

УДК 535.338.41+539.193

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ОСНОВНОМ S_0 ($^1A'$) И ВОЗБУЖДЕННОМ S_1 ($^1A''$) ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин

(кафедра физической химии)

На основе компьютерного анализа электронно-колебательной структуры УФ-спектра бензальдегида построены две новые таблицы Деландра, получены крутильные уровни до $v' = v'' = 7$ и уточнены потенциалы внутреннего вращения в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях.

Одним из самых перспективных методов исследования внутреннего вращения (ВВ) становится анализ колебательной структуры УФ-спектров молекул в газовой фазе [1–7]. Достоинством этого метода является обилие переходов, в которых задействованы высокие уровни крутильных колебаний обоих электронных состояний S_0 и S_1 [4, 5]. Эта же особенность представляет и естественную трудность, поскольку объективная расшифровка такого спектра является весьма сложной задачей. Однако в последние годы удалось создать комплекс обрабатывающих программ, облегчающих анализ УФ-спектра [8].

Исследования УФ-спектров производных бензальдегида были начаты ранее [1–3] и обобщены в [9]. Эти молекулы исследовали и другими методами, включая микроволновые [10], колебательные (ИК и КР) спектры [9, 11–13], Фурье-спектры [14, 15]. Изучение микроволновых спектров [10] и электронографические исследования [16, 17] позволило получить хорошие структурные данные. В последние годы были выполнены также квантово-механические расчеты достаточно высокого уровня [16–19]. Цель настоящей работы состоит в более тщательном анализе полученного ранее спектра бензальдегида [1] с использованием нового комплекса программ и уточнении потенциала ВВ.

В табл. 1 приведены сведения о колебательных частотах, выявленных в УФ-спектре бензальдегида. В табл. 2 дано отнесение УФ-спектра, сделанное в настоящей работе. Оно несколько отличается от работы [1]. В табл. 3 для крутильных колебаний приведены две новые Таблицы Деландра (ТД), соответствующие отнесению табл. 2: от полосы ν_{00} и от полосы ν_5' ($+728 \text{ см}^{-1}$). Переходы, входящие в обе эти таблицы, опираются на крутильные уровни S_0 состояния и их усреднение позволяет надежно вычислить эти уровни до $v'' = 7$ (табл. 4).

Крутильные уровни верхнего S_1 состояния во второй ТД несколько сдвинуты, т.к. они являются составными и описываются уравнением, где присутствует перекрестная ангармоничность x_{15}' :

$$\Delta v_1' = \omega_e' n + \omega_e x_e' n(n+1) + x_{15}' n \nu_5', \quad (1)$$

здесь n – квантовое число крутильного колебания S_1 -состояния. Расчет по этому уравнению с использованием уровней, найденных от 0-0-полосы и полосы S_0^1 , позволяет вычислить величину x_{15}' . Это, в свою очередь, позволяет уточнить кру-

тильные уровни возбужденного S_1 -состояния по двум ТД (табл. 5). Получены оценки и некоторых других частот возбужденного состояния (табл. 1). Микроволновые спектры бензальдегида изучены для двух изотопических видов [10]. В табл. 6 приведены структурные параметры, оптимизированные по трем экспериментальным моментам инерции обоих изотопических видов. Эти параметры согласуются с квантово-механическими расчетами и электронографическими данными [16, 17]. Они также близки соответствующим структурным параметрам для молекул бензоилфторида и бензоилхлорида [3, 4]. Эти данные позволяют построить для S_0 -состояния необходимую зависимость $F(\varphi)$ (табл. 6). Геометрические параметры бензальдегида в возбужденном S_1 -состоянии ранее не вычислялись. Для фрагментов СОН и СОД они приняты в соответствии с характерными изменениями в этих группах, найденными в возбужденных состояниях молекул глиоксаля и оксалилгалогенидов [20]. Оцененные параметры (табл. 6) в свою очередь, позволяют получить аналогичную зависимость $F(\varphi)$ для возбужденного состояния.

