



Добавление  $p$ -функций в базис 6–31G(d) не привело к улучшению точности расчетов для молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида.

Сравнение результатов проведенного моделирования для молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида с результатами работы [12] показало преимущество использованного подхода, основанного на методе теории функционала плотности, реализованного в программном комплексе GAUSSIAN<sup>03</sup>, перед традиционным подходом, использующим метод валентно-силового поля и валентно-оптической теории. На данном этапе исследования это преимущество проявилось в оценке распределения интенсивности в ИК спектре. Есть надежда, что в дальнейших исследованиях структуры метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида и его ИК спектра потенциальные возможности использованного метода проявятся в большей степени.

#### Список литературы

1. Волькенштейн М.А., Грибов Л.А., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
3. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
4. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
5. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P.7037–7047.
6. Yashida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsui H. A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol.106, №14. P.3580–3586.
7. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94, №3. С.398–401.
8. Willets A., Handy N.C. Anharmonic constants for benzene // Spectrochim. Acta. 1997. Vol.53, №8. P.1169–1177.
9. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонический анализ колебательных состояний пиримидина методом функционала плотности // Оптика и спектроскопия. 2004. Т.97, №2. С.224–234.
10. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонические резонансы в колебательных спектрах пиридазина // Журн. физ. химии. 2005. Т.79, №3. С.1–10.
11. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
12. Королевич М.В., Жбанкова Р.В. Теоретическая интерпретация спектральных признаков оксиметильной группы в ИК спектре метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида // Журн. прикл. спект. 2006. Т.73, №6. С.721–727.
13. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. 2002. Т.172. С.349–356.

УДК 539.194

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 2-БИФЕНИЛМЕТАНОЛА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ С УЧЕТОМ МЕХАНИЧЕСКОГО АНГАРМОНИЗМА



Л.М. Бабков, К.Е. Успенский, Н.А. Давыдова\*

Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

\* Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: davydova@iop.kiev.ua

В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6–31G(d) произведен расчет геометрии, электрооптических параметров, квартичного силового поля и колебательных спектров молекулы 2-бифенилметанола. Проведен колебательный анализ и дана полная интерпретация его спектров ИК поглощения ( $400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ) и комбинационного рассеяния ( $50\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ).

**Ключевые слова:** 2-бифенилметанол, ИК спектр, спектр КР, метод функционала плотности, молекулярное моделирование, механический ангармонизм, квартичное силовое поле, фундаментальная частота, составная частота, обертоны.



### The Vibrational Spectra of 2-Biphenylmethanol and their Interpretation by Using of Molecular Structural-Dynamical Model Taking into Account Mechanical Anharmonicity

L.M. Babkov, K.E. Uspenskiy, N.A. Davydova

Using hybrid density functional (B3LYP/6-31(d)) the calculation of the geometry, electro-optical parameters, quartic force field and vibrational spectra of the 2-biphenylmethanol molecule were performed. The vibrational analysis was implemented and the full interpretation of its IR (400–3800  $\text{cm}^{-1}$ ) and Raman (50–3600  $\text{cm}^{-1}$ ) spectra was given.

**Key words:** 2-biphenylmethanol, IR spectrum, Raman spectrum, density functional method, molecular modeling, mechanical anharmonicity, quartic force field, fundamental frequency, combinational frequency, overtone.

#### Введение

Хорошее согласие вычисленных и измеренных спектроскопических параметров является критерием правильности выбранных квантово-механических методов и приближений. Этому критерию, в частности, удовлетворяет метод теории функционала плотности (ТФП) B3LYP, широко используемый в мировой практике при построении структурно-динамических моделей молекулярных систем и реализованный в современных комплексах программ GAUSSIAN [1]. Расхождение вычисленных частот нормальных колебаний с измеренными не превышает 4–5%, но по абсолютному значению оно не одинаково для различных областей спектра: для валентных колебаний связей С–Н оно достигает  $150 \text{ см}^{-1}$ , для других колебаний в диапазоне  $400\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  оно находится в пределах, сопоставимых с результатами, получаемыми методом валентно-силового поля [2–5]. Для минимизации расхождения в мировой практике широко используют метод масштабирования силовых полей или частот [6–8]. Минимизировать расхождения можно при учете механического ангармонизма колебаний. Но этот учет требует значительного увеличения временного ресурса. Нельзя предугадать, приведет ли он к желаемому результату в низкочастотном диапазоне колебательного спектра (ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ ). До настоящего времени учет ангармонизма проводился лишь для свободных молекул не слишком громоздких и хорошо изученных соединений: бензол [9], азациклические соединения [10, 11].

При расчете интенсивностей нормальных колебаний в спектрах на основе метода ТФП получается улучшенный результат по сравнению с подходом в рамках валентно-оптической теории, в основном по причине дефицита необходимых электрооптических параметров, в которых она нуждается. В первую очередь это относится к колебаниям структурных элементов молекул, содержащих полярные связи. При использовании удовлетворительных данных по интенсивностям интерпретации измеренных спектров становится более обоснованной.

В настоящей работе обсуждены результаты моделирования структуры молекулы 2-бифенилметанола (2БФМ) в рамках метода B3LYP в базисе 6-31G(d) и расчета его колебательных спектров с учетом механического ангармонизма, который, по определению, должен улучшить согласие рассчитанных и измеренных частот колебательных спектров без использования физически менее обоснованной процедуры масштабирования частот и обеспечить полную интерпретацию экспериментальных спектров, в которых наряду с нормальными колебаниями имеются их обертоны, составные колебания и, возможно, резонансы. Это составляет преимущество подхода, основанного на учете ангармонизма колебаний.

