

СПЕКТРОСКОПИЯ
АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

УДК 539.193

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА
БИЦИКЛО[1.1.0]БУТАНА В РАМКАХ НЕЭМПИРИЧЕСКОЙ
АНГАРМОНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ© 2014 г. К. В. Березин*, В. В. Нечаев**, М. К. Березин*,
Н. Ф. Степанов***, С. В. Краснощеков***

* Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

** Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, 410053 Саратов, Россия

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

E-mail: sergeyk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2013 г.

Ангармонические колебательные ИК и КР-спектры в диапазоне до 4000 см^{-1} молекулы бицикло[1.1.0]бутана рассчитаны с помощью численно-аналитической реализации операторной теории возмущений Ван Флека второго порядка. Кубичные и квартичные силовые постоянные в нормальных координатах, а также кубические поверхности дипольного момента и поляризуемости найдены путем численного дифференцирования соответствующих первых и вторых производных, рассчитанных квантово-механическим методом MP2/cc-pVTZ. Для повышения точности предсказания колебательных переходов были использованы величины гармонических частот, полученные прецизионным квантово-механическим методом CCSD(T)/cc-pVTZ. Расчет ангармонических интенсивностей ИК и КР-спектров проведен с использованием канонических преобразований операторов дипольного момента и поляризуемости, разложенных в ряд Тейлора в равновесной конфигурации. Проанализировано отнесение экспериментальных колебательных полос в ИК и КР-спектрах. Показано, что ангармонический расчет с использованием указанной методики комбинирования более точных гармонических частот с ангармоническим силовым полем, получаемым более экономичным методом, позволяет уверенно интерпретировать большинство спектральных полос с учетом выявленных резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона.

DOI: 10.7868/S0030403414080054

ВВЕДЕНИЕ

Бициклобутан (бицикло[1.1.0]бутан, C_4H_6) был впервые синтезирован в начале 60-х годов прошлого века [1, 2]. Внутренние углы в двух треугольных циклах бициклобутана (БЦБ) приближенно равны 60° , что характеризует его как напряженное органическое соединение, которое перспективно в качестве энергоемкого вещества, а также в качестве исходного для органического синтеза.

Колебательные спектры и структура БЦБ исследовались экспериментально и теоретически в работах [3–8]. Поскольку существующие исследования, посвященные колебательному анализу этой молекулы, проводились в рамках гармонической модели, т.е. с использованием квадратичных силовых постоянных и первых производных от компонент вектора дипольного момента и тензора поляризуемости, целесообразно вернуться к вопросу об уточнении интерпретации экспериментальных спектров на основе более адекватной ангармонической модели.

Проведение детальной интерпретации колебательных спектров таких неклассических структур,

как БЦБ на основе характеристических частот для спектров известных соединений весьма затруднительно. Использование популярного метода масштабирования гармонического квантово-механического силового поля [9–11] или самих колебательных частот [12–17] является действенным средством подгонки теоретических гармонических частот к экспериментальным ангармоническим, однако это требует знания величин эмпирических масштабирующих множителей.

Наблюдаемые центры колебательно-вращательных полос поглощения (ИК) и рассеяния (КР) с достаточной точностью могут быть аппроксимированы эффективным гамильтонианом, зависящим от гармонических частот ω_r , постоянных ангармоничности x_{rs} и вектора квантовых чисел $\bar{v} = (v_1, v_2, \dots, v_M)$, отвечающих M нормальным модам [18]:

$$E(hc)^{-1} = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s} x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right).$$

Подгонка заведомо различных по своему физическому смыслу величин фундаментальных ко-

лебаний и гармонических частот друг к другу, равно как и привнесение эмпирической составляющей (априорное задание отнесения частот) придают процедуре масштабирования феноменологический характер и снижают ее надежность. Использование масштабирующих множителей (ММ) предполагает их переносимость, однако при наличии распространенного эффекта резонансных сдвигов частот перенос ММ может привести к нехарактеристичности ММ и, как следствие, к неверному отнесению.

Сами гармонические частоты могут быть сдвинуты относительно ангармонических на десятки обратных сантиметров, а в случае валентных С–Н-колебаний на величины порядка $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$. При наличии высокоточного квантово-механического гармонического силового поля и верного отнесения фундаментальных частот в процессе масштабирования остаются неучтенными ряд экспериментальных эффектов, которые в принципе не могут быть описаны гармонической моделью. К числу таких эффектов можно отнести резонансные сдвиги частот, перераспределение интенсивностей, а также наличие интенсивных обертонов и комбинационных переходов. Например, в случае молекулы БЦБ в области валентных С–Н-колебаний наблюдается около десяти интенсивных полос [3–7], хотя их должно быть шесть в гармонической модели. Не являются редкостью ситуации, когда колебательные волновые функции фундаментальных переходов настолько значительно перемешаны с функциями, отвечающими другим переходам, что отнесение наблюдаемых полос к фундаментальным становится неоднозначным.

