

УДК 539.193

РАСЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ПОЛНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА *транс*-1,3-БУТАДИЕНА

С.В. Краснощеков, В.В. Нечаев*, Е.В. Исаева, Н.Ф. Степанов

(кафедра физической химии; e-mail: nifest@classic.chem.msu.su)

Ангармоническая модель колебаний многоатомной молекулы позволяет во втором порядке теории возмущений детально интерпретировать колебательные спектры с учетом резонансов и рассчитывать интенсивность полос в спектрах для фундаментальных частот, обертонов и составных частот. Для молекул, обладающих центром симметрии (к ним относится *транс*-1,3-бутадиен), в силу принципа альтернативного запрета часть колебаний обладает нулевой интенсивностью поглощения в ИК-спектрах. Для полноценного анализа колебаний таких молекул необходимо измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) и соответствующая теоретическая модель расчета ангармонической интенсивности. Показано, что теория возмущений (ТВ) в форме контактных преобразований (КП) применима к расчету ангармонической интенсивности в КР-спектрах. Составлена программа ANCO на языке Фортран, позволяющая рассчитывать колебательные частоты и ИК/КР-интенсивности фундаментальных колебаний, обертонов и составных частот на основе ТВ второго порядка в форме КП при полиномиальном представлении поверхностей потенциальной энергии, дипольного момента и поляризуемости молекулы. Получены частоты и формы ангармонических колебаний, а также дана интерпретация экспериментального спектра молекулы *транс*-1,3-бутадиена. Предложен метод расчета масштабирующих множителей ангармонического силового поля. Показано, что в рамках ангармонической модели колебаний эти множители близки к единице.

Ключевые слова: спектр ИК и КР, ангармонические колебания молекул, ангармоническая интенсивность, интенсивность обертонов и составных полос, теория возмущений, метод контактных преобразований, *транс*-1,3-бутадиен, квантово-механический расчет, *B3LYP*.

Введение

Экспериментальное изучение взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в инфракрасной области дает возможность измерять колебательно-вращательные спектры поглощения и рассеяния, характеризующиеся как положением линий, так и их интенсивностью. Положение линии в спектре определяется разностью значений энергии между соответствующими конечным и начальным состояниями молекулы, в то время как интенсивность определяется интегралом, содержащим оператор дипольного момента молекулы или поляризуемости и волновые функции, отвечающие указанным состояниям. В свою очередь энергетические состояния характеризуются собственными значениями и собственными функциями гамильтониана молекулы (H). Таким образом, для решения задачи полного теоретического описания

спектра молекулы необходимо знать вид указанных операторов, уметь определять собственные значения и функции гамильтониана и находить величины матричных элементов операторов дипольного момента или поляризуемости.

В данной работе рассматривается теория, относящаяся к «полужестким» молекулам [1], в рамках которой операторы потенциальной энергии, дипольного момента и поляризуемости молекулы задаются в виде разложений по степеням внутренних координат в точке единственного минимума энергии. Ограничиваясь квадратичной потенциальной функцией и линейными членами для операторов дипольного момента и поляризуемости (что соответствует наиболее простому приближению «гармонический осциллятор – жесткий ротатор»), задачу о частотах и интенсивности можно решить аналитически [2]. Хорошо известно,

*Саратовский госуниверситет имени Н.Г. Чернышевского.

что данное приближение является слишком грубым и не описывает ряд важных эффектов, например, ненулевые интенсивности составных частот [3]. Для более точного воспроизведения молекулярных спектров необходимо рассматривать ангармоническую задачу, в которой указанные операторы аппроксимируются полиномами более высокого порядка.

Хотя ангармоническая задача не решается аналитически, можно найти ее численное решение с высокой точностью, используя вариационный метод (ВМ) [4]. При этом уровни энергии определяют путем диагонализации матричного представления гамильтониана, а волновые функции ищут в виде линейных комбинаций базисных функций «нулевого приближения» (гармонический осциллятор – жесткий ротатор). Зная волновые функции, можно рассчитать и силу линий. Как отмечается в обзоре [5], для трехатомных молекул ВМ позволяет найти все колебательно-вращательные уровни энергии от основного состояния до диссоциационного предела. При увеличении размера молекулы объем вычислений быстро возрастает, что ограничивает применимость ВМ сравнительно малыми молекулами. Ввиду невозможности установления функциональной взаимосвязи между первоначальными параметрами гамильтониана и спектроскопическими константами существенно затрудняется решение обратной задачи и построение так называемых эффективных гамильтонианов.

Альтернативой ВМ для решения ангармонической задачи является другой классический метод квантовой механики – теория возмущений (ТВ) [6]. Как один из наиболее эффективных методов решения ангармонической задачи, в колебательной спектроскопии утвердился операторный вариант ТВ, называемый методом контактных преобразований (КП) [7–13]. Существуют и иные варианты ТВ [12], дающие эквивалентные результаты. Эффективность метода КП убедительно продемонстрирована в недавней работе [14], где колебательно-вращательная структура полос ν_1 и ν_3 молекулы H_2O предсказана с точностью $\sim 0,05 \text{ см}^{-1}$.

Метод КП позволяет также рассчитывать интегральную интенсивность колебательных полос поглощения в ИК-спектрах в ангармоническом приближении, чему посвящены многие публикации (см., например, [15–24]). Однако для более полного ангармонического анализа колебательных спектров необходим расчет интенсивностей и в спектрах комбинационного рассеяния (КР), особенно в случае центрально-симметричных молекул. Работ, посвященных этому вопросу, крайне мало [25–26]. Расчет КР-интенсивности с помощью ВМ встречается также весьма редко

[27]. В настоящей работе рассмотрено применение метода КП к расчету КР-интенсивности и созданная для этих расчетов компьютерная программа.

В качестве иллюстрации возможностей метода представлены результаты расчетов молекулы *транс*-1,3-бутадиена, интересной наличием поворотной изомерии. Половина из ее 24 фундаментальных частот активна только в спектрах КР. Полный анализ экспериментального спектра затруднен наличием множества обертонов и составных частот. Возможность теоретического предсказания значений их интенсивности существенно облегчила проведение этого анализа.

Для молекул, подобных бутадиену (10 атомов), использование при ангармоническом расчете наиболее точных из существующих квантово-механических методов (таких, как например CCSD(T)/aug-cc-pVnZ) экономически нецелесообразно при современной производительности компьютеров. Более доступен метод B3LYP/6–31+G(d,p), хорошо зарекомендовавший себя для массовых расчетов органических молекул [28].

Для достижения равенства рассчитанных и экспериментальных фундаментальных частот мы, согласно методике [29], использовали вариацию гармонических частот, чтобы повысить точность предсказания обертонов и составных тонов. Полученные гармонические частоты позволяют оценить масштабирующие множители (ММ) силового поля, которые могут быть использованы для расчета спектров поворотных изомеров 1,3-бутадиена.

Теория возмущений в форме контактных преобразований

Метод КП, часто называемый в литературе канонической теорией возмущений Ван Флека [7], является разновидностью ТВ в операторной форме [8–13, 30–33]. Он позволяет эффективно решать многие задачи молекулярной спектроскопии [12]. Рассмотрим его основные положения.