2БФМ – новое, недавно синтезированное вещество, удобное как объект для изучения стеклофазы, которой оно обладает. Механизм стеклования ещё не до конца понят [12]. При экспериментальных исследованиях статических и динамических свойств в переохлажденном жидком состоянии основным требованием к веществу является его высокая термическая устойчивость по отношению к кристаллизации. Обладая высокой способностью к стеклованию, 2БФМ удовлетворяет этому требованию. Исследование микроструктуры стекол – одно из важных фундаментальных направлений в физике конденсированного состояния, так как она определяет особенности перехода вещества в аморфное состояние [13] и динамику составляющих его квантовых молекулярных систем. Комплексное исследование спектров дает достоверную, необходимую и полезную ин-



формацию об их структуре и динамике в любом фазовом состоянии, в том числе и аморфном.

Результаты проведенных ранее исследований 2БФМ опубликованы в работах [14–31]. Целью их теоретической части стала проверка используемых методов и приближений применительно к 2БФМ с учетом особенностей его строения в различных полиморфных модификациях и стеклофазе и интерпретация его колебательных спектров, измеренных в широком интервале температур. Основные этапы были связаны с оптимизацией структуры, расчетами электрооптических и механических параметров изолированной молекулы 2БФМ и ее комплексов с водородной связью, моделированием их колебательных спектров.

В [14] при комнатной температуре измерены колебательные спектры кристаллического образца 2БФМ, проведен расчет частот нормальных колебаний и их интенсивностей в ИК спектре свободной молекулы на основе полуклассической теории с использованием метода фрагментов [5], реализованного в комплексе программ LEV-100, дана интерпретация колебательных спектров кристаллического 2БФМ, сделан вывод о наличии в нем водородных связей, предложена вероятная модель конформера молекулы. Результаты оценивались как предварительные. В [15] исследовано влияние водородной связи на структуру 2БФМ. В [16–17] впервые проведено квантово-химическое моделирование строения молекулы 2БФМ методом ТФК и расчет ее колебательных спектров. В [18] методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определена структура 2БФМ и на основе анализа колебательных спектров, измеренных в широком интервале температур, изучен процесс стеклования. В [19–24] подробно представлены данные РСА по 2БФМ в триклинной модификации, с использованием метода V3LYP в базисе 6-31G(d) программного пакета GAUSSIAN<sup>03</sup> [1], проведено моделирование структуры и колебательных спектров фрагментов реализующегося в данных условиях Н-комплекса, циклического тетрамера молекул 2БФМ, образованного водородными связями. В [25] опубликованы

результаты экспериментальных исследований структуры и спектров образцов 2БФМ в различных фазовых состояниях, на основании которых уточнена кристаллическая модификация 2БФМ, исследованная методом РСА в [26] – моноклинная нестабильная. Работа [27] по колебательным спектрам 2-, 3-, 4БФМ стимулировала квантово-механические исследования их структуры и спектров [28–31].

В итоге были теоретически обоснованы структура 2БФМ в триклинной модификации и структурообразующая роль Н-связи, интерпретированы колебательные спектры 2БФМ. В цитируемых работах авторов моделирование колебательных спектров базировалось на гармоническом приближении. Расхождение значений вычисленных и измеренных частот колебательных спектров было устранено методом масштабирования [8].

В данной статье представлены результаты расчетов колебательных спектров 2БФМ с учетом механического ангармонизма, которые существенно дополняют полученные в [14–31] и завершают спектроскопическую часть исследований: благодаря им дано полное описание динамики 2БФМ и полностью интерпретированы его колебательные спектры.

#### Моделирование

Структурно-динамическая модель молекулы 2БФМ построена методом ТФП V3LYP в базисе 6-31G(d). В рамках использованного метода гамильтониан Хартри–Фока–Рутана включает в себя дополнительно два функционала, обменный и корреляционный, моделирующие соответствующие взаимодействия. При моделировании обменных взаимодействий использован функционал Беке, содержащий три параметра, которые оценены теоретически на основе результатов расчетов большого числа молекулярных систем. Для учета корреляции электронов использован функционал Ли–Янга–Парра. Решение уравнения Шредингера представляется в виде суперпозиции гауссовых функций. Используемый базис содержит поляризационную функцию. Он включает одну базисную функцию для внутренних оболочек, состав-



ленную из шести гауссовых функций, и набор из двух основных и одной поляризационной базисных функций для внешних электронных оболочек атомов. Первая из двух основных базисных функций содержат в себе три, а вторая – одну гауссову функцию. Дополнительная поляризационная функция состоит из одной гауссовой функции [32].

В результате моделирования минимизирована энергия и оптимизирована геометрия молекулы, рассчитаны ее электрооптические параметры. Силовые постоянные рассчитаны двукратным аналитическим дифференцированием и трех- и четырехкратным численным дифференцированием поверхности потенциальной энергии по нормальным координатам в гармоническом и ангармоническом приближениях соответственно. 72 частоты нормальных колебаний вычислены с точностью до второго порядка стационарной теории возмущений. Вычислены интенсивности в ИК спектре и активности в спектре КР нормальных колебаний, частоты их первых обертонов и комбинационные частоты. По формуле [33], связывающей активности нормальных колебаний с дифференциальными сечениями КР, произведен пересчет сечений КР. При минимальном значении кубической силовой постоянной ( $10 \text{ см}^{-1}$ ) оценивались резонансы Ферми. Теоретически найдены 327 резонансов Ферми и 20 – Дарлингга-Деннисона.

#### Результаты и их обсуждение

Строение и обозначения естественных колебательных координат молекулы 2БФМ указаны на рис. 1. Результаты оптимизации геометрии свободной молекулы в подавляющем большинстве находятся в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа для стабильной триклинной модификации 2БФМ. Имеющиеся расхождения определяются влиянием водородной связи и характерны для некоторых структурных элементов группы метанола молекулы, составляющих ядро Н-комплекса. Результаты оптимизации геометрии свободной молекулы и Н-комплекса подробно обсуждены в цитируемых выше работах авторов.

