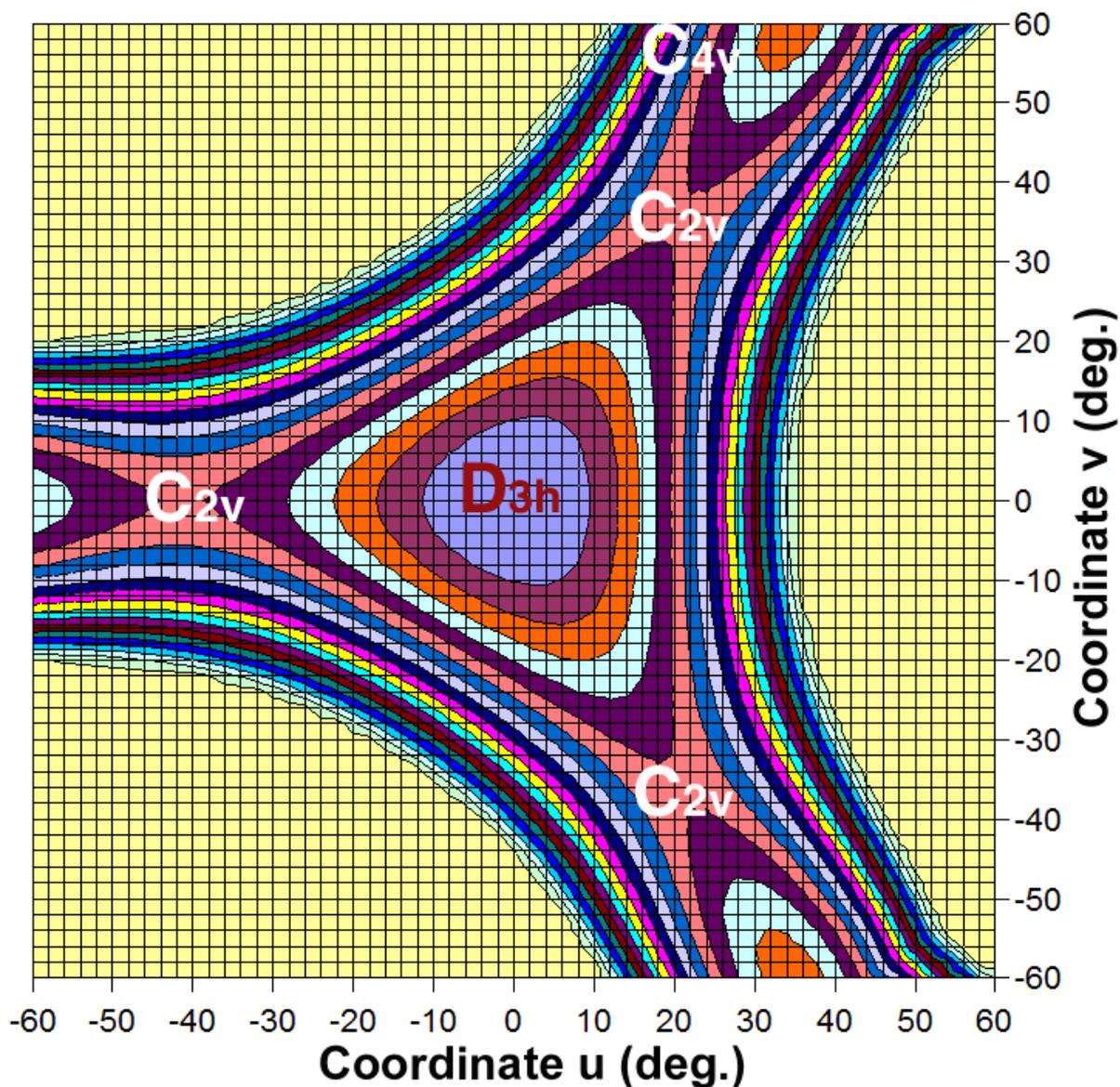


Рисунок 4.9 – Представление 2D ППЭ AsF_5 (линии уровня).

Для оценки энергий, поучительно рассмотреть сечение показанной ППЭ в точке $v = 0$ (**Рисунок 4.10**). Точка перехода C_{4v} соответствует $u = -42.9^\circ$. Строго говоря, рассмотрение потенциальной энергии как функции двух выбранных координат (u, v) неправомерно вне точек перехода: вблизи минимумов роль координат ДБА переходит комбинациям другой тройки валентных углов. Однако, в случае молекулы AsF_5 барьер между минимумами достаточно велик, и при нормальных температурах состояния выше 800 см^{-1} слабо заселены. Ситуация может измениться в высокотемпературном эксперименте.

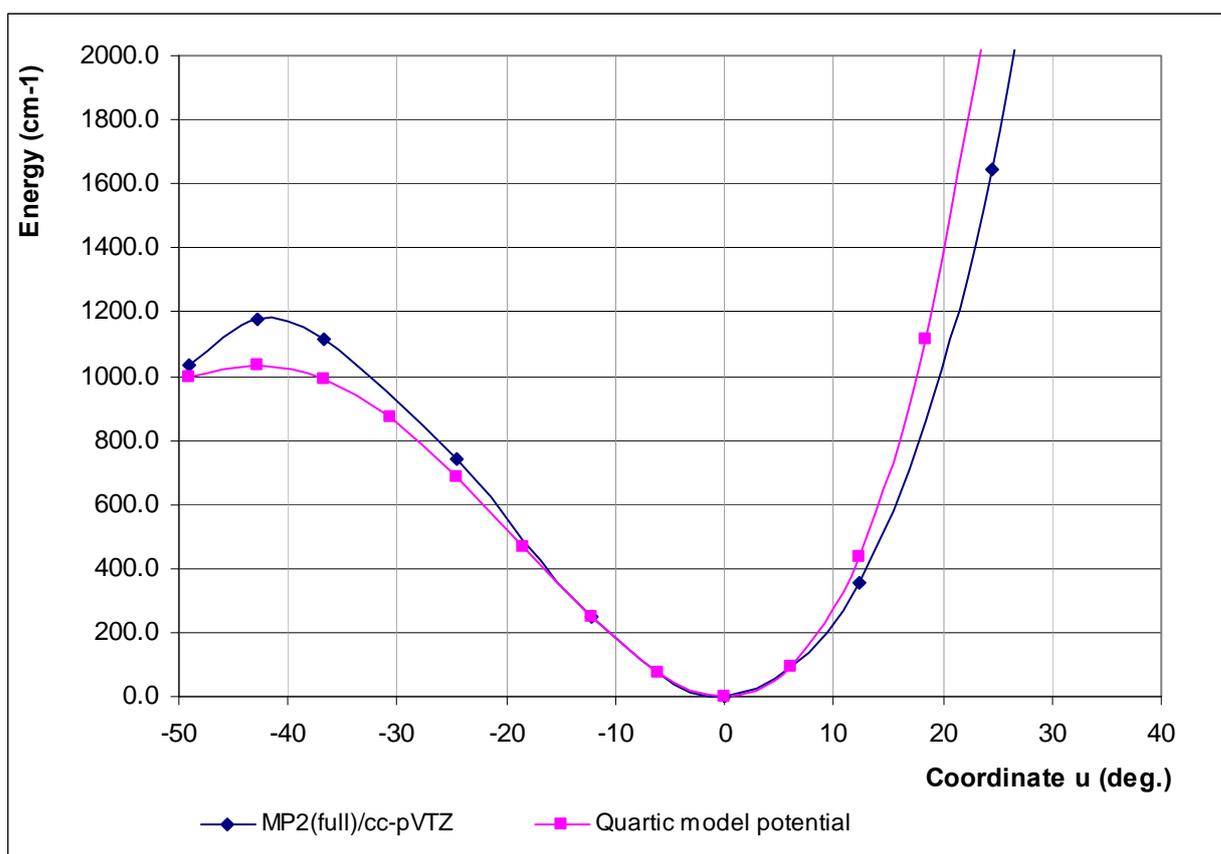


Рисунок 4.10 – Сечение ППЭ при условии $v = 0$

Интересно отметить, что простая кватричная модель потенциальной функции, предложенная в [186], удивительно близка к сечению ППЭ из расчёта MP2(full)/cc-pVTZ (вторая кривая, **Рисунок 4.10**), хотя она и была получена на основе минимальной информации: положения точки перехода u_0 и константы взаимодействия a :

$$E(u, v) = \frac{1}{2} a(u^2 + v^2) - b(u^3 - 3uv^2) + c(u^2 + v^2)^2, \quad (4.5)$$

где условия, наложенные на положение и симметрию максимума (седловой точки перехода), приводят к соотношениям:

$$b = a / 2u_0; \quad c = a / 8u_0^2 \quad (4.6)$$

В терминах отделения ДБА, рассматриваемая молекула обладает особыми свойствами, относящимися к переходам между конфигурациями. В большинстве нежёстких молекул, исследованных ранее в рамках модели псевдоконформеров, молекулы характеризовались присутствием относительно жёстких фрагментов,

которые подвергались умеренным деформациям при изменении координат ДБА во всей области определения. В данном случае (AsF_5) таких фрагментов нет, и релаксации остальных геометрических параметров весьма значительны. Это также относится к заметному вовлечению других углов в самую низкую нормальную моду колебаний – Таблица 4.4). Релаксационные зависимости геометрических параметров показаны на рисунке (Рисунок 4.11, сечение двумерной поверхности). Из-за симметрии C_{2v} конфигураций в выбранном сечении только 5 валентных углов различны.

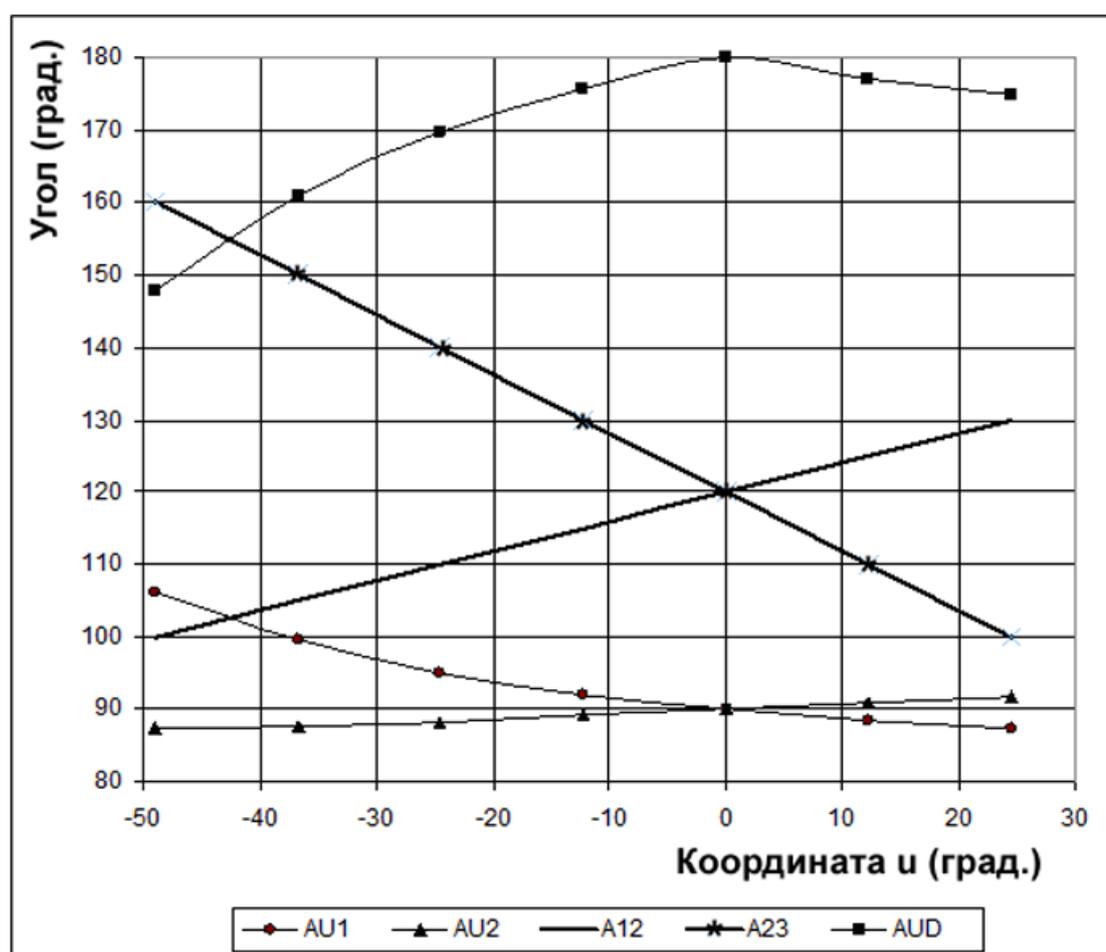


Рисунок 4.11 – Релаксационные зависимости валентных углов. A12 и A23 – экваториальные углы, AU1, AU2 – углы между аксиальными и экваториальными атомами, AUD – угол изгиба молекулярной оси

4.3.3 Квантово-химические расчёты.

Оптимизация геометрии AsF_5 даже на уровне CCSD(T)(full)/cc-pVTZ являются достаточно времязатратными. Квадратичные и кубические силовые поля на этом уровне не могут быть получены с общедоступными вычислительными ресурсами. Поэтому использовался метод MP2(full)/cc-pVTZ, как один из методов, обладающий достаточной точностью. В то же самое время этот метод позволяет вычислить кубическое силовое поле молекулы AsF_5 и внушительное количество (сотни) структур псевдоконформеров, используя умеренные вычислительные мощности. Методы на основе DFT позволяют достаточно быстрые вычисления, но не являются градуируемыми, в связи с чем, оценки их точности менее надежны.

Таблица 4.5 – Результаты КХ расчётов AsF_5 параметров равновесной геометрии (в Å) и энергии (в см^{-1} и Хартри)

метод / базис→	MP2(full)/ 6-31G*	MP2(full)/ cc-pVTZ	CCSD(T)(full)/ cc-pVTZ
r_{ax}	1.710	1.693	1.692
r_{eq}	1.684	1.669	1.667
Δr	0.026	0.024	0.025
$V_0, \text{см}^{-1}$	1154	1088.	1085
$E(D_{3h}), \text{Хартри}$	-2730.297776	-2733.307921	-2733.3393415
$E(C_{4v}), \text{Хартри}$	-2730.292519	-2733.302965	-2733.3343966

КХ расчёты выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 03 [56]. Для структурного анализа были вычислены равновесная геометрия и силовые поля на уровнях MP2(full)/6-31G* и MP2(full)/cc-pVTZ; оптимизация геометрии была также выполнена в приближении CCSD(T)(full)/cc-pVTZ. В силу молекулярной симметрии (D_{3h}), есть только два независимых параметра, которые полностью определяют равновесную молекулярную структуру: а именно, аксиальные и экваториальные длины связи в AsF_5 . В таблице

(Таблица 4.5) представлены равновесные длины связи вместе с их разностью (Δr) и высотой барьера V_0 между эквивалентными минимумами (D_{3h}), обсуждавшиеся выше. ППЭ была также вычислена в приближении MP2(full)/cc-pVTZ.

Стоит отметить, что все методы (с базисами не ниже уровня TZ) предсказывают довольно близкие высоты барьера в переходном состоянии.

4.3.4 Структурный анализ

В структурном анализе использованы интенсивности рассеяния из оригинальной статьи [175]. Параметры эксперимента приведены в Сводной Таблице (ПРИЛОЖЕНИЕ А, Таблица 4.9). ЭД анализ молекулы AsF_5 в [175] проводился в рамках приближения малых ангармонических колебаний. Были определены только термически средние параметры r_g . В частности была определена разность между длинами связи для аксиального и экваториального положения атомов фтора Δr_g .

В исследовании обе экспериментальные кривые использовались одновременно без смешивания. Экспериментальные полные интенсивности и кривые фона представлены на рисунке (Рисунок 4.12). Одним из возможных факторов, вызывающих рассогласование, возможно, является неучёт поправок трехатомного рассеяния электронов, которое часто проявляется в случае тяжёлых центральных атомов в окружении большого числа эквивалентных атомов (конца 2-го периода ТМ). Вклад трехатомного рассеяния вычислен согласно [187]. Но его учёт лишь слегка уменьшает рассогласование (на 0.3 % для кривой с длинного расстояния).