Ввиду вышесказанного предпочтительным представляется неэмпирический теоретический подход, опирающийся на квантово-механическое моделирование ангармонических колебаний с использованием равновесной структуры и ангармонического потенциала исследуемой молекулы. Для десятиатомной молекулы БЦБ ангармонический расчет целесообразно проводить с использованием теории возмущений второго порядка (VPT2) [18–24], которая позволяет получить аналитические выражения для диагональных постоянных ангармоничности и недиагональных коэффициентов резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона.

При наличии множественных резонансов необходимо решать дополнительную вариационную задачу с включением значительного числа базисных функций и расчетом необходимых матричных элементов. Ввиду трудоемкости этой задачи и трудностью расчета различных типов резонансных коэффициентов Дарлинг-Деннисона для решения поставленной задачи более целесообразным представляется применение теории возмущений Ван Флека с использованием оператор-

ного представления гамильтониана и его численно-аналитического приведения к квазидиагональному виду [25–34]. Один из вариантов такого подхода [32] и был использован нами в настоящей работе для интерпретации экспериментальных колебательных спектров БЦБ.

МЕТОД РАСЧЕТА

Молекула БЦБ относится к точечной группе симметрии C_{2v} и имеет следующее разбиение нормальных колебаний по типам симметрии: $\Gamma = 9A_1 + 4A_2 + 5B_1 + 6B_2$. Равновесная геометрическая структура (r_e) и гармонические силовые поля молекулы БЦБ были рассчитаны с использованием квантово-механических методов MP2, CCSD(T) и базисным набором cc-pVTZ. Выбор этих методов и базисов обусловлен тем, что ранее (см., например, [33, 34]) была установлена их эффективность для ангармонического колебательного анализа молекул меньшего размера. На основе указанных данных с помощью стандартного метода Ельяшевича-Вильсона [35, 36] были определены гармонические частоты, формы колебаний и матрицы перехода от нормальных координат к декартовым.

Ангармонический анализ в варианте теории возмущений требует знания потенциала, представленного рядом Тейлора как минимум четвертого порядка, а также дипольного момента и поляризуемости молекулы (так называемые электрооптические параметры) в виде разложений Тейлора третьего порядка для каждой из векторных или тензорных компонент. Геометрические конфигурации молекулы, смещенные в нормальных координатах, могут быть рассчитаны на основе матрицы перехода от нормальных координат к декартовым. Шаг сеток для численного дифференцирования (девять равноотстоящих точек для одномерной и три на три для двумерной) был выбран равным $0.02\text{ \AA а.е.м.}^{1/2}$, где $1\text{ а.е.м.} = 1.66053886 \times 10^{-24}\text{ г}$. Далее были квантово-механически рассчитаны аналитические матрицы Гессе потенциала и первых производных от электрооптических параметров для каждой из 192 и 1104 смещенных конфигураций – для одномерных и двумерных смещений соответственно. Ангармоническое квартичное силовое поле и поверхности третьего порядка для указанных электрооптических параметров были далее рассчитаны, в частности, по формулам

$$\begin{aligned} \Phi_{ijk} = & (840\delta Q_i)^{-1} [672(\Phi_{jk}(+\delta Q_i) - \Phi_{jk}(-\delta Q_i)) - \\ & - 168(\Phi_{jk}(+2\delta Q_i) - \Phi_{jk}(-2\delta Q_i)) + 32(\Phi_{jk}(+3\delta Q_i) - \\ & - \Phi_{jk}(-3\delta Q_i)) - 3(\Phi_{jk}(+4\delta Q_i) - \Phi_{jk}(-4\delta Q_i))], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{ijk} = & (5040\delta Q_i^2)^{-1} [8064(\Phi_{jk}(\delta Q_i) + \Phi_{jk}(-\delta Q_i)) - \\ & - 1008(\Phi_{jk}(+2\delta Q_i) + \Phi_{jk}(-2\delta Q_i)) + \\ & + 128(\Phi_{jk}(+3\delta Q_i) + \Phi_{jk}(-3\delta Q_i)) - 9(\Phi_{jk}(+4\delta Q_i) + \\ & + \Phi_{jk}(-4\delta Q_i)) - 14350\Phi_{jk}(0)],\end{aligned}$$

где δQ_i — малое отклонение геометрической конфигурации молекулы от равновесной вдоль i -й нормальной координаты.