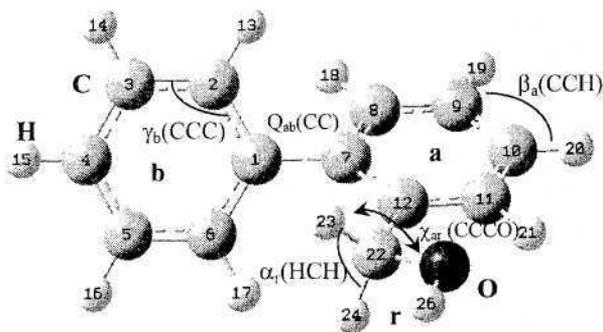


Рис. 1. Строение и естественные колебательные координаты молекулы 2БФМ

В табл. 1 приведены рассчитанные частоты нормальных колебаний молекулы в гармоническом и ангармоническом приближениях и измеренные частоты спектров ИК поглощения и КР и дано их отнесение по рассчитанным коэффициентам форм нормальных колебаний с учетом рассчитанных данных по интенсивностям. Нумерация частот идет в порядке их убывания и соответствует рассчитанным в гармоническом приближении. Как следует из анализа данных, приведенных в табл. 1, учет механического ангармонизма существенно улучшил согласие измеренных и рассчитанных частот валентных колебаний связей СН (область  $3900\text{--}2870 \text{ см}^{-1}$ ): вычисленные частоты уменьшились приблизительно на четыре процента, вплотную приблизившись к экспериментальным. Интерпретация некоторых из них (в таблице они выделены курсивом) уточнилась. Например, частота  $\nu_3$  уменьшилась на  $149 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_5$  – на  $113 \text{ см}^{-1}$ , став больше  $\nu_3$  на  $28 \text{ см}^{-1}$ . Частота  $\nu_6$  понизилась на  $155 \text{ см}^{-1}$ , больше по сравнению с частотами  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_9$ , и стала меньше них. В области  $1620\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ , в которой проявляются валентные и деформационные колебания фенильных колец и группы метанола, рассчитанные значения частот уменьшились на 1–2%, приблизившись к измеренным. В области неплоских деформационных и крутильных колебаний структурных элементов молекулы, содержащих тяжелые атомы (ниже  $300 \text{ см}^{-1}$ ), учет ангармонизма улучшения не дал: некоторые частоты увеличились по сравнению с рассчитанными в гармоническом приближении,



еще больше удалившись от экспериментальных, а некоторые оказались ниже экспериментальных. Причина этого связана с ограниченностью модели в применении к колебаниям такого типа, для которых характерны широкие потенциальные кривые с неглубокими минимумами и с накоплением систематической ошибки расчета, которое в большей степени сказывается на низких частотах. Критическое отношение к результатам, полученным в низкочастотной области, вынуждает нас в минимальной мере использовать их в колебательном анализе измеренных спектров.

Таблица 1

Измеренные и вычисленные частоты фундаментальных колебаний 2БФМ

№	$\nu_{\text{эксп}}^{\text{ИК}}(\text{I})$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{эксп}}^{\text{КР}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{ангарм}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{гарм}}$ , см <sup>-1</sup>	Форма колебания
1	3254	—	3604	3763	$\nu_{\text{R}}(\text{OH})$
2	—	—	3101	3233	$\nu_{\text{A}}(\text{CH})$
3	3062	3062	3061	3211	$\nu_{\text{B}}(\text{CH})$
4	—	—	3073	3206	$\nu_{\text{A}}(\text{CH})$
5	3087	—	3089	3202	$\nu_{\text{B}}(\text{CH})$
6	—	—	3041	3196	$\nu_{\text{B}}(\text{CH})$
7	—	3046	3057	3192	$\nu_{\text{A}}(\text{CH})$
8	—	—	3048	3187	$\nu_{\text{B}}(\text{CH})$
9	—	—	3044	3181	$\nu_{\text{A}}(\text{CH})$
10	3021	—	3023	3180	$\nu_{\text{B}}(\text{CH})$
11	2896	2897	2876	3028	$\nu_{\text{R}}(\text{CH})$
12	2878	2876	2853	2981	$\nu_{\text{R}}(\text{CH})$
13	1605	1615	1621	1662	$\nu_{\text{B}}(\text{CC}), \nu_{\text{B}}(\text{CCH})$
14	1597	1604	1620	1661	$\nu_{\text{A}}(\text{CC}), \nu_{\text{A}}(\text{CCH})$
15	1581	1581	1595	1638	$\nu_{\text{B}}(\text{CC}), \nu_{\text{B}}(\text{CCH})$
16	1568	1568	1588	1627	$\nu_{\text{A}}(\text{CC}), \nu_{\text{A}}(\text{CCH})$
17	—	1501	1515	1550	$\nu_{\text{B}}(\text{CCH}), \nu_{\text{BA}}(\text{CC})$
18	1483	—	1501	1539	$\alpha_{\text{R}}(\text{HCH}), \chi_{\text{AR}}(\text{CCCH})$
19	1475	1479	1494	1527	$\beta_{\text{A}}(\text{CCH}), \alpha_{\text{R}}(\text{HCH})$
20	1463	1464	1469	1499	$\beta_{\text{A}}(\text{CCH}), \beta_{\text{B}}(\text{CCH})$
21	1449	1451	1455	1482	$\beta_{\text{B}}(\text{CCH}), \beta_{\text{A}}(\text{CCH})$
22	1435	—	1431	1470	$\beta_{\text{AR}}(\text{CCH}), \beta_{\text{R}}(\text{COH})$
23	1334	1342	1345	1365	$\beta_{\text{B}}(\text{CCH}), \nu_{\text{B}}(\text{CC})$
24	1313	1305	1319	1348	$\nu_{\text{A}}(\text{CC}), \nu_{\text{A}}(\text{CCH})$
25	1302	1292	1309	1338	$\nu_{\text{B}}(\text{CC}), \nu_{\text{B}}(\text{CCH})$
26	1282	—	1283	1308	$\nu_{\text{BA}}(\text{CC}), \beta_{\text{A}}(\text{CCH})$
27	1278	1282	1280	1305	$\beta_{\text{A}}(\text{CCH}), \nu_{\text{A}}(\text{CC})$
28	—	1226	1242	1277	$\beta_{\text{R}}(\text{HCO}), \beta_{\text{AR}}(\text{CCH})$
29	1218	1209	1221	1242	$\beta_{\text{R}}(\text{COH}), \beta_{\text{A}}(\text{CCH})$
30	1197	1197	1197	1214	$\beta_{\text{B}}(\text{CCH}), \nu_{\text{B}}(\text{CC})$
31	1186	1185	1182	1203	$\beta_{\text{R}}(\text{COH}), \beta_{\text{A}}(\text{CCH})$