Для «невозмущенной» задачи (нулевое приближение) собственные значения E_0 и функции Φ_0 оператора Гамильтона гармонического осциллятора H_0

$$H_0\Phi_0 = E_0\Phi_0 \quad (1)$$

известны в аналитической форме. Хотя задача о жестком ротаторе также решается аналитически, вращательные поправки обычно выносят в возмущение [12]. Требуется найти собственные значения E и функции возмущенного оператора H , отвечающего ангармоническому осциллятору – нежесткому ротатору, т.е. решить уравнение Шредингера:

$$H\Phi = E\Phi. \quad (2)$$

Оператор H представляется в виде суммы H_0 и оператора возмущения V , который, в свою очередь, может быть записан в виде суммы убывающих по порядку величины слагаемых

$$H = H_0 + V = H_0 + \left(\sum_{n=1}^{\infty} H_n \right). \quad (3)$$

Оператор H можно представить в виде ряда по степеням параметра λ

$$H(\lambda) = H_0 + V(\lambda) = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n H_n \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n H_n. \quad (4)$$

В этом случае собственные значения и собственные функции оператора H будут функциями параметра λ

$$H(\lambda)\Phi(\lambda) = E(\lambda)\Phi(\lambda). \quad (5)$$

В предположении существования соответствующих производных их можно разложить в ряды

$$\begin{aligned} E(\lambda) &= E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_n, \\ \Phi(\lambda) &= \Phi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Phi_n. \end{aligned} \quad (6)$$

Ключевыми вопросами ТВ являются сходимость рядов (6) при изменении параметра λ от нуля до единицы и возможность определения коэффициентов разложений. Существуют различные варианты ТВ [12] и соответственно процедуры расчета коэффициентов рядов (6). В методе КП гамильтониан H преобразуют с использованием некоторого унитарного оператора U , что сохраняет собственные значения в уравнении (2) неизменными:

$$\tilde{H} = U H U^{-1}. \quad (7)$$

В таком случае уравнение Шредингера (2) принимает эквивалентную форму

$$\begin{aligned} \tilde{H}\tilde{\Phi} &= E\tilde{\Phi}, \\ \text{где } \tilde{\Phi} &= U\Phi \text{ и } \Phi = U^{-1}\tilde{\Phi}. \end{aligned} \quad (8)$$

Оператор U выбирается таким образом, чтобы оператору \tilde{H} соответствовали собственные функции H_0 , т.е.

$$\tilde{\Phi} \equiv U\Phi = \Phi_0.$$

Поскольку операторы с одинаковыми собственными функциями коммутируют, это условие означает

$$[\tilde{H}, H_0] = 0. \quad (9)$$

Оператор U аппроксимируют произведением операторов, сходящихся к единичному,

$$U = U_{\infty} \dots U_k \dots U_2 U_1, \quad (10)$$

которые последовательно приводят \tilde{H} к виду (9) в разложении по порядкам малости (4):

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(1)} &= U_1 H U_1^{-1}, \\ \tilde{H}^{(2)} &= U_2 \tilde{H}^{(1)} U_2^{-1}, \\ &\dots \dots \dots \\ \tilde{H}^{(k)} &= U_k \tilde{H}^{(k-1)} U_k^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Фактическое число преобразований (11) определяет порядок теории возмущений. Операторы U_k представляют в виде экспоненты:

$$\begin{aligned} U_k &= \exp(iS_k) = \\ &= 1 + iS_k - \frac{1}{2}S_k^2 - i\frac{1}{6}S_k^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} S_k^n, \end{aligned} \quad (12)$$

т.е. ряда по степеням некоторого эрмитова оператора S_k , называемого генератором КП. Генератор S_k не содержит возмущения, последнее учитывается за счет его умножения на λ^k :

$$U_k(\lambda) = \exp(i\lambda^k S_k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\lambda^k)^n}{n!} S_k^n. \quad (13)$$

Рассмотрим случай первого контактного преобразования ($k = 1$). Подставляя разложения (4) и (13) в (11) и объединяя слагаемые при одинаковых степенях λ , можно получить следующее выражение (формула Кэмпбелла–Хаусдорфа):

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(1)} &= H + i\lambda[S_1, H] + \frac{(i\lambda)^2}{2!}[S_1, [S_1, H]] + \dots = \\ &= H + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\lambda)^n}{n!} \underbrace{[S_1, [S_1, \dots [S_1, H] \dots]]}_n. \end{aligned} \quad (14)$$

Если подставить представление (4) оператора H в (14) и собрать слагаемые при одинаковых степенях λ , то преобразованный оператор $\tilde{H}^{(1)}$ можно представить как ряд по степеням λ :

$$\tilde{H}^{(1)}(\lambda) = \tilde{H}_0 + W(\lambda) = \tilde{H}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \tilde{H}_n. \quad (15)$$

Для определения коэффициентов разложения (15), подставим его в уравнение (14), перенесем все в правую часть и объединим слагаемые при одинаковых степенях λ :

$$0 = H_0 - \tilde{H}_0^{(1)} + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \left(H_n - \tilde{H}_n^{(1)} + \sum_{m=0}^{n-1} \frac{i^{(n-m)}}{(n-m)!} \underbrace{[S_1, [S_1, \dots [S_1, H_m] \dots]}_{n-m} \right). \quad (16)$$

Очевидно, что правая часть полученного уравнения будет равна нулю в том случае, если каждый из коэффициентов при степенях параметра возмущения также будет равен нулю. Это дает основание записать (16) в виде системы уравнений для произвольного n ($n > 0$):

$$\tilde{H}_n^{(1)} = H_n + \sum_{m=0}^{n-1} \frac{i^{(n-m)}}{(n-m)!} \underbrace{[S_1, [S_1, \dots [S_1, H_m] \dots]}_{n-m}. \quad (17)$$

Для K -кратно преобразованного оператора $\tilde{H}^{(K)}$ можно получить следующее выражение (где $\delta = \text{mod}(n, K)$ – остаток от деления n на K):

$$\tilde{H}_n^{(K)} = \tilde{H}_n^{(K-1)} + \sum_{m=0}^{\frac{(n-\delta)-1}{K}} \frac{i^{\frac{(n-\delta)-m}{K}}}{\left(\frac{(n-\delta)-m}{K}\right)!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \tilde{H}_{K(m+\delta)}^{(K-1)}] \dots]}_{\frac{(n-\delta)-m}{K}}. \quad (18)$$

В аналогичной формуле в [30] имеется неточность: верхний предел суммирования ошибочно указан равным $(n-K-\delta)/2$. Формулу S_K можно определить [12] из уравнения (17) при $n = K$ с учетом условия (9):

$$\tilde{H}_n^{(K)} = \tilde{H}_n^{(K-1)} + i[S_K, H_0], \quad (19)$$

причем расчет S_K удобно проводить в представлении вторичного квантования [12, 13, 34–35]. Как отмечалось выше, для решения спектроскопической задачи необходимо знать явный вид выражений для физически наблюдаемых величин, т.е. энергий колебательно-вращательных переходов и их интенсивностей. Энергия перехода определяется матричным элементом гамильтониана для волновых функций, отвечающих начальному и конечному состояниям:

$$E_a - E_b = \langle \Phi^{(a)} | H | \Phi^{(b)} \rangle. \quad (20)$$

Для гамильтониана гармонического осциллятора H_0 волновые функции и матричные элементы можно рассчитать аналитически. В случае ангармонического осциллятора при полиномиальном разложении гамильтониана волновые функции (а следовательно, и

