

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре физической химии в лаборатории электрографии молекул химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – **Тарасов Юрий Игоревич**  
доктор физико-математических наук
- Официальные оппоненты** – **Шлыков Сергей Александрович**  
доктор химических наук, доцент, Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой
- Беляков Александр Васильевич**  
доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), кафедра общей физики, заведующий кафедрой
- Палюлин Владимир Александрович**,  
кандидат химических наук, доцент, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, НИЛ медицинской химии, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «1» марта 2024 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2825/>

Автореферат разослан «    » января 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

М. И. Шилина

## Общая характеристика работы

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. Она использует представление о поверхности потенциальной энергии (ППЭ)<sup>1</sup>, вытекающее из возможности разделения движения электронов и ядер в КМ.

Завершённая теоретическая форма этого подхода была возможна уже в начале 1970-х гг. после работ Х. Лонге-Хиггинса (нежёсткие молекулы), Д. Ватсона (упрощение гамильтониана), А. А. Киселёва (адиабатическая теория возмущений (АТВ)), А. Н. Тихонова (методы решения некорректных ОЗ), конструирования гамильтониана Хоугена-Банкера-Джонса для 3-х атомной молекулы с ДБА. Были выполнены первые работы в электронной дифракции (ЭД) для малых молекул группой В. П. Спиридонова, использовавшей параметры ППЭ для описания разнородных экспериментальных данных молекулярной спектроскопии (МС) и ЭД. 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**

---

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

основе адиабатической теории возмущений [1] и методов решения некорректных обратных задач [2] для решения структурно-динамической обратной задачи (ОЗ) для жёстких и нежёстких молекул с использованием данных ЭД и МС, дополненных данными КХ. Эта методика позволяет, уточняя ППЭ и  $r_e$ -структуру, получать согласованные  $r_e$ -геометрии, динамические параметры (амплитуды, частоты, барьеры и вращательные постоянные). Идёт накопление в базах данных  $r_e$ -структур жёстких молекул, описываемых моделью ДМА, молекул с 1D<sup>{d}</sup> ДБА разного типа (внутреннее вращение (ВВ), складчатость цикла и др.). В данной работе впервые в ЭД реализованы строгие многомерные (nD, n≥2) модели ДБА (для случаев двух (и более) волчков и дважды (и более) вырожденного деформационного колебания в средне и высоко симметричной молекуле). Развиваемый подход уже применяется исследователями наравне с классическим.

**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<sub>5</sub>) молекулы. **Предметом исследования** являются: уточнённые ППЭ и  $r_e$ -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<sup>{d}</sup> модели ДБА; в) нежёстких молекул с двумя координатами ДБА 3-нитростирола и пентафторида мышьяка (AsF<sub>5</sub>) 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<sup>{d}</sup> 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 в 3-нитростироле и случай дважды вырожденного деформационного колебания в  $AsF_5$ ), 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. Полученные в диссертации молекулярные данные опубликованы в справочнике "Vogt N., Vogt J. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Springer — 2019" и в базе данных MOGADOC[3]

Полученные из эксперимента молекулярные параметры сравниваются с их теоретическими значениями, рассчитанными методами пост Хартри-Фока (MP2, CCSD(T))<sup>1</sup> 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, 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** с использованием данных ЭД в газе, МС, расчётных данных КХ и моделей КМ на основе АТВ, 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 вычисляются термически средние ( $r_a$ ,  $r_g$ ,  $l$ ,  $M(s)$ ). Затем в структурно-

---

[<sup>1</sup>] Теория возмущений Мёллера-Плессе 2-го порядка и метода связанных кластеров (см. Методология)

динамической ОЗ уточняются параметры ППЭ и  $r_e$ -геометрии, уменьшая рассогласование между теорией и экспериментом.

КХ расчёты проводились автором с использованием пакета GAUSSIAN 03 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); теория связанных кластеров CCSD(T) с итеративным учётом одно- и двукратных возбуждений, а трёхкратных возбуждений по теории возмущений; с нерелятивистским гамильтонианом, а в случае тяжёлых атомов и со скалярным релятивистским гамильтонианом Дугласа-Кролла-Гесса. Обоснованность использования одноконфигурационного приближения CCSD(T) проверялась критерием Ли. 2) Метод теории функционала плотности (DFT) в форме B3LYP.

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

Использовались алгоритмы для обработки радиальных дифрактограмм ЭД и уточнения параметров теоретических моделей ДМА и ДБА в ОЗ. Факторы упругого рассеяния и фазовые сдвиги взяты из кристаллографических таблиц [4].

### **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, AsF<sub>5</sub>).

**Степень достоверности работы** 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** 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, квадратичного и кубического силовых полей, построении ППЭ). В этой части вклад автора является основополагающим. Автор совместно с соавторами уча-

ствовал: 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 объёмом 3.59 печатных листа в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (химические науки).

**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 странице машинописного текста и включает 36 рисунков и 23 таблицы.

### **Содержание работы**

Во **введении** отражена актуальность, сформулированы цели и задачи диссертации, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана апробация результатов и указан личный вклад автора.

В **главе 1** обсуждается приближение Борна-Оппенгеймера (БО) и его роль в КХ и КМ, а также его важнейшее расширение в виде адиабатической теории возмущений (АТВ); важность  $r_e$ -геометрии (как инварианта!) и ППЭ для исследований структуры и динамики молекул; анализируется статистика расчётов в иерархии методов КХ *ab initio* и резюмируются выводы статистики предсказания структуры и динамики молекул; обсуждается важный метод исследования структуры молекул – ЭД в газах (упругое рассеяние пучка быстрых электронов на ансамбле свободных молекул для получения спектра межъядерных расстояний в виде таблиц и/или функции радиального распределения –  $F(r)$  (примеры:

**Рисунки 4 и 7);** отмечена предельная точность метода ЭД в газах  $\sim 0.001 \text{ \AA} \equiv 1 \text{ m\AA}$ ; формулируются принципы совместной обработки данных ЭД, молекулярной спектроскопии, дополненных расчётами КХ, в методе ОЗ. Определены важные параметры в ЭД: межъядерные расстояния  $r_a$  и  $r_g$ :

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

$$r_g = [\int rP(r)dr] / [\int P(r)dr] = r_e + \langle \Delta r \rangle_T \cong r_a + l^2 / r_a$$
(1)

и амплитуды:  $l^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle = \iint [r - r_g]^2 P(r)dr$ , где  $P(r)$  – распределение плотности вероятности межъядерного расстояния  $r$ .

В **главе 2** рассмотрена общая теоретическая ангармоническая модель ДМА в ЭД для исследования жёстких молекул, применяемая далее для исследования 1,2-тиаарсола и уротропина. В **разделе 2.1** обсуждаются принципы ОЗ в ЭД и объединение её с данными методов спектроскопии и расчётов КХ до структурно-динамической обратной задачи на основе единого подхода, использующего ППЭ и  $r_e$ -геометрию.

В **разделе 2.2** описана теоретическая модель ДМА и выведена формула приведённой молекулярной интенсивности как сумма вкладов от расстояний  $r_{ij}$ .

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

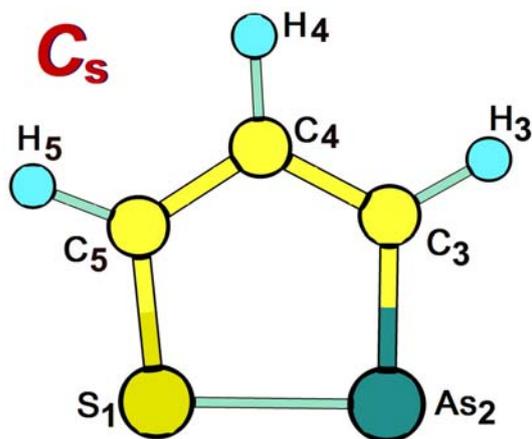
$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}; g_{ij}(s) = \frac{1}{I_{at}(s)} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]$$
(2)

Здесь:  $\lambda$  – длина волны электронов,  $\theta$  – угол рассеяния;  $g_{ij}(s)$  – факторы рассеяния [4], индексы  $ij$  ( $i < j$ ) нумеруют атомы в термах (вкладах) межъядерных расстояний в  $M(s)$ ,  $r_{c,ij}^{(n)}$  – кумулянты от степеней межъядерных расстояний  $r_{ij}^n$  (т.е. коэффициенты в разложении логарифма характеристической функции плотности вероятности  $P(r_{ij})$  в ряд Маклорена), выражающиеся через параметры  $r_e$ -геометрии и параметры силового поля молекулы 2-3 степени. Эти параметры ППЭ и  $r_e$ -расстояния уточняются в ОЗ (**Рисунок 1**). В классической ЭД в газах вместо этого подгоняются термически средние  $r_g(r_a)$ -расстояния и амплитуды  $l$ . Такое уточнение амплитуд приводит к рассогласованию со спектральной задачей.