Окончание табл. 1

№	$\nu_{\text{эксп}}^{\text{ИК}}(\text{I})$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{эксп}}^{\text{КР}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{ангарм}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{гарм}}$ , см <sup>-1</sup>	Форма колебания
32	—	—	1181	1195	$\beta_{\text{A}}(\text{CCH}), \beta_{\text{R}}(\text{COH})$
33	1179	1179	1180	1193	$\beta_{\text{B}}(\text{CCH})$
34	1110	1117 1112	1126	1144	$\beta_{\text{A}}(\text{CCH}), \nu_{\text{R}}(\text{CO})$
35	1078	1088	1087	1109	$\beta_{\text{B}}(\text{CCH}), \nu_{\text{B}}(\text{CC})$
36	1072	1055	1064	1082	$\nu_{\text{A}}(\text{CC}), \beta_{\text{A}}(\text{CCH})$
37	1053	—	1050	1076	$\nu_{\text{R}}(\text{CO})$
38	1035	1034	1046	1065	$\nu_{\text{B}}(\text{CC}), \beta_{\text{B}}(\text{CCH})$
39	1010	—	1020	1044	$\chi_{\text{AR}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{R}}(\text{HCOH})$
40	1000	1010	1013	1026	$\gamma_{\text{A}}(\text{CCC}), \gamma_{\text{B}}(\text{CCC})$
41	986	996	1005	1018	$\gamma_{\text{B}}(\text{CCC}), \nu_{\text{B}}(\text{CC})$
42	978	986	983	996	$\chi_{\text{B}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{B}}(\text{CCH})$
43	970	977	980	990	$\chi_{\text{A}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{A}}(\text{HCCC})$
44	955	951	963	971	$\chi_{\text{B}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{B}}(\text{CCH})$
45	946	—	947	956	$\chi_{\text{A}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{BA}}(\text{CCCH})$
46	922 917	—	916	933	$\chi_{\text{B}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{AB}}(\text{CCCH})$
47	879 874	852	877	892	$\chi_{\text{A}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{BA}}(\text{CCCH})$
48	851 841	828	844	865	$\chi_{\text{B}}(\text{CCH}), \chi_{\text{B}}(\text{HCCH})$
49	—	777	802	813	$\nu_{\text{AR}}(\text{CC}), \gamma_{\text{A}}(\text{CCC})$
50	776	762	782	792	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{B}}(\text{HCCC})$
51	761	754	756	768	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{B}}(\text{HCCC})$
52	749	745	741	750	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{A}}(\text{CCCH})$
53	714	—	729	736	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{A}}(\text{CCCC})$
54	704	714	706	718	$\chi_{\text{B}}(\text{HCCC}), \chi_{\text{B}}(\text{CCCC})$
55	624	625	630	636	$\gamma_{\text{B}}(\text{CCC}), \beta_{\text{B}}(\text{CCH})$
56	616	616	623	631	$\gamma_{\text{B}}(\text{CCC}), \gamma_{\text{A}}(\text{CCC})$
57	605	—	589	593	$\gamma_{\text{AR}}(\text{CCO}), \chi_{\text{A}}(\text{CCCC})$
58	557	559	563	570	$\chi_{\text{B}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{B}}(\text{HCCC})$
59	530 520	—	544	549	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{A}}(\text{HCCC})$
60	491 485	—	458	466	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{AR}}(\text{CCCH})$
61	430 424	413	430	437	$\chi_{\text{B}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{B}}(\text{CCCH})$
62	—	408	410	419	$\chi_{\text{B}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{B}}(\text{HCCC})$
63	—	356	337	343	$\chi_{\text{A}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{AR}}(\text{CCCC})$
64	—	298	306	310	$\nu_{\text{BA}}(\text{CC}), \gamma_{\text{BA}}(\text{CCC})$
65	—	292	287	282	$\chi_{\text{R}}(\text{HCOH}), \chi_{\text{AR}}(\text{CCOH})$
66	—	376	352	254	$\chi_{\text{AR}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{R}}(\text{HCOH})$
67	—	—	235	222	$\chi_{\text{AR}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{R}}(\text{HCOH})$
68	—	187	195	176	$\chi_{\text{AR}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{AR}}(\text{CCOH})$
69	—	132	105	104	$\chi_{\text{BAR}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{BA}}(\text{CCCC})$
70	—	113	82	85	$\chi_{\text{AB}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{BAR}}(\text{CCCC})$
71	—	84	72	66	$\chi_{\text{AR}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{AR}}(\text{CCCCO})$
72	—	—	47	40	$\chi_{\text{AR}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{BA}}(\text{CCCC})$