Использование вновь полученных крутильных уровней, позволяет уточнить потенциал ВВ

$$V(\varphi) = 1/2 \sum V_n (1 - \cos n \varphi) \quad (2)$$

для основного и возбужденного состояний (табл. 7, 8). Нетрудно видеть, что они согласуются с работой [1], но довольно сильно противоречат работе [15]. Квантовомеханические расчеты для бензальдегида [18] подтверждают полученный нами потенциал.

Обсуждение

Проблему восстановления потенциала ВВ по экспериментальным данным целесообразно решать, выбирая из разных работ самые надежные опытные величины, являющиеся фундаментальными для построения потенциала (частоты, ΔH_0^0 , $\Delta H^{\#}$, φ_0^1 и т.д.). Известно, что разные экспериментальные методы имеют свои систематические ошибки и приводят к разным результатам. Поэтому главной задачей при отборе экспериментальных данных является исключение или учет этих систематических ошибок. Так, модернизация стандартного метода решения задачи для симметричных волчков, основанного на решении уравнения Матье, привела к серьезному улучшению этого метода [21].

Таблица 1

Значения колебательных частот основного и возбужденного электронных состояний, выявленные из анализа УФ-спектра бензальдегида (в см⁻¹)

N*	Отнесе-ние [12]	Сим-мет-рия	Жидкость				Газ		Настоящая работа	
			ИК		КР		ИК		основ сост	возб сост
			[12]	[11]	[12]	[11]	[13]	[15]		
1	$\chi_{\text{крупт}}$	a''	133	127	126	125	111[14]	110,9	110,9	138
2	$\delta_{\text{деф}}(\phi)$	a'	221	224	229	225	223	223,8	221	191
3	$\rho_{\text{асерн}}(\phi)$	a''	245	240	246		234,237[22]		239	
4	ν_{16a}	a'	410							396
5	ν_{10a}	a''	688	692			688			728
6	ν_1	a'	834		832		848			834
7	$\omega_{\text{асерн}}$	a''	1010				1003			1289
8	ν_{9b}	a'	1170		1172		1167			1091
9	$\rho_{\text{с-с}}(\phi)$	a'	1206		1209		1202			1184

* Нумерация колебательных частот, принятая в настоящей работе

Таблица 2

Частоты переходов в УФ-спектре паров бензальдегида

N	ν (см ⁻¹)	Отнесение	N	ν (см ⁻¹)	Отнесение
1	28277,0	$4_0^1 1_4^3$	23	27162,2	$2_0^1 1_2^2, 1_5^6$
2	28247,6	$7_0^1 1_2^2$	24	27129,7	$2_0^1 1_1^1$
3	28227,4	$7_0^1 1_1^1$	25	27103,5	2_0^1
4	28202,1	7_0^1	26	27075,5	1_1^2
5	28124,6	$5_0^1 1_1^4$	27	27050,9	1_0^1
6	28097,1	9_0^1	28	27020,3	$2_0^1 1_2^1$
7	28031,2	$8_0^1 1_1^1$	29	26990,4	1_3^3
8	28003,9	8_0^1	30	26965,9	1_2^2
9	27746,9	6_0^1	31	26953,7	1_7^6
10	27721,4	$5_0^1 1_2^2$	32	26940,3	1_1^1
11	27680,0	$5_0^1 1_1^1$	33	26922,0	
12	27652,5	$5_0^1 1_4^3$	34	26912,8	0_0^0
13	27640,6	5_0^1	35	26883,6	1_4^3
14	27612,1	$5_0^1 1_3^2$	36	26856,9	1_3^2
15	27529,3	$5_0^1 1_1^0$	37	26830,1	1_2^1
16	27470,3	$4_0^1 1_1^2$	38	26801,8	1_1^0
17	27443,3	$4_0^1 1_0^1$	39	26768,8	$2_0^1 1_3^0$
18	27334,4	$4_0^1 1_1^1$	40	26720,5	$2_1^0 1_1^1$
19	27308,9	4_0^1	41	26711,0	
20	27279,9	$4_0^1 1_4^3$	42	26691,6	2_1^0
21	27214,5	$2_0^1 1_4^4$	43	26674,5	3_1^0
22	27188,5	$2_0^1 1_3^3$	44	26638,5	$4_0^1 1_6^2$