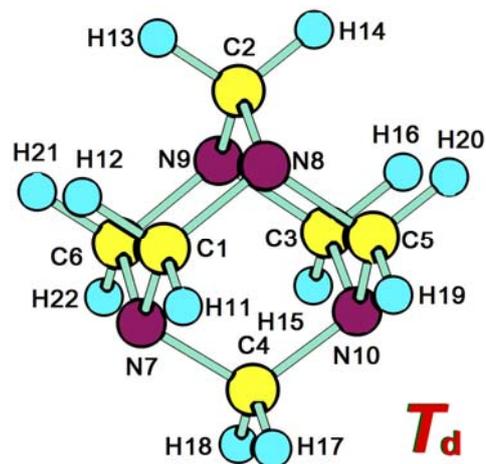


**Рисунок 1** Ангармоническая модель ДМА: алгоритм решения обратной задачи для жёстких молекул на основе данных ЭД, МС, дополненных КХ.

В **Разделе 2.3** представлено исследование 1,2-тиаарсола (**Рис. 2**) на основе данных ЭД профессора Хедберга[5]: определение  $r_e$ -структуры и влияния на неё параметров ППЭ и КХ, т.к. в [5] ангармоническая модель ДМА не применялась.



**Рисунок 2**  $r_e$ -конфигурация молекулы 1,2-тиаарсола ( $C_3H_3SAs$  – симметрия  $C_s$ )



**Рисунок 3**  $r_e$ -конфигурация молекулы уротропина ( $C_6H_{12}N_4$  – симметрия  $T_d$ )

**Разделы 2.3.1–2.3.2:** Исследование 1,2-тиаарсола группой профессора Хедберга [5] по классической методике ЭД сравнивается с результатами на основе нашей методики, что интересно с научной и методической точек зрения.

Представлены КХ расчёты, молекулярная модель, обсуждаются колебательные поправки на основе разных методов (**Таблица 1**). Модель включает 8 варьируемых параметров из 5 длин связи  $\{S-C, S-As, As-C, C_3-C_4, C_4-C_5\}$ , 2 углов  $\angle_e \{C-S-As, S-As-C\}$  и среднего  $r_e(C-H)_{\text{сред.}}$ . Из **Таблицы 1** следует, что колебательные поправки  $\Delta r = r_g - r_e$  на основе разных методов КХ, отличаются не более чем на  $0.001\text{\AA}$ . Поэтому определение  $r_e$ -структуры не зависит от методов КХ, моделирующих ППЭ.  $r_g$ -расстояния (**наша работа** / группа проф. Хедберга [5]) хорошо согласуются:  $C-H$  (ср) **1.092/1.078(14)**;  $C_5-C_4$  **1.382/1.382(9)**;  $C_3-C_4$  **1.416/1.414(10)**;  $S-C_5$  **1.711/1.711(5)**;  $As-C_3$  **1.828/1.829(4)**;  $S-As$  **2.200/2.198(3)**;  $\angle As-S-C_5$  **96.9(3)/96.6(4)**. Это свидетельствует об адекватном описании термически средних структур ( $r_g$ ) современным и классическим подходами.

**Таблица 1** – Колебательные поправки к межъядерным  $r_e$ -расстояниям 1,2-тиаарсола на основе КХ; ППЭ масштабирована рекомендуемым множителем  $\times(\mathbf{x.xx})$ .

Метод КХ	MP2 $\times(0.89)$	B3LYP $\times(0.924)$	HF $\times(0.8016)$
Расстояние	$\Delta r$	$\Delta r$	$\Delta r$
C–H (среднее)	0.021	0.020	0.020
C <sub>4</sub> –C <sub>5</sub>	0.008	0.007	0.007
C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	0.009	0.008	0.008

В **разделе 2.3.3.1** минимизацией невязки<sup>1</sup> ( $R_f$  – минимум невязки) по параметру масштабирования силового поля из расчёта MP2/6-31G\* выполнена оценка чувствительности ЭД к динамическим эффектам: рекомендованный множитель – 0.89,  $R_f(\%) = 8.155$ ; оптимальный множитель – 0.869,  $R_f(\%) = 8.149$ . Резюме: решение ОЗ с использованием данных ЭД определяются силовым полем молекулы, т.к.  $M(s)$  зависит от колебательной волновой функции, а через неё от ППЭ (см. 2.2).

В **разделе 2.3.3.2** полученное решение ОЗ сравнивается с расчётами MP2 и CCSD(T). Из **Таблицы 2** видно, что эксперимент и расчёт  $r_e$  (ПХФ)  $\cong r_e$  (CCSD(T)/cc-cwCVQZ-PP) совпадают практически по всему набору параметров. В методе MP2  $r_e$ -структура выходит за границы доверительного интервала.

**Таблица 2** – 1,2-тиаарсол (см. **Рисунок 2**). Сравнение результатов расчётов MP2 и CCSD(T)(оба full) с экспериментом (Å, градусы); T(Q)Z=cc-pwCVT(Q)Z

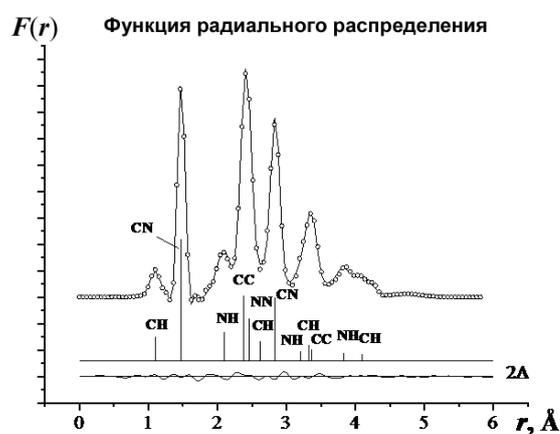
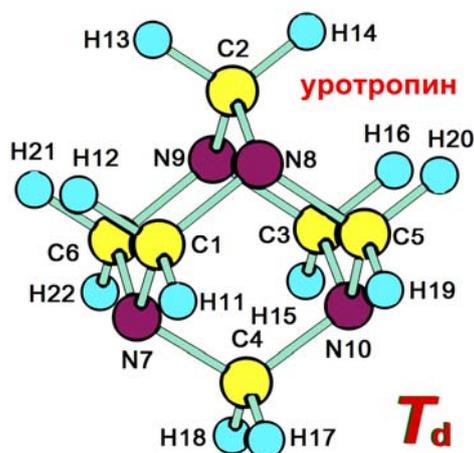
\метод//базис параметр	MP2// TZ-PP	MP2// QZ-PP	MP2 a) $\Delta(Q-T)$	CCSD(T) TZ-PP	$r_e$ б)ПХФ	$r_e$ , ЭД эксп.
As-S	<b>2.171</b>	<b>2.165</b>	-0.0068	2.199	<b>2.193</b>	<b>2.193(1)</b>
C <sub>3</sub> -As	<b>1.828</b>	<b>1.826</b>	-0.0026	1.826	<b>1.824</b>	<b>1.820(3)</b>
C <sub>5</sub> -S	<b>1.693</b>	<b>1.690</b>	-0.0032	1.707	<b>1.704</b>	<b>1.702(3)</b>
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	<b>1.393</b>	<b>1.392</b>	-0.0016	1.407	<b>1.406</b>	<b>1.407(6)</b>
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	<b>1.376</b>	<b>1.375</b>	-0.0010	1.373	<b>1.372</b>	<b>1.374(6)</b>
C–H сред.	<b>1.080</b>	<b>1.079</b>	-0.0006	1.081	<b>1.081</b>	<b>1.071(11)</b>
As-S-C <sub>5</sub>	<b>97.4</b>	<b>97.6</b>	0.1384	96.6	<b>96.8</b>	<b>96.9(3)</b>
C <sub>3</sub> -As-S	<b>89.2</b>	<b>89.3</b>	0.02	89.4	<b>89.4</b>	<b>89.5(4)</b>

a) поправка  $\Delta(Q-T) \equiv (\text{MP2}(\text{full})/\text{cc-pwCVQZ-PP} - \text{MP2}(\text{full})/\text{cc-pwCVTZ-PP})$ ; б)  $r_e$  (ПХФ)  $\equiv \text{CCSD}(\text{T}, \text{full})/\text{cc-pwCVTZ-PP} + \Delta(Q-T)[6]$ ; PP – псевдопотенциалы.

