

УДК 539.193/.194;535/.33/34

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
ДИМЕТИЛСУЛЬФИД И ЭТИЛЕНСУЛЬФИД**

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

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

***Ключевые слова:*** диметилсульфид, этиленсульфид.  
***Key words:*** dimethylsulphide, ethylenesulphide.

Интерпретация спектра фундаментальных колебаний диметилсульфида  $S(CH_3)_2$  и этиленсульфида  $C_2H_4S$ , приведенная в известной монографии [4, с. 559], нуждается в подтверждении по следующим причинам: экспериментальные данные по ИК-спектрам соединений в газовом состоянии является неполными, а для изотопозамещенных аналогов они отсутствуют. Последнее обстоятельство не позволяет подтвердить достоверность гармонических силовых коэффициентов, найденных на основе валентно-силовой функции. Найденное силовое поле является «эффективным», а его перенос в родственные по электронной структуре молекулярные фрагменты в качестве исходного приближения для решения обратных задач нуждается в дополнительном обосновании. Анализ ангармонизма колебаний не осуществлялся.

Учитывая, что серосодержащие соединения представляют интерес для экологического мониторинга, в котором методы оптической физики находят все большее применение, задача надежной интерпретации колебательных состояний указанных соединений, несомненно, актуальна и востребована.

Возможность такой интерпретации, оценку гармонического силового поля и влияния ангармонических резонансов предоставляет методика анализа параметров адиабатического потенциала сложных молекулярных систем в рамках неэмпирических квантово-механических методов расчета электронной структуры свободных молекул. Для серосодержащих соединений она предложена, к примеру, в работе [6, с. 114–120] и апробирована на молекулах метилмеркаптана и этилмеркаптана [5, с. 69–73].

***Анализ модельных расчетов.*** Для проведения численного эксперимента предпочтительно отдано методу функционала плотности DFT/ B3LYP [4] с набором из 12-ти базисов: от 6-31 G(d) до 6-311++ G(d,p). Оптимизация геометрии исследуемых соединений привела к следующим результатам (в скобках приведены данные микроволнового эксперимента из монографии [4]). Для диметилсульфида:  $R_{CS} = 1,82 (1,8) \text{ \AA}$ ,  $R_{CH} = 1,09 (1,09) \text{ \AA}$ ,  $A_{CSC} = 99,5 (98,9)^\circ$ . Для этиленсульфида:  $R_{CS} = 1,84 (1,82) \text{ \AA}$ ,  $R_{CH} = 1,08 (1,08) \text{ \AA}$ ,  $R_{CC} = 1,48 (1,49) \text{ \AA}$ ,  $A_{CSC} = 45,8^\circ (65,8^\circ)$ ,  $A_{HCH} = 114,9^\circ (116^\circ)$ , отступление углов фрагмента  $CH_2$  от тетраэдрических значений не превышает  $2,5^\circ$ . По данным оптимизации угол трехчленного цикла в этиленсульфиде  $A_{SCH} = 66,2^\circ (65,8^\circ)$ . В этом случае совпадение с экспериментом следует считать удовлетворительным. Выбор базиса влияет на третий знак мантииссы для длин валентных связей и на второй для валентных углов.

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Модельный гамильтониан для анализа колебательных состояний многоатомной нелинейной молекулы во втором порядке адиабатической теории возмущения имеет вид [1, с. 223]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left[ (P_s)^2 + (v_s Q_s)^2 \right] + F_{srt} Q^s Q^r Q^t + F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u \quad (1)$$

решением которого является известное выражение

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

Параметры указанных соотношений подробно описаны в работах [5, 6]. Там же описана методика их получения и использования применительно к серосодержащим соединениям.

Результаты расчета колебательных состояний исследуемых соединений представлены в табл. 1–4. Обе молекулы относятся к группе симметрии  $C_{2v}$ . Обозначения естественных колебательных координат, по форме колебаний которых осуществлена интерпретация колебательных состояний, соответствуют обозначениям, принятым в монографии [4, с. 559].

