
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

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

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

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

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

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

УДК 539.193/.194;535/33/34

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТИЛМЕРКАПТАН И ЭТИЛМЕРКАПТАН

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

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

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

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

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

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

Использование неэмпирических квантовых расчетов для анализа параметров адиабатического потенциала наталкивается на проблему выбора метода и базиса расчета [11]. Большинство исследователей отдает предпочтение методам функционала плотности – DFT-методам [10]. При выборе базиса основным критерием здесь служит хорошее совпадение результатов расчета фундаментальных колебательных состояний с экспериментом. Базис подбирается на основании численного эксперимента для простых молекул, а затем используется в предсказательных расчетах сложных соединений, включающих указанные простые молекулы как фрагменты.

Для серосодержащих соединений ситуация иная. Для ряда простых молекул до настоящего времени отсутствовала устоявшаяся интерпретация фундаментальных колебательных состояний [8], поскольку отсутствие изотопозамещенных соединений не позволяет корректно решить обратную колебательную задачу.

Обработка методики использования современных компьютерных технологий в моделировании геометрической структуры и колебательных спектров для различных серосодержащих соединений является предметом данной публикации. Объекты исследования – метилмеркаптан и этилмеркаптан.

Анализ колебательных состояний. Метилмеркаптан (CH_3SH) и этилмеркаптан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) – молекулярные соединения, хорошо изученные методами колебательной спектроскопии. Приведенная в монографии [8] интерпретация колебательного спектра этих соединений считается весьма надежной, гармоническое силовое поле является «эффективным», поскольку получено на основании решения обратной механической задачи. Но неоднозначность решений таких задач требует проведения неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала (силовых постоянных) исследуемых соединений в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

Моделирование параметров адиабатического потенциала осуществлялось в рамках метод функционала плотности DFT/B3LYP для 12-ти различных базисных наборов от 6-31 G(d) до 6-311 ++G(d,p). Результаты вычислительного эксперимента для молекулы метилмеркаптана приведены в таблицах 1–5.

Молекула имеет плоскость симметрии и принадлежит группе симметрии C_s . Колебания распределены по двум типам симметрии $\Gamma = 8A' + 4A'$. Геометрические параметры молекулы, определенные микроволновым методом, имеют значения [1]: $R_{\text{CS}} = 1,82 \text{ \AA}$; $R_{\text{SH}} = 1,32 \text{ \AA}$; $R_{\text{CH}} = 1,10 \text{ \AA}$; $\angle_{\text{CSH}} = 100^\circ$; $\angle_{\text{HCH}} = 109,5^\circ$. Оптимизация геометрии в любом из перечисленных базисов дает отклонение от эксперимента для длин связей не более $0,01 \text{ \AA}$, для валентных углов $\sim 3,2^\circ$. Для кинематической части квантового уравнения (гамильтониана) такие отклонения не существенны.

Первый этап методики моделирования параметров адиабатического потенциала состоит в расчете гармонических силовых постоянных для указанного выше базисного набора и выявлении тех фундаментальных колебаний, для которых может иметь место резонанс Ферми [6]. Для метилмеркаптана такие данные представлены в таблице 1. Из приведенных результатов расчета следует, что для предварительной теоретической интерпретации колебательного спектра метилмеркаптана в гармоническом приближении можно использовать любой базис, поскольку энергетическая щель между частотами колебаний значительно превышает величину смещения колебательного уровня за счет выбора базиса.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

**Вычисленные значения фундаментальных колебательных состояний
в гармоническом приближении метилмеркаптана**

6-31 G		6-311 G		6-31 +G		6-311 +G		6-31 ++G		6-311 ++G	
(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)	(d)	(d,p)
3166	3165	3143	3141	3159	3158	3141	3139	3158	3157	3141	3139
3075	3070	3057	3054	3070	3063	3054	3051	3069	3063	3054	3051
2683	2684	2621	2669	2681	2684	2621	2668	2678	2682	2621	2669
1517	1502	1505	1487	1510	1492	1504	1486	1509	1492	1504	1486
1395	1378	1387	1371	1392	1375	1385	1368	1392	1375	1384	1368
1116	1107	1112	1101	1113	1103	1110	1099	1112	1102	1110	1099
806	802	803	802	805	801	802	801	805	801	802	801
702	700	695	693	701	698	695	693	701	698	695	694
3161	3161	3139	3137	3151	3151	3135	3133	3151	3151	3135	3134
1507	1491	1497	1477	1499	1481	1493	1473	1498	1480	1494	1475
991	982	990	982	989	979	987	978	988	979	987	979
256	252	253	248	254	250	250	245	253	248	253	248