<sup>1</sup> **Невязка** – расхождение (ошибка) между теоретической и экспериментальной функциями (по модулю/норме)

**Раздел 2.3.4** Резюме: равновесные геометрические параметры (Таблица 2, столбец 7) для кольца из атомов 2 – 4 периода уточнялись без наложения ограничений из КХ, поэтому их значения определяются интенсивностями рассеяния и не зависят от КХ; результаты исследования позволяют рекомендовать к применению в ЭД этой методики на основе адиабатической теории возмущений и методов решения некорректных обратных задач: в данном случае ангармоническую модель ДМА для уточнения  $r_e$ -геометрии жёстких молекул. Также акцентирована важность модели ДМА для уточнения  $r_e$ -параметров жёстких фрагментов молекул с ДБА.

В **Разделе 2.4** представлено исследование молекулы уротропина ( $C_6H_{12}N_4$ ) (**Рисунок 3, 4**) в рамках ангармонической модели ДМА (см. (2)).



**Рисунок 4** Структура уротропина и кривая  $F(r)$  уротропина, соответствующая теории (непрерывная линия) и эксперименту (точки),  $\Delta$  – разность между ними.

В **разделе 2.4.1** обсуждаются результаты ранних структурных исследований уротропина методами ЭД, нейтронной дифракции и рентгеноструктурного анализа, данные которых в кристаллической фазе расходятся между собой. Высокая симметричность ( $T_d$ , 4 независимых параметра) уротропина определяет высокую кратность термов (см. (2)), что должно увеличить отношение полезного сигнала к шуму и, следовательно, повысить надёжность определения  $r_e$ -параметров уротропина методом ЭД в газе (**Таблица 3**).

**Таблица 3 – Уротропин (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) (см. Рисунок 3).** Сравнение расчётов ПХФ<sup>††</sup> уровня и эксперимента. В 1-м, 3-м и 4-м столбцах **выделены** параметры без участия атомов водорода (см. Рисунок 4); (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметр	Кратность терма	MP2(full) //cc-pVTZ	CCSD(T,full)/ /cc-pVTZ	ЭД, $r_e$
C1–H11	12	1.087	1.089	1.081(5)
<b>C1–N7</b>	12	<b>1.461</b>	<b>1.466</b>	1.466(1)
H11–C1–H12	6	108.8	108.8	109.8(11)
<b>N7–C1–N8</b>	6	<b>113.0</b>	<b>112.9</b>	113.0(1)
<b>C1–N7–C4</b>	12	<b>107.6</b>	<b>107.7</b>	107.7(1)
N7–C1–H11	24	108.7	108.8	108.4(3)
H11...H12	6	1.768	1.771	1.769(22)
N7...H11	24	2.083	2.089	2.080(5)
<b>C1...C2</b>	12	<b>2.359</b>	<b>2.368</b>	2.367(2)
H11...H17	12	2.370	2.379	2.362(24)
<b>N7...N8</b>	6	<b>2.437</b>	<b>2.445</b>	2.445(3)
<b>C1...N9</b>	12	<b>2.808</b>	<b>2.818</b>	2.817(1)
<b>C1...C3</b>	3	<b>3.336</b>	<b>3.349</b>	3.348(2)

В Разделах 2.4.2–2.4.4 представлены КХ расчёты и сравнение динамических подходов ELDIFF [2] и SHRINK [7]: сделаны выводы о близости получаемых амплитуд, поправок  $\langle \Delta r \rangle$ , о методических преимуществах современного подхода ELDIFF. Выполнено сравнение экспериментальной  $r_e$ -структуры уротропина в **таблице 3** (столбцы 4 и 5) с методами ПХФ: Первые 4 параметра из таблицы геометрически ( $T_d$ ) полностью определяют  $r_e$ -структуру уротропина. Нормальное распределение стандартных отклонений от эксперимента для CCSD(T) в 3 раза **уже**, чем для MP2. Видно, что значения межъядерных  $r_e$ -расстояний (не включающих атомы H) на основе расчётов CCSD(T) попадают в доверительный интервал, а на основе расчётов MP2 не попадают. Это демонстрирует предсказательные возможности метода CCSD(T). Из этого следует независимость  $r_e$ -структуры уротропина от КХ начального приближения, т.е.  $r_e$ -структура определяется экспериментальными данными (**Таблица 3**). Анализируются причины разницы между экспериментальными C–H расстояниями и КХ:

основная – слабый сигнал рассеяния для атомов Н. Значение  $R_f$ : 1.5% для длинного и 3.0% для короткого расстояния (сопло-пластинка) свидетельствует о хорошем согласии с экспериментом.

В **Главе 3** представлены молекулы с одной координатой ДБА: большие амплитуды в нитроэтаноле, структура и динамика в 2-метил-2-нитропропане.

В **разделах 3.1.1–3.1.3** обсуждается модель со строго адиабатическим отделением медленной координаты ДБА от быстрых координат ДМА по аналогии с разделением движений в рамках приближения БО<sup>{b}</sup>. Суммированы отличия строгой модели ДБА от традиционной модели псевдоконформеров (молекулярных конфигураций с фиксированным значением координат ДБА): 1) основана на подходе  $r_e$ -геометрии; 2) термически средние параметры (амплитуды и др.) рассчитываются на основе ППЭ; 3) набор псевдоконформеров возникает на определённом уровне АТВ; 4) отделение координат ДБА – строгое (наиболее полный учёт взаимодействия ДМА и ДБА); 5) модель позволяет совместную трактовку структурных и спектроскопических данных; 6) поправки к расстояниям встроены в модель и автоматически меняются в процессе уточнения параметров ППЭ; 7) уравнения ДБА приводят к квантовой функции распределения. Учёт взаимодействий ДМА и ДБА отсутствует в упрощённых моделях, применяемых до сих пор.

Далее рассматривается структура гамильтониана молекулы с ДБА, выводится общая формула для среднего от наблюдаемой  $x(q, \rho)$  и из неё для интенсивности  $M(s)$  с учетом адиабатического разделения ДМА и ДБА:

$$\langle x \rangle = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) d\rho \int P_{\text{ДМА}}(q, \rho) x(q, \rho) dq = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) \langle x \rangle_q(\rho) d\rho, \quad (3)$$

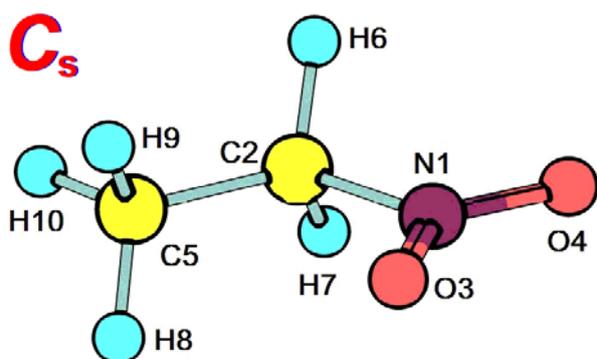
$$M_{ij}(s, \rho) = g_{ij}(s) \langle \sin sr_{ij} / r_{ij} \rangle_\rho \Rightarrow M_{ij}(s) = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) M_{ij}(s, \rho) d\rho \quad (4)$$

где  $P_{\text{ДМА}}(q, \rho)$  – плотность вероятности для некоторого псевдоконформера (занумерованного координатами ДБА  $\{\rho\}$ ) в подпространстве координат ДМА  $\{q\}$ , а  $P_{\text{ДБА}}(\rho)$  – плотность вероятности псевдоконформеров в подпространстве координат ДБА  $\{\rho\}$  после усреднения с  $P_{\text{ДМА}}(q, \rho)$  в (3). Из (3) для амплитуд следует:

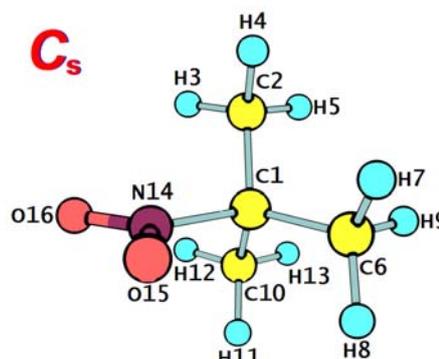
$$l^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle = \int P_{\text{ДБА}}(\rho) l^2(\rho) d\rho + \int P_{\text{ДБА}}(\rho) [r_g(\rho) - r_g]^2 d\rho, \quad (5)$$

где первое слагаемое – средний квадрат амплитуды по всем псевдоконформерам, а второе появляется из-за разности  $r_g(\rho)$  в соответствии с релаксационным откликом на ДБА: чем больше отклик, тем больше второе слагаемое.