Получено удовлетворительное согласие рассчитанных интенсивностей нормальных колебаний в спектрах ИК поглощения и сечений КР (рис. 2, 3) с экспериментальными. Исключением стали колебания с участием атома кислорода, что объясняется ограниченностью использованной модели свободной молекулы, не учитывающей образования водородной связи в образце 2БФМ. В первую очередь это относится к валентному колебанию  $\nu(\text{O-H})$ . Влияние водородной связи подробно исследовано в цитируемых работах авторов. Согласно результатам этих исследований, образующийся в кристалле Н-комплекс представляет собой тетрамер молекул 2БФМ симметрии  $C_4$ . Частоты свободной молекулы при его образовании расщепляются на четыре компоненты, две из которых активны в ИКС и две – в СКР. Величины расщеплений в большинстве случаев близки к нулю, и только для частот колебаний струк-

турных элементов Н-комплекса, близких к его ядру, они отличны от нуля. Например, для частоты валентного колебания  $\nu(\text{O-H})$  расщепление максимально и составляет  $141 \text{ см}^{-1}$ ; его определяет дублет, активный в спектре КР ( $3085$  и  $3226 \text{ см}^{-1}$ ), а дублет, активный в ИКС, представлен частотами  $3161$  и  $3203 \text{ см}^{-1}$ . Наличие расщеплений, установленное нами ранее, учитывалось при интерпретации спектров кристаллического 2БФМ на основе результатов расчета спектров молекулы, полученных в ангармоническом приближении.

В табл. 2, 3 приведены измеренные частоты спектров ИК поглощения и КР, которые интерпретируются как обертоны или составные на основании расчета. Эти спектры в значительной мере дополняют друг друга. Только четыре колебательных возбуждения проявляются в обоих спектрах (в таблицах они выделены жирным курсивом):  $1825 \text{ см}^{-1}$