Таблица 1

**Влияние базиса на интерпретацию фундаментальных состояний диметилсульфида**

Тип сим.	Форма колеб.	$v_{\text{exp}}$ [1]	Минимум				Максимум			
			$v_h$	$v_{\text{anh}}$	ИК	КР	$v_h$	$v_{\text{anh}}$	ИК	КР
A1	$q_{\text{CH}}$	2998	3124	2984	12,3	100	3151	3007	16,3	115
A1	$q_{\text{CH}}$	2930	3027	2927	31,8	233	3052	2988	45,8	325
A1	$\beta_{\text{HCH}}$	1444	1486	1446	0,02	14,7	1518	1477	0,70	30,7
A1	$\beta_{\text{HCH}}$	1331	1373	1351	1,80	0,61	1401	1377	3,21	5,07
A1	$\beta_{\text{SCH}}$	1030	1056	1037	16,6	2,36	1071	1051	23,1	8,32
A1	$Q_{\text{CS}}$	691	678	663	3,10	16,1	687	673	3,81	21,6
A1	$\gamma_{\text{CSC}}$	282	259	274	0,01	2,31	261	277	0,07	3,18
A2	$q_{\text{CH}}$	2952	3105	2963	0,00	15,5	3132	2987	0,00	22,5
A2	$\beta_{\text{HCH}}$	1420	1462	1424	0,00	23,7	1495	1454	0,00	42,0
A2	$\beta_{\text{SCH}}$	919	952	944	0,00	2,43	970	957	0,00	8,27
A2	$\chi\chi$	182	178	164	0,00	0,10	186	183	0,00	0,61
B1	$q_{\text{CH}}$	2970	3098	2955	31,2	118	3127	2980	44,8	172
B1	$\beta_{\text{HCH}}$	1420	1470	1432	14,9	0,00	1504	1464	20,1	0,27
B1	$\beta_{\text{SCH}}$	973	991	979	5,55	0,94	1006	994	17,3	6,96
B1	$\chi\chi$	182	180	165	1,00	0,00	187	183	1,50	0,19
B2	$q_{\text{CH}}$	2998	3125	2985	3,94	55,1	3152	3008	6,68	61,8
B2	$q_{\text{CH}}$	2930	3029	2929	27,3	0,63	3054	2981	37,1	2,69
B2	$\beta_{\text{HCH}}$	1444	1478	1437	18,5	0,01	1510	1468	21,5	0,08
B2	$\beta_{\text{HCH}}$	1315	1348	1322	3,41	2,90	1376	1348	7,24	7,22
B2	$\beta_{\text{SCH}}$	903	917	908	0,00	2,31	929	919	0,24	3,81
B2	$Q_{\text{CS}}$	743	729	711	0,02	8,90	739	722	0,13	11,9

**ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:**  
**управление и высокие технологии № 2 (10) 2010**

Таблица 2

**Влияние базиса на ангармоническое смещение  
 фундаментальных колебательных состояний диметилсульфида**

Форма колеб.	$V_{exp}$ [1]	Минимум		Максимум		$V_{exp}$ [1]	Минимум		Максимум	
		$X_{ii}$	$X_i$	$X_{ii}$	$X_i$		$X_{ii}$	$X_i$	$X_{ii}$	$X_i$
	Тип симметрии A1					Тип симметрии B2				
$q_{CH}$	2998	-50,3	-155	-47,6	-147	2998	-50,6	-155	-47,9	-146
$q_{CH}$	2930	-23,8	-125	-22,7	-66,3	2930	-24,0	-126	-23,0	-79,8
$\beta_{HCH}$	1444	-42,3	-43,4	-14,5	-5,35	1444	-23,7	-47,2	-12,8	-32,0
$\beta_{HCH}$	1331	-10,0	-24,1	-9,37	-20,1	1315	-7,98	-31,5	-7,62	-27,1
$\beta_{SCH}$	1030	-1,77	-28,2	-1,43	-25,1	903	-0,16	-14,5	0,03	-11,5
$Q_{CS}$	691	-9,18	-13,6	-6,29	-8,74	743	-6,07	-19,4	-5,82	-17,7
$\gamma_{CSC}$	282	4,99	15,2	5,48	19,0					
Тип симметрии A2					Тип симметрии B1					
$q_{CH}$	2952	-41,4	-170	-39,7	-161	2970	-41,6	-171	-39,9	-162
$\beta_{HCH}$	1420	-11,1	-50,0	-8,34	-43,9	1420	-14,3	-48,1	-9,13	-40,4
$\beta_{SCH}$	919	-0,37	-18,4	0,62	-12,7	973	-0,20	-20,3	0,05	-16,7
$X_{\chi}$	182	-14,2	-6,97	-4,68	15,6	182	-18,8	-1,81	-12,2	19,8