В **разделе 3.1.4** рассмотрены причины "неклассичности" поведения амплитуд в **нитроэтано** на основе формулы (5) (иллюстративное усреднение по интервалу  $[0, 180]$ ):  $\{l(O4...C5)_{\text{длин.}} = 0.172 \text{ \AA} > l(O3...C5)_{\text{коротк.}} = 0.158 \text{ \AA}\}$ . Т.е. вклад ДБА (2-е слагаемое в формуле (5)) сравним с вкладом ДМА (1-е слагаемое). При усреднении по полной области определения ДБА  $[0, 360]$  амплитуды будут равны, т.к. атомы O4 и O3 эквивалентны за счёт ВВ<sup>{c}</sup>, а сами амплитуды при учёте ДБА существенно больше, чем в случае ограничения моделью ДМА. В **разделе 3.1.5** описано построение молекулярных моделей для нежёстких молекул.



**Рисунок 5** – Затенённая  $r_e$ -конформация нитроэтана



**Рисунок 6** – Затенённая  $r_e$ -конформация 2-метил-2-нитропропана

**Раздел 3.2** посвящён структурно-динамической ОЗ для 2-метил-2-нитропропана на основе данных ЭД, МС и МВС. Молекула ранее исследована классическим методом ЭД на языке  $r_g$ -геометрии в приближении малых колебаний [8] (**Таблица 6**), однако, сделан вывод: "с достоверностью 99% экспериментальные данные не противоречат модели свободного вращения". Было решено повторно исследовать молекулу в рамках современного подхода ( $r_e$ -геометрии и ППЭ) и строгой модели ДБА с новым экспериментом и методами его обработки.

В **разделах 3.2.3-3.2.5** обсуждаются КХ расчёты ППЭ, молекулярная модель и структурный анализ на её основе в ЭД с учётом данных МВС. Используется ППЭ на уровне MP2(FC)/6-311G(d): оптимизирована  $r_e$ -геометрия, частоты, квадратичная и кубическая части ППЭ. Также построено релаксированное сечение ППЭ вдоль координаты внутреннего вращения (ВВ) нитрогруппы: форма кривых потенциальной энергии близка к косинусоидальной, высота барьера в интервале от 65 до 85  $\text{см}^{-1}$ , барьер ВВ в перпендикулярном ( $\perp$ ) положении

(пл. O15–N–O16  $\perp$  пл. N–C1–C6), а минимум в затенённом (связь N–O затенена связью C1–C6, см. **Рисунок 6**). Зависимости жёстких геометрических параметров от угла поворота группы NO<sub>2</sub> на основе данных КХ имеют почти синусоидальный характер вдоль этой координаты ДБА и представляются **релаксационными зависимостями** в форме:

$$c_n(\tau) = c_{n0} + \Delta c_n \times y(\tau + \tau_{n0}), \quad (6)$$

$c_n$  – координата с номером  $n$ ,  $\tau$  – угол поворота NO<sub>2</sub>-группы,  $c_{n0}$  – среднее значение координаты  $c_n$ ,  $\Delta c_n$  – максимум изменения  $c_n$  на интервале определения ДБА,  $y(\tau)$  – периодическая функция ( $\sim \cos 6\tau$ ),  $\tau_{n0}$  – фазовый сдвиг для  $c_n$ . Релаксационные зависимости  $c_n(\tau)$  использовались при решении ОЗ. Оказалось, что вращение CH<sub>3</sub>-групп сильно заторможено (барьер  $\sim 1200$  см<sup>-1</sup>, частота  $> 200$  см<sup>-1</sup>), а вращение NO<sub>2</sub> слабо влияет на отклик CH<sub>3</sub>, поэтому учитывалась только одна координата ДБА – вращение NO<sub>2</sub> группы.

Часть динамического вклада в экспериментальные данные составляют высокочастотные колебания (их количество  $3N-7=41$ ), описывающиеся для каждого псевдоконформера системой зависимых естественных координат (15 длин связей, 27 валентных углов, 3 крутильных координаты волчков CH<sub>3</sub> и выход атома N (связи C1–N) из плоскости фрагмента C1–NO<sub>2</sub> – всего 46). Симметрия минимума  $C_s$  уменьшает число параметров для оптимизации в ОЗ до 24. Но и для этого не хватает экспериментальных данных даже ЭД с МВС, поэтому применялась стратегия оптимизации с наложением ограничений из КХ: выбор среднего значения близких по величине расстояний и углов, определяющих соответствующую группу по среднему значению  $c_{n0}$  (длины связи или величины угла). Было введено 5 групп: 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). При оптимизации выявилось: а) сильная корреляция между C–H и HCH; б) оптимизация торсионных углов CH<sub>3</sub>-групп не влияет на значения параметров из групп 1)–5) и уменьшение  $R_f$ , – поэтому длины C–H были фиксированы на значениях MP2(FC)/6-311G\*. В итоге число независимых параметров в ОЗ снизилось до 5. Оптимизация велась по среднему  $c_{n0}$ , а значения  $r_e$ -параметров  $c_n$  определялись согласно зависимостям (см. (6) выше) и разностями между параметрами из КХ.

Наличие экспериментальных данных МВС для молекулы позволило решить ОЗ с функционалом Тихонова, (формулы (7) – (8) ниже), используя данные трёх экспериментальных методов. Результаты представлены в **Таблицах 4-5**.

$$M^{\alpha}(F, R) = \|\omega(F, R) - \omega_{\text{exp}}\|^2 + \|M(s, F, R) - M_{\text{exp}}(s)\|^2 + \|\{A, B, C\}(R, F) - \{A, B, C\}_{\text{exp}}\|^2 + \alpha \{\|F - F^0\|^2 + \|R - R^0\|^2\} \quad (7)$$

$M_{\text{экс.}}(s)$  – кривые молекулярной интенсивности рассеяния из ЭД;  $\|\cdot\|$  – норма;  $\omega_{\text{экс.}}$  – спектральные данные из ИК(КР);  $\{A, B, C\}_{\text{экс.}}$  – вращательные постоянные из МВС;  $F, R$  – вектора силовых констант и геометрий;  $\alpha$  – параметр регуляризации

Из **Таблицы 4** следует: используя только данные ЭД, мы получаем меньшие  $R_f$ , но сильно ошибаемся в МВ постоянных  $\{A_0, B_0, C_0\}$ , а при совместной обработке (см. (7)) получаем хорошие значения постоянных за счет небольшого увеличения  $R_f$ (ЭД+МВ). В **Таблице 5** показаны минимальные значения невязок.

