



25. Baran J., Davydova N.A., Drozd M., Pietraszko A. Experimental evidence of formation of a new phase in supercooled liquid 2-biphenylmethanol // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol.18. P.5695–5702.
26. Watkin R., Watkin D. Biphenyl-2-methanol // Acta Cryst. 1995. Vol.C51. P.2161–2163.
27. SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. – 29.03.2006).
28. Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Баран Я., Успенский К.Е. Колебательные спектры и структурно-динамические модели 2-, 3- и 4-бифенилметанолов // Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. С.227–240.
29. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. Vibrational spectra and structural-dynamical models of the 2-,3- and 4-biphenylmethanols // Proc. of SPIE, Saratov Fall Meeting 2006. Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling V / Eds. V.L. Derbov, L.A. Melnikov, L.M. Babkov. N.Y., 2007. Vol.6537. P.7–15.
30. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. Investigation of the influence of the hydrogen bonding on the structure and vibrational spectra of biphenylmethanols // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2007. Т.7, вып.2. С.44–53.
31. Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Успенский К.Е. Водородная связь и структуры 2-, 3- и 4-бифенилметанолов // Журн. структ. химии. 2008. Т.49, №3. С.421–429.
32. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. 2002. Т.172. С.349–356.
33. Polavarapu P.I. Ab Initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra // J. Phys. Chem. 1990. Vol.94. P.8106–8112.

УДК 539.193/194:535/33/34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОПЕНТЕНА

М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова*

Саратовский государственный университет
E-mail: elkinmd@mail.ru

* Астраханский государственный университет

Проведены модельные квантовые расчеты геометрической структуры и колебательных спектров циклопентана и циклопентена. Установлена некомпланарная геометрическая структура пятичленного цикла соединений.

Ключевые слова: колебательные спектры, ангармонические резонансы, конформационные модели циклопентана и циклопентена.

Structure-Dinamic Modeles of Cyclopropane and Cyclopentene

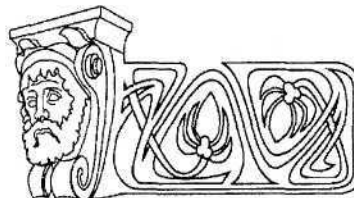
M.D. Elkin, E.A. Djalmuhambetova

Fashionable calculations of geometric and vibrational spectra of cyclopentane and cyclopentene are carried out. Nonplanar conformation for five-member cycle of molecule is cofirmed.

Key words: vibrational spectra, anharmonic resonancies, conformational modeles of cyclopentane and cyclopentene.

Введение

Дискуссия относительно геометрической структуры циклопентана (C_5H_{10}) и циклопентена (C_5H_8) продолжается в литературе до настоящего времени: является ли пятичленное кольцо плоским? Мнения отечественных и зарубежных спектроскопистов по этому вопросу разделяются.



Аргументы в пользу плоской структуры пятичленного фрагмента, принадлежащего группам симметрии D_{5h} и C_{2v} для циклопентана и циклопентена соответственно, приведены в известной монографии [1]. Это и характер поведения ряда полос в колебательных спектрах, и согласие с электронографическими и микроволновыми данными по геометрии молекул.

Теоретическая интерпретация фундаментальных колебательных состояний и оценка электрооптических параметров циклопентана и циклопентена в монографии [1] даны в предположении плоской структуры углеродного кольца. Исходные значения молекулярных параметров были перенесены из парафинов и подвергались варьированию в рамках методики решения обратных спектральных задач. Возможные последствия такого подхода, связанного с рядом обременительных предположений, подробно исследованы в диссертации [2].



В той же монографии [1] достаточно подробно обсуждаются экспериментально наблюдаемые спектроскопические эффекты, свидетельствующие, по мнению авторов, о «небольшой изогнутости углеродного кольца». Нечетко выполняются правила произведения для наблюдаемых частот циклопропана и его дейтерированного аналога C_6D_6 . Имеет место расхождение между вычисленными и экспериментальными данными для значений термодинамических функций циклопентана (в предположении симметрии D_{5h}).