Коль скоро известна равновесная структура, потенциал и поверхности электрооптических свойств молекулы, дальнейшее решение колебательного уравнения Шредингера целесообразно проводить с помощью квантово-механической теории возмущений. Достаточно эффективен операторный вариант теории возмущений Ван Флека [25–34], который может быть реализован в форме численно-аналитического алгоритма редукции исходного колебательного гамильтониана Ватсона [32] к квазидиагональной форме с последующей численной диагонализацией, необходимой для учета небольшого числа резонансных взаимодействий. Суть метода состоит в том, что исходный гамильтониан, являющийся функцией нормальных координат и сопряженных импульсов, переводится в эквивалентную форму в представлении операторов рождения и уничтожения. Это представление обладает тем преимуществом, что для него могут быть легко найдены генераторы канонических преобразований (так называемые S -функции [18]), которые последовательно приводят исходный гамильтониан к требуемому виду по порядкам малости теории возмущений. При этом остающиеся недиагональные операторы, отвечающие более сильным взаимодействиям, непосредственно связаны с резонансами Ферми и Дарлинг-Деннисона.

Особенность использованного в настоящей работе подхода состоит в том, что операторное представление гамильтониана сохраняется в аналитической форме на всех этапах, предшествующих вычислению матричных элементов. При этом скалярные коэффициенты при операторах, зависящие от исходных параметров гамильтониана (таких как гармонические частоты, ангармонические силовые постоянные, вращательные постоянные и др.) и далее трансформирующиеся в процессе канонических преобразований сложным образом, хранятся в виде вещественных скалярных величин. На последнем этапе расчета выбирается определенный блок базисных функций многомерного гармонического осциллятора (ограниченный, например, суммарным числом квантов колебательного возбуждения), и канонически преобразованный гамильтониан легко интегрируется, поскольку интегралы от операторов рождения и уничтожения в указанных базисных функциях определяются тривиаль-

ным образом. Получаемая симметричная вещественная матрица относительно небольшого размера от нескольких сотен до нескольких тысяч строк и столбцов имеет разреженную структуру и может быть эффективно диагонализирована одним из библиотечных методов решения задачи на собственные значения. Получаемые на диагонали величины равны ангармоническим уровням колебательной энергии, а собственные векторы определяют коэффициенты перемешивания базисных функций, вносящих тот или иной вклад в ангармоническую волновую функцию. Если одна из базисных функций доминирует в итоговой, что имеет место в большинстве случаев при малых степенях колебательного возбуждения, то соответствующий уровень энергии может быть отнесен к конкретному набору квантовых чисел гармонической модели. Если при этом соответствующие нормальные моды образованы доминирующими внутренними координатами симметрии, то ангармонический уровень можно условно отнести к той или иной из координат.

Поскольку плотность ангармонического энергетического спектра резко возрастает с увеличением энергии, большую помощь для интерпретации спектра оказывает ангармонический расчет ИК и КР-интенсивностей [37–43]. Ввиду того, что может происходить значительное перераспределение интенсивностей между близкими колебательными состояниями, связанными резонансными взаимодействиями, гармоническая модель является совершенно недостаточной, и необходим явный учет смещения функций нулевого порядка. Следует также учитывать члены более высоких порядков в разложении электрооптических параметров.

Легко показать, что матричные элементы перехода для операторов дипольного момента и поляризуемости с ангармоническими волновыми функциями равны матричным элементам контактно-преобразованных операторов с волновыми функциями нулевого приближения [37–42]. Действительно, если ввести обозначения $\Psi_0^{(a)}$ и $\Psi_0^{(b)}$ для волновых функций нулевого приближения и ангармонических волновых функций, а также обозначить μ_α эффективный оператор дипольного момента (его проекцию на координатную ось α), то справедливо равенство

$$\langle \Psi_0^{(a)} | \mu_\alpha | \Psi_0^{(b)} \rangle = \langle \Psi_0^{(a)} | U \mu_\alpha U^{-1} | \Psi_0^{(b)} \rangle = \langle \Psi_0^{(a)} | M_\alpha | \Psi_0^{(b)} \rangle,$$

где M_α — контактно-преобразованный оператор дипольного момента, а унитарный оператор связывает точную волновую функцию с гармонической, $\Psi = U^{-1}\Psi_0$. Во втором порядке преобразо-

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические величины геометрических параметров молекулы БЦБ (длины связей — в ангстремах, углы — в градусах)