Таблица 3

Таблица Деландра от 0-0-полосы и от фундаментальной частоты возбужденного состояния ν'_5

От 0-0-полосы

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	34*	38						
1	27	32	37					
2		26	30	36				
3				29	35			
4								
5								
6						23		31

От $\nu'_5 = 728$ см⁻¹

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2	3	4
0	13	15			
1		11			
2			10	14	
3					12
4		5			

* В таблицах Деландра указаны номера линий N, приведенных в табл 2

Таблица 4

Таблица 5

Уровни крутильного колебания w_e , x_{11} в S_0 состоянии, полученные из разных таблиц Деландра (см^{-1})

Уровни крутильных колебаний w_e и x_{11} в S_1 состоянии (см^{-1})

Переход	0-0	$\nu' = 728 \text{ см}^{-1}$	Средние
0-1	111,0	110,8	110,9+0,1
0-2	220,8	220,4	220,6+0,2
0-3	329,3	329,0	329,2+0,2
0-4	436,6	436,5	436,5+0,1
0-5	542,6	542,8	542,7+0,1
0-6	647,5		647,5+0,3
0-7	751,1		751,1+0,3
w_e	112,2	111,3	111,7+0,5
$-x_{11}$	0,6	0,55	0,6+0,05

Переходы	от 0_0^0	от 5_0^1	Средние*
0-1	138,2	137,3	137,8 ± 0,5
0-2	273,9	272,9	273,4 ± 0,5
0-3	406,9	406,9	406,9 ± 0,5
0-4	537,5	539,3	538,4 ± 0,9
0-5	665,4	670,0	667,7 ± 2,3
0-6	790,8		790,8 ± 2,5
0-7	913,7		913,7 ± 2,5
w_e	140,5	140,1	140,3 ± 0,6
$-x_{11}$	1,2 ± 0,5	0,8 ± 0,4	1,0 ± 0,4

* Уровни усреднены по двум ТД (0_0^0 и 5_0^1) Для ТД (5_0^1) крутильные уровни вычислены из экспериментальных данных (Табл. 2, 3) по уравнению $w_{v_n} = nw_e + n(n+1)x_{11} + n x_{15} \nu_s$, где $x_{15} = 14,0 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$

Таблица 6

Сравнение экспериментальных моментов инерции I_A , I_B , I_C (ат. ед. массы Å^2) [10] с вычисленными для оптимизированной геометрии бензальдегида C_6H_5-COR ($R = H, D$)

R	S_0		Δ	Параметр (Å , град)	Настоящая работа***	
	Эксперимент* [18]	Расчет**			S_0	S_1
H	$I_A=96,551$	$I_A=96,556$	0,005	C=O	1,218	1,238
	$I_B=323,08$	$I_B=322,965$	0,115	C-H	1,108	1,108
	$I_C=419,504$	$I_C=419,521$	0,017	C-C	1,489	1,468
	$\Delta=-0,127$			$\angle CCO$	122,9	123,5
		$F = 1,8627 \text{ см}^{-1}$		$\angle CCH$	117,5	119,0
D	$I_A=98,966$	$I_A=98,947$	0,019	C=O	1,218	
	$I_B=328,030$	$I_B=328,052$	0,022	C-D	1,098	
	$I_C=426,880$	$I_C=427,000$	0,120	C-C	1,489	
	$\Delta=-0,116$			$\angle CCO$	122,9	
		$F=1,5795 \text{ см}^{-1}$		$\angle CCH$	116,5	