Прояснить ситуацию с геометрической структурой молекул можно на основании модельных расчетов параметров адиабатического потенциала, поскольку конформационные свойства отдельных молекулярных фрагментов наглядно проявляются в колебательных спектрах соединений. Такие возможности предоставляют неэмпирические квантовые методы расчета электронной структуры соединений в адиабатическом приближении [3].

Цель данной работы – построение информативных структурно-динамических моделей циклопентана и циклопентена с использованием метода функционала плотности DFT/b3LYP [4] с различными базисными наборами [5].

Анализ моделей

Оптимизация геометрии осуществлялась в рамках конформационных моделей различной исходной симметрии. При этом для пятичленного углеродного фрагмента предполагалась симметрия D_{5h} , а симметрия исследуемого соединения задавалась положением фрагментов CH_2 относительно плоскости пятичленного кольца.

Для исходных конфигураций циклопентана и циклопентена, принадлежащих группам симметрии D_{5h} и C_{2v} соответственно, симметрия оптимизированной геометрии сохранялась, но в расчетах спектра фундаментальных колебаний появлялись отрицательные значения, по абсолютной величине превышающие 200 см^{-1} . Ошибками численных методов технологии «Gaussian» это не объяснить [5], а тот факт, что это касается неплоских колебаний углеродного кольца, по-

зволяет сделать вывод о некомпланарности атомов этого кольца.

Все остальные исходные модели, отличающиеся положениями фрагментов CH_2 относительно плоского пятичленного цикла, симметрией не обладали, а в процессе оптимизации геометрии приводили к конфигурации молекул с симметрией, близкой к группе C_2 с точностью до третьего знака мантиссы в значениях координат подобных атомов. Этот факт указывает на наличие глобального минимума адиабатического потенциала, соответствующего рассчитанной геометрической структуре. Для такой неплоской конфигурации атомов углеродного пятичленного фрагмента хорошо воспроизводятся частоты фундаментальных колебаний в низкочастотной области спектра, интерпретируемые как колебания типа ρ и χ – изменение углов между связями CH и CC соответственно и плоскостями CCC пятичленного углеродного кольца. Наглядно это иллюстрируется в табл. 1, 2. Отметим, что полученные результаты согласуются с теорией «псевдотворщения» Питцера [1], согласно которой атомы углерода пятичленного фрагмента периодически последовательно выходят из плоскости кольца.

Степень изогнутости углеродного кольца, о которой велась дискуссия в монографии [1], можно оценить из результатов проведенной оптимизации геометрии для конфигурации молекул циклопентана и циклопентена с симметрией C_2 .

Для циклопентана значения длин валентных связей равны: $R_{CC} = 1.54\text{--}1.56\text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09\text{--}1.1\text{ \AA}$; валентные углы углеродного кольца $A_{CCC} = 103.3\text{--}106.1^\circ$; двугранные углы углеродного кольца $D(1,2,3,4) = 12.8^\circ$, $D(2,1,5,4) = 41.5^\circ$, $D(3,4,5,1) = -33.5^\circ$. Отступление от тетраэдричности для углов A_{CCN} и A_{HCH} не превышает 3.8° .

Эти данные хорошо согласуются с электронографическим экспериментом [1], учитывая математические модели теории для оценки геометрических параметров такого эксперимента [6–8].

Для циклопентена – $R_{C1C2} = 1.51\text{ \AA}$, $R_{C2C3} = 1.54\text{ \AA}$, $R_{C1-C5} = 1.33\text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09\text{--}1.1\text{ \AA}$; валентные углы углеродного кольца $A(2,1,5) = 112.1^\circ$, $A(1,2,3) = 103.1^\circ$, $A(2,3,4) =$