Влияние базиса на расчетные значения параметров фундаментальных колебательных состояний метилмеркаптана представлено в таблице 2.

Таблица 2

**Влияние базиса на параметры фундаментальных колебательных состояний
метилмеркаптана**

Тип сим	Форма колеб	v_{exp} [8]	Минимум					Максимум				
			v_h	v_m	v_{anh}	ИК	КР	v_h	v_m	v_{anh}	ИК	КР
A'	q_{CH_3}	3000	3139	2998	2995	7,51	64,04	3166	3023	3020	10,60	72,05
A'	q_{CH_3}	2931	3051	2916	2940	24,82	111	3075	2939	2981	33,11	134
A'	q_{SH}	2597	2621	2515	2449	8,30	133	2684	2574	2519	25,10	156
A'	β_{CH_3}	1475	1486	1439	1438	8,22	11,06	1517	1470	1469	9,80	17,92
A'	β_{CH_3}	1335	1368	1327	1334	7,34	1,39	1395	1352	1370	10,11	4,40
A'	β_{CH_3}	1074	1099	1069	1069	18,64	9,10	1116	1085	1087	23,69	18,01
A'	β_{CSH}	803	801	780	789	0,91	6,89	806	785	799	1,51	9,11
A'	Q_{CS}	708	693	676	676	2,14	13,48	702	685	686	2,64	18,85
A''	q_{CH_3}	3000	3133	2993	2980	8,42	70,30	3161	3018	3007	13,44	84,70
A''	β_{CH_3}	1430	1473	1428	1434	5,23	10,85	1507	1460	1467	6,37	19,87
A''	β_{CH_3}	976	978	952	953	5,59	2,44	991	964	968	13,27	8,13
A''	XX	-	245	240	55	16,35	0,45	256	250	68	19,28	8,29

Качественно учесть влияние ангармонизма на смещение колебательных состояний позволяет операция масштабирования (v_m), однако она не имеет четкого физического обоснования [9]. Сами же коэффициенты масштабирующего соотношения [5] получены на основании статистической обработки экспериментальных и расчетных данных для соединений различных классов. Более того, возникает вопрос, является операция масштабирования корректировкой результатов расчета гармонического силового поля молекулы квантовыми методами или это метод учета ангармонизма колебаний. Ответ на этот вопрос могут дать модельные расчеты колебательных спектров в ангармоническом приближении. Это второй этап моделирования параметров адиабатического потенциала.

В таблице 2 представлены результаты таких расчетов (v_{anh}) для метилмеркаптана. Они получены с учетом ангармонических резонансов из таблицы 3 и на основании расчетных данных для ангармонических поправок из таблицы 4.

Таблица 3

Влияние резонансов Ферми на интерпретацию валентных (SH) и деформационных (НСН) колебаний метилмеркаптана

6-311	3*	6**	4**	G(d,p)	1460	-9,8	1474	+G(d,p)	1443	-10,1	1461
G(d)	2449	1,41	2542	+G(d,p)	1451	-9,76	1471	++G(d,p)	1443	-9,9	1461
+G(d)	2450	1,45	2538	++G(d,p)	1450	-9,78	1470	6-31	5*	8**	8**
++G(d)	2450	1,51	2539	6-311	4*	8**	7**	+G(d)	1362	8,58	1361
6-31	4*	8**	7**	G(d)	1464	-10,2	1468	++G(d)	1362	8,57	1361
G(d)	1476	-9,9	1481	+G(d)	1463	-10,3	1468	6-311	5**	8**	8**
+G(d)	1469	-9,8	1478	++G(d)	1463	-10,2	1467	G(d)	1358	7,80	1347
++G(d)	1468	-9,8	1478	G(d,p)	1445	-9,89	1461	+G(d)	1356	7,80	1348

Примечание: (*) индексы резонирующих фундаментальных состояний и (**) обертонов.