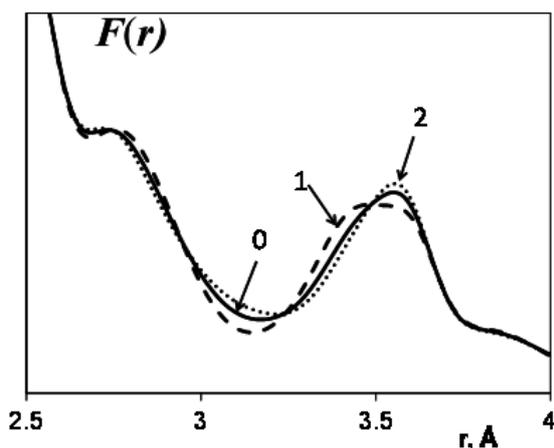
**Таблица 4.** Значения уточнённых вращательных постоянных  $A_0, B_0, C_0$  (МВС) при раздельной и совместной обработке с данными ЭД. ЭД+МВ – очевидно, точнее

**Таблица 5.** Значения невязок в минимуме (LD-длинное, SD-короткое расстояние сопло-пластинка в ЭД)

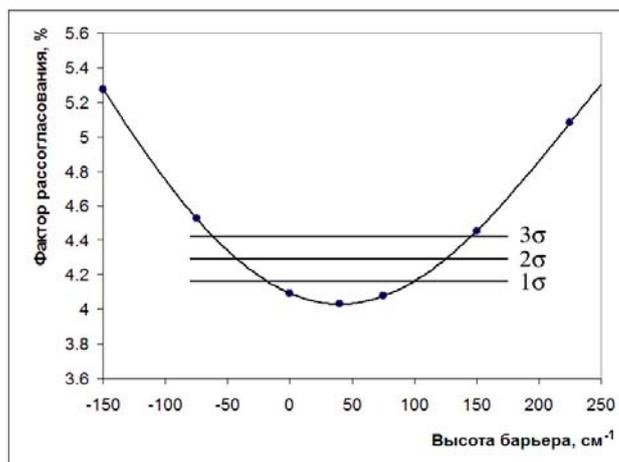
	Эксп.	ЭД+МВ	ЭД	КХ	%, МГц	ЭД	ЭД+МВ
A, МГц	3383(11) <sup>1)</sup>	3374.3	3367.2	3353.7	$R_f(\text{LD})$	3.0	3.7
B, МГц	2506.28(14)	2507.6	2532.0	2500.7	$R_f(\text{SD})$	2.6	4.1
C, МГц	2112.96(1)	2114.6	2129.9	2104.6	$B_{\text{экс.}} - B_{\text{теор}}$	25.8	1.4
					$C_{\text{экс.}} - C_{\text{теор}}$	17.0	1.6

В **разделе 3.2.6** определяются динамические параметры из ОЗ: высота и положение барьера внутреннего вращения группы NO<sub>2</sub>. ВВ слабо влияет на B (1 МГц) и C (до 3 МГц). По данным ЭД значение барьера составляет ~ 40 см<sup>-1</sup> с доверительным интервалом от – 65 до +145 см<sup>-1</sup> (**Рисунки 7 и 8**). Поэтому, если исходить из существования барьера и его экспериментальной величины из МВС (71 см<sup>-1</sup>, Сох 1980)[9] и сравнивать две гипотезы о положении барьера, тогда минимум ППЭ будет в затенённой конфигурации (а барьер в перпендикулярной) (**Рисунок 6**) с вероятностью 99.7% (правило 3σ; **Рисунок 8**).

В **Таблице 6** приведены параметры основных термов из ОЗ: равновесные ( $r_e$ ) и термически средние ( $r_a, r_g$ ) расстояния для связанных атомов и среднеквадратичные амплитуды колебаний  $l$ , рассчитанные с учетом внутреннего вращения. Также для сравнения приведены данные (термически средние) предыдущего исследования 2-метил-2-нитропропана по стандартной методике 1970-80 годов в рамках модели малых колебаний. Совпадение оценено как удовлетворительное.



**Рисунок 7** –  $F(r)$  для свободного и заторможенного вращения  $\text{NO}_2$ -группы в 2-метил-2-нитропропане: **0** – свободное; **1** – заторможенное, барьер в ортогональной конфигурации, высота  $225 \text{ см}^{-1}$ ; **2** – заторможенное, барьер в затененной конфигурации, высота  $150 \text{ см}^{-1}$ ;



**Рисунок 8** – Зависимость  $R_f \text{ O}_3^{\text{h}}$  от параметров барьера  $\text{VV}^{\text{c}}$ . Отрицательные значения барьера соответствуют минимуму в ортогональной конфигурации; линии 1, 2 и 3σ определяют границы доверительных интервалов (68.2%, 95.6%, 99.8%).

**Таблица 6** – Сравнение этого и более раннего<sup>4)</sup> ЭД исследований 2-метил-2-нитропропана (**Рисунок 6**):  $r_e$ - и  $r_g$ -параметры термов (в Å);

Сокращ. таб.	$r_e$	$r_a$	$r_g$	$l$	МВ <sup>2)</sup>	ЭД: $r_g, l$ <sup>5)</sup>	
C–H (среднее) →	1.092 <sup>1)</sup>	1.107	1.111	0.071	1.09(1) <sup>2)</sup>		
N–O15(–O16) <sup>3)</sup>	1.226	1.230	1.231	0.042	1.224 <sup>2)</sup>	1.240(2)	0.041 <sup>5)</sup>
C1–C6	1.515	1.524	1.526	0.045	1.52 <sub>5</sub> (1) <sup>2)</sup>	1.533(15) <sup>4)</sup>	0.050 <sup>5)</sup>
C1–C2	1.521	1.534	1.536	0.054	1.52 <sub>5</sub> (1) <sup>2)</sup>		
C1–C10	1.521	1.531	1.533	0.054	1.52 <sub>5</sub> (1) <sup>2)</sup>		
C1–N	1.520	1.539	1.541	0.060	1.53(2)		

<sup>1)</sup> Фиксировано на значениях из расчёта MP2/6-311G(d). <sup>2)</sup> Фиксированные значения, оцененные (?), но не полученные в предыдущей работе по МВС [9];. <sup>3)</sup> Неэквивалентные расстояния, релаксационная амплитуда всего 0.0001. <sup>4-5)</sup> В работе [8] оценены значения:  $r_g(\text{C-N}) = 1.550(10) \text{ Å}$ ,  $r_g(\text{C-C}) = 1.520 - 1.528 \text{ Å}$ . <sup>5)</sup> Значение амплитуды рассчитано на основе гармонической ФПЭ.

В **Главе 4** исследуются молекулы с несколькими координатами ДБА с использованием многомерных поверхностей ППЭ. Обсуждается возможность появления новых динамических эффектов в молекулах с несколькими ДБА.

В **разделах 4.1-4.2** представлено исследование молекулы 3-нитростирола, в которой  $\text{VV}^{\text{c}}$  групп  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  характеризуются довольно низкими колебательными частотами ( $\sim 20 \div 50 \text{ см}^{-1}$ ) и большими атомными смещениями.

В разделе 4.2.2 обсуждаются ППЭ из расчётов КХ (Таблица 7).

Таблица 7 – 3-нитростирол: динамические параметры из расчётов КХ

	$T = 303 \text{ K}$	$\text{C}-\text{NO}_2$	$\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
	барьер ВВ <sup>{c}</sup> , $\text{см}^{-1} \rightarrow$	1800 – 2000	1300 – 1400
	ср. кв. отклонение, град.	20°	48°
$\omega_{\text{вн.вр. син-}}$ $\text{см}^{-1}$	MP2//B3LYP, $\text{см}^{-1}$	49 / 44	32 / 26
$\omega_{\text{вн.вр. анти-}}$ $\text{см}^{-1}$	MP2//B3LYP, $\text{см}^{-1}$	47 / 46	18 / 16
$\Delta E = E_{\text{анти-}} - E_{\text{син-}}$ $\text{см}^{-1}$	MP2//B3LYP, $\text{см}^{-1}$	56 / 17	

MP2 // B3LYP в развёрнутом виде: MP2(full)/cc-pVTZ // B3LYP/6-311+G\*

Среднеквадратичные отклонения углов ВВ тем больше, чем меньше частота, остальные частоты больше  $150 \text{ см}^{-1}$  и отделены от координат ВВ. Вращения волчков в *син-* форме слегка смешаны (16–18%), в *анти-* форме смешение меньше.