Таблица 1

Влияние базиса на интерпретацию колебательного спектра циклопентана

Форма колебаний	Циклопентан – C ₅ H ₁₀									C ₅ D ₁₀	
	ν _{exp} [1]	ν _b	ν _{anh}	ИК	КР	ν _b	ν _{anh}	ИК	КР	ν _{exp} [1]	ν _m
		Минимум				Максимум					
	Тип симметрии А										
qcn	2966	3075	2927	18.9	119	3099	2949	25.3	123	2214	2227
qcn	2966	3071	2936	11.9	184	3093	2950	16.2	277	2214	2203
qcn	2966	3045	2932	54.8	122	3066	2938	59.2	143	2125	2156
qcn	2878	3027	2866	0.01	73.9	3049	2966	0.27	95.1	2125	2135
qcn	2878	3009	2868	17.1	140	3036	2906	20.4	198	2125	2112
νncn	1462	1524	1481	0.03	0.80	1553	1520	0.16	9.81	1155	1184
νncn	1453	1499	1461	0.94	1.88	1527	1490	3.83	4.47	1155	1154
νncn	1453	1488	1454	0.08	13.2	1516	1480	0.21	26.6	1124	1125
νscn	1316	1350	1315	0.02	0.17	1371	1339	0.79	0.57	1064	1086
νscn	1295	1339	1301	0.03	0.87	1362	1322	0.08	2.45	1050	1072
νscn	1243	1283	1262	0.87	7.63	1297	1275	0.94	17.8	1021	1014
νscn	1207	1236	1199	0.10	0.41	1252	1212	0.24	1.27	937	935
νscn	–	1180	1147	0.00	4.11	1194	1163	0.01	10.8	874	898
νscn	1020	1040	1013	0.00	6.91	1048	1023	0.00	8.26	778	792
νscn	1004	1003	974	0.42	0.93	1013	988	0.63	2.04	778	771
Qcc	896	907	883	1.39	4.09	916	895	2.43	5.31	738	742
Qcc	886	881	863	0.35	19.8	889	872	0.57	23.6	–	718
νscn	–	822	840	0.12	0.26	829	845	0.20	0.62	–	674
γccc	628	620	618	0.07	0.51	621	619	0.17	1.24	–	508
γccc	283	261	259	0.00	0.06	265	264	0.01	0.22	–	204
Тип симметрии В											
qcn	2966	3090	2942	110	48.7	3114	2961	115	53.7	2220	2232
qcn	2966	3073	2927	31.7	99.1	3097	2949	33.5	111	2220	2216
qcn	2966	3059	2919	38.2	5.56	3084	2935	41.8	7.77	–	2186
qcn	2878	3027	2874	51.2	25.1	3050	2894	55.1	32.1	2132	2143
qcn	2878	3016	2871	38.7	13.6	3041	2905	40.1	17.7	2132	2136
νncn	1462	1499	1463	2.23	2.00	1527	1490	4.90	3.90	–	1087
νncn	1453	1494	1456	3.21	9.94	1522	1485	4.85	18.7	1064	1075
νscn	1312	1349	1313	0.05	0.12	1371	1334	0.81	0.74	1021	1038
νscn	1283	1321	1277	0.51	4.80	1341	1291	0.77	14.5	–	980
νscn	1283	1310	1276	0.00	0.03	1323	1289	0.00	0.08	943	934
νscn	1207	1227	1188	0.40	4.77	1243	1216	0.60	13.1	802	800
νscn	–	1206	1180	0.22	1.03	1220	1199	0.32	2.39	738	751
νscn	1020	1048	1012	0.02	5.79	1060	1044	0.04	7.51	738	726
Qcc	–	973	964	0.96	0.22	981	973	1.26	0.32	1155	1159
Qcc	886	902	878	1.36	0.16	910	887	2.52	0.26	1124	1121
νscn	–	868	842	0.50	0.35	876	875	0.76	1.49	–	696
νscn	717	768	782	0.70	0.00	776	788	0.89	0.08	570	563
γccc	546	553	553	1.03	0.30	553	554	1.24	0.46	438	424
xx	–	36	30	0.00	0.01	40	50	0.01	0.02	–	27

Примечание. Частоты колебаний ν в см⁻¹, интенсивности в спектрах ИК в Км/моль, в спектрах КР – Å⁴/а.е.м.