Таблица 4

Ангармоническое смещение фундаментальных состояний метилмеркаптана

v	6-31 G(d) - 6-311 G(d,p)				6-31 +G(d) - 6-311 +G(d,p)				6-31 ++G(d) - 6-311 ++G(d,p)			
	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}	X _{ii}
3	-151	-136	-143	-133	-151	-136	-142	-133	-151	-136	-142	-133
4	-35,8	-25,7	-28,8	-22,7	-30,2	-22,5	-29,2	-22,4	-29,8	-22,4	-29,3	-22,5
6	-3,6	-3,9	-4,0	-4,2	-3,6	-3,9	-4,0	-4,2	-3,5	-3,8	-4,0	-4,2
12	-164	-162	-161	-162	-167	-165	-164	-164	-169	-166	-159	-160
v	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i	X _i
3	-69,1	-66,8	-67,3	-65,0	-69,4	-67,2	-67,6	-65,3	-69,9	-67,7	-67,2	-65,0
4	-13,4	-27,9	-23,4	-34,0	-20,8	-32,1	-23,3	-34,6	-21,7	-32,6	-23,0	-34,4
6	-38,1	-38,2	-39,3	-39,8	-38,3	-38,4	-39,2	-39,7	-38,5	-38,6	-39,2	-39,7
7	-18,1	-18,8	-18,6	-22,0	-18,4	-19,2	-18,1	-21,3	-18,5	-19,3	-18,1	-21,4
12	-64,5	-62,8	-63,3	-65,0	-65,8	-64,2	-63,6	-64,6	-66,4	-64,9	-63,6	-64,5

Решение задачи в ангармоническом приближении позволяет существенно улучшить согласие экспериментальных частот колебаний (v_{exp}) с предсказанными частотами (v_{anh}). Исключение составляет крутильное колебание v_{12} , что является известным недостатком [9] компьютерной технологии "Gaussian", а также частота валентного колебания связи SH. Для ряда базисов отличие от экспериментальных данных доходит до 150 см^{-1} . Это как раз те базисы, которые не фигурируют в таблице 3. В технологии "Gaussian" [11] по умолчанию резонансы Ферми между фундаментальными (v_i) и составными состояниями ($v_j + v_k$) рассматриваются в случае, если энергетическая щель между ними не превышает 10 см^{-1} .

Из таблицы 1 следует, что резонансное взаимодействие может иметь место для валентного колебаний связи SH (v_3) и обертона из деформационных колебаний метильной группы ($v_4 + v_6$). Расчеты с использованием технологии "Gaussian-3", подтверждают сказанное. Указанные резонансы и базисы, в которых они учитываются по умолчанию, представлены в таблице 3. Кроме указанных резонансов, имеются резонансы между основными состояниями v_4 , v_5 и обертоном $v_7 + v_8$ и $2v_8$. Однако последние за счет возмущения, вносимого соответствующей кубической силовой постоянной F_{ijk} (табл. 5), расходятся на величину, не превышающую 18 см^{-1} , что меньше смещений, вызванных сменой базиса расчета.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для базисов энергетическая щель между фундаментальным состоянием v_3 и обертоном $v_4 + v_6$ превышает 10 см^{-1} , и по умолчанию технология “Gaussian-3” не рассматривает взаимодействие между ними как учет резонансов Ферми. Смещение колебательных состояний определяется ангармоническими поправкам, определяющим сдвиг фундаментальных полос колебаний (табл. 4). Указанные поправки получаются из известного выражения [12] для колебательных состояний

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

Здесь χ_{sr} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями параметров адиабатического потенциала, ω_s – частоты фундаментальных колебаний, n_s – колебательные квантовые числа

$$X_{ii} = \frac{9}{4} \chi_{ii} \quad X_i = \frac{3}{4} \sum_r \chi_{ir} \quad (2)$$