Равновесная геометрия молекулы AsF_5 характеризуется двумя независимыми параметрами: экваториальной и аксиальной длиной связи As-F (r_{ax} , r_{eq}). Альтернативный набор параметров определяется: средней длиной r_{avg} связи As-F и разностью $\Delta r = r_{ax} - r_{eq}$.

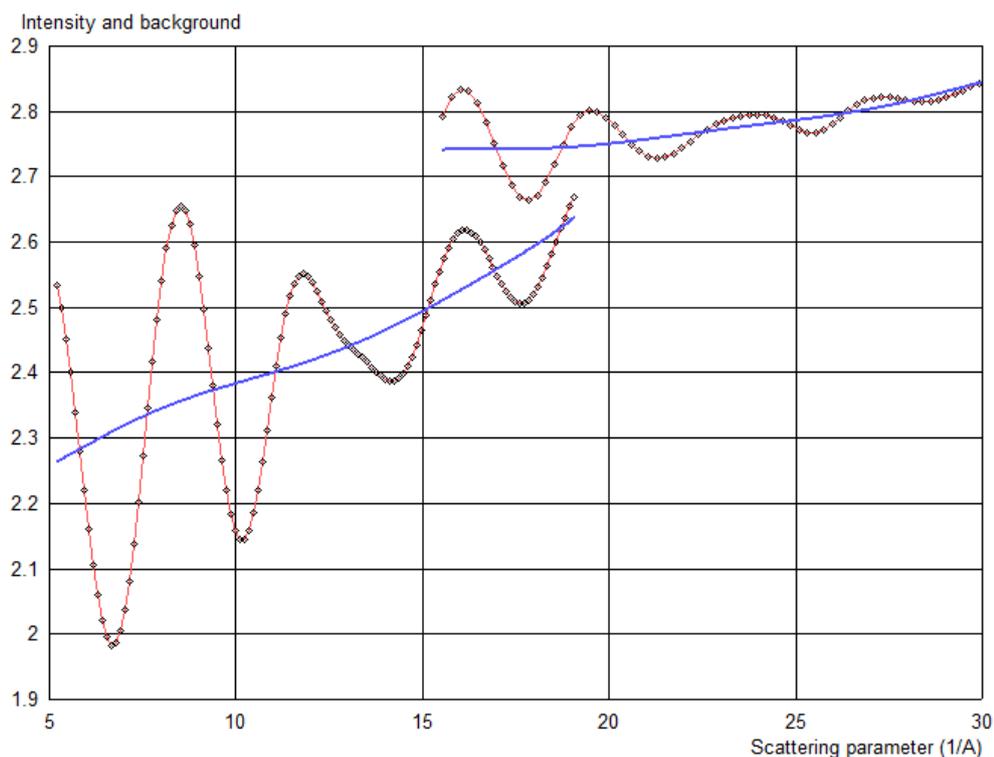


Рисунок 4.12 – Кривые полной интенсивности рассеяния электронов и кривые фона (на основе [175])

Прямая оптимизация функционала невязки между экспериментальными и теоретическими интенсивностями приводит к следующему результату: $r_{\text{avg}} = 1.669(1) \text{ \AA}$, $\Delta r = 0.053(6) \text{ \AA}$, что довольно близко к результатам, полученным в прежнем исследовании (значения в скобках представляют ошибку 3σ). Было обнаружено, что результаты оптимизации зависят от систематических ошибок и взвешивания данных. Кроме того, внимательный анализ полученной кривой функции радиального распределения (**Рисунок 4.13**) показывает, что положения двух слабых пиков, соответствующих самому длинному F...F расстоянию, воспроизводятся с заметной ошибкой. Эти два пика вместе ответственны только за 13 % полной молекулярной интенсивности, поэтому их вклад, видимо, недоучтен (через весовые множители) в процедуре уточнения.

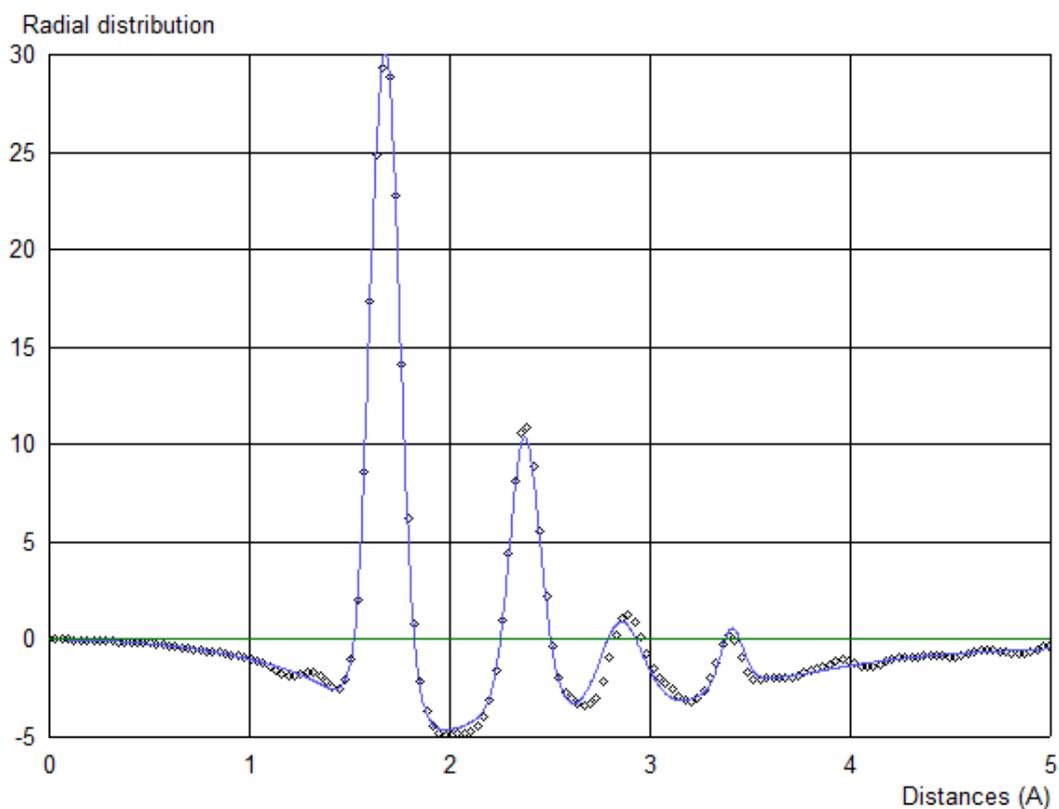


Рисунок 4.13 – Функция радиального распределения. Точки, представляющие экспериментальные значения показаны вместе с теоретической (подгоночной) кривой

Упомянутое несоответствие в положении пиков можно объяснить следующим образом. Можно оценить длины аксиальных и экваториальных связей, как $r_{ax} = r_{avg} + 0.6\Delta r$ и $r_{eq} = r_{avg} - 0.4\Delta r$ соответственно. Положения четырех пиков на кривой радиального распределения могут быть вычислены следующим образом:

$$r_1 = r_{avg}; \quad r_2 \approx \sqrt{2}r_{avg} + 0.14\Delta r; \quad r_3 \approx \sqrt{3}r_{avg} - 0.7\Delta r; \quad r_4 = 2r_{avg} + 1.2\Delta r \quad (4.7)$$

Это вычисление показывает, что именно взаимное положение двух последних пиков является наиболее чувствительным к разности в длинах связи Δr , в то время как первые два пика подвержены влиянию Δr главным образом благодаря изменению их видимой ширины.

Этот вывод подтверждается и рисунком (**Рисунок 4.14**). Здесь оптимизация геометрии проводилась только относительно средней длины связи As-F, в то время как разность Δr фиксировалась на теоретическом значении (0.024 Å, уро-

вень MP2(full)/cc-pVTZ). Согласование двух пиков в области больших расстояний, очевидно, улучшилось при одновременном ухудшении согласования для более слабой кривой, полученной съёмкой с короткого расстояния.

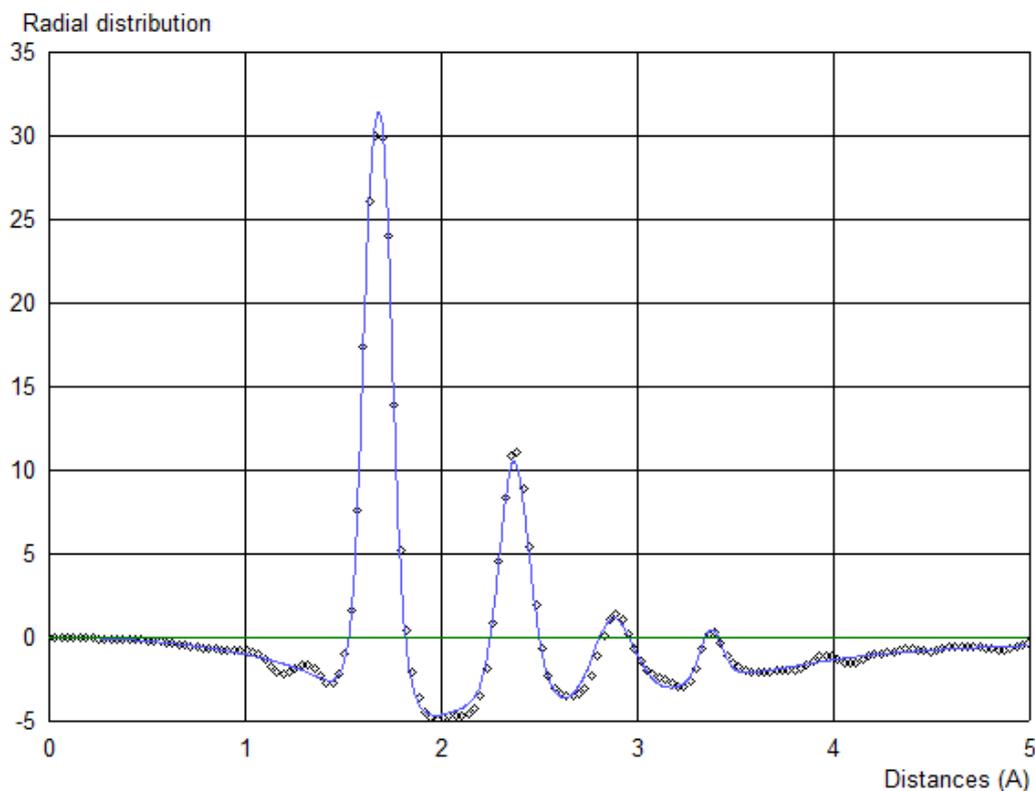


Рисунок 4.14 – Функция радиального распределения. Точки, представляющие экспериментальные значения, сравниваются с теоретической аппроксимирующей кривой, вычисленной для Δr_e фиксированного на значении 0.024 (MP2 (full)/cc-pVTZ)

Как отмечалось в [188], иногда "систематические мультипликативные рас- согласования между расчётными и экспериментальными молекулярными интен- сивностями проявляются явно". Это означает, что обычное фиксирование индек- са разрешения $k(s)$ ([47], с. 135–136) для приведенной молекулярной интен- сивности на всем диапазоне переменной рассеяния s неправомерно из-за вклада по- стороннего рассеяния в экспериментальные интенсивности и приводит к пере- оценке колебательных амплитуд (завышение), полученных из эксперимента ЭД. Для оценки зависимости уточнённых параметров от возможных изменений $k(s)$ были выполнены расчёты с плавным уменьшением $k(s)$ от 1.0 до 0.8 на всей об- ласти изменения параметра рассеяния s . Это привело к гораздо лучшему согла- сованию (уменьшение R_f) и промежуточному по величине значению Δr_e между

экспериментальным [175] и *ab initio* результатами (Таблица 4.3): $r_{\text{avg}} = 1.669(1) \text{ \AA}$ и $\Delta r_e = 0.036(6) \text{ \AA}$. Результаты уточнения и сравнения с расчётом методами MP2 и CCSD(T) суммированы в таблице (Таблица 4.6, обозначения стратегий оптимизации приведены вслед за таблицей).

Таблица 4.6 – Результаты различных стратегий оптимизации (r_e -расстояния в \AA) Стратегии определяются наборами варьируемых параметров (1-ая строка). Сравнение с методами ПХФ (6-й, 7-й столбцы).

<i>параметры</i> →	$r_{\text{avg}}, \Delta r_e$	$r_{\text{avg}}, \Delta r_e, k(s)$	r_{avg}	$r_{\text{avg}}, k(s)$	²⁾	³⁾ [189]
	I	II	III	IV	VTZ	AVQZ
r_{ax}	1.701	1.690	1.684	1.684	1.693	1.689
r_{eq}	1.647	1.654	1.659	1.659	1.669	1.663
r_{avg}	1.669	1.668	1.669	1.669	1.679	1.673
Δr_e	0.053	0.036	0.024 ¹⁾	0.024 ¹⁾	0.024	0.026
$R_f, \%$	4.6	3.9	6.0	4.2		

¹⁾ – $\Delta r_e = r_{\text{ax}} - r_{\text{eq}}$ фиксировано на значении MP2(full)/cc-pVTZ;

²⁾VTZ = MP2(full)/cc-pVTZ; ³⁾ AVQZ = CCSD(T)/aug-cc-pVQZ

I – оптимизация с 2-мя параметрами (r_{avg} и Δr_e);

II – оптимизация с 2-мя параметрами (r_{avg} и Δr_e), плавно уменьшался *scale*;

III – оптимизация с 1-м параметром (r_{avg}), Δr_e фиксировано на значении MP2(full)/cc-pVTZ;

IV – оптимизация с 1-м параметром (r_{avg}), Δr_e фиксировано на значении MP2(full)/cc-pVTZ, уменьшался индекс разрешения $k(s)$.

Для последующих выводов отметим иерархию полученных результатов: они ухудшаются (по величине R_f) в ряду II < IV < I < III < [[175] 1970, ($R_f \approx 9\%$)]. При этом структурный результат IV = III, а значения невязки для стратегий II и IV близки и являются самыми низкими.

Авторы [189] (цитируется, в том числе, и наша работа [41]) выполнили обширные расчёты свойств фторидов мышьяка степеней окисления I-VI на уровнях CCSD(T)/aug-cc-pVT(Q5)Z, в том числе и равновесных геометрий. В сводной таблице в [189] по геометрическим параметрам авторы сравнивают расчётные параметры r_e -геометрии AsF_5 с r_g -параметрами из работы [175], а это

разные по физическому смыслу геометрии (см. раздел 1.1.1). В то же время из **Таблицы 4.6** видно, что расчёт высокого уровня CCSD(T)/aug-cc-pVQZ неплохо предсказывает r_e -параметры r_{ax} , r_{eq} , r_{avg} для II – IV стратегий, и r_{avg} для всех 4-х стратегий. При этом результат расчёта CCSD(T)/aug-cc-pVQZ близок к результату более точного расчёта и существенно более ресурсоёмкого с базисом aug-cc-pCV5Z (в пределах ошибки ~ 0.001 Å для метода ЭД), которого поэтому вполне достаточно.

Сравнение нашего исследования [41] с исследованием 1970 г. [175], в котором впервые определены термически средние параметры, приведено в таблице (**Таблица 4.7**). В таблице (**Таблица 4.8**) приведены все (связанные и несвязанные) расстояния с параметрами для всех термов в AsF₅.

Таблица 4.7 – Сравнение равновесных и термически средних параметров (в Å).

	MP2(full) /cc-pVTZ	Эта работа [41], I		Эта работа [41], II		[175]
		r_e	r_g	r_e	r_g	r_g
$r(\text{As-F})_{\text{avg}}$	1.679	1.669	1.675	1.668	1.675	1.678(1)
Δr_e	0.024	0.053	0.053	0.036	0.036	0.055(10)
$F_{\text{ax}} \dots F_{\text{eq}}$	2.378	2.368	2.377	2.365	2.374	2.380(3)
$F_{\text{eq}} \dots F_{\text{eq}}$	2.891	2.853	2.858	2.865	2.871	2.867(6)
$F_{\text{ax}} \dots F_{\text{ax}}$	3.387	3.402	3.407	3.382	3.389	3.419(15)

Таблица 4.8 – Параметры межъядерных расстояний (средние расстояния, колебательные поправки к расстояниям, амплитуды в Å) [41]. Индекс (ρ) означает, что это вклад ДБА в соответствующий параметр

терм	r_e	r_g	r_a	$\langle \Delta r \rangle$	$\langle \Delta r \rangle(\rho)^a$	l	$l(\rho)^a$	$c^3/6$
As-F _{eq}	1.6474	1.6538	1.6529	0.0063	0.0010	0.0389	0.0039	0.88
As-F _{ax}	1.7008	1.7067	1.7058	0.0059	-0.0005	0.0402	0.0019	0.98
$F_{\text{ax}} \dots F_{\text{eq}}$	2.3679	2.3778	2.3754	0.0099	0.0024	0.0749	0.0288	14.52
$F_{\text{eq}} \dots F_{\text{eq}}$	2.8534	2.8579	2.8535	0.0045	-0.0043	0.1120	0.1032	40.00
$F_{\text{ax}} \dots F_{\text{ax}}$	3.4016	3.4074	3.4065	0.0058	-0.0038	0.0554	0.0138	-3.41

а) $\langle \Delta r \rangle(\rho)$ и $l(\rho)$ означают вклад эффектов ДБА в полное значение колебательной поправки к расстоянию $\langle \Delta r \rangle$ и амплитуде l соответственно.