Таблица 2

Влияние базиса на интерпретацию колебательных состояний циклопентана

Форма колебаний	$\nu_{\text{exp}} [1]$	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР
		Минимум				Максимум			
Тип симметрии A'									
qcn	3066o.c	3188	3052	22.6	161	3213	3077	32.4	188
qcn	2958o.c	3090	2941	43.1	77.8	3113	2962	55.6	89.6
qcn	2927o.c	3055	2922	55.1	125	3074	2970	67.7	171
qcn	2916	3035	2906	5.25	53.6	3055	2966	8.54	67.3
qcn	2852o.c	2996	2792	31.2	185	3015	2911	39.2	220
Qc-c	1616	1671	1632	1.64	14.1	1702	1663	4.30	34.3
β_{HCN}	1468	1508	1470	0.62	5.71	1539	1498	2.79	19.1
β_{HCN}	1449	1483	1445	0.70	18.1	1513	1475	1.71	28.1
β_{CCN}	1302	1325	1294	0.05	2.69	1347	1317	1.34	3.23
β_{CCN}	1207ep	1229	1201	1.24	6.29	1243	1216	2.00	13.3
β_{CCN}	1108	1129	1117	0.08	18.5	1140	1127	0.19	22.9
β_{CCN}	1048o.c	1068	1046	4.81	0.77	1083	1061	8.49	1.58
β_{CCN}	965	972	956	0.59	5.82	981	966	1.33	8.34
Qcc	900	902	883	0.35	11.2	909	891	0.62	14.6
Qcc	800	820	799	0.46	1.06	828	807	1.03	2.17
pcn	692o.c	710	700	24.4	1.58	718	707	40.9	9.09
γ_{CCC}	603	611	612	10.0	0.91	618	616	15.2	3.57
xx	-	139	117	0.19	0.69	144	135	0.29	0.81
Тип симметрии A''									
qcn	3060c	3163	3048	7.84	82.1	3189	3073	12.5	92.2
qcn	2902o.c	3043	2903	32.1	116	3062	2922	43.3	129
qcn	2852o.c	2997	2814	53.914	59.0	3015	2867	62.4	77.9
β_{HCN}	1468	1488	1446	0.22	10.3	1520	1478	2.93	14.5
β_{CCN}	1356	1377	1348	0.69	0.28	1398	1368	2.19	0.52
β_{CCN}	1297	1317	1287	0.01	1.26	1336	1304	0.45	5.72
β_{CCN}	1284	1307	1280	1.69	0.70	1323	1296	2.64	1.70
β_{CCN}	1207	1224	1195	0.00	4.92	1240	1211	0.06	12.1
β_{CCN}	1113	1149	1128	1.30	0.39	1165	1145	1.64	0.75
β_{CCN}	1027	1034	1010	1.52	4.59	1046	1024	2.05	5.94
β_{CCN}	965	964	948	0.06	0.11	974	956	0.13	2.33
Qcc	904o.c	916	901	5.19	0.18	927	912	7.77	0.32
Qcc	-	889	873	2.51	1.23	901	886	4.82	1.56
γ_{CCC}	772сл	778	766	0.18	0.82	785	773	0.38	1.19
pcn	387	390	381	0.05	1.82	393	393	0.07	4.06

= 105.6°; двугранные углы углеродного кольца $D(6,1,5,13) = 0$, $D(1,2,3,4) = 19.1^\circ$, $D(3,4,5,1) = 12.4^\circ$. Отступление от тетраэдричности для углов фрагмента CH_2 не превышает 2.8°. Положение связи C_1H_7 относительно кольца определяет двугранный угол $D(6,1,2,3) = 169.9^\circ$.

Смена базиса расчета от 6-31G(p) до 6-311++G(d,p) на расчетных значениях гео-

метрических параметров сказывается на третьем разряде мантиссы для валентных связей и на втором разряде для валентных и двугранных углов, что не выходит за рамки точности электронографического или микроволнового эксперимента по определению геометрических параметров молекул.