Выражение для ангармонических постоянных χ_{ij} состоит из трех слагаемых [2]:

$$\chi_{ii} = \frac{1}{4} \left\{ F_{iiii} - \frac{15F_{iii}^2}{v_i} - \frac{\sum F_{ij}^2}{v_j} \frac{8v_i^2 - 3v_j^2}{4v_i^2 - v_j^2} \right\} \quad (3)$$

Последнее слагаемое в выражении (3) имеет резонансный знаменатель. Схожая ситуация и для недиагональных ангармонических постоянных χ_{ij} :

$$\chi_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ F_{ijij} - \frac{6F_{ij}F_{ij}}{v_i} - \frac{4F_{ij}^2 v_i}{4v_i^2 - v_j^2} - \sum \left(F_{iik} - \frac{F_{kij}}{v_k} \right) - \frac{F_{ijk} v_k (v_k^2 - v_i^2 - v_j^2)}{(v_i + v_k + v_k)(v_i + v_k - v_k)(v_i - v_k + v_k)(v_i - v_k - v_k)} \right\} \quad (4)$$

Для колебательных состояний, энергетическая щель между которыми меньше установленной [11], теория возмущений сводится к учету резонанса Ферми. Расхождение резонирующих уровней определяется соотношением [3]:

$$E = \{ (v_i + v_j + v_k) \pm (K_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk}) / 2 + (v_i - v_j - v_k)^2)^{1/2} \} / 2 \quad (5)$$

Приведенные в таблице 3 расчетные данные иллюстрируют применение соотношения (5). Для базисов, которые не вошли в таблицу 3, расхождение с экспериментом для частот валентного колебания связи SH связано с величиной ангармонической постоянной $\chi_{3,12}$ (табл. 4). Однако, как указано нами выше, численные методы технологии “Gaussian” для крутильных колебаний неработоспособны, а указанную поправку ($\sim -65 \text{ см}^{-1}$) следует исключить из рассмотрения. Возможен и второй вариант – увеличить порог энергетической щели для учета резонанса Ферми. Технология “Gaussian” такой шаг предусматривает.

Сравнение вычисленных в различных базисах кубических и квартичных силовых постоянных, входящих в выражения для ангармонических постоянных χ_{ij} , приведено в таблице 5. Влияние базиса явно не существенно. Следовательно, основная причина расхождения экспериментальных значений фундаментальных состояний с модельными расчетами заключается в выборе барьера учета резонансного взаимодействия. Его увеличение исключит имеющиеся существенные отклонения расчетных значений фундаментальных частот колебаний от экспериментальных данных.

Иными словами учет резонансного взаимодействия для определенной группы колебаний надо осуществлять в любом базисе. В этом случае выбор базиса для теоретической интерпретации фундаментальных колебательных состояний не будет иметь решающего значения. Для предсказательных расчетов подобный ответ может быть дан после проведения модельных расчетов для конкретного класса соединений. Тем не менее для метилмеркаптана предпочтение следует отдать базису 6-311 ++G (d,p).

Таблица 5

Кубические F_{ijk} и квартичные F_{ijkl} силовые постоянные метилмеркаптана, в см^{-1}

i	j	k	t	6-31 G(d) – 6-311 G(d,p)				6-31 +G(d) – 6-311 ++G(d,p)			
3	3	3		1582	1538	1531	1520	1580	1537	1531	1521
6	4	3		4,1	4,6	4,0	4,7	4,5	5,0	4,1	5,0
8	7	4		-28,1	-27,9	-28,9	-28,0	-27,8	-27,6	-29,2	-28,4
8	8	5		33,7	33,4	31,2	31,7	34,3	34,1	31,2	31,8
3	3	3	3	480,5	501,8	473,0	492,7	478,0	499,6	476,3	497,5

Работоспособность предложенной методики учета ангармонических резонансов в серосодержащих соединениях апробирована на молекуле этилмеркаптана. Результат вычислительного эксперимента представлен в таблице 6. Резонансное взаимодействие имеет место для фундаментальных состояний, интерпретированных как валентные колебания связей СН метильной группы и обертонами деформационных колебаний этой группы, а также между фундаментальными деформационными колебаниями фрагмента CH_3 и обертонами фрагмента CSH .

