



19. *Shang-keng Ma*. Calculation of entropy from data of motion // *J. Stat. Phys.* 1981. V. 26. P. 221.
20. *Четвериков А.П., Эбелинг В.* Структурные свойства молекулярных цепочек с потенциалами Леннарда-Джонса и Морзе // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45, № 3. С. 445–451.
21. *Makarov V.A., Ebeling W., Velarde M.* Soliton-like waves on dissipative Toda lattices // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2000. V. 10. P. 1075–1089.
22. *Ebeling W., Erdman U., Dunkel J., Jenssen M.* Nonlinear Dynamics and Fluctuations of Dissipative Toda Chains // *J. Stat. Phys.* 2000. V. 101. P. 443–457.
23. *Makarov V.A., del Rio E., Ebeling W., Velarde M.G.* Dissipative Toda-Rayleigh lattice and its oscillatory modes // *Phys. Rev. E.* 2001. V. E64. P. 036601–1/14.
24. *Rio E. del, Makarov V.A., Velarde M.G., Ebeling W.* Mode transitions and wave propagation in a driven-dissipative Toda-Rayleigh ring // *Phys. Rev. E.* 2003. V. E67. P. 056208–1/9.
25. *Ebeling W., Schweitzer F., Tilch B.* Active Brownian particles with energy depots modeling animal mobility // *Biosystems.* 1999. V. 49. P. 17–29.
26. *Schweitzer F., Ebeling W., Tilch B.* Phys. Complex Motion of Brownian Particles with Energy Depots // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 5044–5047.
27. *Erdman U., Ebeling W., Schimansky-Geier L., Schweitzer F.* Brownian particles far from equilibrium // *Eur. Phys. J. B.* 2000. V. B15. P. 105–113.
28. *Velarde M.G., Ebeling W., Chetverikov A.P.* On the possibility of electric conduction mediated by dissipative solitons // *Intern. J. Bif. and Chaos.* 2005. V. 15, № 1. P. 245–251.

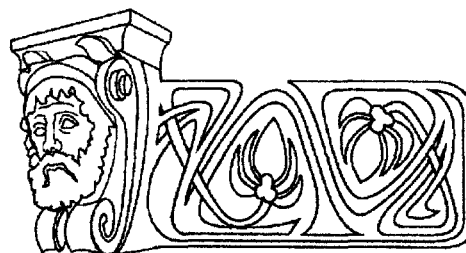
УДК 539.194

## ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Г.Н. Тен, Т.Г. Булова, В.И. Баранов\*

Саратовский государственный университет,  
кафедра прикладной оптики и спектроскопии  
E-mail: TenGN@info.sgu.ru

\*Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва



Рассмотрены методы определения параметров молекулярных моделей в возбуждённых электронных состояниях. Построены структурно-динамические модели многоатомных молекул полуэмпирическим методом гибридных атомных орбиталей. Показана возможность идентификации по электронно-колебательным спектрам таутомерных форм в разных фазовых состояниях, а также с учетом межмолекулярного взаимодействия.

### VIBRONIC SPECTRA AND STRUCTURE OF EXCITED STATES OF POLYATOMIC MOLECULES

G.N.Ten, T.G. Boulova, V.I.Baranov

The methods of determination of molecular model parameters in excited electronic states are considered. Structural-dynamic models polyatomic molecules are developed using a semi-empirical method of hybridized atomic orbitals. It is shown that the electronic-vibrational spectra make it possible to identify the tautomeric forms in different phases states, taking into account the intermolecular interaction.

#### ВВЕДЕНИЕ

Исследование электронно-колебательных спектров многоатомных молекул является одной из актуальных задач теоретической и экспериментальной молекулярной спектроскопии. Современное спектроскопическое исследование с необходимостью предполагает построение теоретического спектра, причём тем более точного и подробного, чем более детальной является изучаемая молекулярная модель.

Расчёт структуры электронных спектров многоатомных молекул требует решения двух задач: вычисления возникающих в теории интегралов и определения изменения структуры молекул при возбуждении. Если первую задачу можно считать решённой, так как разработаны соответствующие методы и они реализованы в виде программ [1–3], то при решении второй задачи возникают существенные трудности.

Как известно, знание изменения геометрии при электронном возбуждении является важным фактором для выявления связи химических и биофизических свойств молекул в возбужденном состоянии с характеристиками соответствующих электронных переходов, что представляет несомненный интерес как для прогнозирования свойств объектов при молекулярном моделировании [4, 5], так и для теории химических реакций [6, 7, 8].

Целью настоящего обзора является обсуждение существующих методов определения параметров потенциальных поверхностей многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях и расчёт вибронных спектров кислородосодержащих и гетероциклических соединений на основе полученных структурно-динамических моделей.



### 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Имеющиеся современные методы исследования структуры молекулы в основном состоянии – рентгеновский структурный анализ, нейтронография, электронография и др. – достаточно хорошо разработаны и успешно применяются для определения геометрических параметров молекул. Гораздо сложнее задача определения структуры молекулы в возбуждённых электронных состояниях. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул являются одним из немногих экспериментальных источников информации о структуре молекул в возбуждённых электронных состояниях.

Определение геометрии многоатомных молекул в возбуждённых электронных состояниях на основе экспериментальных данных, получаемых из структурных электронных спектров, осуществляется либо путём вычисления изменений моментов инерции молекулы по известной вращательной структуре спектров, либо решением обратной вибрональной задачи с использованием данных о колебательной структуре спектров. Основным недостатком этих подходов является то, что экспериментальной информации оказывается недостаточно для однозначного решения задачи. Определение геометрических параметров возбуждённых состояний на основе вращательных постоянных часто даёт неоднозначный результат, так как для данного изотопного состава молекулы измеряют максимум три момента инерции ( $I_a \leq I_b \leq I_c$ ). Для симметричных молекул, например для плоских, имеющих симметрию  $C_{2v}$ , определяют всего два момента инерции –  $I_a, I_b$  ( $I_c = I_a + I_b$ ), которых достаточно лишь для определения двух равновесных параметров.