Влияние выбора базиса расчета на теоретическую интерпретацию спектра фунда-



ментальных колебаний циклопентана и циклопентена продемонстрировано в табл. 1, 2.

Располагая экспериментальными данными по колебательным спектрам дейтерозамещенного циклопентана, можно проверить надежность полученной для циклопентана C_5H_5 системы гармонических силовых постоянных, решая прямую механическую задачу для молекулы C_5D_{10} , используя поле базовой молекулы. Результаты представлены в последних колонках табл. 1. После операции масштабирования по соотношению $v_m = v_h(0.9813 - 0.835 \times 10^{-6} v_h)$ [9] имеем хорошее совпадение экспериментальных и теоретически рассчитанных частот фундаментальных колебаний для циклопентана-D10.

Данные расчета фундаментальных состояний циклопентана и циклопентена в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний (столбец v_h в табл. 1, 2) указывает на существенное расхождение с экспериментом для высокочастотного диапазона. Естественно, в первую очередь это касается валентных колебаний связей СН. Причина известна – не учтен ангармонизм колебаний.

Существуют два подхода к решению этой проблемы. Первый подход базируется на использовании операции масштабирования как методе учета погрешностей квантовых расчетов гармонических силовых полей. Вводимые масштабирующие множители в линейном или квадратичном соотношении подбирались на основании статистической обработки результатов теоретического анализа колебательного спектра, его сопоставления с оптическим экспериментом.

Существуют различные схемы масштабирования расчетных значений фундаментальных колебаний и системы гармонических силовых полей исследуемых молекулярных соединений. Подробно эти вопросы освещены в диссертации [9] и публикации [10].

При таком подходе возникает естественный вопрос: является ли операция масштабирования компенсацией ненадлежащего учета электронной корреляции в расчетных методах квантовой механики молекул (квантовой химии) или это метод эмпирического учета ангармонизма колебаний? Ответ на

этот вопрос, на наш взгляд, можно получить, осуществляя расчеты параметров адиабатического потенциала исследуемого соединения в ангармоническом приближении.

Такие расчеты для ряда соединений различных классов представлены в публикациях [11–16]. На их основе сделаны выводы, что метод функционала плотности [4], в определенной мере учитывающий электронную корреляцию [6], позволяет оценить систему гармонических силовых постоянных из квантовых расчетов, а операцию масштабирования следует рассматривать как метод учета ангармонизма колебаний.

Для учета влияния ангармонизма воспользуемся модельным гамильтонианом из оригинальной монографии [17]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \{ (P_s^2 + (v_s Q^s)^2 + F_{sr} Q^s Q^r Q^i + F_{stru} Q^s Q^r Q^i Q^u \}. \quad (1)$$

Здесь v_s – частоты гармонических колебаний; Q^a – нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми координатами ядер; F_{sr} и F_{stru} – кубические и квартичные силовые постоянные.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний:

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

где n_s – квантовые числа колебательного состояния, g_s – степень вырождения колебательных координат, χ_{sr} – ангармонические постоянные.

Выражения для ангармонических силовых постоянных, полученных во втором порядке адиабатической теории возмущения, имеют вид:

$$\begin{aligned} \chi_{ii} &= \frac{1}{4} \{ 6F_{iii} - 15(F_{ii})^2/v_i - \Sigma(F_{ij})^2 / v_j(8v_i^2 - 3v_j^2)/(4v_i^2 - v_j^2) \}, \\ \chi_{ij} &= \frac{1}{4} \{ F_{ijj} - 6(F_{ij}F_{ij}/v_i) - 4F_{ij}^2[v_i/(4v_i^2 - v_j^2)] - \Sigma(F_{ik} - (F_{kj})^2/v_k) - F_{ijk}v_k(v_k^2 - v_i^2 - v_j^2) / [(v_i + v_k + v_k)(v_i + v_k - v_k)(v_i - v_k + v_k)(v_i - v_k - v_k)] \}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из соотношений (3) нетрудно получить ангармонические поправки для сдвига фун-



даментальных состояний при учете ангармонизма колебаний: $X_{ii} = 2 \chi_{ii}$ и $X_i = 1/2 \sum \chi_{ir}$.