В результате этого исследования, можно сделать следующие выводы: разность Δr_e между длинами связи AsF_5 аксиальных и экваториальных атомов сильно зависит от схемы "взвешивания" экспериментальных данных (интенсивностей рассеяния из [175]) и возможных систематических ошибок эксперимента; любое – значение «расщепления» Δr_e между минимальным (0.024 Å) и максимальным (0.053 Å) не может быть исключено, хотя оценки случайной ошибки в каждом случае не превышают 0.006 Å (доверительный интервал 3σ).

Также был проведен ряд исследований с переменным масштабирующим множителем для ППЭ MP2 (full)/cc-pVTZ. Однако, они не привели к существенному уменьшению R_f . На рисунке (Рисунок 4.15) показана зависимость R_f от масштабирующего множителя для ППЭ отдельно для двух экспериментальных кривых. Очевидно, не просматривается никаких весомых аргументов в пользу улучшения результатов при выборе масштабирующего множителя, отличного от единицы. Экспериментальные данные ЭД воспроизводятся с одинаковой точностью в диапазоне масштаба ППЭ от 0.9 до 1.4, что соответствует диапазону высот барьера 1000–1500 cm^{-1} .

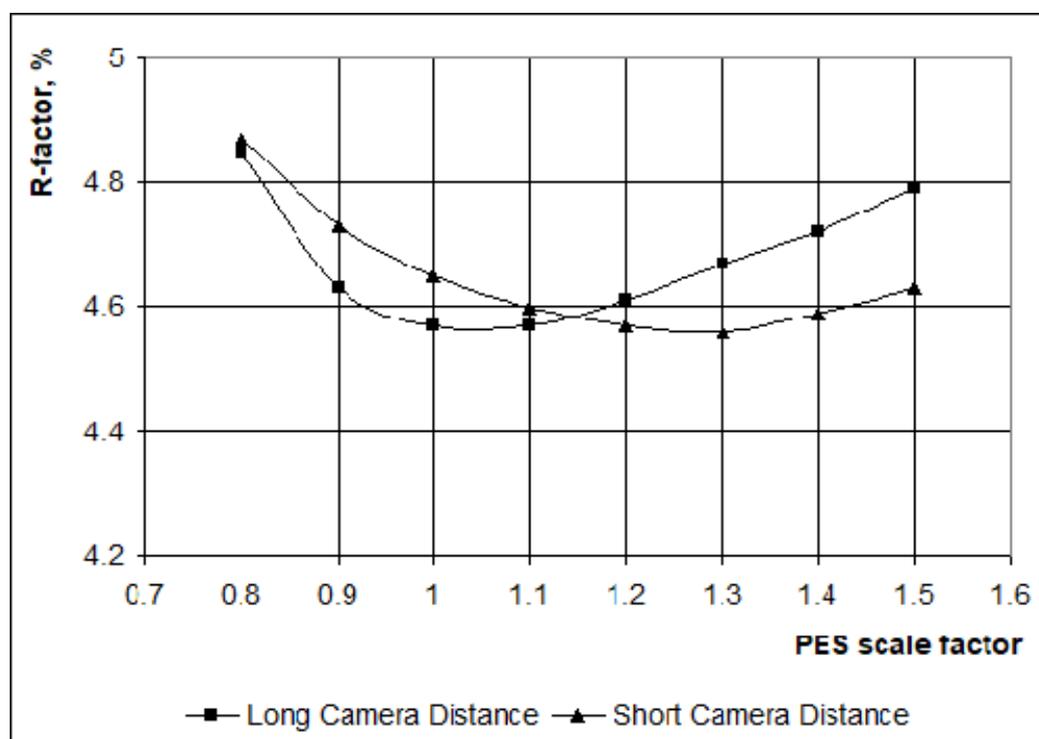


Рисунок 4.15 – Зависимость R_f от масштабирования ППЭ (MP2 (full)/cc-pVTZ)

4.3.5 Обсуждение. Выводы

В решении ОЗ сделана попытка учёта всех возможных эффектов внутримолекулярной динамики в AsF_5 с использованием как можно более высокого уровня данных спектроскопии и КХ.

Результаты этого исследования показывают, что ЭД интенсивности для AsF_5 , полученные ранее [175], находятся в удовлетворительном согласии со средними длинами связи из КХ расчётов (Таблица 4.3), гармоническим силовым полем, масштабированным по колебательным частотам (MP2(full)/cc-pVTZ) (Таблица 4.4), и параметрами ППЭ (MP2(full)/cc-pVTZ), управляющей внутримолекулярной динамикой ДБА. Они также согласуются с результатами (термически средние геометрические параметры) продвинутого на момент проведения эксперимента (1970 год) оригинального исследования [175].

Принимая во внимание приближения, сделанные в исследовании [186], результаты находятся также в приемлемом согласии со спектральной оценкой внутримолекулярного барьера ППЭ (его высота была оценена из КР спектров в газовой фазе как $864 - 755 \text{ см}^{-1}$).

С другой стороны, обработка экспериментальных интенсивностей не в состоянии воспроизвести точные положения дальних пиков на кривой радиального распределения.

Предположение о существовании гладкого остаточного вклада в экспериментальных интенсивностях помогает достигнуть лучшего согласия между результатами метода *ab initio* высокого уровня CCSD(T) и уточненными структурами из экспериментальных интенсивностей.

Доступные экспериментальные данные недостаточны для уверенного определения "расщепления" длины связи Δr_e , величина которого попадает в интервал от теоретического КХ [41] до экспериментального ЭД значения [175] (то есть, от 0.024 до 0.055 \AA). Возможно, новые экспериментальные исследования молекул пентагалогенидов могли бы прояснить этот вопрос (см. далее предложения для новых съёмки интенсивностей ЭД для AsF_5 в разделе 4.3.6).

Окончательно принятые значения структурных r_g -параметров из статьи [175] опубликованы в популярных справочниках и базах данных: справочник под редакцией К. С. Краснова [190], Landolt [191], MOGADOC [52, 53], электронный ресурс Национального института стандартов и технологий США (URL: <https://cccbdb.nist.gov/>). Анализ используемых экспериментальных данных из [175] свидетельствует о наличии в них неявных систематических вкладов, происходящих, видимо, и из нестандартных условий съёмки (20 torr). Существуют трудности разрешения "слипшихся пиков". Также обращают на себя внимание пожелания самих авторов [175] в будущем улучшить обработку имеющихся данных, свидетельствующие об исследовательской неудовлетворённости авторов на момент написания статьи.

Расхождения между расщеплением расстояний экспериментального Δr_g [175] и теоретического Δr_e (CCSD(T), [41]) могут происходить из вышеперечисленных факторов, а также стратегий обработки в [175]: уменьшение невязки достигается эффективным учётом вкладов в интенсивности рассеяния. Последние "выбираются" либо совместным варьированием всех среднеквадратичных амплитуд и расстояний (расщепления Δr_g и $r_{g \text{ avg}}$), либо фиксацией амплитуд для связанных атомов и варьированием всех остальных параметров, что и в первом варианте оптимизации. В первом случае [175] значение расщепления Δr_g очень близко к результатам КХ (CCSD(T)) [41], во втором получается вдвое большая величина расщепления $\sim 0.055 \text{ \AA}$.

Следует отметить, что амплитуды, вообще-то, не требуют оптимизации, т.к. зависят от параметров ППЭ и хорошо определяются спектральными данными (случай малых амплитуд) или на основе непосредственного решения УШ (формула (3.13) и **Таблица 4.8**). В работе 2017 г. [41] среднеквадратичные амплитуды определяются из общей формулы для наблюдаемых в случае ДБА (3.13) и в расчёте теоретической интенсивности (случай ДБА) не используются, как это делается в стандартной модели малых колебаний, когда для интенсивности используется формула (2.2), не применимая в случае ДБА. Из таблицы (**Таблица 4.8**) видно, что вклад ДБА в амплитуды для несвязанных атомов заметно превы-

шает значение вклада ДМА (от 25 до 1200 %), что свидетельствует о правомерности использования именно модели ДБА для адекватного описания внутримолекулярной динамики молекулы AsF_5 .

В нашей работе [41] из четырёх вариантов оптимизации (**Таблица 4.6**) наименьшие значения R_f достигаются именно при "малых" значениях Δr_e (уровень CCSD(T)): стратегия оптимизации II (и IV) приводит к наименьшему R_f . Всем остальным вариантам величины Δr_e отвечают несколько **бóльшие** значения невязки. Авторами [175], к сожалению, не приведены значения R_f . Решение нами ОЗ в модели ДМА понижает R_f только до 9%. Значения $R_f \sim 4\%$ с использованием 2D модели ДБА более чем в 2 раза ниже (**Таблица 4.6**). Это свидетельствует как о результативности применения 2D модели ДБА, так и о наличии самих ДБА. Поэтому можно утверждать: результаты исследования 2017 г. [41] являются значимым научным продвижением.

Одним из важных достижений данной работы является теоретически строгое исследование в ЭД динамической системы с дважды вырожденной нежёсткой координатой (деформационное колебание, см. **Таблица 4.4**) с построением для этой системы 2D ППЭ и решением на ней динамической задачи. Предложение, введение и алгоритмическая реализация такой координаты является несомненным новшеством. Данное исследование позволило теоретически и методически продвинуться в исследовании структуры и внутримолекулярной динамики молекулы AsF_5 (и в целом пентафторидов V группы), «попробовать на зуб» имеющиеся на данный момент экспериментальные данные и внести посильный вклад в исследование молекул с несколькими координатами ДБА, не уступая уровню признанных научных групп [102].

4.3.6 Пожелания для будущего исследования AsF_5

Проведённое исследование пентафторида мышьяка позволяет сформулировать пожелание переисследования AsF_5 с более внимательным отношением ко всем аспектам эксперимента ЭД. Для будущего («прецизионного») исследования

AsF_5 необходимо будет учесть все факторы, дающие вклад в экспериментальные интенсивности, приводящий к изменению значений структурных параметров более чем на $1 \text{ m}\text{\AA}$ ^{dd}:

- использование индивидуального сектора (с секторной функцией $I_{\text{at}}(\text{AsF}_5)$, мотивации в [104]), позволяющего избежать необходимости оптимизации фона и выделяющего как можно более выровненный молекулярный сигнал $I_{\text{mol}}(s)$ на всём диапазоне измерения s ;

- фоторегистрация может быть заменена на регистрацию с помощью CCD-матрицы или Imaging Plates [192];

- использование кристаллического стандарта для более надёжного определения длины волны электронов;

- съёмки при существенно более низких давлениях для уменьшения постороннего рассеяния на столбе газа [107];

- съёмки при температурах как ниже, так и выше комнатной для более широкого охвата доступного энергетического диапазона для отсечки момента, когда механизм перегруппировки по типу псевдовращения Берри может стать заметным в эксперименте;

- более строгий учёт трёхатомного рассеяния;

- возможно, более строгий учёт в АТВ динамики движений (до 2-го порядка), в том числе пар атомов, дающих наибольший вклад в дальние пики на кривой функции радиального распределения $F(r)$ (Рисунок 4.14).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ

В данной диссертации представлены результаты исследований на основе данных экспериментов ЭД (дополненных данными ИК, КР и МВС) для разнообразных динамических молекулярных систем: жёстких молекул (модель ДМА); нежёстких молекул с одной координатой ДБА (ВВ), но с разным динамическим проявлением; впервые был построен и применён алгоритм для молекул с 2-мя координатами ДБА, что существенно расширяет класс исследуемых нежестких молекул на основе комбинированных экспериментальных данных (ЭД, МВ и ИК спектроскопии), как со слабо взаимодействующими волчками ВВ, так и с сильно взаимодействующими вырожденными деформационными колебаниями в симметричных молекулах. Применялись разнообразные стратегии оптимизации.

Исследования (и результаты), представленные в данной диссертации – это ещё один теоретико-практический вклад в общую копилку осмысления и практической реализации моделей на основе метода Борна-Оппенгеймера в молекулярной физике (химической физике и физической химии). Сначала мы разделили очень сложную задачу решения полного УШ на две более простые задачи: электронную и ядерную — и пошли двумя независимыми дорожками. Решили обе задачи с помощью приближённых теоретических методов: электронную задачу решали методами КХ (MP2, как наиболее предпочтительный и достаточно дешёвый), ядерную задачу решали методами КМ (АТВ – расширяемая в соответствии с потребностями и точностью задач вычислительная схема). На следующем шаге уточнили полученные величины теоретической модели в ОЗ с использованием экспериментальных данных ЭД и спектроскопии. Исследовательский цикл замкнулся: в завершение методами КХ на уровне ПХФ (MP2, CCSD(T)) были протестированы полученные экспериментальные результаты (равновесные структуры и динамические параметры), и одновременно возможности самих методов КХ для описания свойств молекул из атомов 1–4 периода с накоплением статистики воспроизведения экспериментальных данных. Важным качеством количественного метода КХ является воспроизведение по возможности всего набора экспе-

риментальных равновесных величин (набор длин связей, углов и т.д) за исключением, м.б., слабых параметров в экспериментальном методе (ЭД, МС).

Таким образом, в данной диссертации накоплен интересный материал:

- по равновесным структурным данным для разнообразного химического окружения в некоторых многоатомных молекулах среднего размера из атомов 1–4 периодов;
- по качественно и количественно разным вариантам динамических проявлений движений ядерной плотности (кодирующихся структурой гамильтониана) в жёстких и нежёстких молекулах;
- по гибким стратегиям оптимизации (определяющимся устройством функционала невязки) при решении ОЗ на основе методов регуляризации;
- по последовательному и строгому применению автором с соавторами практической квантовой механики и квантовой химии на всех этапах исследования: рассеяние-дифракция, АТВ, КХ ППЭ, вычисление наблюдаемых величин.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ:

1. С использованием методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач впервые получены равновесные геометрические параметры молекул 1,2-тиаарсола и уротропина на основе данных ЭД в газе, МС, дополненных КХ, в рамках ангармонической модели ДМА. Значения r_e -параметров определяются данными ЭД и не зависят от исходной модели на основе начального приближения из КХ, хорошо согласуясь с расчётами методом CCSD(T).

2. С использованием этой методики на основе данных ЭД, МС и КХ в рамках 1D модели ДБА для молекулы с внутренним вращением 2-метил-2-нитропропана впервые определены r_e -параметры (не зависящие от модели на основе КХ), а также положение барьера в перпендикулярном и минимума в затенённом положении с вероятностью 99.7%.

3. Эта методика (использующая данные ЭД, МС, дополненные КХ) усовершенствована для молекул с несколькими координатами ДБА разного типа на многомерных ППЭ и апробирована на молекулах 3-нитростирола (2 различных волчка) и пентафторида мышьяка AsF_5 (дважды (и более) вырожденное деформационное колебание в симметричных молекулах).

4. Молекулы 3-нитростирола (2 волчка) и пентафторида мышьяка AsF_5 (2D колебание) исследованы методом ЭД с использованием 2D моделей ДБА и 2D ППЭ впервые. Более чем вдвое снижено рассогласование между теорией и экспериментом по сравнению с моделью ДМА, определены r_e -структуры обеих молекул, изучена их внутримолекулярная динамика. Это позволило: в 3-нитростироле подтвердить существенные отклонения 2-х волчков и оценить содержание *син-* и *анти-* конформеров как $50\pm 20\%$; обнаружить в AsF_5 существенную нежесткость всего каркаса с большим вкладом от ДБА в среднеквадратичные амплитуды.