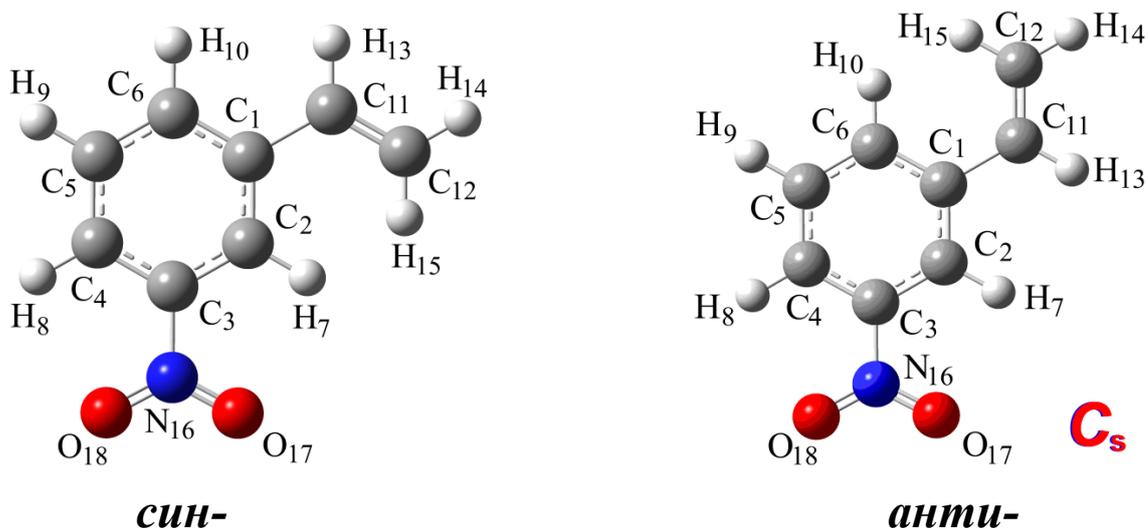


Рисунок 9 – Молекула 3-нитростирола, *син-* и *анти-* конформеры

Для анализа динамики были выполнены КХ расчеты  $2D^{\{i\}}$  ППЭ (молекулярная геометрия и энергии) для углов внутреннего вращения с шагом  $10^\circ - 30^\circ$ . Анализ рассчитанной ППЭ показывает, что взаимодействие между двумя волчками сравнительно мало и вся поверхность может быть представлена как:

$$V(x, y) = V_1(x) + V_2(y) + v(x, y) + \text{const}, \quad (9)$$

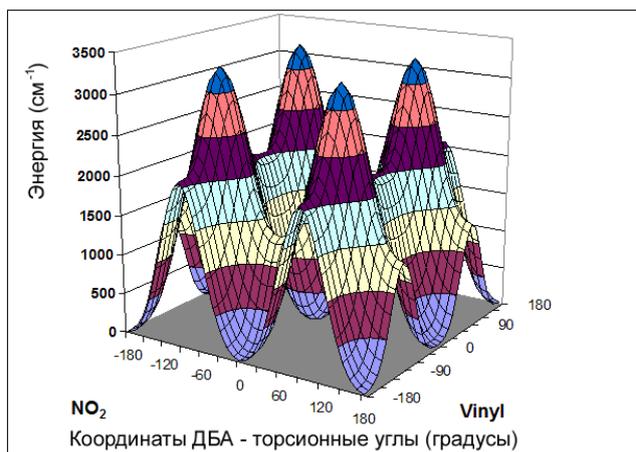
где  $x, y$  относится к торсионным координатам;  $v(x, y)$  отвечает взаимодействию и  $|v(x, y)| \leq 20 \text{ см}^{-1}$  во всем диапазоне изменения параметров, и не превышает  $10 \text{ см}^{-1}$  в большинстве заселенных областей. Учёт симметрии ППЭ и заселённостей позволяет на порядок сократить число учитываемых конфигураций (Таблица 8, Рисунки 9-11). Отсев конфигураций на основе распределения Больцмана позво-

ляет отбросить все конфигурации, дающие суммарный вклад в интенсивность рассеяния менее 1 % (не влияя на  $R$ -фактор). Сравнение результатов ОЗ показало нечувствительность получаемых уточнением  $r_e$ -структур к шагу сетки. Учёт заселённых конфигураций уменьшает количество необходимых расчётов на практически на порядок.

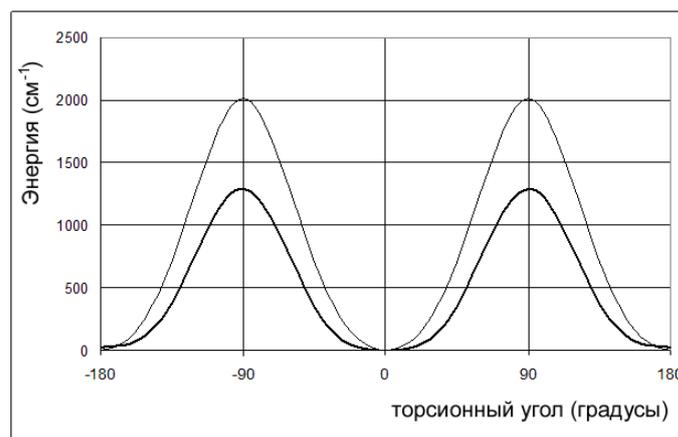
**Таблица 8** – Псевдоконформеры молекулы 3-нитростирола (разные сетки)

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

В **разделе 4.2.3** описано решение ОЗ с молекулярной моделью на основе метода V3LYP/6-311+G\*: наложены ограничения из КХ (см. формулу (6)) подобно 2-метил-2-нитропропану. Из 33 независимых геометрических параметров в плоской конфигурации составлено 7 групп: 1) связи С–С в кольце; 2) все С–Н расстояния; 3-5) С–N и два С–С расстояния вне кольца; 6) два расстояния N–O; 7) угол ONO. Валентные углы в кольце и углы CCH эффективно заморожены. Оптимизированные параметры представлены в **Таблице 9**.  $R_f$  для кривых рассеяния – 4.1 и 5.3% соответственно для длинного и короткого расстояния. Разность между экспериментальными и теоретическими данными, даваемая моделью ДБА с двумя волчками, существенно меньше разности, получаемой с использованием более простых моделей: модели ДМА с 50% *син*- и 50% *анти*-конфигураций привёл к росту  $R_f$ =9 и 15%; модель с одним волчком (ДБА – NO<sub>2</sub> группа для обоих *син*- и *анти*- конформеров) также даёт большее значение  $R_f$ . Для оценки зависимости структурных результатов от метода КХ была решена ОЗ на основе данных метода MP2 — значение  $R$ -фактора получилось выше на 0.2-0.3% (более редкая сетка, шаг 30 град.). Небольшое уменьшение  $R_f$  до значений 4.0 и 5.2% достигается масштабированием ( $\times 0.9$ ) 2D<sup>{i}</sup> ППЭ – изменения в  $r_e$ -параметрах < 0.001Å. Также модифицированием КХ ППЭ было оценено содержание *син*- и *анти*- конформеров как 50±20%. Впервые экспериментально подтверждены существенные отклонения волчков в 3-нитростироле: **среднеквадратичные отклонения** торсионных углов 20° и 48° для С–NO<sub>2</sub> и С–CH=CH<sub>2</sub> соответственно, что ранее не удалось в спектроскопических экспериментах.



**Рисунок 10**  $2D^{\{i\}}$  ППЭ (B3LYP/6-311+G\*) для двух координат  $VB^{\{c\}}$ : двугранные углы кольца  $C_6H_4$  с группой  $NO_2$  и с группой  $CH=CH_2$



**Рисунок 11** – Наложение сечений ППЭ для внутреннего вращения группы  $NO_2$  (тонкая линия) и винильной группы  $CH_2=CH$  (толстая линия)

Хотя начальные значения из КХ расчетов методами B3LYP и MP2 в некоторых случаях различаются почти на  $0.02 \text{ \AA}$  (Таблица 9), уточнённые  $r_e$ -значения геометрических параметров (ЭД) близки ( $<1-3 \text{ m\AA}$ ) и  $R_f = 4.0\%$  и  $5.2\%$  для длинного и короткого расстояний сопло-пластинка. Это свидетельствует об успешном решении ОЗ и его независимости от модели на основе методов КХ.