* Переводной множитель 505376,25

** Если принять в бензольном кольце $r(C-C) = 1,397 \text{ Å}$ и $r(C-H) = 1,084 \text{ Å}$

*** Для S_0 (см^{-1}) $F_0 = 1,7717$, $F_2 = 0,0882$, $F_3 = 0,0027$ Для S_1 (см^{-1}) $F_0 = 1,7565$, $F_2 = 0,0891$, $F_3 = 0,0028$

Таблица 7

Сравнение экспериментальных и расчетных уровней крутильных колебаний в основном S_0 и возбужденном S_1 электронных состояниях (см^{-1})

Переход	S_0			S_1		
	$\omega_{\text{эксп}}$	$\omega_{\text{расч}}$	Δ	$\omega_{\text{эксп}}$	$\omega_{\text{расч}}$	Δ
0-1	110,9	110,8	0,1	138,2	138,1	0,1
0-2	220,6	220,6	0,0	273,8	273,8	0,0
0-3	329,2	329,2	0,0	406,9	406,9	0,0
0-4	436,5	436,7	-0,2	537,5	537,5	0,0
0-5	542,7	542,8	-0,1	665,4	665,5	-0,1
0-6	647,5	647,6	-0,1	790,8	790,9	-0,1
0-7	751,1	750,8	0,3	913,7	913,6	0,1

Таблица 8

Параметры V_2 и V_4 потенциальной функции внутреннего вращения $V(\varphi)$ бензальдегида в основном (${}^1A'$) и возбужденном (${}^1A''$) электронных состояниях (см^{-1})

Симметрия	F	V_2	V_4	Ссылка
${}^1A'$	$1,90 \pm 0,1$	1900 ± 120	-66 ± 20	[1]
	1,8627	2025 ± 10	-87 ± 4	Наст раб
	1,890	1611 ± 22	22 ± 7	[15]
	STO-3G	2030	-25	[18]
${}^1A''$	1,90	2240 ± 150	90 ± 30	[1]
	1,848	2480 ± 8	48 ± 3	Наст раб

Каждый экспериментальный метод имеет свои недостатки, которые необходимо выявить. Особенно это важно для информации, получаемой из Фурье-спектров. Результаты настоящей работы и данные работы [15] для молекулы бензальдегида предоставляют такую возможность. В табл. 9 приведены уровни крутильных колебаний молекулы бензальдегида в S_0 -состоянии, полученные нами и в работе [15]. Нетрудно видеть, что переходы, найденные в Фурье-спектрах для высоких значений ν , не соответствуют уровням, найденным в УФ-спектрах, т. е. не являются правильными по отношению. Это связано главным образом с низкой интенсивностью полос в Фурье-спектре. Слабые полосы в Фурье-спектрах при их широком контуре требуют коррекции от пика к истинному началу полосы, которое может быть расположено как выше, так и ниже по частоте от положения пика Q -полосы.

Малое число горячих переходов не позволяет производить отнесение их с достаточной надежностью. Подобные расхождения наблюдаются и для других молекул [3, 4, 15]. Поэтому отнесение переходов для высоких значений ν в Фурье-спектрах представляет большую трудность и, как правило, не является надежным. Между тем уровни, найденные в УФ-спектрах, получены из разных ТД, и каждая ТД многократно подтверждает крутильные уровни как основного, так и возбужденного состояний.

Таким образом, мы приходим к выводу, что к крутильным переходам для высоких значений ν , получаемым из Фурье-спектров, необходимо относиться с определенной осторожностью.

Выводы

Применен новый комплекс программ для расшифровки колебательной структуры УФ-спектров. Крутильные уровни обоих электронных состояний для бензальдегида уточнены с помощью усреднения по разным ТД. Надежность этого способа определения уровней подтверждается их хорошим совпадением в разных ТД.

Геометрические параметры бензальдегида, предложенные в настоящей работе, не противоречат электронографическим данным и квантовомеханическим расчетам. Эти параметры довольно точно соответствуют экспериментальным моментам инерции.