Таблица 3

**Влияние базиса на интерпретацию фундаментальных состояний этиленсульфида**

Тип сим.	Форма колеб.	$V_{exp}$ [1]	Минимум				Максимум			
			$v_h$	$v_{anh}$	ИК	КР	$v_h$	$v_{anh}$	ИК	КР
A1	$q_{CH}$	3017	3120	2993	12,5	179	3147	3019	18,6	211
A1	$\beta_{HCH}$	1471	1499	1456	3,63	3,77	1527	1484	5,93	8,97
A1	$\beta_{SCH}$	1107	1144	1114	3,49	22,2	1161	1131	4,68	29,8
A1	$Q_{CC}$	1025	1045	1028	0,18	2,94	1059	1040	0,79	4,71
A1	$Q_{CS}$	626	625	607	26,3	16,2	636	617	28,3	19,9
A2	$q_{CH}$	3089	3199	3041	0,00	98,5	3224	3063	0,00	107
A2	$\beta_{SCH}$	—	1193	1166	0,00	0,67	1207	1181	0,00	5,33
A2	$\beta_{SCH}$	875	898	889	0,00	0,02	912	900	0,00	0,47
B1	$q_{CH}$	3089	3214	3057	5,38	49,7	3238	3077	11,5	73,7
B1	$\beta_{SCH}$	943	956	941	4,00	2,73	971	954	11,2	15,3
B1	$\beta_{SCH}$	824	838	825	0,54	2,34	849	836	0,96	4,60
B2	$q_{CH}$	3017	3119	2991	12,1	34,0	3146	3018	18,6	53,3
B2	$\beta_{HCH}$	1440	1474	1437	0,14	7,80	1500	1464	1,45	10,35
B2	$\beta_{SCH}$	1050	1074	1055	34,2	0,80	1086	1063	46,8	6,65
B2	$Q_{CS}$	660	653	636	0,20	10,6	666	647	0,96	15,2

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 4

**Влияние базиса на ангармоническое смещение  
фундаментальных колебательных состояний этиленсульфида**

Тип сим.	Форма колеб.	$\nu_{\text{exp}}$ [1]	Минимум		Максимум	
			$X_{ii}$	$X_i$	$X_{ii}$	$X_i$
A1	$q_{\text{CH}}$	3017	-35,4	-148,4	-34,4	-142,0
A1	$\beta_{\text{HCH}}$	1471	-18,7	-43,8	-15,8	-38,7
A1	$\beta_{\text{SCH}}$	1107	-10,8	-30,9	-10,1	-30,1
A1	$Q_{\text{CC}}$	1025	0,0	-28,9	0,7	-25,4
A1	$Q_{\text{CS}}$	626	-1,4	-23,1	-1,0	-21,7
A2	$q_{\text{CH}}$	3089	-42,0	-186,1	-40,8	-180,8
A2	$\beta_{\text{SCH}}$	–	-3,7	-36,2	-3,2	-34,9
A2	$\beta_{\text{SCH}}$	875	1,1	-20,9	1,8	-18,6
B1	$q_{\text{CH}}$	3089	-41,5	-186,2	-40,4	-181,0
B1	$\beta_{\text{SCH}}$	943	-1,7	-21,9	-0,9	-19,6
B1	$\beta_{\text{SCH}}$	824	4,5	-26,7	6,8	-24,8
B2	$q_{\text{CH}}$	3017	-35,2	-149,2	-34,2	-143,3
B2	$\beta_{\text{HCH}}$	1440	-9,4	-43,4	-8,1	-40,5
B2	$\beta_{\text{SCH}}$	1050	-2,6	-31,4	-2,2	-27,5
B2	$Q_{\text{CS}}$	660	-6,9	-14,9	-6,8	-14,2

*Примечание.* Частоты колебаний  $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК-спектрах в  $\text{км/моль}$ , в КР-спектрах в  $\text{Å}^4 \cdot \text{а.е.м.}$

На основании этих результатов можно сделать следующие выводы.