матричные элементы) не поддаются аналитическому определению. Подстановка в (20) контактно-преобразованного гамильтониана \tilde{H} , для которого волновые функции совпадают с функциям H_0 , позволяет решить задачу (20) аналитически. Например, во втором порядке КП из формы генераторов S_1 и S_2 можно найти явный вид \tilde{H} и далее получить формулы для матричных элементов (20):

$$\langle \Phi^{(a)} | H | \Phi^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | \tilde{H} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \quad (21)$$

В работах [8, 9], а также в монографиях и обзорах [1, 3, 4, 11, 36] с использованием КП получены формулы для эффективных гамильтонианов. Они представляют собой аналитические функции квантовых чисел и параметров гамильтониана. Применение метода КП не ограничивается расчетом энергии состояний или переходов. Если известен аналитический вид генераторов S , можно найти представление любого другого оператора физической величины Ω в наборе базисных функций H_0 , а следовательно, получить аналитические формулы для матричных элементов, отвечающих наблюдаемым величинам:

$$\begin{aligned} \langle \Phi^{(a)} | \Omega | \Phi^{(b)} \rangle &= \langle (U^{-1} \Phi_0^{(a)}) | \Omega | U^{-1} \Phi_0^{(b)} \rangle = \\ &= \langle \Phi_0^{(a)} | U \Omega U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

Единственным требованием к оператору является возможность его задания в виде суммы членов все более высокого порядка малости, как и исходного гамильтониана.

Оператор дипольного момента и интенсивность ИК-поглощения

Для бальмановского распределения молекул по состояниям при абсолютной температуре T интегральный коэффициент поглощения электрического дипольного перехода $a \leftarrow b$ определяется следующей формулой [13, 33]:

$$\begin{aligned} I^{(ab)} &= \int \varepsilon(\nu) d\nu = \\ &= \frac{8\pi^3 N_A}{3hcQ} \nu^{(ab)} S^{(ab)} \left[e^{-E^{(b)}/kT} - e^{-E^{(a)}/kT} \right], \end{aligned} \quad (23)$$

в которую входят число Авогадро (N_A), постоянная Больцмана k , постоянная Планка (h), скорость света в вакууме (c), волновое число перехода ($\nu_{ab} = (E^{(b)} - E^{(a)})/hc$) и сумма по состояниям (Q). В уравнении (23) величина $S^{(ab)}$ – сила линии электрического дипольного перехода

$$S^{(ab)} = \sum_{\alpha} \left| \langle \Psi^{(a)} | M_{\alpha} | \Psi^{(b)} \rangle \right|^2, \quad (24)$$

где $\Psi^{(a)}$ и $\Psi^{(b)}$ – волновые функции, отвечающие невырожденным собственным значениям $E^{(a)}$ и $E^{(b)}$, а M_{α} – оператор α -компоненты электрического дипольного момента молекулы в пространственно-фиксированной системе координат ($\alpha = X, Y, Z$). Вид M_{α} совпадает с классическим выражением для функции дипольного момента

$$M_{\alpha} = e \sum_{i=1}^N Z_i R_{i\alpha} - e \sum_{k=1}^n r_{k\alpha}, \quad (25)$$

где e – величина элементарного заряда, Z_i – заряд i -го ядра, а $R_{i\alpha}$, $r_{k\alpha}$ – α -компоненты координат i -го ядра и k -го электрона. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера полная волновая функция молекулы представляется в виде произведения электронной волновой функции на ядерную, что позволяет выполнить независимое интегрирование по координатам электронов и ядер при вычислении матричных элементов (24). В таком случае (24) сводится к виду

$$S^{(ab)} = \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi^{(a)} | \sum_{\beta} \varphi_{\alpha\beta} \mu_{\beta}(q) | \Phi^{(b)} \rangle \right|^2, \quad (26)$$

где Φ – колебательно-вращательные волновые функции, $\varphi_{\alpha\beta}(\rho)$ – матрица направляющих косинусов, связывающая систему координат центра масс ($\alpha = X, Y, Z$) с молекулярно-фиксированной системой координат ($\beta = \xi, \eta, \zeta$), определяемая условиями Экарта [13] и зависящая от вращательных операторов, а $\mu_{\beta} = \mu_{\beta}(q)$ – эффективный оператор дипольного момента, зависящий от нормальных координат q_i . Согласно [21, 27], будем рассматривать чисто колебательные переходы, в результате сила линии электрического дипольного перехода будет равна

$$S^{(ab)} = \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi^{(a)} | \mu_{\alpha} | \Phi^{(b)} \rangle \right|^2. \quad (27)$$

Расчет матричных элементов в уравнении (27) для волновых функций, фигурирующих в уравнении (2), можно заменить на их расчет для контактно-преобразованного оператора дипольного момента в базисе функций гармонического осциллятора [15–21, 37]

$$\begin{aligned} \langle \Phi^{(a)} | \mu_{\alpha} | \Phi^{(b)} \rangle &= \\ &= \langle \Phi_0^{(a)} | U \mu_{\alpha} U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | M_{\alpha} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

Для выполнения контактных преобразований оператор μ_{α} необходимо разложить в ряд по степеням нормальных координат

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}(q) &= \mu_{\alpha}^0 + \sum_r \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_r} q_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s + \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t + \dots \end{aligned} \quad (29)$$

и сгруппировать слагаемые по порядкам малости теории возмущений

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{[0]} &= \mu_{\alpha}^0 + \sum_r \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_r} q_r \\ \mu_{\alpha}^{[1]} &= \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s \\ \mu_{\alpha}^{[2]} &= \frac{1}{6} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t. \end{aligned} \quad (30)$$

Выполняя двукратное контактное преобразование в соответствии с формулой (18), получим выражение для оператора эффективного дипольного момента:

$$\begin{aligned} M_{\alpha} &= (\mu_{\alpha}^{[0]} + i[S_1, \mu_{\alpha}^{[0]}] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, \mu_{\alpha}^{[0]}]] + \\ &+ i[S_2, \mu_{\alpha}^{[0]}]) + (\mu_{\alpha}^{[1]} + i[S_1, \mu_{\alpha}^{[1]}]) + \mu_{\alpha}^{[2]}. \end{aligned} \quad (31)$$

Зная аналитический вид генераторов S_1 и S_2 [38, 10], можно определить вид оператора M_{α} , а затем, в зависимости от типа колебательного перехода (фундаментального, обертона и составного), расчеты по формулам (28, 30) можно свести к вычислению матричных элементов в базисе соответствующих функций гармонического осциллятора [21].