5. Эта методика позволяет: получать адекватную динамическую картину и согласованные r_e -структуры, не зависящие в целом от модели на основе начального приближения из КХ; существенно снижать рассогласование (R_f); оценивать поправки к расстояниям, вращательные постоянные, положение барьера, а также относительное содержание конформеров. Область применимости этой методики не ограничена исключительно областью ЭД: экспериментальные данные более точных методов (МС) позволяют получать более точные результаты.

Благодарности

Посвящаю моим родителям отцу Ковтуну Михаилу Ивановичу и матери Ковтун Нине Борисовне.

Моим вдохновительницам и любимым жене Ковтун-Завадовской Станиславе Вацлавовне и дочери Ковтун-Завадовской Гелии Дмитриевне автор посвящает этот труд.

Автор благодарен своим соавторам д.ф.-м.н. Кочкикову И.В., д.ф.-м.н. Тарасову Ю.И., д.ф.-м.н. Новосадову Б.К., к.х.н. Иванову А.А. за чрезвычайно насыщенное, захватывающее и увлекательное многолетнее сотрудничество.

Благодарю сотрудников НИЛ электронографии молекул: д.х.н. Шишкова И.Ф., д.ф.-м.н. доценту Новаковскую Ю.В., д.х.н., доцента Курамшину Г.М., д.х.н., профессора Годунова И.А., к.х.н. Марочкина И.И. за помощь, обсуждение и конструктивную критику на последнем этапе подготовки этой диссертации.

Важную роль в становлении автора сыграли руководитель 111 группы к.х.н., доцент Спиридонов Ф.М., создатель 11 группы на Химфаке МГУ д.ф.-м.н., профессор Степанов Н.Ф, вдохновляющий лектор и человек к.ф.-м.н. Пупышев В.И., д.х.н., профессор Ищенко А.А., д.ф.-м.н. Рябой В.М. Всем им автор искренне благодарен.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a. АТВ – адиабатическая теория возмущений. (19)¹
- b. БО – Борна-Оппенгеймера (приближение). (38)
- c. ВВ – внутреннее вращение. (42)
- d. ВФ – волновая функция. (15)
- e. ДБА – движение большой амплитуды. (185)
- f. ДМА – движение малой амплитуды. (53)
- g. ИК – инфракрасный(-ая) (спектроскопия). (21)
- h. КР – комбинационного рассеяния (спектроскопия). (21)
- i. КХ – квантовая химия, квантово-химический. (159)
- j. КМ – квантовая механика, квантово-механический. (17)
- k. КМ/ММ – метод квантовой механики/молекулярной механики
- l. МВ(С) – микроволновой(-ая) (спектроскопия). (43)
- m. МС (ИК, КР, МВ) – молекулярная спектроскопия: включает ИК, КР и МВ. (11)
- n. НГ – нейтронография. (8)
- o. ОЗ – (структурно-динамическая) обратная задача. (64)
- p. ППЭ – поверхность потенциальной энергии. (184)
- q. ПХФ – пост Хартри-Фока (метод, уровень). (17)
- r. ТВ – теория возмущений. (10)
- s. ТТВ – термодинамическая теория возмущений
- t. ТМ – таблица Менделеева. (24)
- u. УШ – уравнение Шрёдингера. (16)
- v. ФПЭ – функция потенциальной энергии, релаксированное сечение ППЭ. (16)
- w. ФРР – функция радиального распределения $F(r)$ (19)
- x. ХБД – гамильтониан Хоугена-Банкера-Джонса
- y. ЭД – электронная дифракция. (205)
- z. ЯМР – ядерный магнитный резонанс. (7)
- aa. DFT – теория функционала плотности. (7)
- bb. nD – n -мерный (28)
- cc. R_f , R -фактор – минимум невязки ОЗ, рассогласование. (39)
- dd. ($1 \text{ m}\text{\AA} \equiv 0.001 \text{ \AA}$) – миллиангстрем (9)

¹ В скобках далее указана приблизительная частота появления СОКРАЩЕНИЯ в тексте диссертации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочиков И. В., Курамшина Г. М., Пентин Ю. А., Ягола А. Г. Регуляризирующий алгоритм для решения обратной колебательной задачи. // ДАН СССР. — 1981. — Т. 261. — С. 1104–1106.
2. Kuramshina G. M., Weinhold F., Kochikov I. V., Pentin Yu. A., Yagola A. G. Joint treatment of ab initio and experimental data in molecular force field calculations with Tikhonov's method of regularization. // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100, No. 2 — P. 1414–1424. — doi: 10.1063/1.466619
3. Kochikov I. V., Tarasov Yu. I., Kuramshina G. M., Spiridonov V. P., Yagola A. G., Strand T. G. Regularizing algorithm for determination of equilibrium geometry and harmonic force field of free molecules from joint use of electron diffraction, vibrational spectroscopy and ab initio data with application to benzene. // J. Mol. Struct. — 1998. — Vol. 445 — P. 243–258. — doi: 10.1016/S0022-2860(97)00428-6
4. Born M., Oppenheimer J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. [On the Quantum Theory of Molecules] // Ann. Physik. — 1927. — Vol. 84. — P. 457–484. — doi: 10.1002/andp.19273892002
5. Борн М., Хуанг К. Динамическая теория кристаллических решеток. / Пер. с англ. под ред. Лифшица И. М. — М.: Изд-во ИЛ.— 1958. — 488 с.
6. Longuet-Higgins H. C. The symmetry groups of non-rigid molecules. // Mol. Phys. — 1963. — Vol. 6, P. 445–460. — doi: 10.1080/00268976300100501
7. Watson J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // Mol. Phys. — 1968. — Vol. 15, No. 5 — P. 479–490. — doi: 10.1080/00268970110089081
8. Kiselev A. A. The Born-Oppenheimer method for normal molecules. // J. Phys. B. — 1970. — Vol. 3. — P. 904–915. — DOI: 10.1088/0022-3700/3/7/003
9. Kiselev A. A. Adiabatic Perturbation Theory in Molecular Spectroscopy. // Canad. J. Phys. — 1978. — Vol. 56, No. 6. — P. 615–647.
10. Браун П. А., Киселёв А. А. Введение в теорию молекулярных спектров: Учеб. пособие/Под ред. проф. М. О. Буланина. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. — 1983. — 232 с.
11. Киселёв А. А., Ляпцев А. В. Квантовомеханическая теория возмущений (диаграммный метод): Учеб. пособие/Под ред. д-ра физ.-мат. наук Ю. Ю. Дмитриева. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. — 1989. — 360 с.
12. Адамов М. Н., Натанзон Г. А. О применении метода Борна-Оппенгеймера к нормальным молекулам. // Вестн. Ленингр. ун-та, — 1973.— № 4. — С. 28–33.

13. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. — М. : Глав. ред. изд-ва физ.-мат. лит. изд-ва "Наука". — 1974. — 224 с
14. Hougen J. T., Bunker P. R., Johns J. W. C. The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration, // J. Mol. Spectr. — 1970. — Vol. 34, — P. 136–172. — doi: 10.1016/0022-2852(70)90080-9
15. Spiridonov V. P., Gershikov A. G., Butayev B. S. Molecular Structure and Vibrational Potential Function of HgI₂: Electron Diffraction Study. // J. Mol. Struct. — 1979. — Vol. 52. — P. 53–62. — doi: 10.1016/0022-2860(79)80094-0
16. Спиридонов В. П. Дальнейшие перспективы развития газовой электронографии // Журн. структ. химии. — 1983. — Т. 23, № 6. — С. 138–141.
17. Spiridonov V. P., Gershikov A. G. Molecular Potential Function From Joint Analysis of Gas Electron Diffraction and Spectroscopic Data. // J. Mol. Struct. — 1986. — Vol. 140. — P. 173–191. — doi: 10.1016/0022-2860(86)87001-6
18. Ogurtsov I. Ya., Kazantseva L. A., Ischenko A. A. Vibronic effects in elastic scattering of electrons. // J. Mol. Struct. — 1977. — Vol. 41. — P. 243–251. — doi: 10.1016/0022-2860(77)80066-5
19. Spiridonov V. P., Ischenko A. A., Ivashkevich L. S. A new intensity equation for electron diffraction analysis: A barrier to pseudorotation in PF₅ from diffraction data. // J. Mol. Struct. — 1981. — Vol. 72. — P. 153–164. — doi: 10.1016/0022-2860(81)85015-6
20. Ischenko A. A., Spiridonov V. P., Tarasov Y. I., Stuchebryukhov A. A. The Cumulant Method in Diffraction Analysis of Polyatomic Molecules. // J. Mol. Struct. — 1988. — Vol. 172. — P. 255–273. — doi: 10.1016/0022-2860(88)87021-2
21. Spiridonov V. P. Analysis of diffraction data in terms of molecular potential functions. // J. Mol. Struct. — 1995. — Vol. 346. — P. 131–140. — doi: 10.1016/0022-2860(94)08419-I
22. Ischenko A. A., Ewbank J. D., Schafer L. Direct Evaluation of Equilibrium Molecular Geometries Using Real-Time Gas Electron Diffraction. // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 4287–4300. — doi: 10.1021/j100067a013
23. Spiridonov V. P., Vogt N., Vogt J. Determination of molecular structure in terms of potential energy functions from gas-phase electron diffraction supplemented by other experimental and computational data // Struct. Chem. — 2001. — Vol. 12, N. 5. — P. 349–376. — doi: 10.1023/A:1011908303949
24. Gershikov A. G., Spiridonov V. P. The Harmonic Force Fields of BF₃, SnCl₄ and SbBr₃ as Obtained by Joint Use of Electron Diffraction and Vibrational Spectroscopy Data. // J. Mol. Struct. — 1981. — Vol. 73. — P. 91–98. — doi: 10.1016/0022-2860(81)85050-8

25. Гершиков А. Г., Спиридонов В. П. Полужёсткая модель деформационно-вращательного гамильтониана в электронографическом анализе трехатомных молекул. I. Теория. // Журн. структ. химии. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 30–35.
26. Гершиков А. Г., Субботина Н. Ю., Гиричев Г. В. Полужёсткая модель деформационно-вращательного гамильтониана в электронографическом анализе трехатомных молекул. II. Дифториды марганца, железа, кобальта и никеля. // Журн. структ. химии. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 36–41.
27. Hargittai M., Subbotina N. Yu., Kolonits M., Gershikov A. G. Molecular Structure of First-Row Transition Metal Dihalides from Combined Electron Diffraction and Vibrational Spectroscopic Analysis. // J. Chem. Phys. — 1991. — Vol. 94. — P. 7278–7286. — doi: 10.1063/1.460212
28. Spiridonov V. P., Gershikov A. G., Lyutsarev V. S. Electron Diffraction Analysis of XY₂ and XY₃ Molecules with Large Amplitude Motion. Part I. Dynamical Model and Molecular Scattering Function. // J. Mol. Struct. — 1990. — Vol. 221. — P. 57–77. — doi: 10.1016/0022-2860(90)80390-6
29. Кочиков И. В., Курамшина Г. М., Пентин Ю. А., Ягола А. Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии: Монография. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во КУРС. — 2017. — 336 с.
30. Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Новосадов Б. К., Саакян А. С. Определение равновесной структуры жестких молекул электронографическим методом. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов. // Журн. структ. химии. — 2004. — Т. 45, № 5. — С. 822–829. — (перевод на англ. DOI: 10.1007/s10947-005-0058-x)
31. Kochikov I. V., Tarasov Yu. I., Spiridonov V. P., Kuramshina G. M., Rankin D. W.H., Saakjan A. S., Yagola A. G. 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. — Vol. 567–568. — P. 29–40. — DOI: 10.1016/S0022-2860(01)00539-7
32. Хайкин Л. С., Грикина О. Е., Карасев Н. М., **Ковтун Д. М.**, Кочиков И. В. Электронографическое исследование равновесной структуры гексаметилентетрамина с использованием данных квантовой химии и колебательной спектроскопии // Журн. физич. химии. — 2014. — Т. 88, № 4. — С. 638–642. — DOI: 10.7868/S004445371404013X

33. Dakkouri M., Kochikov I. V., Tarasov Yu. I., Vogt N., Vogt J., Bitschenauer R. Equilibrium structure and large amplitude motion investigation of 1,4-disilacyclohexa-2,5-diene by means of electron diffraction, vibrational spectroscopy data and ab initio results // *J. Mol. Struct.* — 2002. — Vol. 607, N. 2–3. — P. 195–206. — DOI: 10.1016/S0022-2860(01)00915-2
34. Kochikov I. V., Tarasov Yu. I., Vogt N., Spiridonov V. P. Large-amplitude motion in 1,4-cyclohexadiene and 1,4-dioxin. Theoretical background for joint treatment of spectroscopic, electron diffraction and ab initio data // *J. Mol. Struct.* — 2002. — Vol. 607, N. 2–3. — P. 163–174. — DOI: 10.1016/S0022-2860(01)00914-0
35. Kochikov I. V., Tarasov Yu. I. Equilibrium structure and internal rotation in B2F4 from electron diffraction and spectroscopic data and quantum chemical calculations // *Structural Chemistry.* — 2003. — Vol. 14, N. 2. — P. 227–238. — DOI: 10.1023/A:1022102918764
36. Tarasov Yu. I., Kochikov I. V., Vogt N., Stepanova A. V., **Kovtun D. M.**, Ivanov A. A., Rykov A. N., Deyanov R. Z., Novosadov B. K., Vogt J. Electron Diffraction and Quantum Chemical Study of the Structure and Internal Rotation in Nitroethane // *J. Mol. Struct.* — 2008. — Vol. 872. — P. 150–165. — doi: 10.1016/j.molstruc.2007.02.038.
37. Tarasov Yu. I., Kochikov I. V., **Kovtun D. M.**, Ivanov A. A. Internal Rotation and Equilibrium Structure of 2-Nitropropane from Gas Electron Diffraction and Quantum Chemistry // *J. Mol. Struct.* — 2009. — Vol. 921. — P. 255–263. — doi:10.1016/j.molstruc.2008.12.071.
38. **Kovtun D. M.**, Kochikov I. V., Tarasov Y. I. Internal Rotation and Equilibrium Structure of 2-chloro-3-nitrothiophene from Gas Electron Diffraction and Quantum Chemistry // *J. Mol. Struct.* — 2015. — Vol. 1100. — P. 311–317. — doi: 10.1016/j.molstruc.2015.07.016.
39. Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Поленов Е. А., Иванов А. А. Внутреннее вращение и равновесная структура молекулы 2-метил-2-нитропропана на основе совместной обработки данных газовой электронографии, колебательной и микроволновой спектроскопии, а также результатов квантово-химических расчетов // *Журн. структ. химии.* — 2017. — Т. 58, № 3. — С. 525–534.
40. **Kovtun D. M.**, Kochikov I. V., Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with multiple large amplitude motions. 3-nitrostyrene – a molecule with two internal rotors // *J. Phys. Chem. A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory.* — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 1657–1665. — DOI: 10.1021/jp5082774
41. Kochikov I. V., **Kovtun D. M.**, Tarasov Y. I. Electron diffraction analysis for the molecules with degenerate large amplitude motions: Intramolecular dynamics in arsenic pentafluoride. // *J. Mol. Struct.* — 2017. — Vol. 1132. — P. 139–148. doi: 10.1016/j.molstruc.2016.09.064.