Таблица 6

Интерпретация колебательного спектра этилмеркаптана

Тип сим	Форма колеб	ν_{exp} [1]	ν_h	ν_m	ν_{anh}	ИК	КР
A'	ν_{CH}	2966 с	3123	2983	2979	26,32	79,65
A'	ν_{CH}	2930 с	3074	2937	2989	24,07	100,1
A'	ν_{CH}	2872 с	3055	2920	2871	20,54	114,5
A'	ν_{SH}	2570 о.с.	2674	2564	2667	27,12	153,8
A'	β_{CCH}	1448 с	1535	1487	1493	1,88	9,10
A'	β_{CCH}	1448 с	1520	1472	1478	3,46	19,99
A'	β_{CCH}	1385 с	1444	1400	1409	2,95	5,40
A'	β_{CCH}	1269 с	1327	1287	1305	48,11	3,69
A'	β_{CCH}	1092 ср	1125	1094	1106	2,12	11,78
A'	ν_{CC}	968 с	1002	975	982	3,68	5,25
A'	β_{CSH}	870 ср	867	844	915	2,50	11,28
A'	ν_{CS}	657 с	667	651	650	1,93	19,06
A'	γ_{CCS}	332	303	296	313	2,73	0,43
A''	ν_{CH}	2966 с	3138	2997	2987	35,56	6,09
A''	ν_{CH}	2930 с	3114	2975	2962	0,10	121,9
A''	β_{CCH}	1453 с	1525	1477	1482	7,35	19,36
A''	β_{CCH}	1265	1287	1249	1255	0,57	8,21
A''	β_{CCH}	1049	1063	1033	1050	0,37	7,79
A''	β_{CCH}	745 сл	802	781	791	4,29	0,29

Примечание. Интенсивности в ИК-спектрах в Км/моль , в КР – $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Приведенные расчетные данные хорошо согласуются с имеющимся экспериментом по колебательным спектрам соединения. Имеющееся расхождение для частоты валентного принципиального значения не имеет. В данном диапазоне спектра других столь интенсивных полос не наблюдается. Именно эта полоса поможет идентифицировать серосодержащие соединения данного класса в задачах экологического мониторинга.

1. Неэмпирические квантовые методы позволяют дать достоверную оценку гармонической системы силовых постоянных метилмеркаптана и этилмеркаптана. Операцию масштабирования следует рассматривать как возможность качественного учета эффектов ангармоничности.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2. Выбор атомного базиса в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP существенно сказывается на значениях ангармонических параметров разложения адиабатического потенциала (кубические и квартичные силовые постоянные). Подбор энергетической щели для учета резонансного взаимодействия (Резонанс Ферми) колебательных состояний позволяет устранить имеющееся расхождение экспериментальных и расчетных значений фундаментальных колебаний, осуществить корректное использование адиабатической теории возмущения второго порядка, получить достоверные значения ангармонических постоянных для оценки обертоновых состояний.

3. Выбор базиса не сказывается на оценке геометрии исследуемых молекул. Расхождение экспериментальных данных по геометрии с соответствующими вычисленными значениями длин валентных связей и валентных углов не выходит за рамки точности микроволновых методов в оценке длин связей и валентных углов.

4. Расчетные значения интенсивностей в спектрах ИК и КР зависят от выбора базиса. Однако качественная оценка указанных молекулярных параметров при этом не меняется.

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Березин Валентин Иванович. – Саратов, 1983.
2. *Браун, П. А.* Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : ЛГУ, 1983. – 232 с.
3. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Мир, 1969. – 772 с.
4. *Грибов, Л. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
5. *Краснощеков, С. В.* Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
6. *Лисица, М. П.* Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 250 с.
7. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов н/Д. : Феникс, 1997. – 560 с. – ISBN 5-222-00106-7.
8. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
9. *Элькин, П. М.* Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Элькин Павел Михайлович. – Саратов, 2005.
10. *A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method* / H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura // Journal of Physical Chemistry. A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.
11. *Gaussian 03*. Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc, 2003.
12. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.