Параметр ^a	Эксперимент, [4]	Расчет, MP2/сс-pVTZ	Расчет, CCSD(T)/сс-pVTZ
$r_e(C_1-C_2)$	1.497 ± 0.003	1.5003	1.5007
$r_e(C_1-C_3)$	1.498 ± 0.004	1.4946	1.5006
$r_e(C_1-H_5)$	1.071 ± 0.004	1.0739	1.0759
$r_e(C_3-H_7)$	1.093 ± 0.008	1.0824	1.0848
$r_e(C_3-H_8)$	1.093 ± 0.008	1.0865	1.0890
$\angle(C_1-C_2-H_6)$	$128.4^\circ \pm 0.2^\circ$	127.36°	128.40°
$\angle(H-C-H)$	115.6°	115.03°	114.82°
$\angle(C_1-C_3-C_2)$	60.0°	60.25°	60.00°
$\angle(C_1-C_2-C_3)$	—	59.87°	60.00°
$\angle(C_3-C_1-H_5)$	130.4°	129.64°	129.88°
$\angle(C_3-*C_4)^b$	$122.7^\circ \pm 0.05^\circ$	121.99°	121.71°
$\angle(*C_3-H_7)^b$	$122.9^\circ \pm 0.08^\circ$	121.65°	121.52°
$\angle(*C_3-H_8)^b$	$121.6^\circ \pm 0.09^\circ$	123.33°	123.66°
$\angle(C_1-C_3-H_7)$	—	116.99°	116.92°
$\angle(C_1-C_3-H_8)$	—	118.37°	118.69°
Энергия, атом. ед.		-155.5940029	-155.6529117

^a Нумерация атомов дана в работе [7].^b Символом * обозначен центр связи между атомами углерода 1 и 5.

ванный оператор дипольного момента имеет вид [42]

$$M_\alpha = (\mu_\alpha^{(0)} + i[S_1, \mu_\alpha^{(0)}] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, \mu_\alpha^{(0)}]] + \\ + i[S_2, \mu_\alpha^{(0)}]) + (\mu_\alpha^{(1)} + i[S_1, \mu_\alpha^{(1)}] + \mu_\alpha^{(2)}),$$

где $\mu_\alpha^{(k)}$ — k -е возмущение оператора дипольного момента, а оператор S_k — генератор k -го контактного преобразования. Все вышесказанное в равной мере справедливо также для компонент тензора поляризуемости молекулы, которые преобразуются аналогично [39, 42, 43–45].

Применительно к задаче расчета ангармонических интенсивностей молекулы БЦБ вышеописанная процедура контактных преобразований компонент электрооптических параметров может быть реализована по той же схеме, что и преобразование гамильтониана, поскольку явный вид генераторов контактных преобразований определяется в процессе расчета энергетического спектра.

К сожалению, квантово-механический метод расчета молекулярных свойств MP2 недостаточно точно описывает потенциал молекул. Например, отклонение рассчитанных ангармонических частот валентных колебаний C–H может достигать десятков обратных сантиметров. Более продвинутые методы, такие как метод связанных кластеров CCSD(T), более полно учитывают корреляцию

электронов и обеспечивают существенно лучшее согласие с экспериментом. Однако их использование для расчета кватричных силовых полей больших молекул, коей является БЦБ, при современном уровне развития компьютеров нецелесообразно. Весьма эффективен гибридный подход [33, 44, 45], комбинирующий гармоническое силовое поле, получаемое методом CCSD(T), с кубичными и кватричными силовыми постоянными для метода MP2. Нормальные координаты определяются базовым методом MP2, в них проводится дифференцирование гессианов и поиск ангармонического силового поля. Однако на стадии решения уравнения Шредингера гармонические частоты заменяются на величины, полученные методом CCSD(T). Этот подход вполне оправдан теоретически, так как именно гармоническое силовое поле наиболее чувствительно к учету корреляции электронов [46].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия бициклобутана. Сопоставление геометрических параметров, вычисленных методами MP2/сс-pVTZ и CCSD(T)/сс-pVTZ, с экспериментально определенными величинами [4] представлено в табл. 1. Примечательно, что две тройки связанных атомов углерода образуют фактически равносторонние треугольники с длиной связи 1.5 Å. В целом экспериментальные и теоретиче-

Таблица 2. Гармонические (квантово-механические MP2/сс-pVTZ и CCSD(T)/сс-pVTZ) и фундаментальные (теоретические CVPT2 и наблюдаемые в эксперименте) частоты молекулы БЦБ (в см⁻¹)