42. Хайкин Л. С., Кочиков И. В., Тихонов Д. С., Грикина О. Е. Анализ данных электронографического эксперимента в случае нескольких симметричных координат движений большой амплитуды на примере молекулы 1,3,5-тринитробензола. // Журн. физич. химии. — 2015. — Т. 89, № 6. — С. 994–1001.
43. Khaikin L. S., Kochikov I. V., Grikina O. E., Tikhonov D. S., Baskir E. G. IR Spectra of Nitrobenzene and Nitrobenzene-15N in the Gas Phase, Ab Initio Analysis of Vibrational Spectra and Reliable Force Fields of Nitrobenzene and 1,3,5-trinitrobenzene. Investigation of Equilibrium Geometry and Internal Rotation in these Simplest Aromatic Nitro Compounds with One and Three Rotors by Means of Electron Diffraction, Spectroscopic, and Quantum Chemistry Data // Struct. Chem. — 2015. — Vol. 26. — P. 1651–1687. — doi:10.1007/s11224-015-0613-9.
44. Khaikin L. S., Vogt N., Rykov A. N., Grikina O. E., Vogt J., Kochikov I. V., Ageeva E. S., Shishkov I. F. The equilibrium molecular structure of 3-cyanopyridine according to gas-phase electron diffraction and microwave data and the results of quantum-chemical calculations. // Mendeleev Communications. — 2018. — Vol. 28. — P. 236–238. — doi: 10.1016/j.mencom.2018.05.002
45. Khaikin L. S., Vogt N., Rykov A. N., Grikina O. E., Demaison J., Vogt J., Kochikov I. V., Shishova Y., D, Ageeva E. S., Shishkov I. F. The equilibrium molecular structure of 4-cyanopyridine according to a combined analysis of gas-phase electron diffraction and microwave data and coupled-cluster computations. // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2018. — Vol. 92, N. 10. — P. 1970–1974. — doi: 10.1134/S0036024418100102
46. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, нерелятивистская теория. Теоретическая физика. Т. 3. — М., Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит. — 1989.
47. Вилков Л. В., Анашкин М. Г., Засорин Е. З., Матрюков В. С., Спиридонов В. П., Садова Н. И. Теоретические основы газовой электронографии. — М.: Изд-во Моск. ун-та. — 1974.— 227 с.
48. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия: Учеб. для хим. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1987.— 367 с.; ил.
49. Feller D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. // J. Comp. Chem. — 1996.— Vol. 17, No. 13. — P. 1571–1586. — doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P
50. Schuchardt K. L., Didier B. T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T. L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. // J. Chem. Inf. Model. — 2007. — Vol. 47, No. 3.— P. 1045–1052. doi:10.1021/ci600510j.

51. Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Springer Nature Switzerland AG. — 2019.— 930p. — doi: 10.1007/978-3-030-29430-4. — ISBN 978-3-030-29429-8 ISBN 978-3-030-29430-4 (eBook)
52. Vogt J., Mez-Starck B., Vogt N., Hutter W. Mogadoc – a database for gasphase molecular spectroscopy and structure // J. Mol. Struct. — 1999. — V. 485–486. — P. 249–254. (URL: <https://www.uni-ulm.de/en/nawi/chemical-information-systems/mogadoc/introduction/>)
53. Vogt J., Vogt N. Statistical Tools of the MOGADOC Database (Molecular Gas-Phase Documentation) // Struct. Chem. — 2003. — Vol. 14. — P. 137–141. — DOI: 10.1023/A:1022182214221
54. Feller D., Peterson K. A., Crawford T. D. Sources of error in electronic structure calculations on small chemical systems. // J. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 124. — 054107. — doi: 10.1063/1.2137323
55. Helgaker T., Jorgensen P., Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory. — 2000, Reprinted 2012. — John Wiley & Sons Ltd. — 940p.
56. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E. et al. GAUSSIAN 03, Revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
57. Møller C., Plesset M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. // Phys. Rev. — 1934. — Vol. 46. — P. 618–622. — doi: 10.1103/PhysRev.46.618
58. Pople J. A., Head-Gordon M., Raghavachari K. Quadratic configuration interaction – a general technique for determining electron correlation energies. // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 87. — P. 5968–5975. — doi: 10.1063/1.453520
59. Recent progress in coupled cluster methods: theory and applications. Ed. Čárský P., Paldus J., Pittner J. — 2010. — Dordrecht; New York : Springer. — XXI, 657p. — doi: 10.1007/978-90-481-2885-3
60. Douglas M., Kroll N. M., Quantum electrodynamical corrections to fine-structure of helium. // Ann. Phys. (NY). — 1974. — Vol. 82. — P. 89–155. — doi: 10.1016/0003-4916(74)90333-9
61. Jansen G., Hess B. A. Revision of the Douglas-Kroll transformation. // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 39. — P. 6016–6017. — DOI: 10.1103/PhysRevA.39.6016
62. Lee T. J., Taylor P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. // Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp. — 1989. — S23. — P. 199–207. —doi: 10.1002/qua.560360824

63. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. // *Phys. Rev. B.* — 1988., Vol. 37. — P. 785–789. — doi: 10.1103/PhysRevB.37.785
64. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 5648–5652. — doi: 10.1007/978-3-662-10421-7_60
65. Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.**, Тарасов Ю. И. Новый программный комплекс для обработки дифрактограмм с радиальной симметрией // *Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал).* — 2008. — Т. 9, № 2. — С. 12–18.
66. Ross A. W. Fink M., Hildebrandt R. *International Tables for X-ray Crystallography*, ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. — 1992. — Vol. C. — P. 245
67. Kutzelnigg W. Which masses are vibrating or rotating in a molecule? // *Mol. Phys.* — 2007. — Vol. 105, No. 19–22. — P. 2627–2647. — DOI: 10.1080/00268970701604671
68. Novosadov B. K. Investigation of the Schroedinger equation for a molecule as an equation with a small parameter at some derivatives. // *Butlerov Comm. A. Adv. Org. Chem. & Tech.* ISSN 2074-0948 (print) — 2021. — V.1 (No.1), — Id.1. — DOI: 10.37952/ROI-jbc-A/21-1-1-1 — Journal Homepage: <https://a-journal.butlerov.com/>.
69. Степанов Н. Ф., Пупышев В. И. *Квантовая механика молекул и квантовая химия: Учеб. пособие.* — М.: Изд-во МГУ, 1991. — 384 с.: ил. ISBN 5 — 211 — 91629 — 7
70. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. *Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул.* — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. — 224 с.
71. Буренин А. В. О значении приближения Борна-Оппенгеймера во внутримолекулярной динамике. // *Успехи физ. наук.* — 2010. — Т. 180, № 7., — С. 745–757. — DOI: 10.3367/UFNr.0180.201007e.0745
72. Майер И. *Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул / пер. с англ.: М. Б. Дарховского и А. М. Токмачева ; под ред.: А. Л. Чугреева.* — Москва : Бином. Лаб. знаний, 2006 (Ульяновск: Ульяновский Дом печати). — 384 с.
73. Буренин А. В. *Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики, / Изд. 4-е, перераб. и доп.* — Нижний Новгород: ИПФ РАН. — 2021. — 512 с. — ISBN 978-5-8048-0114-5
74. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. *Теория колебательных спектров молекул. / пер. с англ. под ред. В. М. Татевского.* — М.: Изд-во Иностран. Лит. — 1960. — 358 с. : ил. + прил.

75. Papousek D., Aliev M. *Molecular Vibrational-Rotational spectra: Theory and Applications of High Resolution Infrared, Microwave, and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules* — Elsevier Publishing Company, Amsterdam, New York. — 1982. — pp. 1–323. ISBN 0-444-99737-7 (Vol. 17)
76. Банкер Ф., Йенсен П. *Симметрия молекул и спектроскопия*. Изд. 2-е, перераб. Пер. с англ. — М. : Мир, Научный мир. — 2004. — 763с.
77. Макушкин Ю. С., Тютюрев Вл. Г. *Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии*. — Новосибирск: Изд-во «Наука», — 1984. — 240 С.
78. Стариков В. И., Тютюрев Вл. Г. *Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул: Монография / Томск: изд-во «Спектр» Института оптики атмосферы. СО РАН. — 1997. — 232 с.*
79. Dunham J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. // *Phys. Rev.* — 1932. — Vol. 41. — P. 721–731. — DOI: 10.1103/PhysRev.41.721
80. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 17b, September 2015, Editor: Russell D. Johnson III URL: <http://cccbdb.nist.gov>
81. Simons G., Parr R.G., Finlan J.M. New alternative to the Dunham potential for diatomic molecules // *J. Chem. Phys.* — 1973. — V. 59, N. 6. — P. 3229–3234. — doi: 10.1063/1.1680464
82. Bubin S., Pavanello M., Tung W.-Ch., Sharkey K. L., Adamowicz L. Born–Oppenheimer and Non-Born–Oppenheimer, Atomic and Molecular Calculations with Explicitly Correlated Gaussians // *Chem. Rev.* — 2013. — Vol. 113, No. 1. — P. 36–79. — DOI: 10.1021/cr200419d
83. *Structure of Free Polyatomic Molecules – Basic Data / ed.: Kozo Kuchitsu. — 1998. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 225p. — ISBN 978-3-642-45748-7 (eBook). — doi: 10.1007/978-3-642-45748-7.*
84. Cremer D.; Kraka E.; He Y. Exact geometries from quantum chemical calculations // *J. Mol. Struct.* — 2001. — Vol. 567. — P. 275 – 293. — doi: 10.1016/S0022-2860(01)00560-9
85. Coriani S., Haaland A., Helgaker T., Jørgensen P. The Equilibrium Structure of Ferrocene. // *ChemPhysChem.* — 2006. — Vol. 7, — P. 245–249. — doi: 10.1002/cphc.200500339.
86. Samdal S., Seip H. M., Torgrimsen T. Syn – gauche equilibrium of methyl vinyl sulphide studied by the combined use of microwave and Raman spectroscopy, electron diffraction, and molecular force field and in ab initio calculations // *J. Mol. Struct.* — 1979. — Vol. 57. — P. 105–121. — doi: 10.1016/0022-2860(79)80236-7

87. Helgaker T., Gauss J., Jørgensen P., Olsen J. The Prediction of Molecular Equilibrium Structures by the Standard Electronic Wave Functions. // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 106. — P. 6430–6440. — DOI: 10.1063/1.473634.
88. Coriani S., Marchesan D., Gauss J., Hättig C., Helgaker T., Jørgensen P. The accuracy of ab initio molecular geometries for systems containing second-row atoms // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 123, N. 18. — P. 184107, 1–12. — DOI: 10.1063/1.2104387
89. Laikov D. N. A new parametrizable model of molecular electronic structure // *J. Chem. Phys.* — 2011 — Vol. 135 — 134120 — DOI: 10.1063/1.3646498
90. Pople J. A. Two-Dimensional Chart of Quantum Chemistry. // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43. — S229–S230. — doi: 10.1063/1.1701495
91. Pulay P. Ab Initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules. I. Theory. // *Mol. Phys.* — 1969. — Vol. 17. — P. 197–204. — doi: 10.1007/978-3-662-10421-7_39
92. Pulay P. Direct Use of the Gradient for Investigating Molecular Energy Surfaces. In *Applications of Electronic Structure Theory*; Schaefer H. F., Ed.: Modern Theoretical Chemistry, Vol. 4, Plenum, New York, — 1977. — P. 153–185. — doi: 10.1007/978-1-4684-8541-7_4
93. Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Binkley J. S. Derivative Studies in Hartree-Fock and Moeller-Plesset Theories. // *Int. J. Quant. Chem.: Quantum Chemistry Symposium.* — 1979. — Vol. 13. — P. 225–241. — doi: 10.1002/qua.560160825
94. Miller W. H., Handy N. C., Adams J. E. Reaction path Hamiltonian for Polyatomic Molecules. // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72. — P. 99–112. — doi: 10.1063/1.438959
95. Базилевский М. В., **Ковтун Д. М.**, Рябой В. М. Ограниченные динамические вычисления при расчете констант скорости химических реакций. // *Хим. физика.* — 1987. — Т. 6, № 7. — С. 871–887. (URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/1350242/>)
96. Ryaboy V. M. Reaction path Hamiltonian for the gas-phase S_{N2} nucleophilic substitution reaction // *Chem. Phys. Lett.* — 1989. — Vol. 159, N. 4. — P. 371–375. — doi: 10.1016/0009-2614(89)87502-5.
97. Рябой В. М., Меркель А. Неэмпирический расчет константы скорости реакции нуклеофильного замещения (S_{N2}) // *ДАН СССР.* — 1989. — Т. 309, № 4. — С. 899–903.
98. Новосадов Б. К., Тарасов Ю. И., **Ковтун Д. М.**, Кочкиков И. В. Вычисление молекулярных силовых постоянных второго и высших порядков с учетом электронных корреляций и проблема масштабирования хартри–фоковских значений силовых постоянных // *Журн. структ. химии.* — 2003. — Т. 44, N. 4. — С. 593–600.
99. Krasnoshchekov S. V., Craig N. C., Stepanov N. F. Anharmonic vibrational analysis of the gas-phase infrared spectrum of 1,1-difluoroethylene using the operator Van Vleck canonical perturbation theory // *J. Phys. Chem. A: Molecules, Clusters, and Aerosols.* — 2013. — Vol. 117, N. 14. — P. 3041–3056. — DOI: 10.1021/jp311398z.
100. Летохов В. С., Макаров А. А. Многоатомные молекулы в сильном инфракрасном поле // *Успехи физ. наук.* — 1981. — Т. 134, № 1. — С. 45–91. — DOI: 10.3367/UFNr.0134.198105b.0045

101. Kemp J. D., Pitzer K. S. Hindered Rotation of the Methyl Groups in Ethane // *J. Chem. Phys.* — 1936. — Vol. 4. — P. 749–750. — doi: 10.1063/1.1749784
102. Caligiana A., Aquilanti V., Burcl R., Handy N. C., Tew D. P. Anharmonic Frequencies and Berry Pseudorotation Motion in PF₅. // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 369. — P 335–344. — doi: 10.1016/S0009-2614(02)02024-9.
103. Bagdonaite J., Jansen P., Henkel C., Bethlem H. L., Menten K. M., Ubachs W. A Stringent Limit on a Drifting Proton-to-electron Mass Ratio from Alcohol in the Early Universe // *Science Express*, December 13 — 2012.— DOI: 10.1126/science.1224898
104. Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., Иванов А. А., **Ковтун Д. М.**, Журко Г. А. Конструирование оптимального секторного устройства и определение его параметров в методе газовой электронографии // *Журн. структ. химии.* — 2008. — Т. 49, № 3. — С. 436–442.
105. Кочиков И. В., Тарасов Ю. И., Иванов А. А. К вопросу об определении характеристических кривых регистрирующих устройств, используемых в газовой электронографии // *Журн. структ. химии.* — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 598–603.
106. Тарасов Ю. И., Кочиков И. В., **Ковтун Д. М.** Моделирование рассеяния на остаточном газе в электронографическом эксперименте // *Журнал структурной химии.* — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 604–608.
107. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Иванов А.А., Ковтун Д.М., Рыков А.Н. Постороннее рассеяние и его выделение в методе газовой электронографии // *Журнал структурной химии.* — 2008. — Т. 49, № 3. — С. 427–433.
108. Ischenko A. A., Bagratashvili V. N., Golubkov V. V., Spiridonov V. P., Zgurskiy A. V., Vabischevich M. G., Akhmanov A. S. A stroboscopic gas-electron diffraction method for the investigation of short-lived molecular species. *Appl. Phys. B* — 1983. — Vol. 32.— P. 161–163. — doi: 10.1007/BF00688823
109. Макаров А. А., Малиновский А. Л., Рябов Е. А. Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии: от спектров высокого разрешения к динамике в реальном времени // *Успехи физ. наук.* — 2012. — Т. 182, № 10. — С. 1047–1080. — DOI: 10.3367/UFNr.0182.201210e.1047
110. Ищенко А. А., Асеев С. А., Баграташвили В. Н., Панченко В. Я., Рябов Е. А. Сверхбыстрая электронная дифракция и электронная микроскопия: современное состояние и перспективы. // *Успехи физ. наук.* — 2012. — Т. 184, № 7. — С. 681–722. — DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407a.0681
111. Асеев С. А., Рябов Е. А. Исследование структурной динамики веществ методами сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии (к 50-летию Института спектроскопии РАН) // *Успехи физ. наук.* — 2019.— Т. 189, №3. — С. 306–311. — DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038393>
112. Асеев С. А., Ахманов А. С., Гиричев Г. В., Ищенко А. А., Кочиков И. В., Панченко В. Я. Рябов Е. А., Структурная динамика свободных молекул и конденсированного вещества // *Успехи физ. наук.* — 2020. — Т. 190, №2. — С. 113–136. — DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038393>

113. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике Излучение. Волны. Кванты. [Пер. с англ. Предисловия Смородинского Я. и Фейнмана Р.]. Москва: Мир, 1965-1967. — 1965. — 238 с.: ил.
114. Биберман Л., Сушкин Н., Фабрикант В. Дифракция одиночных поочередно летящих электронов. // ДАН СССР. — 1949. — Т. LXVI, № 2 — С. 185.
115. Малахов А. И. Кумулянтный анализ случайных негауссовых процессов и их преобразований. — М.: «Сов. радио» — 1978. — 376 с.
116. Kochikov I. V., Tarasov Yu. I., Spiridonov V. P., Kuramshina G. M., Saakjan A. S., Yagola A. G. The use of ab initio anharmonic force fields in experimental studies of equilibrium molecular geometry // J. Mol. Struct. — 2000. — Vol. 550–551. — P. 429–438. — doi: 10.1016/S0022-2860(00)00504-4
117. Новосадов Б. К., Кочиков И. В., Тарасов Ю. И. Расчёт моментов термически средней плотности распределения межъядерных расстояний многоатомных молекул // Журн. физич. химии. — 2004. — Т. 78, № 1. — С. 44–48.
118. Новосадов Б. К., Кочиков И. В., Тарасов Ю. И. Новый метод расчета моментов термически средней плотности распределения межъядерных расстояний многоатомных молекул с помощью интегрального уравнения Блоха. // Журн. структ. химии. — 2005. — Т. 46, № 5. — С. 813–821.
119. Новосадов Б. К., Кочиков И. В., Тарасов Ю. И. Теория и расчет ангармонических поправок второго порядка функции плотности распределения межъядерных расстояний многоатомной молекулы // Журн. физич. химии. — 2006. — Т. 80, № 8. — С. 1457-1460.
120. Kuchitsu K. Effect of Molecular Vibrations on Gas Electron Diffraction. II. Probability Distribution Function and Phase Parameter for Polyatomic Molecules // Bul. Chem. Soc. Japan. — 1967. — Vol. 40. — P. 505 — 510
121. **Kovtun D. M.** Re-geometry for molecules consisting of atoms of the 1–4 row and its verification on the basis of high-level quantum chemistry calculations // 18-th European Symposium on Gas Electron Diffraction, Abstracts — Hirschegg/Kleinwalsertal, Austria, June 30–July 4, 2019. — Universitat Bielefeld, Universitat Salzburg, 2019.— P. 42–42 (ТЗИСЫ)
122. Ashe A. J. III, Fang X., Schiesher M., Richardson A. D., Hedberg K. Aromatic heterocycles containing arsenic and sulfur: the synthesis of 1,2- and 1,3-thiaarsole and the gas-phase molecular structure of 1,2-thiaarsole // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — Vol. 122. — P. 7012–7016. — DOI: 10.1021/ja993924z
123. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. // J. Am. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101, N. 10. — P. 2550–2560. — doi: 10.1021/ja00504a009.
124. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Moeller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100, N. 41. — P. 16502–16513. — doi: 10.1021/jp960976r

125. Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* — 1989 — Vol. 90, N. 2. — P. 1007–1023. — doi: 10.1063/1.456153.
126. Wilson A. K., Woon D. E., Peterson K. A., Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton // *J. Chem. Phys.* — 1999 — Vol. 110. — P. 7667–7766. — doi: 10.1063/1.478678.
127. Peterson K. A., Dunning T. H. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 117 — P. 10548. — DOI: 10.1063/1.1520138
128. Peterson K. A., Yousaf K. E. Molecular core-valence correlation effects involving the post- d-elements Ga–Rn: Benchmarks and new pseudopotential-based correlation consistent basis sets // *J. Chem. Phys.* — 2010 — Vol. 133. — P. 174116. — doi: 10.1063/1.3503659.
129. Demaison J., Herman M., Lievin J. The equilibrium OH bond length // *Int. Rev. Phys. Chem.* — 2007. — Vol. 26, N. 3. — P. 391–420. — doi: 10.1080/01442350701371919.
130. Neogrady P., Pitonak M., Granatier J., Urban M. Coupled Cluster calculations: OVOS as an alternative avenue towards treating still larger molecules. // P. Carsky et al. (eds.), *Recent Progress in Coupled Cluster Methods*. Springer Science. — 2010. — P. 429–454. — DOI 10.1007/978-90-481-2885-3_16
131. **Kovtun D. M.** CCSD(T) and detection of errors in Hexamethylenetetramine GED re-geometry. // 27th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics at Dallas (ASMD@D), March 3–5, 2018, Dallas, Texas, USA (ТЕЗИСЫ)
132. Hampson G. S., Stosick A. J. The Molecular Structure of Arsenious Oxide, As₄O₆, Phosphorus Trioxide, P₄O₆, Phosphorus Pentoxide, P₄O₁₀, and Hexamethylenetetramine, (CH₂)₆N₄, by Electron Diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* — 1938. — Vol. 60. — P. 1814–1822. — doi: 10.1021/ja01275a030
133. Schomaker W., Shaffer P. A. A Reinvestigation of Hexamethylenetetramine by Electron Diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* — 1947. — Vol. 69. — P. 1555–1557. — doi: 10.1021/ja01199a001
134. Becka L. N., Cruickshank D. W.J. The Crystal Structure of Hexamethylenetetramine. I. X-ray Studies at 298, 100 and 34 K. // *Proc. Roy. Soc. A.* — 1963. — Vol. 273. — P. 435–454. — doi.org/10.1098/rspa.1963.0101
135. Duckworth J. A.K., Willis B. T. M., Pawley G. S. Neutron diffraction study of the atomic and molecular motion in hexamethylenetetramine // *Acta Cryst. A.* — 1970. — Vol. 26A. — P. 263–271. — doi: 10.1107/S0567739470000645
136. Stevens E. D., Hope H. Accurate positional and thermal parameters of hexamethylenetetramine from K-shell X-ray diffraction data // *Acta Cryst. A.* — 1975. — Vol. 31A. — P. 494–498. — doi: 10.1107/S0567739475001064

137. Terpstra M., Craven B. M., Stewart R. F. Hexamethylenetetramine at 298 K: new refinements // *Acta Cryst. A*. — 1993. — Vol. 49A. — P. 685–692. — doi: 10.1107/S0108767393001023
138. Grochowski J., Sereda P., Wilson K. S., Dauter Z. Refinement of hexamethylenetetramine based on diffractometer and imaging-plate data // *J. Appl. Cryst.* — 1994. — Vol. 27. — P. 722–726. — doi: 10.1107/S0021889894002116
139. Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Кочкиков И.В., Степанов Н.Ф. Интерпретация колебательных спектров изотопомеров – d0 и – d12 гексаметилентетрамина с использованием масштабирования квантово-химического силового поля // *Журн. физич. химии*. — 2014. — Т. 88, № 3. — С. 461 – 467. — doi: 10.7868/s0044453714030108
140. Kochikov I. V., Tarasov Yu. I., Spiridonov V. P., Kuramshina G. M., Yagola A. G., Saakjan A. S., Popik M. V., Samdal S. Extension of a regularizing algorithm for determination of equilibrium geometry and force field of free molecules from joint of electron diffraction, molecular spectroscopy and ab initio data on systems with large-amplitude oscillatory motion // *J. Mol. Struct.* — 1999. — Vol. 485–486. — P. 421–443.
141. Sipachev V. A. Vibrational effects in diffraction and microwave experiments: A start on the problem. // *Advances in Molecular Structure Research*. Greenwich: JAI. — 1999. Vol. 5. — P. 263–311.
142. Sipachev V. A. Calculation of shrinkage corrections in harmonic approximation. // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. — 1985. — Vol. 121. — P. 143–151. — doi: 10.1016/0166-1280(85)80054-3
143. Sipachev V. A. Anharmonic corrections to structural experiment data. // *Struct. Chem.* — 2000. — Vol. 11. — P. 167–172. — doi: 10.1023/A:10092178
144. Sipachev V. A. Local centrifugal distortions caused by internal motions of molecules. // *J. Mol. Struct.* — 2001. — Vol. 567–568. — P. 67–72. — doi: 10.1016/S0022-2860(01)00534-8
145. Debye P. The Influence of Intramolecular Atomic Motion on Electron Diffraction Diagrams. // *J. Chem. Phys.* — 1941. — Vol. 9. — P. 55–60. — doi: 10.1063/1.1750826
146. Karle I. L., Karle J. Internal Motion and Molecular Structure Studies by Electron Diffraction. // *J. Chem. Phys.* — 1949. — Vol. 17. — P. 1052–1058. — doi: 10.1063/1.1747111
147. Bartell L. S. Effects of Anharmonicity of Vibrations on the Diffraction of Electrons by Free Molecules. // *J. Chem. Phys.* — 1955. — Vol. 23. — P. 1219–1222. — doi: 10.1063/1.1742244
148. Laane J. Vibration Potential Energy Surfaces and Conformations of Molecules in Ground and Excited Electronic States. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 1994. — Vol. 45. — P. 179–211. — doi: 10.1146/annurev.pc.45.100194.001143
149. Swick D. A., Karle I. L. Structure and Internal Motion of C₂F₆ and Si₂Cl₆ Vapors. // *J. Chem. Phys.* — 1955. — Vol. 23. — P. 1499–1502. — doi: 10.1063/1.1742337

150. Hedberg K. Gas-Phase Diffraction Applied to Molecules Undergoing Large-Amplitude Motion. In Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules; Laane J., Dakkouri M., van der Veken B., Oberhammer H., Eds.: NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 410, Kluwer Academic Publishers. — 1993. — P. 423–446. — doi: 10.1007/978-94-011-2074-6_21
151. Novikov V. P., Vilkov L. V. Development of Dynamic Model in Gas Electron Diffraction. // Adv. Mol. Struct. Res. JAI PRESS Inc, Greenwich, CT. — 2000. — Vol. 6. — P. 299–340.
152. Abramenzkov A. V. Computational Aspects of Direct and Inverse Spectral Problems for the Model of Hindered Internal Rotation. // Russ. J. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 69. — P. 948–952.
153. Crozman H. A Rotational Energy Surface Study for Low Polyad Structures of the General Rovibrational Hamiltonian. // Mol. Phys. — 2010. — Vol. 108. — P. 705–721. — DOI: 10.1080/00268970903508530
154. Holmgren S. L., Waldman M., Klemperer W. Internal dynamics of van der Waals complexes. I. Born–Oppenheimer separation of radial and angular motion // J. Chem. Phys. — 1977 — Vol. 67, P. 4414–4422 — doi: 10.1063/1.434572
155. Dunker A. M., Gordon R. G. Calculations on the HCl–Ar van der Waals complex. // J. Chem. Phys. — 1976. — Vol. 64, P. 354–363. doi: 10.1063/1.431930
156. Tarasov Y., **Kovtun D.**, Kochikov I. Intramolecular dynamics and equilibrium structure of non-rigid molecules. calculation of amplitudes in nitroethane. // 25th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, Abstracts. — Dallas, Texas, USA, 2014. — P. 245–245. (ТЕЗИСЫ)
157. Samdal S. The Effect of Large Amplitude Motion on the Comparison of Bond Distances from Ab Initio Calculations and Experimentally Determined Bond Distances, and on Root-Mean-Square Amplitudes of Vibration, Shrinkage, Asymmetry Constants, Symmetry Constraints, and Inclusion of Rotational Constants Using the Electron Diffraction Method. // J. Mol. Struct. — 1994. — Vol. 318. — P. 133–141, — doi: 10.1016/0022-2860(93)07897-6.
158. Shishkov I. F., Sipachev V. A., Dem'yanov P. I., Dorofeeva O. V., Vogt N., Vishnevskiy Y. V., Vilkov L. V. An alternative gas-phase electron diffraction and quantum chemical study of nitroethane. // J. Mol. Struct. — 2010. — Vol. 978, N. 1–3. — P. 41–47. — doi: 10.1016/j.molstruc.2009.11.032
159. **Kovtun D.**, Kochikov I., Ivanov A., Tarasov Y. Intramolecular dynamics and equilibrium structure of non-rigid molecules. 2-Nitroethanol. // 15th European Symposium on Gas-Phase Electron Diffraction, Abstracts — Frauenchiemsee, Germany, 2013. — P. 24–24 (ТЕЗИСЫ)
160. Шишков И. Ф., Садова Н. И., Вилков Л. В., Панкрушев Ю. А. Геометрическое строение молекул диметилнитрометана и триметилнитрометана в газовой фазе // Журн.

- структ. химии. — 1983. — Т. 24, № 2. — С. 25–30 // *J. Struct. Chem.* — 1983. — Vol. 24, N. 2. — P. 189–195. — doi: 10.1007/BF00747377
161. Langridge-Smith P. R. R., Stevens R., Cox A. P. Microwave spectrum and barrier to internal rotation of 2-methyl-2-nitropropane // *J.C.S. Faraday II.* — 1980. — Vol. 76. — P. 330–338. — doi: 10.1039/F29807600330
162. Durig J. R., Fengyi Sun, Li Y. S. Vibrational spectrum and conformation of 2-methyl-2-nitropropane // *J. Mol. Struct.* — 1983. — Vol. 101, N. 1–2. — P. 79–92. — doi: 10.1016/0022-2860(83)85044-3
163. Кочиков И. В., Курамшина Г. М., Степанова А. В., Ягола А. Г. Регуляризованный метод масштабирования множителей для расчета силовых полей молекул // *Вестн. МГУ. Сер. 3: Физика, Астрономия.* — 1997. — №5. — С. 21–25.
164. Shen Q., Brown J. W., Richardson A. D., Hagen K. The molecular structure and conformation of trichloronitromethane as determined by gas-phase electron diffraction and theoretical calculations // *J. Mol. Struct.* — 2007. — Vol. 830. — P. 204–207. — doi: 10.1016/j.molstruc.2006.08.004
165. Wang Y., Braams B. J., Bowman J. M., Carter S., Tew D. P. Full-dimensional quantum calculations of ground-state tunneling splitting of malonaldehyde using an accurate ab initio potential energy surface. // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 128. — 224314. — doi: 10.1063/1.2937732.
166. Groner P. Effective Rotational Hamiltonian for Molecules with Internal Rotors. Principles, Theory, Applications and Experiences. // *J. Mol. Spectrosc.* — 2012. — Vol. 278. — P. 52–67. — doi: 10.1016/j.jms.2012.06.006.
167. Godunov I. A., Bataev V. A., Abramnikov A. V., Pupyshev V. I. The Barriers to Internal Rotation of Benzaldehyde and Benzoyl Fluoride. “Reconciliation” Between Theory and Experiment. // *J. Phys. Chem. A.* — 2014. — Vol. 118. — P. 10159–10165. — doi: 10.1021/jp509602s
168. Vogt, N.; Marochkin, I. I.; Rykov, A. N.; Dorofeeva, O. V. Interplay of Experiment and Theory: Determination of an Accurate Equilibrium Structure of 1-Methyluracil by the Gas Electron Diffraction Method and Coupled-Cluster Computations. // *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 11374–11381. DOI: 10.1021/jp408297f
169. He Y., Gräfenstein J., Kraka E., Cremer D. What Correlation Effects are Covered by Density Functional Theory? // *Mol. Phys.* — 2000. — Vol. 98. — P. 1639–1658. — DOI: 10.1080/002689700424440
170. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set For Correlated Wave Functions. // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72. — P. 650–654. — doi: 10.1063/1.438955
171. Fateley W. G., Carson G. L., Dickson F. E. Infrared and Raman Studies of Ortho- and Meta-Substituted Styrenes. // *Appl. Spectrosc.* — 1968. — Vol. 22. — P. 650–658. — doi: 10.1366/000370268774383912