Ввиду громоздкости выражения для интенсивности фундаментального перехода, полученного в [21], воспроизводить его нецелесообразно. Для матричных элементов, отвечающих обертонам и составным частотам, справедливы следующие формулы [21]:

$$\begin{aligned} \langle \Phi(v_r, v_s, \dots) | M_{\alpha} | \Phi(v_r + 2, v_s, \dots) \rangle &= \\ &= \left(\frac{(v_r + 1)(v_r + 2)}{16} \right)^{1/2} \times \\ &\times \left[\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_r} + 2 \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_r} \frac{K_{rrr}}{\omega_r} + \right. \\ &+ \left. \sum_{s \neq r} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_s} K_{rrs} \left(\frac{1}{2\omega_r - \omega_s} - \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} \right) \right], \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi(v_r, v_s, v_t, \dots) | M_\alpha | \Phi(v_r + 1, v_s + 1, v_t, \dots) \rangle = \\
& = \left(\frac{(v_r + 1)(v_s + 1)}{4} \right)^{1/2} \times \\
& \times \left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s} + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} \frac{2K_{rrs} \omega_r}{\omega_s (2\omega_r + \omega_s)} + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_s} \frac{2K_{ssr} \omega_s}{\omega_r (2\omega_s + \omega_r)} \right) + \\
& + \left(\frac{(v_r + 1)(v_s + 1)}{4} \right)^{1/2} \times \\
& \times \sum_{t \neq r, s} \left[\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_t} \frac{K_{rst}}{2} \left(\frac{1}{\omega_r + \omega_s - \omega_t} - \frac{1}{\omega_r + \omega_s + \omega_t} \right) \right]. \quad (33)
\end{aligned}$$

Соответствующие интегральные интенсивности равны:

$$\begin{aligned}
I(2v_r) &= \\
&= \frac{4\pi^3 N_A}{3hc^2} 2v_r \times \\
& \times \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi(v_r, v_s, \dots) | M_\alpha | \Phi(v_r + 2, v_s, \dots) \rangle \right|^2 \times \\
& \times \frac{1 + \exp(-hcv_r/kT)}{1 - \exp(-hcv_r/kT)}, \quad (34)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I(v_r + v_s) &= \\
&= \frac{4\pi^3 N_A}{3hc^2} (v_r + v_s) \times \\
& \times \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi(v_r, v_s, v_t, \dots) | M_\alpha | \Phi(v_r + 1, v_s + 1, v_t, \dots) \rangle \right|^2 \times \\
& \times \frac{1 + \exp(-hcv_r/kT)}{(1 - \exp(-hcv_r/kT))(1 - \exp(-hcv_s/kT))}. \quad (35)
\end{aligned}$$

Таким образом, для расчета значений ангармонической интенсивности по формулам (32)–(35) достаточно знания коэффициентов разложения (29) эффективного оператора дипольного момента по степеням нормальных координат. Для расчета интенсивности двухквантовых переходов (первых обертонов и составных частот) достаточно знать первые и вторые производные, а для расчета интенсивности фундаментальных частот необходимо знать также и третьи производные [21].

Оператор поляризуемости и интенсивность КР-поглощения

В спектроскопии комбинационного рассеяния [39] колебательные переходы определяются дипольным моментом μ_p , индуцированным внешним электрическим полем E :

$$\mu_{ip} = \sum_{\sigma} \hat{\alpha}_{p\sigma} E_{\sigma}, \quad (36)$$

где $\hat{\alpha}_{p\sigma}$ – оператор поляризуемости молекулы. По аналогии с оператором дипольного момента M_α , $\hat{\alpha}_{p\sigma}$ приводится к оператору $\hat{\alpha}_{p\sigma}(q)$, определяемому формулой [27, 39]:

$$\begin{aligned}
\alpha_{p\sigma}(q) &= \\
&= \frac{2\pi}{h} \sum_{r \neq g} \left(\frac{\langle e_b | \mu_p | e_r \rangle \langle e_r | \mu_\sigma | e_a \rangle}{\omega_{ra} - \omega_0} + \right. \\
& \left. + \frac{\langle e_b | \mu_\sigma | e_r \rangle \langle e_r | \mu_p | e_a \rangle}{\omega_{ra} + \omega_0} \right), \quad (37)
\end{aligned}$$

где p, σ – оси молекулярной системы координат, $|e_l\rangle$ – электронные волновые функции, где индексы a, b, g, r относятся к начальному, конечному, основному и возбужденным состояниям соответственно, а ω_0 – частота возбуждающего излучения. Оператор $\alpha_{p\sigma}(q)$, называемый тензором поляризуемости, вычисляют квантово-механическим методом конечного поля [40].

В колебательных спектрах комбинационного рассеяния в качестве величины, характеризующей интенсивность i -й полосы, используют нормализованное абсолютное дифференциальное сечение рассеяния (в единицах $10^{-48} \text{ см}^6/\text{стер}$):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} (\omega_0 - \omega_i)^{-4} &= \\
&= \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{hc}{8\pi^2 c^2 \omega_i} S(q_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (38)
\end{aligned}$$

Здесь $S(q_i) = 45\bar{\alpha}_i^2 + 7\gamma_i^2$ – коэффициент активности КР, в котором инварианты $\bar{\alpha}_i^2, \gamma_i^2$ (средняя поляризуемость и анизотропия) имеют вид [39, 41]:

$$\begin{aligned}
\bar{\alpha}_i^2 &= \\
&= \frac{1}{9} \left[\langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle \right]^2, \quad (39) \\
\gamma_i^2 &= \frac{1}{2} \left[\langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle \right]^2 + \\
&+ \frac{1}{2} \left[\langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle \right]^2 + \\
&+ \frac{1}{2} \left[\langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle \right]^2 + \\
&+ 3 \left[\langle v_a | \alpha_{xy} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{yz} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{zx} | v_b \rangle^2 \right], \quad (40)
\end{aligned}$$

где для компактности формул использовано обозначение $\langle \Phi^{(a)} | \alpha_{xy} | \Phi^{(b)} \rangle = \langle v_a | \alpha_{xy} | v_b \rangle$.