Резонансные частотные функции (знаменатели) в выражениях (3) ограничивают применение этих соотношений в случае малой энергетической щели между фундаментальным состоянием v_i и обертоном $v_j + v_k$.

В технологии «Gaussian-03», по умолчанию, условием применимости соотношения (3) является значение щели $v_i - v_j - v_k$ более 10 см^{-1} . В противном случае схема (3) в алгоритме, заложенном в технологии «Gaussian-03», заменится на схему учета резонансов Ферми, предложенную в монографии [18]:

$$E = \{(v_i + v_j + v_k) \pm (F_{ijk})^2 (1 + \delta_{jk})/2 + ((v_i - v_j - v_k)^2)^{0.5}\}/2. \quad (4)$$

Условие, налагаемое на применимость соотношений (3) и (4), в каждом численном эксперименте надо рассматривать индивидуально, поскольку это общее условие применимости теории возмущения. В технологии «Gaussian-03» предусмотрена возможность установления нужного значения энергетической щели для резонирующих колебательных состояний.

Использование технологии «Gaussian-03» с параметрами по умолчанию является основной причиной того, что ангармонические смещения фундаментальных полос для разных базисных наборов могут отличаться. Нередко на этом основании делается вывод о преимуществе того или иного базиса, хотя значения соответствующих кубических и квартичных силовых постоянных, входящих в выражения (3), от выбора базиса существенно не зависят [11–16]. Изменение порогового значения щели может снять остроту вопроса о «лучшем базисном наборе» при анализе колебательных состояний конкретного молекулярного соединения.

Для молекул циклопентана и циклопентена число резонирующих колебательных состояний при щели в 10 см^{-1} меняется в пределах от 12 до 23. Расхождение в вычисленных значениях фундаментальных состояний для частот валентных колебаний связей СН, как это следует из табл. 1, 2, может достигать 100 см^{-1} в зависимости от выбранного базиса. Лучшее согласие с экспериментом

дают базисы 6-311G(d,p) и 6-311+G(d,p). При этом влиянием поляризационных (p) и диффузионных эффектов (+, ++) можно пренебречь.

Следует подчеркнуть, что эксперимент по колебательным спектрам циклопентана и циклопентена, приведенный в монографии [1], касается жидкой фазы вещества, поэтому полосы имеют плохое разрешение, растянутые максимумы, размыты. В большей степени это относится к полосам, интерпретированным как валентные колебания связей СН. Для остальных полос выбор базиса расчета принципиального значения для интерпретации колебательных состояний не имеет.

Нелишне подчеркнуть, что численный эксперимент проведен для свободной молекулы. Сравнение таких расчетов корректнее проводить для газообразной фазы вещества и его паров. Тем не менее имеет место качественное согласие вычисленных и экспериментальных значений интенсивностей колебательных полос. Наиболее интенсивными являются полосы, интерпретированные как колебания связей СН. Характер поведения полос в спектрах ИК и КР в области ниже 1500 см^{-1} , который послужил аргументом, приведенным в монографии [1], при доказательстве плоской структуры углеродного кольца, сохраняется для неплоской модели пятичленного цикла.

Выводы

1. Неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала позволяют интерпретировать колебательные состояния циклопентана и циклопентена только в предположении неплоской конформации углеродного кольца.

2. Для получения хорошего согласия с экспериментом по колебательным состояниям следует производить расчеты в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

3. Квантовые расчеты позволяют оценить гармоническое силовое поле исследуемых молекул. Операцию масштабирования следует рассматривать как метод оценки влияния ангармонизма на смещение фундаментальных полос.