172. Ribeiro-Claro P. J. A., Amado A. M., Teixeira-Dias J. J. C. Substituted Styrene Molecules Included in Cyclodextrins. A Raman Spectroscopic Study. Part II. // *J. Raman Spectrosc.* 1996. — Vol. 27. — P. 155–161. — doi: 10.1002/(SICI)1097-4555(199602)27:2<155::AID-JRS941>3.0.CO;2-L
173. Hansen K. W., Bartell L. S. Electron Diffraction Study of the Structure of PF₅ // *Inorg. Chem.* — 1965. — Vol. 4. — P. 1775–1776. — doi: 10.1021/ic50034a023.
174. Kurimura H., Yamamoto S., Egava T., Kuchitsu K. Geometrical Structure of PF₅ as Studied by Gas Electron Diffraction and Spectroscopic Data // *J. Mol. Struct.* — 1986. — Vol. 140. — P. 79–86. — doi: 10.1016/0022-2860(86)80149-1.
175. Clippard F. B., Bartell L. S., Molecular Structures of Arsenic Trifluoride and Arsenic Pentafluoride as Determined by Electron Diffraction // *Inorg. Chem.* — 1970. — Vol. 9. — P. 805–811. — doi: 10.1021/ic50086a022.
176. Гиллеспи Р. Геометрия молекул / Пер. с англ. Засорина Е. З., Мастрюкова В. С., под ред. Ю. А. Пентина. — М.: Мир. — 1975. — 280 с.
177. Иванов А. А. Показатель эффективности эксперимента в газовой электронографии // *Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия.* — 2013. — Т. 54, № 2. — С. 81–84.
178. Berry R. S. Correlation of Rates of Intramolecular Tunneling Processes, with Application to Some Group V Compounds. // *J. Chem. Phys.* — 1960. — Vol. 32. — P. 933–938. — doi: 10.1063/1.1730820.
179. Raynaud C., Maron L., Daudey J.-P., Jolibois F., Berry Pseudorotation Mechanism for the Interpretation of the ¹⁹F NMR Spectrum in PF₅ by Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. // *ChemPhysChem.* — 2006. — Vol. 7 — P. 407–413. — doi: 10.1002/cphc.200500297.
180. Ischenko A. A., Spiridonov V. P., Strand T. G. Joint Norwegian – Soviet Electron Diffraction Studies of Molecular Structures in the Gas Phase. Inorganic I. Compounds // *Acta Chem. Scand.* — 1988. — Vol. A42. — P. 651–673. — doi: 10.3891/acta.chem.scand.42a-0651.
181. Ischenko A. A. Molecular Structures and Intramolecular Dynamics of Pentahalides // *J. Mol. Struct.* — 2017. — Vol. 1132. — P. 109–138. — doi: 10.1016/j.molstruc.2016.09.030.
182. Ischenko A. A. Effect of Vibronic Interactions on Molecular Structures Determined by Gas Electron Diffraction // *Struct. Chem.* — 2015. — Vol. 26. — P. 1197–1227. — doi: 10.1007/s11224-015-0667-8.
183. Hoskins L. C., Lord R. C. Vibrational Spectra of PF₅ and AsF₅: Height of the Barrier to Internal Exchange of Fluorine Nuclei // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46. — P. 2402–2412. — doi: 10.1063/1.1841049.
184. Selig H., Holloway J. H., Tyson J., Claassen H. H. Raman Spectra of AsF₅ and VF₅ and Force Constants for PF₅, AsF₅, and VF₅, // *J. Chem. Phys.* — 1970. — Vol. 53. — P. 2559–2564. — doi: 10.1063/1.1674369.
185. Bernstein L. S., Kim J. J., Pitzer K. S., Abramowitz S., Levin I. W. Potential Function for the ν_7 Vibrations of Phosphorus Pentafluoride. // *J. Chem. Phys.* — 1975. — Vol. 62. — P. 3671–3675. — doi: 10.1063/1.430964.

186. Bernstein L. S., Abramowitz S., Levin I. W. Potential Function for Axial-Equatorial Fluorine Atom Exchange in PF₅, AsF₅ and VF₅. // J. Chem. Phys. — 1976. — Vol. 64. — P. 3228–3236. — doi: 10.1063/1.432662.
187. Bartell L. S. Modification of Glauber Theory for Dynamic Scattering of Electrons by Polyatomic Molecules. // J. Chem. Phys. — 1975. — Vol. 63. — P. 3750–3755. — doi: 10.1063/1.431856.
188. Gundersen S., Strand T. G., Volden H. V. Gas Electron Diffraction Data: A Representation of Improved Resolution in the Frequency Domain, a Background Correction for Multiplicative and Additive Errors, and the Effect of Increased Exposure of the Photographic Plates. // J. Mol. Struct. — 1998. — Vol. 445. — P. 35–45. — doi: 10.1016/S0022-2860(97)00410-9.
189. Joonghan Kim, Dakyeung Oh, Hyuna Shin, Jiyeon Yang, Hyeji Jun. Quantum chemical study of molecular properties of AsX_n (X = F and Cl, n = 1–5) and AsX_n[−] (X = F and Cl, n = 1–6) // Comput. Theor. Chem. — 2020. — Vol. 1186. — P. 112919. doi: 10.1016/j.comptc.2020.112919.
190. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник под ред. Краснова К.С. /Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. — Л.: Химия. — 1979. — 448 с.
191. Landolt-Boernstein. Group II: Molecules and Radicals. V. 25. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Subvolume A: Inorganic Molecules. Ed. by K. Kuchitsu. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1998.
192. Zhukhlistov A. P., Nickolsky M. S., Zvyagin B. B., Avilov A. S., Kulygin A. K., Nicolopoulos S., Ochs R. Imaging plates – a new life for electron diffraction structure analysis // Zeitschrift für Kristallographie. — 2004. — Vol. 219, no. 4. — DOI 10.1524/zkri.219.4.224.30437
193. Петров В. М., Уткин А. Н., Гиричев Г. В., Иванов А. А. Три независимых исследования структуры молекулы CdBr₂ методом газовой электронографии. // Журн. структ. химии. — 1985. — Т. 26. — С. 52.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 4.9 – Сводная Таблица. Параметры экспериментов ЭД для исследованных молекул.

Вещество (производитель или источник ЭД данных)	Чистота, %	T , °C	Расстояние сопло-пластинка, мм, (количество пластинок)	Сила тока, μA / экспозиция, с	Длина волны λ , Å	Диапазон s (шаг Δs), Å ⁻¹ ; R_f , %
1,2-тиаарсол [30]		24	короткое (2 шт.)			8.00–39.0 (0.25); 8.15 %
			длинное (3 шт.)			2.00–16.25 (0.25); 8.15 %
Пентафторид мышьяка AsF ₅ [41]	99	25	короткое 110 (4 шт.) усреднены	0.42 μA / 2 с		8.6–38.3 (0.22); 3.9 %
			длинное 210 (4 шт.) усреднены	0.42 μA / 0.5 с		4.96–21.28 (0.12); 3.9 %
Уротропин [32]	99	80	короткое 193.8 (3 шт. усреднены)		0.05055 ₈	7.25–32.25 (0.25); 3.0 %
			длинное 362.3 (2 шт. усреднены)		0.05010 ₁	3.5–16.5 (0.125); 1.5 %
Нитроэтан ^{б)} (Sigma-Aldrich Co.) [36]	99.5	52	короткое 193.94 (2 шт.)	0.85 μA / 40–45 с	0.04963	3.8–18.0 (0.2); 6.1 % (средн.)
			длинное 362.25 (3 шт.)	0.74 μA / 40–55 с	0.04961	8.6–28.0 (0.2); 6.1 % (средн.)
2-нитропропан ^{а)} (Acros Organics) [37]	97	18	короткое 195.0 (3 шт.)	1.0 μA / 60 с	0.04939	7.0–30.0 (0.2); 6.82 % (средн.)
			длинное 365.0 (3 шт.)	1.0 μA / 45 с	0.04914	3.2–17.6 (0.2); 6.82 % (средн.)
2-метил-2-нитропропан ^{а)} (Sigma-Aldrich Co.) [39]	99	18	короткое 196.5 (3 шт.)	0.5 μA / 90 с	0.04941	7.2–28.0 (0.2); 2.6 %
			длинное 365.3 (4 шт.)	0.5 μA / 60 с	0.04925	3.8–17.6 (0.2); 3.0 %
3-нитростирол ^{а)} (Acros Organics) [40]	97	30	короткое 194.1 (4 шт. усреднены)	4.5 μA / 60 с	0.04939	7.0–33.0 (0.2); 5.3 %
			длинное 363.2 (4 шт. усреднены)	3.5 μA / 60 с	0.04914	3.2–20.0 (0.2); 4.1 %

а) Использовались пластинки – Масо EM-film EMS (эмульсия ES 209).

б) Использовались пластинки – KODAK SO-163 для электронной микроскопии. Съёмки проводились с использованием сектора с секторной функцией, основанной на атомной интенсивности рассеяния молекулы C_2Cl_6 [104]. Выбранная кривая сектора позволила "выравнивать" экспериментальные интенсивности в широком диапазоне s во всех исследованных нитропроизводных. Оцифровка снимков осуществлена с помощью 16-битного коммерческого сканера CanoScan 9950F. Первичная обработка проводилась с помощью программного комплекса PLATE [65]. Нелинейность характеристики фотографических эмульсий была учтена в соответствии с ППО [105]. Калибровка длины волны электронов проводилась с использованием экспериментальных структур из работы [193]. Факторы упругого рассеяния и фазовые сдвиги взяты из [66]. Качество полиномиальной аппроксимации линии фона контролировалось программно и визуально во избежание корреляции с молекулярным вкладом в интенсивность. Параметры фона уточнялись в ходе оптимизации структурных параметров.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

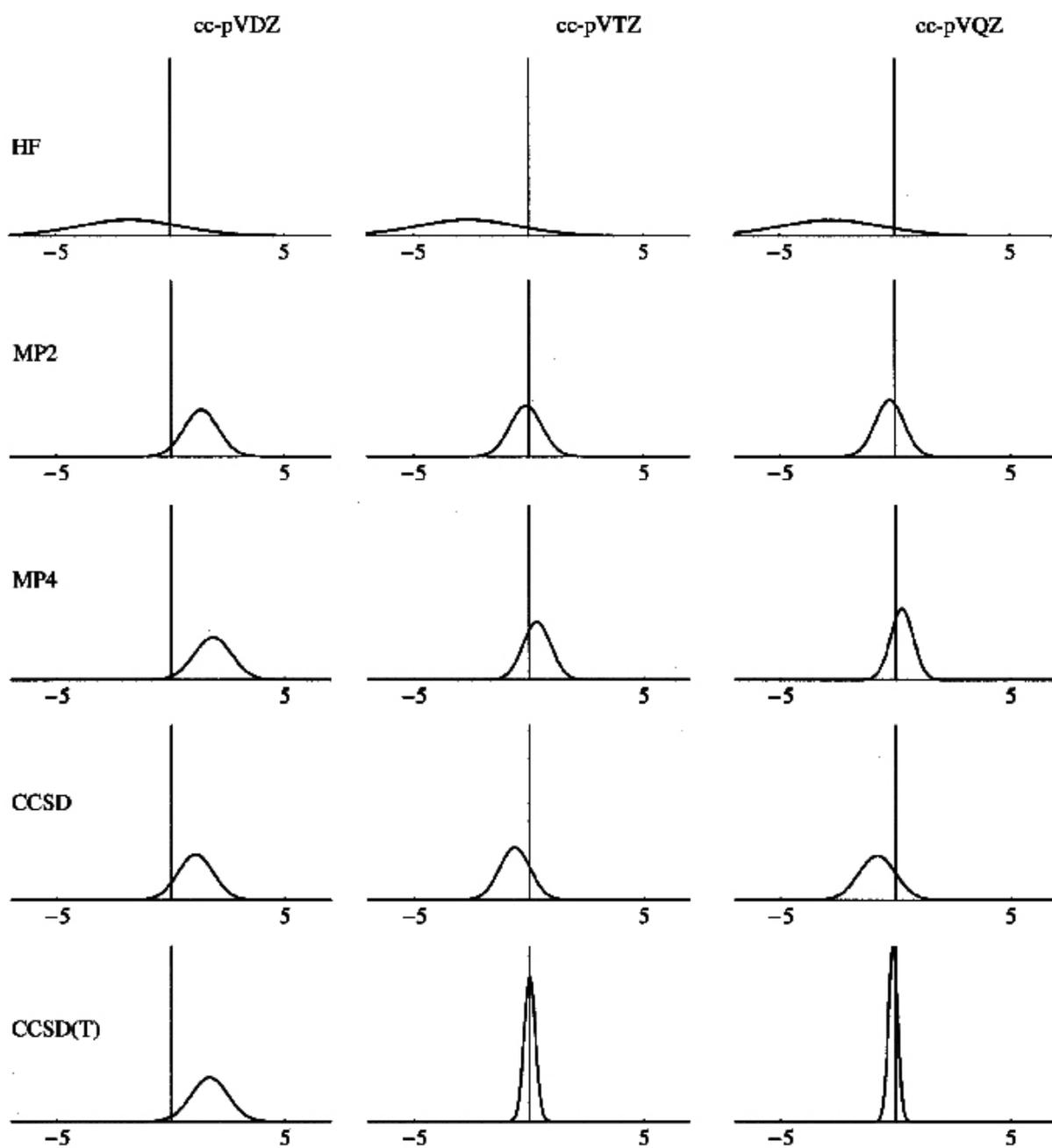


Рисунок 4.16 – Нормальные распределения ошибок в рассчитанных длинах связи [55]

ПРИЛОЖЕНИЕ В

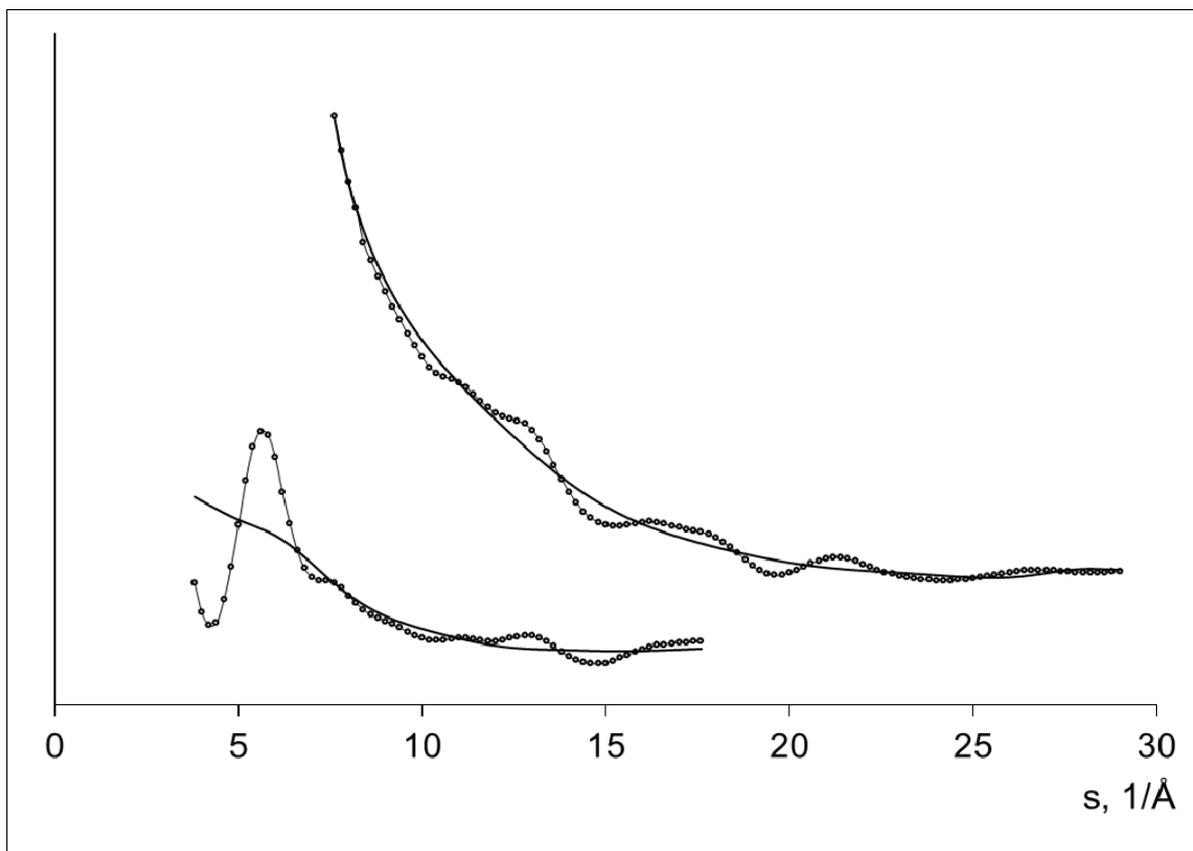


Рисунок 4.17 – 2-метил-2-нитропропан. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния, и линии фона