Мода	Условное отнесение	Гармоническая частота I, MP2	Сдвиг, II—I	Гармоническая частота II, CCSD(T)	Сдвиг, III—II	CVPT2 III	Эксперимент, газ [7]	Ошибка расчета, Δ
<i>A</i> ₁								
<i>v</i> ₁	C—H вал.	3307.7	–35.2	3272.4	–139.2	3133.2	3131.2	2.0
<i>v</i> ₂	C—H вал.	3226.2	–43.7	3182.5	–138.2	3044.3	3043.7	0.6
<i>v</i> ₃	C—H вал.	3112.3	–35.6	3076.7	–139.7	2937.0	2935.4	1.6
<i>v</i> ₄	CH ₂ ножн.	1538.2	–4.9	1533.3	–41.9	1491.4	1501.3	–9.9
<i>v</i> ₅	C—C вал.	1298.7	–8.5	1290.2	–36.7	1253.4	1266.0	–12.6
<i>v</i> ₆	CH ₂ маятн.	1115.0	–6.1	1108.9	–22.8	1086.2	1080.7	5.5
<i>v</i> ₇	C—C вал.	880.1	–13.7	866.4	–14.0	852.4	838.8	13.6
<i>v</i> ₈	C—H веерн.	651.7	10.2	661.9	–19.0	642.9	656.9	–14.0
<i>v</i> ₉	C—C—C деф.	413.8	–1.0	412.8	3.8	416.6	422.5	–5.9
<i>A</i> ₂								
<i>v</i> ₁₀	CH ₂ твист.	1189.1	–3.8	1185.3	–32.9	1152.5	1140.0	12.5
<i>v</i> ₁₁	CH ₂ веерн.	1092.4	–1.7	1090.8	–30.2	1060.5	1063.0	–2.5
<i>v</i> ₁₂	C—H веерн.	935.6	–10.3	925.3	–19.5	905.8	908.6	–2.8
<i>v</i> ₁₃	C—C вал.	874.4	–9.1	865.3	–27.2	838.1	839.0	–0.9
<i>B</i> ₁								
<i>v</i> ₁₄	C—H вал.	3295.5	–35.5	3260.0	–136.7	3123.3	3119.7	3.6
<i>v</i> ₁₅	CH ₂ веерн.	1176.0	–3.9	1172.1	–32.3	1139.9	1145.0	–5.1
<i>v</i> ₁₆	CH ₂ твист.	1148.2	–3.3	1144.9	–33.6	1111.3	1110.0	1.3
<i>v</i> ₁₇	C—H веерн.	1003.0	–0.8	1002.2	–29.0	973.2	979.9	–6.7
<i>v</i> ₁₈	C—C вал.	758.4	–7.3	751.1	–19.7	731.4	736.7	–5.3
<i>B</i> ₂								
<i>v</i> ₁₉	C—H вал.	3229.1	–44.8	3184.3	–141.9	3042.4	3043.7	–1.3
<i>v</i> ₂₀	C—H вал.	3120.7	–38.1	3082.5	–103.9	2978.6	2968.7	9.9
<i>v</i> ₂₁	CH ₂ ножн.	1502.4	–4.1	1498.3	–45.7	1452.6	1453.0	–0.4
<i>v</i> ₂₂	C—C вал.	1329.0	–8.2	1320.8	–44.2	1276.6	1277.0	–0.4
<i>v</i> ₂₃	CH ₂ маятн.	1121.8	–15.5	1106.3	–23.1	1083.2	1092.0	–8.8
<i>v</i> ₂₄	C—H веерн.	955.5	–7.3	948.2	–15.2	933.1	935.2	–2.1

ские геометрические параметры достаточно хорошо согласуются друг с другом, при этом следует учитывать, что найденная в работе [4] методом микроволновой спектроскопии r_x -геометрия имеет несколько иной физический смысл, чем квантово-механические величины r_e .

Интерпретация ИК спектра. Наиболее достоверные экспериментальные данные приведены в работе Вайберга и сотр. 1990 г. [7], где заново измерены ИК и КР-спектры в газовой фазе (см. табл. 3, 6 и 8 [7]). Анализ спектра БЦБ целесообразно проводить по типам симметрии ввиду различий в правилах отбора и контурах полос.

Тип симметрии *A*₁. Полносимметричные колебания имеют контур полосы типа А (острый пик

Q-ветви) и поляризованы в спектрах КР. Все первые обертоны также относятся к этому типу симметрии. В этом блоке симметрии имеется девять фундаментальных колебаний, три из которых относятся к C—H-связям.

Теоретические частоты трех первых фундаментальных колебаний хорошо ($\Delta < 2$ см⁻¹) согласуются с экспериментом (табл. 2), их отнесение совпадает с [7]. В ангармонических состояниях *v*₁ и *v*₂ доминируют соответствующие гармонические моды, в то время как состояние *v*₃ сильно смешано в результате резонанса Ферми с обертоном 2*v*₁₆. Пары наблюдаемых полос 2935.4 и 2888 см⁻¹ [7] соответствуют предсказанные высокоинтенсивные колебания 2937.0 см⁻¹ с вкладом ω_3 , равным

21%, и 2878.0 см^{-1} с вкладом 34%. Однако ангармонический сдвиг ($\sim 140 \text{ см}^{-1}$) для колебания 2935.4 см^{-1} почти точно равен аналогичному сдвигу для ν_1 и ν_2 (табл. 2), поэтому на основе этого соображения именно эту частоту следует отнести к ν_3 . В таком случае полоса 2888 см^{-1} должна быть отнесена к обертону $2\nu_{16}$, а не к составному колебанию $\nu_4 + \nu_5$ [7].