Список литературы

1. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
2. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 1983. 336 с.
3. Минкин В.И. Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 386 с.
4. Yoshida H., Takeda K., Okamura J. et al. New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol.106, №14. P.3580–3586.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Revision A.7. Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 2003.
6. Элькин М.Д. Кинематическая ангармоничность в электронно-графических исследованиях геометрии молекул // Журн. структ. химии. 1986. Т.27. С.42–46.
7. Элькин М.Д. К вопросу об использовании функции плотности вероятности в ангармонической теории рассеяния электронов молекулами // Журн. структ. химии. 1989. Т.30, №6. С.33–37.
8. Элькин М.Д., Костерина Э.К. Внутримолекулярная динамика и её математическое описание в задачах молекулярной спектроскопии и газовой электронографии // Хим. физика. 1994. Т.10, №1. С.38–42.
9. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 2004. 264 с.
10. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // Журн. физ. химии. 2007. Т.81, №4. С.680–689.
11. Элькин М.Д., Эрман М.А., Пулин В.Ф. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний пятичленных циклических соединений // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2006. №4, вып.4. С.38–44.
12. Элькин П.М., Эрман М.А. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний полихлорзамещенных дибензо-*p*-диоксинов // Журн. прикл. спектроскопии. 2007. Т.74, №1. С.21–24.
13. Элькин М.Д., Эрман Е.А., Пулин В.Ф. Колебательные спектры конформеров бензофенона // Журн. прикл. спектроскопии. 2007. Т.74, №5. С.563–568.
14. Элькин М.Д., Джалмухамбетова Е.А., Гречухина О.Н. Проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах урацила // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2008. Сер. Физика. Т.8, №2. С.24–30.
15. Элькин П.М., Пулин О.В., Джалмухамбетова Е.А. Теоретический анализ таутомерных форм пурина // Журн. прикл. спектроскопии. 2008. Т.75, №1. С.23–27.
16. Элькин П.М., Эрман Е.А., Пулин О.В. Квантово-химический расчет нормальных колебаний молекул замещенных пятичленных халькоген-гетероциклических соединений с учетом ангармонизма анализ структуры и спектров пятичленных циклических соединений // Журн. прикл. спектроскопии. 2009. Т.76, №2. С.170–175.
17. Amat G., Nielsen H.H., Torrago G. Rotation-vibration of polyatomic molecules. N.Y.: Pergamon Press, 1971. 580 с.
18. Герцберге Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.

УДК 530.182

КРИПТОГРАФИЯ ГЛАЗАМИ ФИЗИКА

Ю.Н. Зайко

ФГОУ ВПО Поволжская академия государственной службы им. П.А. Столыпина
E-mail: zyrnick@rambler.ru

Приведены результаты исследования криптоалгоритмов DES (США) и ГОСТ 28147-89 (Россия) методами нелинейной динамики. Исследуются точечные отображения, задаваемые важными элементами криптоалгоритмов – блоками подстановок (S-блоками). Продемонстрировано явление возврата. Исследована эргодичность рассматриваемых отображений. Оценка качества S-блока может быть выполнена с помощью отображения первого возвращения. Приведены результаты статистического исследования S-блоков. Показано, что отбор S-блоков ГОСТ из всего множества подстановок не связан с их случайным и равновероятным выбором из указанного множества.

Ключевые слова: криптография, подстановка, отображение, цикл, нелинейная динамика, явление возврата, эргодичность, ключ, S-блок, динамический хаос, лавинный эффект, перестановка.

Cryptography from the Physicist's Point of View

Yu.N. Zayko

The results of treating of crypto algorithms such as DES (USA) and GOST 28147-89 (Russia) with the help of nonlinear dynamics methods are presented. Point maps which are generated by the blocks

of substitutions (S-blocks) are investigated. The phenomenon of return is demonstrated. The ergodicity of these maps are treated. An estimation of quality of S-block could be made by maps of first return. The results of statistical treating of S-blocks are presented.

Key words: cryptography, substitution, mapping, cycle, nonlinear dynamics, return, ergodicity, key, S-box, dynamical chaos, avalanche effect, permutation.

Введение

Криптография является одним из основных средств защиты информации. Зашифровать информацию можно легко и, самое главное, быстро – сейчас для этого могут быть использованы различные алгоритмы как в программном, так и в аппаратном исполнении (о некоторых оговорках сказано ниже). Выполнить обратное преобразование без знания секретной информации – ключа,