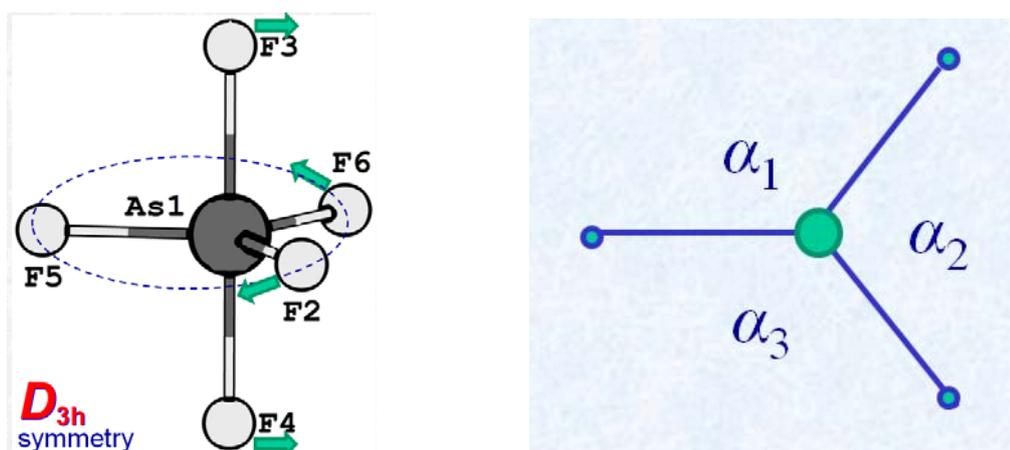
**Таблица 9** – Уточненные равновесные структурные параметры ( $\text{\AA}$ , градусы) для *син*-конформера (на основе расчётов B3LYP/6-311+G\* и MP2(full)/cc-pVTZ).

	B3LYP /6-311+G*	ЭД	Уточ- нение	$2\sigma$	MP2(full)/ cc-pVTZ	ЭД	Уточ- нение	$2\sigma$
C-C (ср.) <sup>a)</sup>	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

<sup>a)</sup> В списке C-C связей кольца значения в скобках показывают КХ отклонения длин связей от средней величины, сохранявшиеся постоянными в ходе уточнения (см. ф. (6)).

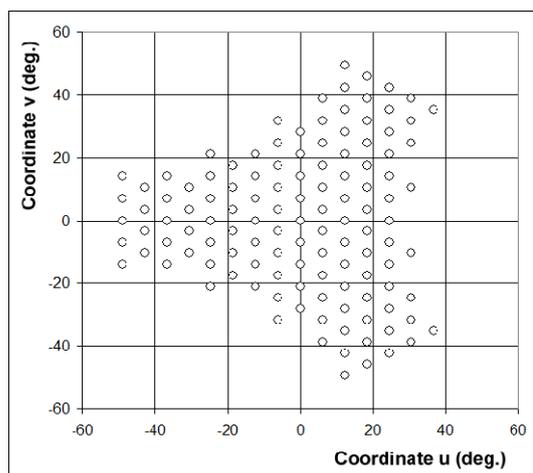
В **разделе 4.3** представлено исследование пентафторида мышьяка ( $\text{AsF}_5$ ). В **разделе 4.3.1** мотивируется необходимость современного исследования  $\text{AsF}_5$  несоответствием между имеющимся структурным результатом [10] в рамках классического подхода ЭД и расчётом CCSD(T)/cc-pVT(Q)Z для величины «расщепления» между аксиальной и экваториальной длинами связи  $\Delta r_g = r_g(\text{As-F}_{\text{ax}}) - r_g(\text{As-F}_{\text{eq}})$ :  $0.055 \text{ \AA}$  против  $0.025 \text{ \AA}$  (CCSD(T)/cc-pVTZ), а также регулярностью разностной кривой для  $F(r)$ . Обсуждаются возможные причины этого расхождения: слабость КХ расчётов в 1960-е гг., очень приближённые силовые поля и поправки к расстояниям, использование модели малых колебаний с ограниченным учётом ангармонизма, отсутствие разработанной теории ДБА, неучёт трёхатомного рассеяния, съёмками при повышенном давлении (18 torr).

В **разделе 4.3.2** представлена молекулярная модель  $\text{AsF}_5$  с использованием  $D_{3h}$  симметрии, учитывающая возможность внутримолекулярной перегруппировки Берри:  $D_{3h} \rightarrow C_{4v} \rightarrow D_{3h}$ . В низшем по частоте ( $130 \text{ см}^{-1}$ ) дважды вырожденном нормальном колебании вклад экваториальных углов в потенциальную энергию колебаний равен 76 %. Обозначив экваториальные углы как  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  (**Рисунок 12**), удобно выразить двумерное силовое поле в терминах специально выбранных нормальных координат:  $u = (\alpha_1 - 2\alpha_2 + \alpha_3) / \sqrt{6}$ ,  $v = (\alpha_1 - \alpha_3) / \sqrt{2}$  — лучшие кандидаты на отделение в качестве ДБА. Оставшаяся линейная комбинация  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  не подходит для координаты ДБА, т.к. её частота  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ .

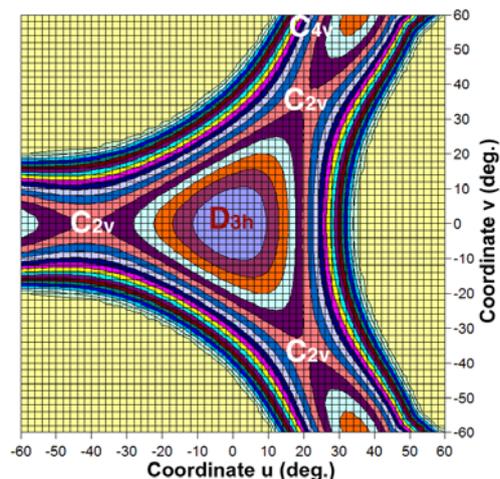


**Рисунок 12** –  $r_e$ -конфигурация молекулы  $\text{AsF}_5$  и выбор координат ДБА

Согласно общей схеме рассмотрения нежёстких молекул, был рассчитан большой набор молекулярных конфигураций в диапазоне  $(u, v)$  координат (**Рисунок 13, 14**) методом MP2 (full)/cc-pVTZ (компромисс: надёжность/затратность).



**Рисунок 13** Конфигурации AsF<sub>5</sub> на ППЭ



**Рисунок 14** Линии уровня 2D<sup>{i}</sup> ППЭ AsF<sub>5</sub>

В терминах отделения ДБА, молекула AsF<sub>5</sub> обладает особым свойством: отсутствием жёстких фрагментов (обычно умеренно деформирующихся при ДБА), проявляющемся в значительной релаксации остальных геометрических параметров, что отражают и существенные ДБА вклады в  $l$  (Таблица 10).

В **разделе 4.3.3** сравниваются КХ расчёты MP2 и CCSD(T) с базисом cc-pVTZ (2 независимых параметрах, симметрия  $D_{3h}$ ): расчёт CCSD(T)/cc-pVTZ параметров AsF<sub>5</sub>  $r_e$ -геометрии (Å) и энергии (см<sup>-1</sup>) даёт:  $r_{ax} = 1.692$ ;  $r_{eq} = 1.667$ ;  $\Delta r_e = r_{ax} - r_{eq} = 0.025$ ; барьер  $V_0$ , (см<sup>-1</sup>б,  $C_{4v}$ ) = 1085, расчёт MP2 (см. Таблица 11).

**Таблица 10** – Параметры межъядерных расстояний (средние расстояния, поправки к расстояниям, амплитуды в Å). ( $\rho$ ) отмечен вклад ДБА в параметры

терм	$r_e$	$r_g$	$r_a$	$\langle \Delta r \rangle$	$\langle \Delta r \rangle(\rho)^a$	$l$	$l(\rho)^a$	$c^3/6$
F <sub>ax...F<sub>eq</sub></sub>	2.3679	2.3778	2.3754	0.0099	0.0024	0.0749	0.0288	14.52
F <sub>eq...F<sub>eq</sub></sub>	2.8534	2.8579	2.8535	0.0045	-0.0043	0.1120	0.1032	40.00
F <sub>ax...F<sub>ax</sub></sub>	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 поправки к расстоянию  $\langle \Delta r \rangle$  и амплитуде  $l$  соответственно.