В диапазоне $1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ расчет предсказывает множественные резонансы между фундаментальным колебанием ν_5 , составным колебанием $\nu_7 + \nu_9$ и обертонами $2\nu_8$ и $3\nu_9$. При этом экспериментально наблюдаются [7] три полосы: 1245 см^{-1} (слаб.), 1261.3 , 1266.0 (сред.) и 1295 см^{-1} (слаб.). Наиболее интенсивное колебание с частотой 1253.4 см^{-1} и наибольшим вкладом (44%) ν_5 близко по величине к полосе 1266.0 см^{-1} , относимой к ν_5 в [7]. Литературное отнесение двух других полос к $\nu_7 + \nu_9$ (1245 см^{-1}) и $2\nu_8$ (1295 см^{-1}) не противоречит расчету, предсказывающему для них величины 1227.4 (вклад $\nu_7 + \nu_9$ равен 50%) и 1281.8 см^{-1} ($2\nu_8$, 62%). Наблюдавшаяся ранее [6] полоса 1302 см^{-1} , скорее всего, относится к обертону $3\nu_9$, расчетное значение которого 1287.6 см^{-1} поляризовано, как и в эксперименте.

Область $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ трудна для интерпретации ввиду сильного резонанса Ферми между ν_7 и обертоном $2\nu_9$, в результате чего эти состояния образуют дублет активных в КР-спектре смешанных колебаний 826.1 и 852.4 см^{-1} . В этом же районе расположено расчетное более слабое в спектре КР и неактивное в ИК колебание ν_{13} (A_2) = 838.1 см^{-1} . Ранее в КР-спектре [6] Вайберг наблюдал полосы 838 и 848 см^{-1} , а позднее [7] добавил полосу 859 см^{-1} . Наблюдаемым полосам 837 (838.8 см^{-1} в ИК спектре) и 859 см^{-1} очевидно соответствуют ν_7 и обертон $2\nu_9$, что согласуется с отнесением Вайберга [7].

Как видно из табл. 2, колебания $\nu_4\text{--}\nu_9$ смещены вниз в среднем на 10 см^{-1} , что, вероятно, обусловлено систематической ошибкой квантово-механического метода.

Тип симметрии A_2 . Эти колебания неактивны в ИК спектрах и деполаризованы в КР-спектрах. Как отмечается в [7], в этом блоке симметрии отнесение полосы $\nu_{12} = 908.6 \text{ см}^{-1}$ следует считать достоверным, поскольку это колебание интенсивно (что подтверждается нашим расчетом), и для него в спектре отсутствует Q -ветвь. Отнесение остальных полос было сделано на основе близости к расчетным значениям [7].

Наш расчет для ν_{10} дает значение 1152.5 см^{-1} , с которым хорошо согласуются экспериментальные величины 1140 см^{-1} в ранней работе Вайберга [6] и 1159 см^{-1} (ИК, крист.) в работе Алексаняна с

сотр. 1976 г. [5]. При этом Вайберг ранее [6] верно отнес полосу 1140 см^{-1} к ν_{10} , а в более поздней работе ошибочно, как мы полагаем, исправил на значение 1172 см^{-1} . Отнесение колебания ν_{11} к наблюдаемой полосе 1063 см^{-1} в работе [7] хорошо согласуется с настоящим расчетом, который предсказывает значения 1060.5 см^{-1} .

Остающееся четвертое колебание в этом блоке симметрии ν_{13} имеет расчетное значение, которое может соответствовать обнаруженной ранее [6] полосе 848 см^{-1} или подтвержденной позднее [7] полосе 839 см^{-1} , хорошо согласующейся с расчетом.

Тип симметрии B_1 . Колебания этого типа имеют контуры типа В (интенсивные P -, Q -ветви), в то время как колебания типа B_2 имеют контуры А (интенсивная Q -ветвь).

В этом блоке проблематичным является отнесение колебаний ν_{15} и ν_{16} . Литературные данные об отнесении наблюдаемых полос к этим переходам противоречивы [5–7]. Расчетное колебание $\nu_{15} = 1139.9 \text{ см}^{-1}$ должно быть активно в ИК и КР-спектрах. Судя по всему, наблюдаемая в ИК спектре полоса 1145 см^{-1} относится именно к этому колебанию. Алексанян наблюдал [5] широкую полосу 1143 см^{-1} в ИК спектре жидкой фазы БЦБ. Вайберг относит полосу 1145 см^{-1} к составному колебанию $\nu_9 + \nu_{18}$, расчетная интенсивность которого в ИК и КР-спектрах по сравнению с интенсивностью ν_{15} меньше на порядок, хотя предсказанная частота для $\nu_9 + \nu_{18}$ равна 1147.7 см^{-1} , т.е. близка к ν_{15} . Вайберг предположил [7], что полоса малоинтенсивного в ИК-спектре колебания ν_{16} скрыта в P -, Q -ветвях ν_{15} , хотя в них, скорее всего, скрывается именно $\nu_9 + \nu_{18}$, а колебание ν_{16} расположено существенно ниже.