1. Ввиду отсутствия ангармонических резонансов Ферми [2, с. 250] ангармоническое смещение фундаментальных колебательных состояний можно оценить с помощью соотношения (2), путем введения спектроскопических масс [1], с помощью операции масштабирования [3, с. 680–689]. При этом соотношение (2) позволяет интерпретировать обертоновые состояния в спектрах высокого и сверхвысокого разрешения.

2. Неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала позволяют оценить систему гармонических силовых постоянных исследуемых соединений, а операцию масштабирования рассматривать как качественный учет ангармонизма колебаний. Этот вывод полностью согласуется с выводом, сделанным в работах [5, 6].

3. Выбор базиса на интерпретацию фундаментальных состояний не имеет решающего значения, поскольку энергетическая щель между состояниями значительно превышает как смещение расчетных значений колебательных уровней при переходе от базиса к базису, так и ангармоническое смещение фундаментальных состояний.

4. Учет ангармонизма колебаний приводит к хорошему согласию модельных расчетов колебательных состояний с имеющимся экспериментом, позволяет дать полную интерпретацию колебательного спектра исследуемых соединений. Имеющие расхождения с экспериментом в табл. 1, 3 объясняются тем фактом, что большинство экспериментальных полос в колебательных спектрах исследуемых соединений было зафиксировано для жидкого состояния образца. Для интерпретации спектра этот факт принципиального значения не имеет.

5. Имеет место хорошее воспроизведение частот крутильных колебаний ( $\chi\chi$ ) метильных групп  $\text{CH}_3$  в диметилсульфиде относительно связей  $\text{CS}$ . Значения частот указанных колебаний ( $182 \text{ см}^{-1}$ ) значительно ниже частот крутильных колебаний метильных групп в парафиновых углеводородах относительно связей  $\text{CC}$ , что можно объяснить свойствами электронной оболочки атома серы.

6. Различный характер поведения частот валентных колебаний связей CS в диметилсульфиде и этиленсульфиде можно объяснить тем, что второе соединение циклическое. Последнее сказывается на интенсивностях полос.

На основании проведенного численного эксперимента, его сопоставления с имеющимися экспериментальными данными и с результатами исследования, представленного в работах [5, 6], можно сделать вывод о достоверности предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний серосодержащих соединений в рамках методов функционала плотности DFT/B3LYP.

#### Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 223 с.
2. Лисица, М. П. Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 250 с.
3. Краснощеков, С. В. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
4. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
5. Элькин, М. Д. Моделирование структуры и колебательных спектров серосодержащих соединений. Метилмеркаптан и этилмеркаптан / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, Е. А. Джалмухамбетова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 2 (6). – С. 69–73.
6. Элькин, П. М. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели серосодержащих соединений / П. М. Элькин, Е. А. Эрман, А. Б. Осин // Вестник СГТУ. – 2009. – № 2 (39), вып. 2. – С. 114–120.
7. *Gaussian 03*. Revision A.7. / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

#### СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОНФОРМЕРОВ МОНОХЛОРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

**П.М. Элькин, О.Н. Гречухина, И.И. Гордеев**

*В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP/6–311+ G(d,p) выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний мономера и димера монохлоробензойной кислоты. Рассмотрено влияние ангармонических резонансных эффектов и межмолекулярного взаимодействия на положение и интенсивность колебательных полос в ИК- и КР-спектрах.*

**Ключевые слова:** монохлоробензойная кислота, колебательные спектры, структурно-динамические модели, межмолекулярное взаимодействие.

**Key words:** monochlorobenzoic acid, vibrational spectra, structural-dynamic models, intermolecular interaction.

Интенсивное исследование структуры и колебательного спектра замещенных бензойной кислоты связано, в первую очередь, с их широким применением в фармакологии как компонент витаминов В-комплекса.