В **Разделе 4.3.4** выполнен структурный анализ AsF<sub>5</sub>. Учёт трёхатомного рассеяния лишь слегка уменьшил  $R_f$  (на 0.3 % для кривой с длинного расстояния). Разные стратегии оптимизации представлены в тексте далее в **Таблице 11** и примечаниях к ней. Прямая оптимизация (I) по (другой) паре независимых параметров ( $r_{avg}$ ,  $\Delta r_e$ ) дала следующий результат:  $r_{avg} = 1.669(1)$  Å и расщепление  $\Delta r = 0.053(6)$  Å (что близко к результату прежнего исследования). Также выпол-

[1]  $r_{ax}$ , – длина связи As – F<sub>ax</sub>,  $r_{eq}$  – длина связи As – F<sub>eq</sub>

нена оптимизация (II) с плавным уменьшением индекса разрешения  $k(s)$  на всей области изменения параметра рассеяния  $s$ , чтобы уменьшить вклад постороннего рассеяния:  $r_{\text{avg}} = 1.669(1) \text{ \AA}$  и  $\Delta r_e = 0.036(6) \text{ \AA}$ . Очевидно:  $R_f$  увеличивается в ряду:  $\text{II}(r_{\text{avg}}, \Delta r_e, k(s)) < \text{IV}(r_{\text{avg}}, k(s))_{\Delta r_e=0.024} < \text{I}(r_{\text{avg}}, \Delta r_e) < \text{III}(r_{\text{avg}})_{\Delta r_e=0.024} < [\text{Bartell [10], } (R_f \approx 9\%)]$ , структурный результат  $\text{IV} = \text{III}$ , а значения  $R_f$  для стратегий II и IV самые низкие. Из **Таблицы 11** видно, что расчёт высокого уровня CCSD(T)(full)/aug-cc-pVQZ не плохо описывает  $r_{\text{ax}}, r_{\text{eq}}, r_{\text{avg}}$  для II – IV стратегий, и  $r_{\text{avg}}$  для всех 4-х стратегий. При этом уровень расчёта с базисом 5Z – практически в пределах ошибки (метода ЭД) совпадает с уровнем QZ [12].

**Таблица 11** – Результаты различных стратегий оптимизации (расстояния в  $\text{Å}$ ) Сравнение с методами ПХФ (6-й, 7-й столбцы). Стратегии определяются наборами варьируемых параметров (1-ая строка).

<i>параметры</i> →	$r_{\text{avg}}, \Delta r_e$	$r_{\text{avg}}, \Delta r_e, k(s)$	$r_{\text{avg}}$	$r_{\text{avg}}, k(s)$	<sup>3)</sup>	<sup>4)</sup> [12]
	I	II <sup>1)</sup>	III	IV <sup>1)</sup>	VTZ	AVQZ
$r_{\text{ax}}$	1.701	1.690	1.684	1.684	1.693	1.689
$r_{\text{eq}}$	1.647	1.654	1.659	1.659	1.669	1.663
$r_{\text{avg}}$	1.669	1.668	1.669	1.669	1.679	1.673
$\Delta r_e$	0.053	0.036	0.024 <sup>2)</sup>	0.024 <sup>2)</sup>	0.024	0.026
$R_f, \%$	4.6	3.9	6.0	4.2		

<sup>1)</sup> Для кривых интенсивности ЭД плавно уменьшался от 1.0 до 0.8 индекс разрешения  $k(s)$  (для уменьшения явного рассогласования между расчётными и экспериментальными интенсивностями из-за постороннего рассеяния). <sup>2)</sup>  $\Delta r_e$  фиксирован на значении MP2(full)/cc-pVTZ. <sup>3)</sup> MP2(full)/cc-pVTZ; <sup>4)</sup> CCSD(T)(full)/aug-cc-pVQZ

**Разделы 4.3.5-4.3.6.** В решении ОЗ сделана попытка учёта всех возможных динамических эффектов в  $\text{AsF}_5$  с использованием как можно более высокого уровня данных спектроскопии и КХ. Это исследование показывает, что интенсивности ЭД для  $\text{AsF}_5$ , полученные ранее, находятся в удовлетворительном согласии со средними длинами связи из КХ расчётов, гармоническим силовым полем (MP2(full)/cc-pVTZ), масштабированным по колебательным частотам, и параметрами ППЭ (MP2(full)/cc-pVTZ), управляющей внутримолекулярной динамикой ДБА. Они также согласуются с результатами предыдущего исследования ( $r_g$ -параметры в **Таблице 12**). Принимая во внимание приближения спектрального исследования [11], можно резюмировать: результаты находятся также в приемлемом согласии со спектральной оценкой внутримолекулярного барьера ППЭ (оценка высоты из спектров КР в газовой фазе  $\approx 864 - 755 \text{ см}^{-1}$ ). Доступные экспериментальные данные недостаточны для уверенного определения "расщепления" длины связи  $\Delta r_e$ , величина которого попадает в интервал от «теоретического»  $0.025 \text{ \AA}$  до «экспериментального» значения  $0.055 \text{ \AA}$  (**Таблица 12**), но не под-

тверждаемого КХ расчётами высокого уровня [10] (CCSD(T)(full)/aug-cc-pVT(Q5)Z). Это исследование молекулы AsF<sub>5</sub> в ЭД с применением модели 2D ДБА и 2D ППЭ (решение сложной динамической задачи!) позволило существенно снизить  $R_f$  (ДМА – 9%, ДБА – 4%), что свидетельствует о предпочтительности 2D модели ДБА перед ангармонической моделью ДМА, подтверждая тем самым нежесткость молекулы AsF<sub>5</sub>.

**Таблица 12** Сравнение равновесных и термически средних параметров AsF<sub>5</sub> (Å).

	MP2(full) /cc-pVTZ	Эта работа				[10]
		стратегия I		стратегия II		
		$r_e$	$r_g$	$r_e$	$r_g$	$r_g$
$r(\text{As-F})_{\text{avg}}$	1.679	1.669	1.675	1.668	1.675	1.678(1)
$\Delta r_e$	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)

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Браун П. А., Киселёв А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л. - 1983
2. Кочиков И. В. и др. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М. – 2017.
3. Vogt J., Vogt N. // Struct. Chem. – 2003. – Vol. 14. – P. 137 – 141.
4. Hildebrandt R. et al. Int. Tables for X-ray Crystallography, Kluwer AP - 1992. - V. C.
5. Hedberg K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 7012–7016.
6. Demaison J. et al. J. // Int. Rev. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 26, N. 3. – P. 391 – 420.
7. Программы ELDIFF (Кочиков И. В., 1998) и SHRINK (Сипачёв В. А., 2000)
8. Шишков И. Ф. и др. // Ж. структ. химии, 1983. – Т 24(2). – 25 – 30.
9. Cox et al. J.C.S. // Faraday II. – 1980. – Vol. 76. – P. 330 – 338
10. Clippard F. B., Bartell L. S. // Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 9. – P. 805 – 811.
11. Bernstein L. S. et al. // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 64. – P. 3228 – 3236
12. Joonghan Kim et al. // Comput. Theor. Chem. — 2020. — Vol. 1186. — P. 112919.

#### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a. АТВ – АДИАБАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ (ТВ); УШ – УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА;
- b. БО – БОРНА-ОППЕНГЕЙМЕРА (ПРИБЛИЖЕНИЕ, МЕТОД);
- c. ВВ – ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ;
- d. ДБА, ДМА – ДВИЖЕНИЕ БОЛЬШОЙ И МАЛОЙ АМПЛИТУДЫ; nD – n-МЕРНЫЙ;
- e. КМ – КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА, КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ;
- f. КХ – КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ;
- g. МС (ИК, КР, МВ) – МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ;
- h. ОЗ – ОБРАТНАЯ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА;
- i. ППЭ – ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ; nD – n-МЕРНЫЙ;
- j. ПХФ – ПОСТ ХАРТРИ-ФОКА (МЕТОД/УРОВЕНЬ ВЫШЕ ХАРТРИ-ФОКА);
- k. ЭД – ЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ;  $R_f$ , R-фактор – МИНИМУМ НЕВЯЗКИ, РАССОГЛАСОВАНИЕ.

## Основные результаты и выводы:

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<sup>1</sup>, 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 затёнутом 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<sub>5</sub> (дважды (и более) вырожденное деформационное колебание в симметричных молекулах).

4. Молекулы 3-нитростирола (2 волчка) и пентафторида мышьяка AsF<sub>5</sub> (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±20%; обнаружить в AsF<sub>5</sub> 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.

---

<sup>1</sup> Молекулярная спектроскопия

## Список опубликованных по теме диссертации работ

Публикации 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 квантово-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).