Как и в случае оператора дипольного момента, компоненты оператора тензора поляризуемости в уравнении (37) можно разложить в ряд по нормальным координатам:

$$\alpha_{\rho\sigma}(q) = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_r \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} q_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s + \frac{1}{6} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t + \dots \quad (41)$$

Для чисто гармонической задачи в разложении (41) ограничиваются линейными членами по q . В таком случае от нуля будут отличаться лишь матричные элементы вида:

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_0(v_r \pm 1, v_s, \dots) | \alpha_{\rho\sigma}(q) | \Phi_0(v_r, v_s, \dots) \rangle \approx \\ &\approx \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} \langle \Phi_0(v_r \pm 1, v_s, \dots) | \Phi_0(v_r, v_s, \dots) \rangle. \end{aligned} \quad (42)$$

В ангармоническом случае необходимо учесть члены более высокого порядка, до третьей производной во втором порядке ТВ. Если оператор $\alpha_{\rho\sigma}(q)$ подвергнуть двукратному КП (см. (31)), получим преобразованный оператор компоненты поляризуемости молекулы $A_{\rho\sigma}$, матричные элементы которого в базисе собственных функций гармонического осциллятора равны матричным элементам исходного оператора для ангармонических функций:

$$\begin{aligned} &\langle \Phi^{(a)} | \alpha_{\rho\sigma} | \Phi^{(b)} \rangle = \\ &= \langle \Phi_0^{(a)} | U \alpha_{\rho\sigma} U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | A_{\rho\sigma} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

В силу представления эффективных операторов дипольного момента и тензора поляризуемости рядами (29) и (41), контактно-преобразованный оператор $A_{\rho\sigma}$ определяется уравнением того же вида, что и оператор эффективного дипольного момента M_α (31). Поэтому для матричных элементов $A_{\rho\sigma}$, отвечающих фундаментальным частотам, обертонам и составным частотам, справедливы формулы (32), (33), если заменить M_α на $A_{\rho\sigma}$. Таким образом, для расчета значений ангармонической интенсивности обертонов и составных частот в спектрах КР достаточно знать вторые производные в (41), а в случае фундаментальных частот также и третьи производные.

Метод расчета

Для расчета частот фундаментальных колебаний, обертонов, составных частот и их интенсивностей в спектрах ИК и КР многоатомной молекулы в ангармоническом приближении вышеописанным методом созда-

на программа ANCO на языке Фортран на основе предыдущей версии [42]. Воспроизводя основную функциональность аналогичного пакета SPECTRO [43], программа ANCO открывает новые возможности, включая интеграцию с программой GAUSSIAN'03 [44] для расчета поверхностей потенциальной энергии молекулы.

Возможности метода и программа апробированы на примере молекулы бутадиена. С учетом рекомендаций [28] квантово-механическая (КМ) часть расчета выполнена методом B3LYP/6-31+G(d,p). Коэффициенты полиномиального разложения поверхности потенциальной энергии, дипольного момента и поляризуемости рассчитывали аналитически и численным дифференцированием с использованием программы GAUSSIAN'03 [44].

В рамках гармонической задачи для подгонки частот широко используется метод масштабирования силового поля Пулаи [45]. В случае ангармонических расчетов различия между экспериментальными и рассчитанными частотами обычно меньше. Ангармоническое силовое поле также можно масштабировать, используя разные способы [42]. Поскольку квантово-механический расчет хуже предсказывает именно гармоническое поле [46], на наш взгляд, целесообразно следовать методу вариации гармонических частот Хэнди [29], который позволяет подогнать фундаментальные частоты к экспериментальным, что также улучшает точность предсказания обертонов и комбинационных тонов. Последнее особенно важно для более точного расчета их интенсивностей, поскольку малый сдвиг резонирующих частот может вызвать существенное перераспределение интенсивностей.

Метод вариации гармонических частот Хэнди [29] состоит в следующем:

расчет гармонических ω_0 и фундаментальных частот ν_0 из КМ силового поля;

оценка экспериментальных гармонических частот:

$$\omega_{\text{эксп}} = \nu_{\text{эксп}} - (\nu_0 - \omega_0);$$

пересчет постоянных ангармоничности и частот на основе оценки $\omega_{\text{эксп}}$;