Расчет предсказывает частоту колебания ν_{16} равной 1111.3 см^{-1} , причем его ИК интенсивность весьма велика (23.1 км/моль), а интенсивность в КР-спектре является слабой. Этой частоте хорошо соответствует интенсивная экспериментальная полоса 1110.0 см^{-1} , отсутствующая в КР-спектре. Таким образом, можно уверенно отнести эту полосу к ν_{16} . Вайберг сделал верное отнесение $\nu_{16} = 1113 \text{ см}^{-1}$ в ранней работе 1977 г. [6], а затем исправил на неправильное (1092.0 см^{-1}) позднее в 1990 г. [7].

Наблюдаемым в КР-спектре полосам 1080.7 см^{-1} (пол.) и 1092.0 см^{-1} соответствуют близкие расчетные частоты $\nu_{23} = 1083.2 \text{ см}^{-1}$ (B_2 , депол.) и $\nu_6 = 1086.1 \text{ см}^{-1}$ (A_1 , пол.) с близкими в КР интенсивностями. Поэтому полоса 1080.7 см^{-1} (пол., [6]) относится к ν_6 , а неверно отнесенная полоса 1092.0 см^{-1} относится к ν_{23} другого типа симметрии. Остальные фундаментальные коле-

бания этого типа симметрии (ν_{14} , ν_{17} , ν_{18}) хорошо согласуются с литературным отнесением и экспериментом [7].

Тип симметрии B_2 . Такие колебания имеют тип контура А с интенсивной Q -ветвью. Как отмечено выше, фундаментальное колебание ν_{23} было неверно отнесено [7] к полосе 1080.7 см^{-1} , которая считалась также соответствующей ν_6 .

Вызывает затруднение отнесение колебания ν_{22} , которому приписываются [7] полоса 1261.3 см^{-1} (также 1266.0 см^{-1}). Оно имеет малую интенсивность в ИК-спектре и небольшую в КР (депол.). Расчетная величина 1276.6 см^{-1} примерно соответствует указанным величинам, а также слабой полосе 1277 см^{-1} , найденной в ранней работе [5]. Скорее всего полоса поглощения ν_{22} скрыта в ветвях вращательной структуры сильной полосы 1266.0 см^{-1} , и установить ее точное значение не представляется возможным. Мы условно относим ν_{22} к полосе 1277 см^{-1} , наблюдавшейся для жидкой фазы [5].

Наконец, необходимо уточнить отнесение колебания ν_{21} . В работе [7] к нему относят полосу 1484.6 см^{-1} . Однако расчет показывает, что соседняя полоса 1453 см^{-1} , относимая к обертоном $2\nu_{18}$, гораздо лучше соответствует расчетному значению $\nu_{21} = 1452.6\text{ см}^{-1}$, активной и деполаризованной в КР. При этом в более ранней работе Вайберга [6] также наблюдалась дополяризованная полоса 1456 см^{-1} . Расчетная интенсивность обертона $2\nu_{18}$ на порядок меньше интенсивности ν_{21} , и его частота равна 1457.6 см^{-1} . На этих основаниях мы относим полосу 1453 см^{-1} к колебанию ν_{21} , что совпадает с более ранним отнесением Вайберга [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненного теоретического ангармонического колебательного анализа с использованием гибридного квантово-механического потенциала и численно-аналитической реализации пертурбативного решения колебательного уравнения Шредингера уточнено отнесение фундаментальных частот молекулы БЦБ.

В отличие от всех предыдущих публикаций, посвященных этой молекуле, колебательный анализ проделан на основании исключительно теоретических данных, не прибегая к подгонке силового поля или привнесения в расчет ангажированной эмпирической информации, такой как заранее заданное отнесение колебаний. В процессе анализа экспериментальной информации использованы теоретические данные о величинах частот колебаний, их интенсивностях в ИК и КР спектрах, а также о виде ангармонической колебательной волновой функции.

Проделанный расчет показал, что значительное число фундаментальных колебаний активно участвуют в резонансах, в том числе множественных. Это обуславливает эффекты сдвига частот, которые не могут быть смоделированы в рамках гармонических расчетов. В результате резонансов интенсивности активно перераспределяются между колебательными состояниями, что также нельзя описать гармонической моделью.