Использование УФ-спектров позволило существенно уточнить $V(\varphi)$ в S_0 - и S_1 -состояниях для молекулы C_6H_5-COH .

Сравнение крутильных уровней, найденных из УФ-спектров для молекул типа C_6H_5-COR ($R=H,D,F,Cl$), с данными работ группы Дюрига [15] показывает, что они существенно различаются. Причин таких расхождений может быть несколько и главная, вероятно, состоит в том, что полосы ИК-спектров для горячих переходов имеют малую интенсивность.

Таблица 9

Экспериментальные значения крутильных переходов бензальдегида C_6H_5COH и их отнесение (cm^{-1})

Переход	Настоящая работа		[15]		
	$\Delta\nu$	$\delta(\Delta\nu)$	$\Delta\nu$	$\delta(\Delta\nu)$	вероятное отнесение
0-1	110,9		110,85		
		1,2		1,3	
1-2	109,7		109,5		(109,7+108,6)/2 = 109,2
		1,1			
2-3	108,6			3,0	
		1,3			
3-4	107,3		106,5		(107,3+106,2)/2 = 106,7
		1,1			
4-5	106,2			2,3	
		1,4			
5-6	104,8		104,2		(104,8+103,5)/2 = 104,2
		1,3			
6-7	103,5				

Работа частично поддержана грантом РФФИ 96-15-97469 для «Ведущих научных школ»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Глебова ЛА, Пентин ЮА, Тюлин ВИ // Вестн Моск ун-та Сер 2 Химия 1980 21 С 22
- 2 Глебова ЛА, Пентин ЮА, Тюлин ВИ // Вестн Моск ун-та. Сер 2 Химия 1980 21 С 125
- 3 Глебова ЛА, Пентин ЮА, Тюлин ВИ // Вестн Моск ун-та Сер 2 Химия 1983 24 С 234
- 4 Королева ЛА, Тюлин ВИ, Матвеев ВК, Пентин ЮА // Вестн Моск ун-та Сер 2 Химия 1999 40. С 9
- 5 Королева ЛА, Тюлин ВИ, Матвеев ВК, Пентин ЮА // Вестн Моск ун-та Сер 2 Химия 1998 39 С 20
- 6 Hollas JM, Gregorek E, Goodman L // J Chem Phys 1968 49. P 1745
- 7 Stockburger M // Zeit Phys Chemie 1962 31. P 350
- 8 Матвеев ВК, Тюлин ВИ // ЖСХ 1997 38. С 363
- 9 Глебова ЛА Автореф дис канд хим наук М, 1981
- 10 Kakar RK, Rinehart EA, Quade CR, Kojima T // J Chem Phys 1970 52. P 3803
- 11 Silver HG, Wood JL // Trans Faraday Soc 1964 60. P 5
- 12 Zwarich R, Smolarek J, Goodman L // J. Mol Spectr 1971 38. P 336
- 13 Sarin VN, Jain YS, Bist HD // Thermochim Acta 1973 6. P 39
- 14 Miller FA, Fateley WC, Witkowska FA // Spectrochim Acta 1967 23A P 891
- 15 Little TS, Durig JR, Bist HD, Furig K // J Mol Struct 1985 129. P 45
- 16 Borisenko KB, Bock CW, Harqittai J // J Phys Chem 1996 100. P 7426
- 17 Тафипольский МА Автореф дис канд хим наук М, 1997
- 18 Penner GH, George P, Bock CW // J Mol Struct 1987 152. P 201
- 19 Head-Gordon M, Pople JA // J Phys Chem 1993. 97. P 1147
- 20 Тюлин ВИ, Курамишина ГМ, Пентин ЮА, Ле Хью Хо // ЖСХ 1997 38. С 287
- 21 Тюлин ВИ, Бачи-Том ПАЛ, Матвеев ВК // Изв АН 1999 №2 С 239
- 22 Brown FB // Spectrochim Acta. 1967 23A. P 462

Поступила в редакцию 22 09 98