повторный расчет $\omega_{\text{эксп}}$, проверка сходимости (иначе возврат к шагу (2)).

Величины оптимизированных гармонических частот дают возможность определить масштабирующие множители (ММ) для гармонической части силового поля [42]:

$$C_i = \left[(L^{-1})^+ \omega_{\text{эксп}} L^{-1} \right]_{ii} / (F_0)_{ii}, \quad (44)$$

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные и экспериментальные фундаментальные колебательные частоты *транс*-1,3-бутадиена

| ν | Отнесение, симметрия | Гармоническая частота ω (сдвиг $\omega - \omega_0$) | Сдвиг $\Delta(\nu' - \omega)$ | Ангармоническая невозмущенная частота ν' | Сдвиг $\Delta(\nu - \nu')$ | Ангармоническая возмущенная частота ν (сдвиг $\nu - \nu_0$) | Эксперимент (ИК, газ) | Эксперимент (КР, газ) | Резонансные полиады |
|------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|--|----------------------------|--|-----------------------|-----------------------|---|
| | A_g | | | | | | | | |
| ν_1 | $\nu(\text{CH}_2)\text{ас.вал.}$ | (2,28)3243,96 | -143,91 | 3100,04 | -0,04 | (1,57)3100,00 | - | 3100,0 | - |
| ν_2 | $\nu(\text{C-H})\text{вал.}$ | (-10,51)3143,76 | -143,97 | 2999,79 | 12,21 | (-16,69)3012,00 | - | 3012,0 | $\{\nu_2, \nu_{20} + \nu_{21}, \nu_4 + \nu_6, 2 \times \nu_5\}$ |
| ν_3 | $\nu(\text{CH}_2)\text{с.вал.}$ | (-14,82)3126,57 | -146,02 | 2980,55 | 20,45 | (-21,11)3001,00 | - | 3001,0 | $\{\nu_3, \nu_{20} + \nu_{21}, \nu_4 + \nu_6, \nu_4 + \nu_5\}$ |
| ν_4 | $\nu(\text{C=C})\text{с.вал.}$ | (-18,27)1691,39 | -41,42 | 1649,98 | -5,98 | (-18,93)1644,00 | - | 1644,0 | $\{\nu_4, \nu_{15} + \nu_{16}\}$ |
| ν_5 | $\delta(\text{CH}_2)\text{ножн.}$ | (-2,28)1476,90 | -35,47 | 1441,43 | 0,57 | (-3,10)1442,00 | - | 1442,0 | - |
| ν_6 | $\delta(\text{C-H})\text{деф.}$ | (-3,02)1312,35 | -22,56 | 1289,79 | -11,79 | (-5,10)1278,00 | - | 1278,0 | $\{\nu_6, \nu_{23} + \nu_{24}\}$ |
| ν_7 | $\nu(\text{C-C})\text{вал.}$ | (-2,94)1227,44 | -23,46 | 1203,97 | 0,03 | (-3,83)1204,00 | - | 1204,0 | - |
| ν_8 | $\rho(\text{CH}_2)\text{маят.}$ | (-0,61)901,16 | -13,56 | 887,60 | 1,40 | (-0,76)889,00 | - | 889,0 | - |
| ν_9 | $\delta(\text{C-C=C})\text{деф.}$ | (-3,56)512,43 | 1,38 | 513,81 | -0,81 | (-3,66)513,00 | - | 513,0 | - |
| | A_u | | | | | | | | |
| ν_{10} | $\tau(\text{C=C})\text{твист.}$ | (-10,05)1041,55 | -26,54 | 1015,01 | -1,21 | (-10,50)1013,80 | 1013,80 | - | - |
| ν_{11} | $\chi(\text{CH}_2)\text{веер.}$ | (-8,92)923,80 | -15,73 | 908,07 | 0,00 | (-9,03)908,07 | 908,07 | - | - |
| ν_{12} | $\chi(\text{C-H})\text{веер.}$ | (-1,50)535,08 | -9,21 | 525,87 | -1,30 | (-1,76)524,57 | 524,57 | - | - |
| ν_{13} | $\tau(\text{C-C})\text{горс.}$ | (-5,29)168,38 | -5,96 | 162,42 | 0,00 | (-5,72)162,42 | 162,42 | - | - |
| | B_g | | | | | | | | |
| ν_{14} | $\chi(\text{C-H})\text{веер.}$ | (-6,17)987,84 | -21,84 | 966,00 | 0,00 | (-6,38)966,00 | - | 966,0 | - |
| ν_{15} | $\chi(\text{CH}_2)\text{веер.}$ | (-9,79)924,13 | -16,13 | 908,00 | 0,00 | (-9,91)908,00 | - | 908,0 | - |
| ν_{16} | $\chi(\text{C=C})\text{твист.}$ | (-11,36)763,02 | -14,02 | 749,00 | 0,00 | (-11,60)749,00 | - | 749,0 | - |
| | B_u | | | | | | | | |
| ν_{17} | $\nu(\text{CH}_2)\text{ас.вал.}$ | (2,15)3244,21 | -144,39 | 3099,83 | 0,80 | (-0,15)3100,63 | 3100,63 | - | - |
| ν_{18} | $\nu(\text{C-H})\text{вал.}$ | (-7,07)3147,73 | -142,60 | 3005,13 | 6,27 | (-14,24)3011,40 | 3011,40 | - | $\{\nu_{18}, \nu_4 + \nu_{21}, \nu_4 + \nu_{22}\}$ |
| ν_{19} | $\nu(\text{CH}_2)\text{с.вал.}$ | (3,55)3154,45 | -139,28 | 3015,17 | -31,18 | (-9,20)2984,00 | 2984,00 | - | $\{\nu_{19}, \nu_5 + \nu_{20}, \nu_4 + \nu_{21}, \nu_{18}\}$ |
| ν_{20} | $\nu(\text{C=C})\text{ас.вал.}$ | (-23,52)1631,89 | -37,08 | 1594,81 | 1,64 | (-22,99)1596,45 | 1596,45 | - | $\{\nu_{20}, \nu_6 + \nu_{24}\}$ |
| ν_{21} | $\delta(\text{CH}_2)\text{ножн.}$ | (-7,47)1411,11 | -30,34 | 1380,77 | -0,17 | (-7,96)1380,60 | 1380,60 | - | - |
| ν_{22} | $\delta(\text{C-H})\text{деф.}$ | (-3,54)1316,42 | -23,09 | 1293,34 | 0,76 | (-4,60)1294,10 | 1294,10 | - | $\{\nu_{22}, \nu_{12} + \nu_{16}\}$ |
| ν_{23} | $\rho(\text{CH}_2)\text{маят.}$ | (-3,79)1000,36 | -10,06 | 990,30 | 0,00 | (-3,88)990,30 | 990,30 | - | - |
| ν_{24} | $\delta(\text{C-C=C})\text{деф.}$ | (-3,33)292,89 | 6,21 | 299,10 | 0,00 | (-3,28)299,10 | 299,10 | - | - |