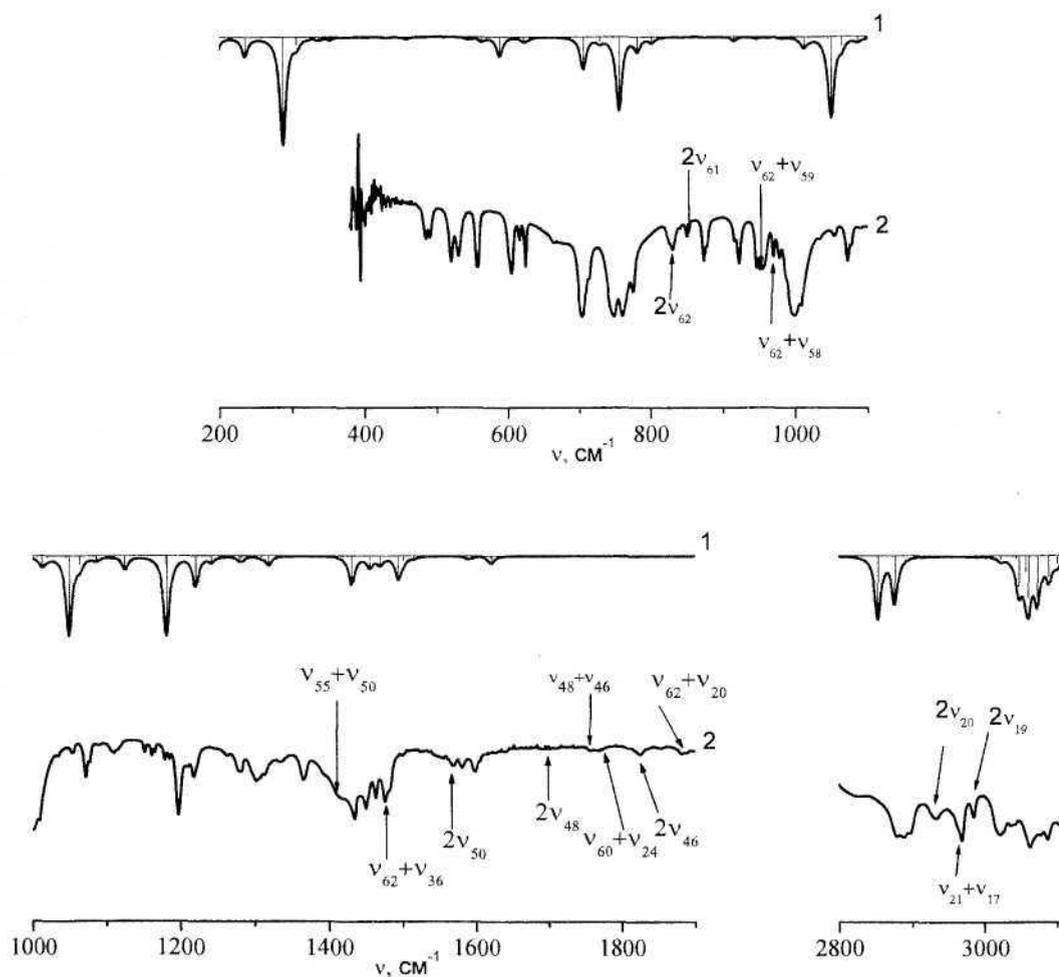


Рис. 2. ИК спектры 2БФМ: 1 – теория, 2 – эксперимент

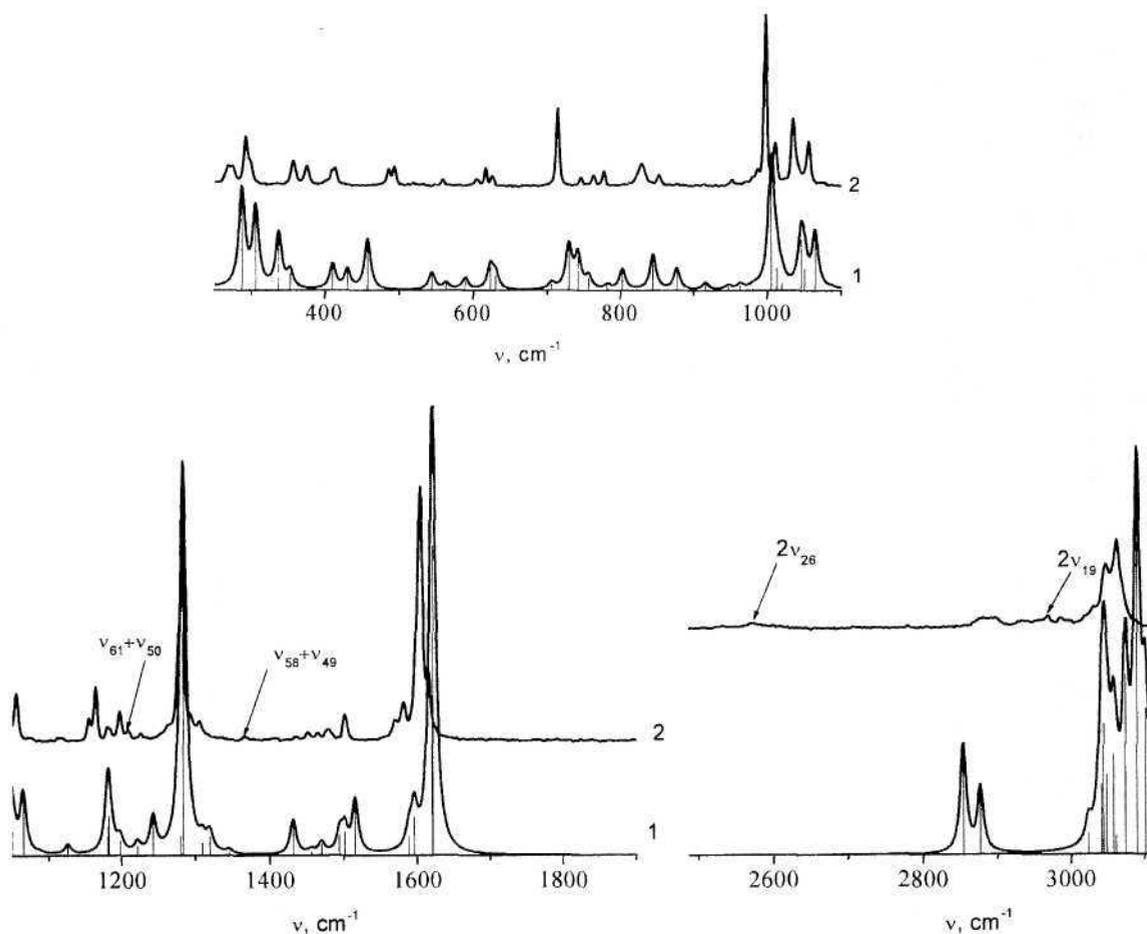


Рис. 3. Спектры КР 2БФМ: 1 – теория, 2 – эксперимент

( $2\nu_{46}$ ),  $1483\text{ см}^{-1}$  ( $2\nu_{52}$ ),  $1210\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{61}+\nu_{50}$ ,  $\nu_{62}+\nu_{49}$ ),  $826\text{ см}^{-1}$  ( $2\nu_{62}$ ). Из-за сильного влияния водородной связи на ИК спектр проявление ангармонизма невозможно наблюдать в области  $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ : здесь имеется широкая полоса с аномально большой интенсивностью, соответствующая валентным колебаниям  $q(\text{O-H})$  Н-комплекса. Колебательные возбуждения с обертонами и составными частотами в данной области можно обнаружить только в спектре КР.

Теоретически установленные резонансы Ферми и Дарлинг–Денисона обнаружить в экспериментальных спектрах не удалось, что вполне объяснимо: резонансные взаимодействия невелики, как следует из анализа их матрицы. Ее самые значительные недиагональные элементы не превосходят полпроцента от диагональных. Сказанное проиллюстрируем фрагментом этой матрицы, сим-

метричной относительно главной диагонали, в котором присутствуют самые большие из недиагональных элементов:

$\nu_{32}$	1192	0	-4,12	0,91	0
$\nu_{33}$		1192	0,62	5,42	-3,71
$\nu_{61}+\nu_{52}$			1180	0	0
$\nu_{62}+\nu_{51}$				1171	0
$\nu_{67}+\nu_{44}$					1172

Ее собственные значения и соответствующие им собственные векторы, нормированные на единицу, таковы:

1193	1194	1179	1172	1169
0,95	-0,04	-0,30	0,02	0,04
-0,04	-0,96	0,04	-0,06	0,27
-0,30	-0,30	-0,95	0,02	0
0,03	-0,23	-0,01	-0,04	-0,89
0,01	0,16	-0,02	-0,91	0,37



Таблица 2

Обертоны и составные частоты в ИК спектре 2-БФМ

$\nu_{\text{эксп}}^{\text{ИК}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{ангарм.}}^{\text{ИК}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{гарм.}}, \text{см}^{-1}$	Интерпретация*
2984	2985	3054	2 $\nu_{19}$
2968	2971	3039	$\nu_{20}+\nu_{18}$
2962	2962	3027	$\nu_{20}+\nu_{19}$
2932	2936	2999	2 $\nu_{20}$
1954	1963	1981	2 $\nu_{43}$
1938	1938	1971	$\nu_{51}+\nu_{31}$
1926	1928	1943	2 $\nu_{44}$
1882	1896	1912	2 $\nu_{45}$
<b>1825</b>	<b>1830</b>	<b>1866</b>	2 $\nu_{46}$
1754	1753	1785	2 $\nu_{47}$
1569	1564	1584	2 $\nu_{50}$
<b>1483</b>	<b>1483</b>	<b>1499</b>	2 $\nu_{52}$
1475	1475	1501	$\nu_{62}+\nu_{36}$
1414	1411	1436	2 $\nu_{54}$
1365	1365	1383	$\nu_{58}+\nu_{49}$
1302	1302	1331	$\nu_{60}+\nu_{48}$
1262	1262	1278	$\nu_{70}+\nu_{33}$
<b>1210</b>	<b>1212</b>	<b>1230</b>	$\nu_{61}+\nu_{50}, \nu_{62}+\nu_{49}$
1166	1168	1194	$\nu_{59}+\nu_{56}$
1162	1163	1184	$\nu_{60}+\nu_{54}$
1152	1152	1163	$\nu_{58}+\nu_{57}, \nu_{62}+\nu_{52}$
<b>826</b>	<b>820</b>	<b>838</b>	2 $\nu_{62}$

\* Индексы колебаний в интерпретации соответствуют номерам основных колебаний в табл. 1.