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

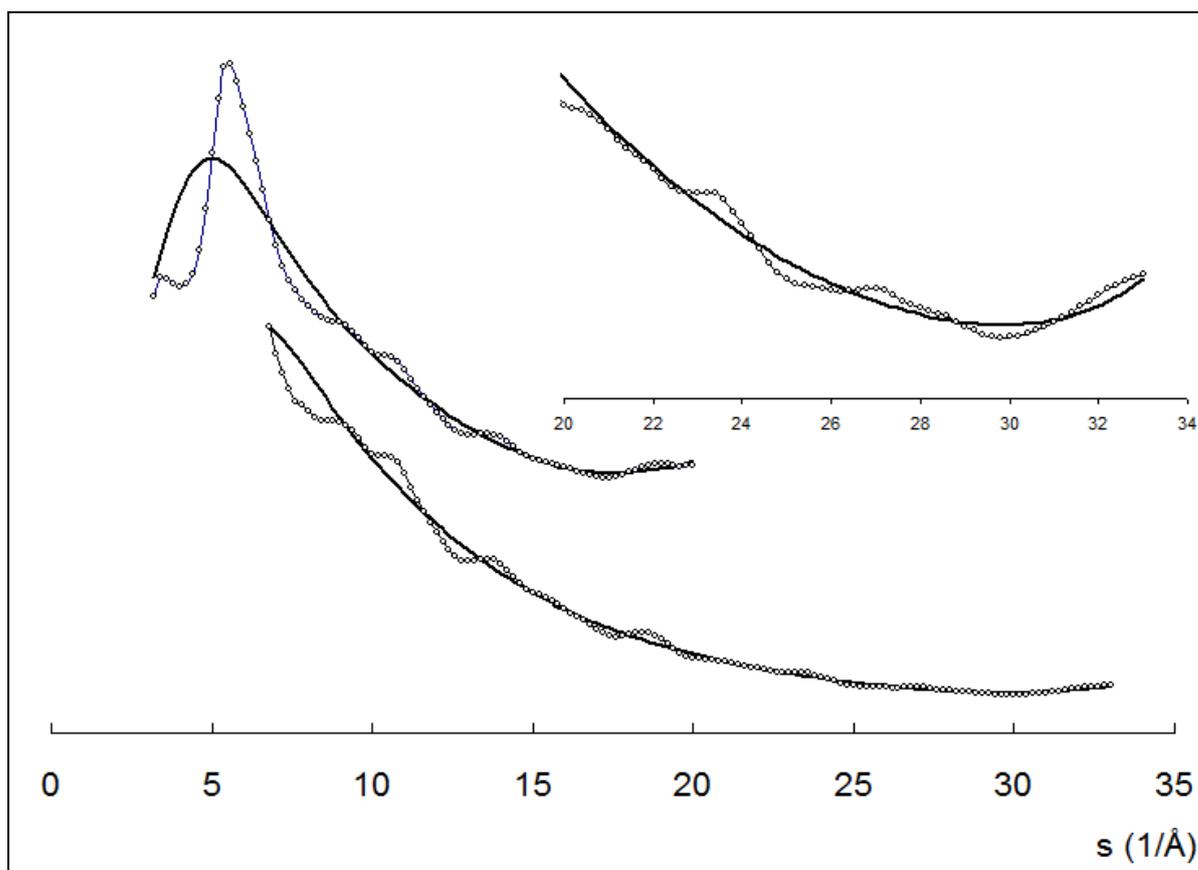


Рисунок 4.18 – 3-нитростирол. Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния (кружочки), гладкие линии фона (толстые непрерывные линии). Меньшая картинка (в верхнем правом углу) показывает фрагмент кривой интенсивности с **большим** разрешением.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Альтернативный подход к трактовке вырожденных координат [41].

Наиболее общий подход к адиабатическому отделению координат ДБА в молекуле приводит к формулировке уравнений Шрёдингера для выбранной системы координат с оператором кинетической энергии, записанным в виде

$$\hat{T}_{0v}^{(4a)} = \frac{1}{2} \hat{\pi}^* S^{(0)} \hat{\pi} + F_{0v}^{(0)}(\rho), \quad (4.8)$$

где F скалярная функция, появляющаяся из-за коммутационных соотношений, π является оператором импульса, сопряженным к каждой координате ДБА, и S – аналог матрицы кинетической энергии. Выбирая три валентных угла в экваториальной плоскости и вводя координаты симметрии (u, v) , как предложено выше, можно написать оператор кинетической энергии как

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{\partial}{\partial u} S(u, v) \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial v} S(u, v) \frac{\partial}{\partial v} \right]. \quad (4.9)$$

Вводя полярные координаты вместо декартовых: $u = r \cos \varphi, v = r \sin \varphi$, – мы получаем

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} S(r) \frac{\partial}{\partial r} + \sigma(r) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (4.10)$$

где функции S и σ не зависят от полярного угла из-за эквивалентности координат u, v . В статьях [185; 186] ППЭ необходимой симметрии выбрана в виде $V(r, \varphi) = Ar^2 + Br^3 \cos 3\varphi + Cr^4$.

Потенциальные функции этого вида могут быть представлены более общим способом как

$$V(r, \varphi) = V^{(0)}(r) + V^{(1)}(r) \cos 3\varphi + V^{(2)}(r) \cos 6\varphi + \dots, \quad (4.11)$$

КХ расчёты показывают (Рисунок 4.10), что полиномы четвертого порядка по r удовлетворительно описывают потенциальную функцию, хотя возможна и более точная аппроксимация. Гамильтониан в полярных координатах может быть записан в виде

$$\hat{T} + V = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} S(r) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sigma(r)}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V^{(0)}(r) + V^{(1)} \cos 3\varphi, \quad (4.12)$$

это применимо в ограниченном диапазоне по r так, что $V^{(1)}$ остается малым по сравнению с $V^{(0)}$. Волновая функция может быть представлена в виде ряда

$$\Psi(r, \varphi) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(r) e^{im\varphi}, \quad (4.13)$$

и после умножения на $e^{-im\varphi}$ и интегрирования по углу получается последовательность зацеплённых одномерных уравнений.

Рассмотрение только ограниченного числа членов в разложении ВФ приводит к системе для определения функций $a_m(r)$. Альтернативным методом решается одномерная радиально симметричная задача с $V^{(0)}(R)$ и в качестве возмущения выступает член с зависимым от угла потенциалом $V^{(1)}$.

>

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Рисунок 1.1 – Диаграмма Попла – первоначальная версия (на основе [90]).....	28
Рисунок 1.2 – Диаграмма Попла – современная версия	29
Рисунок 1.3 – Схема эксперимента ЭД в газе.....	40
Рисунок 1.4 – Алгоритм решения обратной структурно-динамической задачи [29].	47
Рисунок 2.1 – Алгоритм решения обратной структурно-динамической задачи для жёстких молекул на основе данных ЭД с использованием программы ELDIFF.....	55
Рисунок 2.2 r_e - конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола (симметрия C_s)	58
Рисунок 2.3 – Распределение межъядерных расстояний C–C в молекулах из газофазных экспериментов (по данным MOGADOC [53]).....	64
Рисунок 2.4 – Зависимость $R_f(\%)$ от масштабирующего множителя для силового поля 1,2-тиаарсола (горизонтальная ось); уровень MP2/6-31G*	64
Рисунок 2.5 – Равновесная конфигурация (T_d) молекулы уротропина $C_6H_{12}N_4$	75
Рисунок 2.6 – Полные интенсивности рассеяния для уротропина: короткое (вверху) и длинное (внизу) расстояние сопло-пластинка.....	76
Рисунок 2.7 – Сравнение $sM(s)$ уротропина для теории и эксперимента (кружки), внизу их разности Δ для длинного (вверху) и короткого расстояния (внизу) сопло-пластинка	76
Рисунок 2.8 – Сравнение ФРП $F(r)$ уротропина для теории и эксперимента (кружки), внизу их удвоенная разность 2Δ	77
Рисунок 3.1 – Затенённая конформация молекулы нитроэтана, минимум ППЭ.....	90
Рисунок 3.2 – Затенённая конформация молекулы 2-метил-2-нитропропана — минимум ППЭ (на основе КХ расчётов разного уровня, см. текст).....	97
Рисунок 3.3 – ФРП для свободного и заторможенного вращения NO_2 -группы в молекуле 2-метил-2-нитропропана. 0 – свободное ВВ; 1 – заторможенное ВВ, минимум в затененной конфигурации, высота барьера 225 см^{-1} ; 2 – заторможенное ВВ, минимум в ортогональной конфигурации, высота барьера 150 см^{-1}	97
Рисунок 3.4 – Зависимость невязки ОЗ от параметров барьера ВВ. Отрицательные значения барьера соответствуют минимуму в ортогональной конфигурации. 1, 2 и 3σ – границы доверительных интервалов [39]......	104
Рисунок 3.5 – Теоретические и экспериментальные значения приведённых интенсивностей $sM(s)$ 2-метил-2-нитропропана. Внизу разностные кривые [39].	106
Рисунок 3.6 – $F(r)$ функция радиального распределения для 2-метил-2-нитропропана (эксперимент, теория и разностная кривая) [39].....	106
Рисунок 4.1 – Молекула 3-нитростирола, <i>син</i> - и <i>анти</i> - конформеры.....	114
Рисунок 4.2 – ППЭ для двух координат ВВ (V3LYP/6-311+G*). C2-C3-N16-O17 — двугранный угол вращения NO_2 группы, C2-C1-C11-C12 — двугранный угол вращения $CH_2=CH$ группы	115
Рисунок 4.3 – Наложение сечений ППЭ (сведены в плоскость!) для внутренних вращений группы NO_2 (тонкая линия) и группы $CH_2=CH$ (толстая линия).....	115
Рисунок 4.4 – Плотность вероятности псевдоконформеров 3-нитростирола	117
Рисунок 4.5 – Экспериментальные (кружочки) и рассчитанные (гладкие кривые) интенсивности рассеяния электронов $sM(s)$ и кривая разности (внизу).....	119
Рисунок 4.6 – 3-нитростирол: Экспериментальная (точки) и уточненная (гладкая кривая) функция радиального распределения и кривая разности (внизу)	120
Рисунок 4.7 – r_e -конфигурация молекулы AsF_5 и выбор координат ДБА.....	124
Рисунок 4.8 – Учитываемые молекулярные конфигурации AsF_5	133
Рисунок 4.9 – Представление 2D ППЭ AsF_5 (линии уровня).....	134
Рисунок 4.10 – Сечение ППЭ при условии $v = 0$	135

Рисунок 4.11 – Релаксационные зависимости валентных углов. A12 и A23 – экваториальные углы, AU1, AU2 – углы между аксиальными и экваториальными атомами, AUD – угол изгиба молекулярной оси.....	136
Рисунок 4.12 – Кривые полной интенсивности рассеяния электронов и кривые фона (на основе [175]).....	139
Рисунок 4.13 – Функция радиального распределения. Точки, представляющие экспериментальные значения показаны вместе с теоретической (подгоночной) кривой	140
Рисунок 4.14 – Функция радиального распределения. Точки, представляющие экспериментальные значения, сравниваются с теоретической аппроксимирующей кривой, вычисленной для Δr_e фиксированного на значении 0.024 (MP2 (full)/cc-pVTZ).....	141
Рисунок 4.15 – Зависимость R_f от масштабирования ППЭ (MP2 (full)/cc-pVTZ).....	144
Рисунок 4.16 – Нормальные распределения ошибок в рассчитанных длинах связи [55].....	173
Рисунок 4.17 – 2-метил-2-нитропропан. Экспериментальные кривые полной интенсивности рассеяния, и линии фона.....	174
Рисунок 4.18 – 3-нитростирол. Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния (кружочки), гладкие линии фона (толстые непрерывные линии). Меньшая картинка (в верхнем правом углу) показывает фрагмент кривой интенсивности с большим разрешением.	175
Таблица 2.1 – Равновесные параметры из расчётов КХ разного уровня [30]	61
Таблица 2.2 – Частоты колебаний из КХ (немасштабированные, в см^{-1}).....	61
Таблица 2.3 – Колебательные поправки (полные Δr и ангармонические Δr_{anh}) к равновесным межъядерным расстояниям 1,2-тиаарсола.....	62
Таблица 2.4 – Структурные параметры (r_e , r_a , r_g) молекулы 1,2-тиаарсола из данных ЭД (расстояния в Å, углы в градусах)	63
Таблица 2.5 – Влияние масштабирования силового поля на значение невязки (R_f , %).....	64
Таблица 2.6 – Сравнение результатов расчётов геометрии на уровнях MP2 и CCSD(T) для 1,2-тиаарсола с экспериментом (расстояния в Å, углы в градусах) [121].....	65
Таблица 2.7 – Сравнение r_e -параметров молекулы уротропина (ЭД, [32]) с параметрами из экспериментов НГ и РСА, и расчётами КХ (1 full – учёт корреляции всех электронов)	77
Таблица 2.8 – Сопоставление двух подходов к расчёту среднеквадратичных амплитуд l_{ij} молекулы уротропина и поправок Δr (ELDIFF, SHRINK; см. текст)	78
Таблица 2.9 – Равновесная структура молекулы уротропина (симметрия T_d) из эксперимента ЭД и расчётов методом <i>ab initio</i> (MP2(full)/cc-pVTZ), развернутое сравнение (единицы измерения: Å и градусы). (см. также Таблица 2.10 и пояснения в тексте).....	79
Таблица 2.10 – Сравнение расчётов ПХФ уровня (CCSD(T,full)/cc-pVTZ) и эксперимента. В 4-м столбце параметры с участием только тяжёлых атомов выделены жирным; (длины связей в Å, углы в градусах)	80
Таблица 3.1 – r_e -геометрия 2-метил-2-нитропропана (затенённая конфигурация). Сравнение теории и эксперимента (расстояния в Å, углы в градусах).....	98
Таблица 3.2 – Значения вращательных постоянных при отдельной и совместной обработке экспериментальных данных [39]	101
Таблица 3.3 – Значения невязок в минимуме при различных способах обработки эксперимента (отдельно ЭД и ЭД+МВ). (LD) – длинное и (SD) – короткое расстояние ЭД эксперименте [39]	102
Таблица 3.4 – Равновесные и термически средние параметры [39] для термов 2-метил-2-нитропропана (в Å). Порядок атомов (см. Рисунок 3.2).....	107
Таблица 4.1 – Псевдоконформеры молекулы 3-нитростирола при разных закруглениях сетки, учёте симметрии конфигураций и заселённости.	115
Таблица 4.2 – Уточнённые равновесные структурные параметры ^{a)} для <i>син</i> - конформера (на основе ограничений B3LYP/6-311+G* и MP2(full)/cc-pVTZ).	121

Таблица 4.3 – Результаты неэмпирических расчётов среднего (MP2) и высокого уровня (CCSD(T)).....	125
Таблица 4.4 – Экспериментальные колебательные частоты (см^{-1}) молекулы AsF_5 в сравнении с <i>ab initio</i> расчётами и их отнесение.	131
Таблица 4.5 – Результаты КХ расчётов AsF_5 параметров равновесной геометрии (в Å) и энергии (в см^{-1} и Хартри).....	137
Таблица 4.6 – Результаты различных стратегий оптимизации (r_e -расстояния в Å) Стратегии определяются наборами варьируемых параметров (1-ая строка). Сравнение с методами ПХФ (6-й, 7-й столбцы).....	142
Таблица 4.7 – Сравнение равновесных и термически средних параметров (в Å).	143
Таблица 4.8 – Параметры межъядерных расстояний (средние расстояния, колебательные поправки к расстояниям, амплитуды в Å) [41]. Индекс (ρ) означает, что это вклад ДБА в соответствующий параметр	143
Таблица 4.9 – Сводная Таблица. Параметры экспериментов ЭД для исследованных молекул.	171
(1.1)	16
(1.2)	16
(1.3)	16
(1.4)	17
(1.5)	17
(1.6)	17
(1.7)	21
(1.8)	21
(1.9)	21
(1.10)	22
(1.11)	22
(1.12)	42
(1.13)	43
(1.14)	43
(1.15)	43
(1.16)	43
(1.17)	43
(1.18)	44
(1.19)	44
(1.20)	44
(1.21)	44
(1.22)	45
(2.1)	53
(2.2)	53
(2.3)	54
(2.4)	54
(2.5)	55
(2.6)	55
(2.7)	55
(2.8)	56
(2.9)	56
(3.1)	85
(3.2)	86
(3.3)	86
(3.4)	86

(3.5)	87
(3.6)	87
(3.7)	87
(3.8)	88
(3.9)	88
(3.10)	89
(3.11)	89
(3.12)	89
(3.13)	89
(3.14)	96
(3.15)	100
(3.16)	100
(3.17)	100
(3.18)	100
(4.1)	113
(4.2)	120
(4.3)	124
(4.4)	132
(4.5)	135
(4.6)	135
(4.7)	140
(4.8)	176
(4.9)	176
(4.10)	176
(4.11)	176
(4.12)	177
(4.13)	177