где L – матрица форм колебаний, а F – матрица силовых постоянных. Результаты расчетов для молекулы бутадиена приведены в табл. 1, 2.

Обсуждение результатов и выводы

Молекула бутадиена интересна наличием сопряженной двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и поворотной изомерией. Изучению ее колебательных спектров и поворотной изомерии посвящено значительное число работ, включая самые свежие (см. [47] и ссылки в ней). В [47] с использованием одного из лучших КМ-методов $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$ рассчитана структура и ангармонические фундаментальные ча-

стоты бутадиена. На основе нашего расчета можно сделать вывод, что в [47] и целом ряде более ранних работ (см., например, [48, 49]) не удалось избежать неточностей в отнесении фундаментальных полос, проанализировать резонансные эффекты, особенно сильно влияющие на частоты C-H -колебаний в районе 3000 см^{-1} , а также дать полную интерпретацию полос, относящихся к обертонам и составным частотам. Ангармонический расчет частот и интенсивностей колебаний бутадиена, проделанный нами по программе ANCO на основе метода B3LYP/6-31+G(d,p) , позволил во многом восполнить имеющиеся пробелы.

Таблица 2

Отнесение составных частот и обертонов в спектре *транс*-1,3-бутадиена

| ИК (газ), контур | КР (газ) | КР (жидкость) | Расчет | Интенсивность | Отнесение |
|------------------|----------|---------------|---------|---------------|--|
| | | w 322 | 322,30 | 2,06 | $2 \times \nu_{13}$ |
| w, Q 1067,0 | | | 1070,23 | 1,08 | $\nu_{13} + \nu_{15}$ |
| w, A/B 1267,5 | | | 1270,73 | 1,07 | $\{\nu_{12} + \nu_{16}, \nu_{22}\}$ |
| | wm 1300 | wm 1300 | 1302,40 | 18,63 | $\{\nu_{23} + \nu_{24}, \nu_6\}$ |
| | | w 1400 | 1398,75 | 0,62 | $\{\nu_8 + \nu_9, \nu_5\}$ |
| vw, Q 1414,4 | | | 1412,88 | 0,17 | $\nu_8 + \nu_{12}$ |
| vw, B 1432,4 | | | 1434,00 | 1,10 | $\nu_{12} + \nu_{15}$ |
| vw, A/B 1490,4 | | | 1492,42 | 0,80 | $\nu_{12} + \nu_{14}$ |
| vw, A/B 1655,4 | | | 1656,87 | 0,50 | $\nu_{11} + \nu_{16}$ |
| | wm 1659 | w 1656 | 1657,91 | 14,83 | $\{\nu_{15} + \nu_{16}, \nu_4\}$ |
| | | w 1679 | 1680,59 | 3,45 | $\nu_{21} + \nu_{24}$ |
| vw, sh 1740,2 | | | 1741,15 | 0,37 | $\nu_5 + \nu_{24}$ |
| vw, A/B 1764,3 | | | 1763,58 | 0,53 | $\nu_{10} + \nu_{16}$ |
| | | w 1777 | 1774,70 | 3,46 | $2 \times \nu_8$ |
| ms, A 1819,6 | | | 1818,56 | 17,45 | $\nu_{11} + \nu_{15}$ |
| vw, B 1873,3 | | | 1873,55 | 0,61 | $\nu_{11} + \nu_{14}$ |
| vw, B 1901,0 | | | 1895,33 | 0,07 | $\nu_9 + \nu_{21}$ |
| vw, Q 1914,0 | | | 1921,35 | 0,10 | $\nu_{10} + \nu_{15}$ |
| vw, Q 1956,6 | | | 1947,86 | 0,25 | $\nu_4 + \nu_{24}$ |
| vw, A 1971,0 | | | 1974,59 | 0,61 | $\nu_{10} + \nu_{14}$ |
| vw, Q 2046,6 | | | 2042,23 | 0,01 | $\nu_{16} + \nu_{22}$ |
| | | w 2088 | 2088,21 | 0,91 | $\nu_7 + \nu_8$ |
| vw, A/B 2107,4 | | | 2106,99 | 0,10 | $\nu_9 + \nu_{20}$ |
| vw, Q 2167,0 | | | 2174,90 | 0,09 | $\nu_4 + \nu_{12}$ |
| vw, Q 2216,4 | | | 2217,49 | 0,05 | $\nu_7 + \nu_{10}$ |
| vw, B 2266,2 | | | 2266,86 | 0,16 | $\nu_8 + \nu_{21}$ |
| vw, Q 2295,6 | | | 2279,86 | 0,16 | $\nu_6 + \nu_{23}$ |
| vw, Q 2346,0 | | | 2342,36 | 0,07 | $\nu_{16} + \nu_{20}$ |
| vw, B 2424,5 | | | 2427,96 | 0,11 | $\nu_5 + \nu_{23}$ |
| vw, A 2494,6 | | | 2494,31 | 0,27 | $\nu_7 + \nu_{22}$ |
| vw, Q 2566,7 | | | 2558,59 | 0,02 | $\nu_{14} + \nu_{20}$ |
| vw, A 2583,1 | | | 2579,00 | 0,09 | $\nu_6 + \nu_{22}$ |
| vw, A 2732,6 | | | 2732,19 | 0,07 | $\nu_5 + \nu_{22}$ |
| | | vw 2751 | 2758,65 | 0,18 | $2 \times \nu_{21}$ |
| vw, B 2798,8 | | | 2795,86 | 0,03 | $\nu_7 + \nu_{20}$ |
| vw, B 2818,4 | | | 2815,60 | 0,03 | $\nu_5 + \nu_{21}$ |
| | | w 2870 | 2872,66 | 3,20 | $\{2 \times \nu_5, \nu_{20} + \nu_{22}, \nu_2\}$ |
| vw, B 2924,3 | | | 2923,08 | 2,96 | $\{\nu_4 + \nu_{22}, \nu_{18}, \nu_{19}\}$ |
| | w 2906 | | 2923,81 | 2,98 | $\{\nu_4 + \nu_6, \nu_3, \nu_{20} + \nu_{22}\}$ |
| | | w 2953 | 2954,05 | 2,98 | $\{\nu_{20} + \nu_{21}, \nu_3, \nu_2, \nu_4 + \nu_6\}$ |
| m, A/B 3031,4 | | | 3033,36 | 1,24 | $\{\nu_4 + \nu_{21}, \nu_5 + \nu_{20}, \nu_{18}\}$ |
| m, A/B 3055,2 | | | 3066,59 | 16,27 | $\{\nu_5 + \nu_{20}, \nu_{19}, \nu_4 + \nu_{21}\}$ |
| | | w 3180 | 3186,21 | 1,45 | $2 \times \nu_{20}$ |
| vw, A 3235,7 | | | 3237,77 | 0,30 | $\nu_4 + \nu_{20}$ |
| vw, B 3398,9 | | | 3398,97 | 0,11 | $\nu_1 + \nu_{24}$ |

Примечание. Размерность интенсивности для ИК- и КР-спектров соответственно км/моль и 10^{-48} см⁶/стер.

Предсказанные значения фундаментальных частот (см. табл. 1) отклоняются от экспериментальных со средней ошибкой 8 см^{-1} , при этом наибольшие ошибки относятся к частотам $\text{C}=\text{C}$ (ν_4, ν_{20}). Частоты $\text{C}-\text{H}$ -колебаний ν_1 (A_g) и ν_{19} (B_u), не участвующие в резонансах, предсказаны с высокой точностью порядка 1 см^{-1} . Большой интерес представляет отнесение остальных частот $\text{C}-\text{H}$ -колебаний: ν_2, ν_3, ν_{18} и ν_{19} . Как видно из табл. 1, все они участвуют в сложных резонансах, образуя полиады. Для уточнения отнесения этих частот методом Хэнди провели подгонку остальных 20-ти частот к экспериментальным. Полученные в результате величины $\nu_2 = 3018$, $\nu_3 = 3010$, $\nu_{18} = 3016$ и $\nu_{19} = 2983$ позволяют более надежно отнести экспериментальные полосы 3012; 3001; 3011,4 и 2984,0 см^{-1} . Далее подгонка проводилась по всем экспериментальным частотам, результаты суммированы в табл. 1. Расчет частот и интенсивностей составных частот и обертонов в спектрах ИК и КР позволил сделать уверенное отнесение большинства экспериментальных полос (см. табл. 2). Подтверждены некоторые резонансы Ферми, ранее предложенные эмпирически [48].

Уточненные фундаментальные частоты позволили определить ММ гармонической части силового поля в рамках ангармонической задачи (в скобках – ММ для гармонического расчета): $\text{C}-\text{C}$ вал.: 0.994 (0.945), $\text{C}=\text{C}$ вал.: 0.983 (0.913), CH_2 вал.(транс): 1.000 (0.921), CH_2 вал.(цис): 0.998 (0.895), $\text{C}-\text{H}$ вал.: 0.994 (0.915),

$\text{C}=\text{C}-\text{C}$ деф.: 0.985 (0.998), $=\text{C}-\text{H}$ маят.: 0.993 (0.949), CH_2 ножн.: 0.990 (0.954), CH_2 маят.: 0.994 (0.983), $\text{C}-\text{C}$ торс.: 0.952 (0.878), $\text{C}-\text{H}$ веер.: 0.980 (0.968), CH_2 веер.: 0.980 (0.947), $\text{C}=\text{C}$ торс.: 0.982 (0.914). Малое отклонение полученных в ангармоническом расчете ММ от единицы свидетельствует о том, что используемый метод обеспечивает достаточную точность расчета даже при использовании такого экономичного КМ метода, как B3LYP/6-31+G(d,p). Очевидно, что в рамках гармонической задачи ММ исправляют главным образом отсутствие учета ангармоничности. Полученные ММ могут быть использованы для расчета близких по строению молекул, в том числе поворотных изомеров. Теория возмущений в форме КП, а также теория комбинационного рассеяния дают возможность выйти за пределы традиционного «двойного гармонического приближения» в расчете интенсивностей КР и рассчитывать их для фундаментальных колебаний, обертонов и составных частот с учетом полиномиального представления поляризуемости молекулы.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Норману Крэйгу из Университета Оберлин (США) за предоставленные подробные ИК- и КР- спектры *транс*-1,3-бутадиена и ценные обсуждения результатов.