Таблица 3

Обертоны и составные частоты в спектре КР 2-БФМ

$\nu_{\text{эксп}}^{\text{КР}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{ангарм.}}^{\text{КР}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{гарм.}}, \text{см}^{-1}$	Интерпретация*
3576	3586	3746	$\nu_{59}+\nu_6$
3571	3582	3717	$\nu_{53}+\nu_{12}$
3558	3559	3699	$\nu_{54}+\nu_{12}$
3551	3558	3699	$\nu_{60}+\nu_2$
3538	3547	3668	$\nu_{60}+\nu_5$
3416	3417	3552	$\nu_{58}+\nu_{12}$
3206	3211	3287	$\nu_{16}+\nu_{14}$
2968	2971	3039	$\nu_{20}+\nu_{18}$
2881	2886	2952	$\nu_{22}+\nu_{21}$
2875	2876	2943	$\nu_{27}+\nu_{15}$
2872	2874	2935	$\nu_{26}+\nu_{16}$
2867	2871	2932	$\nu_{27}+\nu_{16}$
2844	2846	2904	$\nu_{23}+\nu_{18}$
2814	2814	2939	2 $\nu_{22}$
2779	2779	2838	$\nu_{25}+\nu_{20}$
2722	2722	2781	$\nu_{29}+\nu_{18}$
2681	2686	2730	2 $\nu_{23}$
2619	2620	2677	2 $\nu_{25}$
2513	2514	2583	$\nu_{39}+\nu_{18}, \nu_{40}+\nu_{18}$
2508	2510	2571	$\nu_{46}+\nu_{15}$

Окончание табл. 3

$\nu_{\text{эксп}}^{\text{КР}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{ангарм.}}^{\text{КР}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{гарм.}}, \text{см}^{-1}$	Интерпретация*
2402	2402	2439	$\nu_{45}+\nu_{21}, \nu_{50}+\nu_{14}$
2391	2395	2428	2 $\nu_{30}$
2360	2363	2386	2 $\nu_{33}$
2339	2340	2391	$\nu_{39}+\nu_{24}$
2315	2317	2363	$\nu_{49}+\nu_{17}$
2293	2294	2331	$\nu_{40}+\nu_{27}, \nu_{42}+\nu_{25}$
2267	2267	2304	$\nu_{42}+\nu_{26}, \nu_{35}+\nu_{33}$
2261	2261	2321	$\nu_{39}+\nu_{28}, \nu_{36}+\nu_{30}$
2250	2250	2289	2 $\nu_{34}$
2241	2242	2279	$\nu_{38}+\nu_{30}$
2230	2230	2268	$\nu_{37}+\nu_{33}$
2175			
2170	2173	2219	2 $\nu_{35}$
2128	2129	2151	$\nu_{45}+\nu_{31}, \nu_{45}+\nu_{32}, \nu_{48}+\nu_{26}$
2114	2118	2158	$\nu_{56}+\nu_{19}$
2088	2091	2129	2 $\nu_{38}$
2051	2051	2098	$\nu_{61}+\nu_{14}$
2044	2044	2075	$\nu_{57}+\nu_{21}, \nu_{43}+\nu_{36}$
1984	1984	2008	$\nu_{49}+\nu_{32}$
1879	1880	1919	$\nu_{62}+\nu_{20}$
1873	1873	1901	$\nu_{57}+\nu_{26}$
<b>1824</b>	<b>1830</b>	<b>1866</b>	2 $\nu_{46}$
1604	1604	1625	2 $\nu_{49}$
<b>1478</b>	<b>1483</b>	<b>1499</b>	2 $\nu_{52}$
1451	1458	1472	2 $\nu_{53}$
<b>1209</b>	<b>1212</b>	<b>1230</b>	$\nu_{61}+\nu_{50}, \nu_{62}+\nu_{49}$
1117			
1112	1128	1140	2 $\nu_{58}$
1086	1088	1099	2 $\nu_{59}$
914	915	932	2 $\nu_{60}$
<b>811</b>	<b>820</b>	<b>838</b>	2 $\nu_{62}$

\* Индексы колебаний в интерпретации соответствуют номерам основных колебаний в табл. 1.

В данном случае результаты теории и эксперимента совпали. Как следует из опыта исследований резонансов, если таковые характерны для динамики молекулярной системы, то они явно обнаруживаются в экспериментальных спектрах, а в матрице взаимодействий недиагональные матричные элементы оказываются на порядок выше полученных в нашем случае.

**Выводы**

Учет механического ангармонизма в применении к свободной молекуле 2БФМ существенно улучшил согласие измеренных



и вычисленных частот в высокочастотной и средней областях колебательного спектра. Это дало возможность полнее интерпретировать измеренные колебательные спектры ИК поглощения и КР 2БФМ. Исключение составила частота валентного колебания связи О–Н, которое испытывает значительное влияние водородной связи, не учтенное в модели.

2БФМ, как оказалось, – не вполне удобный объект для моделирования его колебательного спектра в ангармоническом приближении: исследуемый образец есть органический кристалл с водородной связью. Влияние Н-связи на спектр на много сильнее механического ангармонизма в областях, которые соответствуют колебаниям структурных элементов ядра Н-комплекса. Н-комплекс – тетрамер молекул, соединенных Н-связями средней силы. В нем существенно больше колебаний в области ниже  $400\text{ см}^{-1}$ , среди которых колебания, отражающие динамику ядра Н-комплекса. В этой области оба приближения, гармоническое и ангармоническое, работают неудовлетворительно.