В результате выполненного колебательного анализа изменено отнесение четвертой части фундаментальных частот, а также ряда обертонов и составных частот. Полученные результаты могут впоследствии уточняться, поскольку, во-первых, не рассматривалось отнесение частот изотопных модификаций БЦБ, а во-вторых, использованное силовое поле и равновесная геометрическая ядерная конфигурация могут быть получены с использованием более совершенных квантово-механических моделей.

Проделанное исследование подтвердило эффективность объединения данных о гармонической и ангармонической составляющих силового поля молекулы, получаемых методами с различной степенью точности и экономичности. Показано, что критически важными являются именно данные о гармонических частотах.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса “Чебышев” МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiberg K.B., Lapman G.M.* // *Tetrahedron Lett.* 1963. V. 4. № 30. P. 2173.
2. *Srinivasan R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. № 24. P. 4045.
3. *Haller I., Srinivasan R.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. № 9. P. 2745.
4. *Cox K.W., Harmony M.D., Nelson G., Wiberg K.B.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. № 5. P. 1976.
5. *Алексамян В.Т., Езерницкая М.Г., Зотова С.В., Абрамова Н.М.* // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1976. № 1. С. 81.
6. *Wiberg K.B., Kevin S. Peters K.S.* // *Spectrochim. Acta.* 1977. V. 33. № 3–4. P. 261.
7. *Wiberg K.B., Waddell S.T., Rosenberg R.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 6. P. 2184.
8. *Jensen J.O.* // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2003. V. 631. № 1–3. P. 157.
9. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 24. P. 7037.
10. *Allen W.D., Császár A.G., Horner D.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 17. P. 6834.
11. *Краснощекоев С.В., Тюлин В.И., Степанов Н.Ф.* // *ЖФХ.* 2003. Т. 77. № 7. С. 1260.
12. *Scott A.P., Radom L.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 41. P. 16502.

13. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. № 4. P. 477.
14. Sinha P., Boesch S.E., Gu C., Wheeler R.A., Wilson A.K. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 42. P. 9213.
15. Irikura K.K., Johnson R.D., Kacker R.N. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 37. P. 8430.
16. Merrick J.P., Moran D., Radom L. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 45. P. 11683.
17. Borowski P. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 15. P. 3866.
18. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational/Rotational Spectra. Prague: Academia, 1982.
19. Nielsen H.H. // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. № 2. P. 90.
20. Califano S. Vibrational States. London: Wiley, 1976, 335 p.
21. Martin J.M.L., Lee T.J., Taylor P.R., Francois J.-P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 7. P. 2589.
22. Martin J.M.L., Taylor P.R. // Spectrochim. Acta A. 1997. V. 53. № 8. P. 1039.
23. Hänninen V., Halonen L. // Mol. Phys. 2003. V. 101. № 18. P. 2907.
24. Matthews D.A., Vásquez J., Stanton J.F. // Mol. Phys. 2007. V. 105. № 19–22. P. 2659.
25. Primas H. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 710.
26. Birss F.W., Choi J.H. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 4. P. 1228.
27. Tyuterev V.G., Perevalov V.I. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 74. № 3. P. 494.
28. Макушкин Ю.С., Тютереv В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 235 с.
29. Sibert E.L. III // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 7. P. 4378.
30. Joyeux M., Sugny D. // Can. J. Phys. 2002. V. 80. P. 1459.
31. Lamouroux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452. № 1–3. P. 225.
32. Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 14. P. 3691.
33. Krasnoshchekov S.V., Craig N.C., Stepanov N.F. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 14. P. 3041.
34. Krasnoshchekov S.V., Stepanov N.F. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 18. P. 184101.
35. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. В двух томах. М.: ГТТИ, 1949.
36. Wilson E.B., Decius J.C., Cross P.C. Molecular Vibrations: the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. N.Y.: McGraw-Hill, 1955.
37. Secroun C., Barbe A., Jouve P. // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 45. P. 1.
38. Geerlings P., Berckmans D., Figeys H.P. // J. Mol. Struct. 1979. V. 57. P. 283.
39. Montero S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 1. P. 23.
40. Berckmans D., Figeys H.P., Geerlings P. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1986. V. 148. P. 81.
41. Willetts A., Handy N.C., Green W.H.Jr., Jayatilaka D. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5608.
42. Краснощечков С.В., Нечаев В.В., Исаева Е.В., Степанов Н.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. № 1. С. 27.
43. Bloino J., Barone V. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 12. P. 124108.
44. Begue D., Carbonniere P., Pouchan C. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 20. P. 4611.
45. Puzzarini C., Biczysko M., Barone V. // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 3702.
46. Allen W.D., Császár A.G. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 3015.