Некоторые результаты, изложенные в данной статье, были представлены на 22-м Симпозиуме по молекулярной структуре в Остине [50].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mills I.M. / Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. K.N. Rao, C.W. Mattheus. N.Y., 1972. P. 115.
2. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., 1960.
3. Califano S. Vibrational States. L., 1976.
4. Sarka K., Demaison J. Computational Molecular Spectroscopy / Ed. P. Jensen, P.R. Bunker. N.Y., 2000. P. 255.
5. Joyeux M., Sugny D. // Can. J. Phys. 2002. **80**. P. 1459.
6. Kemble E.C. The Fundamental Principles of Quantum Mechanics. N.Y., 1937.
7. Van Vleck J.H. // Physical Review. 1929. **33**. P. 467.
8. Nielsen H.H. // Rev. Mod. Phys. 1951. **23**. P. 90.
9. Nielsen H.H. Encyclopedia of Physics / Ed. S. Flegge. XXXVII/1. Berlin. 1959. P. 173.
10. Amat G., Nielsen H.H., Tarrago G. Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules. N.Y., 1971.
11. Papouek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational / Rotational Spectra. Prague, 1982.
12. Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамилтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск, 1984.
13. Aliev M.R., Watson J.K.G. / Molecular Spectroscopy: Modern Research, III / Ed. K. Narahari Rao. N.Y., 1985. P. 1.
14. Lamouroux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. // Chem. Phys. Lett. 2008. **452**. P. 225.
15. Hanson H., Nielsen H.H., Schaffer W.H., Waggoner J. // J. Chem. Phys. 1957. **27**. P. 40.
16. Secroun C., Barbe A., Jouve P. // J.Mol.Spectrosc. 1973. **45**. P. 1.
17. Geerlings P., Berckmans D., Figeys H.P. // J.Mol.Struct. 1979. **57**. P. 283.
18. Berckmans D., Figeys H.P., Geerlings P. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1986. **148**. P. 81.
19. Overend J. / Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy (Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Vol. 20). Ed. W.B. Person, G. Zerbi. Amsterdam. 1982. P. 190.
20. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Molecular Spectroscopy: Modern Research. Vol. III / Ed. K. Narahari Rao. Orlando, 1985. P. 69.
21. Willetts A., Handy N.C., Green W.H., Jayatilaka D. // J. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 5608.
22. Green W.H., Willetts A., Jayatilaka D., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. 1990. **169**. P. 127.
23. Vazquez J., Stanton J.F. // Mol. Phys. 2006. **104**. P. 377.
24. Vazquez J., Stanton J.F. // Mol. Phys. 2007. **105**. P. 101.
25. Montero S. // J.Chem.Phys. 1982. **77**. P.23.
26. Montero S. // J. Chem. Phys. 1983. **79**. P. 4091.

27. Seidler P., Kongsted J., Christiansen O. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**. P. 11205.
28. Carbonniere P., Barone V. // Chem. Phys. Lett. 2004. **399**. P. 226.
29. Miani A., Cane E., Palmieri P., Trombetti A., Handy N. // J. Chem. Phys. 2000. **112**. P. 248.
30. Алиев М.Р., Алексанян В.Т. // Оптика и спектроскопия. 1968. **24**. С. 520.
31. Алиев М.Р., Алексанян В.Т. // Оптика и спектроскопия. 1968. **24**. С. 695.
32. Алиев М.Р., Алексанян В.Т. // ДАН СССР. Сер. физич. 1967. **173**. С. 303.
33. Банкер Ф., Йенсен П. // Симметрия молекул и спектроскопия. М., 2004.
34. Matalama-Vasquez A. // Int. J. Quant. Chem. 1998. **68**. P. 79.
35. Sibert E.W. // J. Chem. Phys. 1988. **88**. P. 4378.
36. Mills I.M. // Theoretical Chemistry. **1 A**. Specialist Periodical Report. L., 1974. P. 110.
37. Bludsky O., Bak K.L., Jørgensen P. // J. Chem. Phys. 1995. **103**. P. 10110.
38. Amat G., Nielsen H.H. // J. Chem. Phys. 1957. **27**. P. 845.
39. Long D.A. // The Raman Effect: A Unified Treatment of The Theory of Raman Scattering by Molecules. Chichester, 2002.
40. Komornicki A., McIver Jr. J.W. // J. Chem. Phys. 1979. **70**. P. 2014.
41. Neugebauer J., Reiher M., Kind C., Hess B.A. // J. Comput. Chem. 2002. **23**. P. 895.
42. Краснощечков С.В., Степанов Н.Ф. // ЖФХ. 2008. **82**. С. 690.
43. Green W.H., Jayatilaka D., Willetts A. // J. Phys. Chem. 1990. **93**. P. 4965.
44. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et. al. Gaussian'03, Revision B.03. Pittsburgh, 2003.
45. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 7037.
46. Allen W.D., Csaczar A.G. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 2983.
47. Feller D., Craig N.C. // J. Phys. Chem. A. 2009. **113**. P. 1601.
48. Craig N.C., Davis J.L., Hanson K.A. // J. Mol. Struct. 2004. **695–696**. P. 59.
49. McKean D.C., Craig N.C., Panchenko Y.N. // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**. P. 8044.
50. Krasnoshchekov S.V., Stepanov N.F. // Anharmonic vibrational analysis and intensities illustrated by full interpretation of vibrational spectra of trans-1,3-butadiene-d₀ and -d₆. Abstracts of 22nd Austin Symposium on Molecular Structure. Austin. 2008.

Поступила в редакцию 22.04.08

CALCULATION OF ANHARMONIC INTENSITIES IN THE VIBRATIONAL RAMAN SPECTRUM AND A FULL INTERPRETATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF *trans*-1,3-BUTADIENE

S.V. Krasnoshchekov, V.V. Nechayev, E.V. Isayeva, N.F. Stepanov

(Division of Physical Chemistry)

An anharmonic model of vibrations of a polyatomic molecule allows, using second-order perturbation theory, a detailed interpretation of vibrational spectra with resonances taken into account and the calculation of intensities of spectral bands of fundamentals, overtones and combination bands. For molecules possessing a center of symmetry (for example, *trans*-1,3-butadiene), some vibrations have zero intensity in the infrared spectrum due to the principle of mutual exclusion. For a rigorous analysis of such molecules it is necessary to measure Raman spectra and to have a corresponding theoretical model for calculation of anharmonic intensities. In this work it is shown that perturbation theory (PT) in the form of contact transformations (CT) is applicable for calculations of anharmonic intensities in Raman spectra. The Fortran computer program ANCO has been developed that allows calculation of vibrational frequencies and infrared/Raman-intensities of fundamental vibrations, overtones and combination bands on the basis of second-order PT in the form of CT with polynomial representations of potential energy, dipole moments and polarizability surfaces. With Using those properties, calculated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method, frequencies and forms of anharmonic vibrations have been obtained, and the interpretation of the experimental spectrum of *trans*-1,3-butadiene molecule has been given, as an example. The method of calculation of scale factors of anharmonic force field was proposed. It has been shown, that in the framework of anharmonic model these factors are close to unity.

Key words: IR and Raman spectrum, anharmonic vibrations of molecules, anharmonic intensities, intensities of overtones and combination bands, perturbation theory, contact transformation method, *trans*-1,3-butadiene, quantum-mechanical calculation, B3LYP.

Сведения об авторах: Краснощечков Сергей Вадимович – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (sergeyk@phys.chem.msu.ru); Нечаев Владимир Владимирович – доцент физического факультета Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, канд. хим. наук (vl-nechaev@yandex.ru); Исеева Елена Владимировна – инженер кафедры физической химии химического факультета МГУ (i-elen@yandex.ru); Степанов Николай Федорович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (nifest@classic.chem.msu.ru).