#### Список литературы

1. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
2. Волькенштейн М.А., Грибов Л.А., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
3. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
4. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
5. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
6. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P.7037–7047.
7. Yashida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol.106, №14. P.3580–3586.
8. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94. С.398–401.
9. Willets A., Handy N.C. Anharmonic constants for benzene // Spectrochim. Acta. 1997. Vol.53, №8. P.1169–1177.
10. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонический анализ колебательных состояний пиримидина методом функционала плотности // Оптика и спектроскопия. 2004. Т.97, №2. С.1–11.
11. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонические резонансы в колебательных спектрах пиридазина // Журн. физ. химии. 2005. Т.79, №3. С.1–10.
12. Tanaka H. General view of a liquid-liquid phase transition // Phys. Rev. 2002. Vol.E 62. P.6968–6971.
13. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. N.Y.: Wiley, 1998. 142 p.
14. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Kukielski J.I., Trukhachev S.V. Vibrational spectra and structure model of 2-biphenylmethanol molecule // J. Mol. Struct. 2003. Vol.661–662. P.41–48.
15. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Trukhachev S.V. The effect of the hydrogen bonds on the molecule conformation in 2-biphenylmethanol // J. Mol. Struct. 2004. Vol.700/1–3. P.55–59.
16. Бабков Л.М., Баран Ж., Давыдова Н.А., Элькин П.М., Кукиельский Ж.И., Успенский К.Е. Квантовомеханическое исследование молекулы 2-би-фенилметанола // Проблемы оптической физики. Саратов, 2004. С.112–115.
17. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Elkin P.M., Kukielski J.I., Uspenskiy K.E. Quantum mechanical modeling of the 2-biphenylmethanol molecule // Proc. of SPIE, Saratov Fall Meeting 2003. Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling IV / Eds. V.L. Derbov, L.A. Melnikov, L.M. Babkov. N.Y., 2004. Vol.5476. P.152–159.
18. Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A. Spectroscopic study of the formation of molecular glasses // J. Mol. Struct. 2005. Vol.744–747. P.301–305.
19. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A., Uspenskiy K.E. Theoretical and empirical study of 2-biphenylmethanol molecule: the structure and intermolecular interactions // J. Mol. Struct. 2005. Vol.744–747. P.433–438.
20. Бабков Л.М., Баран Ж., Давыдова Н.А., Петрашко А., Успенский К.Е. Исследование структуры и специфических межмолекулярных взаимодействий в 2-бифенилметаноле // Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С.22–26.
21. Uspenskiy K.E., Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A. Theoretical and empirical investigation of the structure and intermolecular interaction in 2-biphenylmethanol // Proc. of SPIE, Saratov Fall Meeting 2004. Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling V / Eds. V.L. Derbov, L.A. Melnikov, L.M. Babkov. N.Y., 2006. Vol.5773. P.168–174.
22. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A., Uspenskiy K.E. Vibrational spectra and structure modelling of the h-complexes in 2-bi-phenilmethanol using B3LYP/6-31G(d) method // Proc. of SPIE, Saratov Fall Meeting 2005. Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling / Eds. V.L. Derbov, L.A. Melnikov, L.M. Babkov. N.Y., 2006. Vol.6165. P.616500-1–616500-9.
23. Бабков Л.М., Баран Я., Давыдова Н.А., Петрашко А., Успенский К.Е. Теоретическое и экспериментальные исследования структуры и межмолекулярных взаимодействий в 2-бифенилметаноле // Журн. структ. химии. 2006. Т.47, №4. С.759–766.
24. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. Modeling of the structure and vibrational spectra of 2-biphenylmethanol using B3LYP method // J. Mol. Struct. 2006. Vol.792–793. P.68–72.



25. Baran J., Davydova N.A., Drozd M., Pietraszko A. Experimental evidence of formation of a new phase in supercooled liquid 2-biphenylmethanol // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol.18. P.5695–5702.

26. Watkin R., Watkin D. Biphenyl-2-methanol // Acta Cryst. 1995. Vol.C51. P.2161–2163.

27. SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. – 29.03.2006).

28. Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Баран Я., Успенский К.Е. Колебательные спектры и структурно-динамические модели 2-, 3- и 4-бифенилметанолов // Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. С.227–240.

29. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. Vibrational spectra and structural-dynamical models of the 2-,3- and 4-biphenylmethanols // Proc. of SPIE, Saratov Fall

Meeting 2006. Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling V / Eds. V.L. Derbov, L.A. Melnikov, L.M. Babkov. N.Y., 2007. Vol.6537. P.7–15.

30. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. Investigation of the influence of the hydrogen bonding on the structure and vibrational spectra of biphenylmethanols // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2007. Т.7, вып.2. С.44–53.

31. Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Успенский К.Е. Водородная связь и структуры 2-, 3- и 4-бифенилметанолов // Журн. структ. химии. 2008. Т.49, №3. С.421–429.

32. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. 2002. Т.172. С.349–356.

33. Polavarapu P.I. Ab Initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra // J. Phys. Chem. 1990. Vol.94. P.8106–8112.

УДК 539.193/194;535/33/34

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОПЕНТЕНА

М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова\*

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

\* Астраханский государственный университет

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

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

### Structure-Dinamic Modeles of Cyclopropane and Cyclopentene

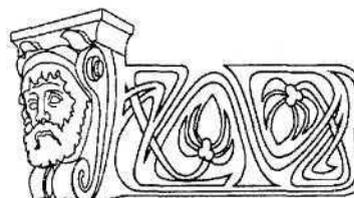
M.D. Elkin, E.A. Djalmuhambetova

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

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

### Введение

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



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

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