В тех случаях, когда имеются экспериментальные данные об эффективных моментах инерции молекулы в возбуждённых состояниях, может быть получена очень важная информация о симметрии молекулы в возбуждённом состоянии, а именно является молекула плоской или нет, а также о величине изменений соответствующих геометрических параметров.

Эффективные моменты инерции из-за наличия колебаний в молекуле приводят к дефекту момента инерции  $\Delta = I_c^o - I_a^o - I_b^o$ . Выяснено, что плоские колебания дают положительный вклад в  $\Delta$ , а непlosкие – отрицательный. В некоторых случаях по величине  $\Delta$  можно судить о величине изменений соответствующих геометрических параметров мо-

лекулы. Так, для молекулы формальдегида дефект момента инерции в основном состоянии положительный и составляет  $+0,057$  (а.е.м.)  $\text{Å}^2$ , а в первом возбуждённом синглетном состоянии эта же величина является отрицательной:  $\Delta = -0,11$  (а.е.м.)  $\text{Å}^2$ ; отсюда делается вывод о непlosкой конфигурации молекулы в первом возбуждённом состоянии, а расчёт даёт величину угла выхода связи CO из плоскости HCH, равную  $21^\circ$  [9].

Для триплетных состояний определение постоянных вращения, а соответственно и геометрических параметров, затруднено, так как даже для двухатомной молекулы CO вращательная структура триплет-синглетного перехода намного сложнее, чем для синглет-синглетного.

Для более сложных многоатомных молекул число определяемых параметров явно превышает число известных из эксперимента моментов инерции, поэтому для определения геометрии в возбуждённом состоянии необходимо привлекать дополнительные данные: или данные квантово-химического расчёта, или же инерционные постоянные для аналогичных электронных переходов одного ряда молекул с различными замещениями.

Так сделано, например, при определении геометрических параметров первых возбуждённых состояний фторбензола, фенола, анилина, хлорбензола, бромбензола, п-дифторбензола, п-фторбензола, п-фторанилина, п-хлорфторбензола и п-дихлорбензола [10]. Но и в этом случае решение неоднозначно, получается несколько вариантов возможной конфигурации молекулы в возбуждённом состоянии. Выполненный таким образом расчёт валентных углов молекулы фторбензола в первом возбуждённом состоянии даёт два варианта для значения изменения угла  $\gamma(\text{CCC})$  фрагмента  $\text{C}_2\text{C-F}$ : первый –  $3,7^\circ$  при неизменяющемся противоположном угле, второй –  $1,3^\circ$  и  $2,3^\circ$  для изменений этих противоположных углов соответственно.

Часто, когда рассматривается переход  $\pi\pi^*$ -типа в молекулах с сопряжёнными связями, изменения валентных углов невелики, они мало влияют на колебательную структуру электронного спектра, и с достаточно высокой степенью точности при расчёте электронно-колебательного спектра можно ограничиться учётом лишь изменений длин связей. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты расчётов спектров поглощения и флуоресценции молекул бутадиена, гексатриена, дифенилгексатриена, антрацена, стильбена, бензонитрила и др. В данном слу-



чае для определения структурно-динамической модели молекулы в возбужденных состояниях удобно пользоваться различного рода полуэмпирическими зависимостями и корреляциями, а именно корреляциями между длиной, силовой постоянной и порядком (индексом) связи. Впервые зависимость такого рода была получена Коулсоном, затем появилось большое число всевозможных модификаций и уточнений. Корреляции, полученные Е.М. Поповым с соавторами [11], по-видимому, являются наиболее точными и справедливыми в более широком интервале значений длин и порядков связей, так как они не предполагают какого-либо аналитического вида зависимости. Эти корреляции, как и отмеченные выше, справедливы для связей  $\pi$ -типа. Для связей  $\sigma$ -типа в работе [12] предложено использовать зависимости между длиной, силовой постоянной и индексом связи, инвариантным относительно вращения системы координат и характеризующим величину электронного заряда на связи. Первые попытки получения корреляций, учитывающих  $\sigma$ -порядки связей, были сделаны в [13]. Хотя все эти корреляции и были получены на основе экспериментальных и расчётных данных для основного состояния молекул и поэтому, строго говоря, применимы именно для этого состояния, нет принципиальных оснований полагать, что они несправедливы или существенно изменятся при переходе к возбужденным состояниям.

Подтверждением этого являются результаты анализа, проведённого в работах [14, 15], а также многочисленные расчёты колебательной структуры электронных спектров многоатомных молекул [16, 17], в которых при выборе моделей возбужденных состояний использовались эти зависимости. Результаты таких расчётов показали хорошее согласие с экспериментом.

Однако в целом ряде случаев учёт изменений только длин связей недостаточен. Проведённые в [18] оценки показали, что, например, для  $\pi\pi^*$ -переходов в сопряженных системах с гетероатомами величины изменений длин связей и валентных углов одного порядка; максимальные относительные изменения длин связей составляют 2–3%, а валентных углов – 1–3%.

Наиболее эффективным средством построения структурно-динамической модели молекулы в возбужденном состоянии является решение обратной вибронной задачи, однако на этом пути возникают две трудности принципиального характера. Известно, что искомые изменения естественных координат равны  $\Delta S = L'D$ , где  $L'$  – матрица форм колебаний в возбужденном состоянии,  $D$  – вектор

сдвига минимума потенциальной поверхности по нормальным координатам. Поэтому при решении обратной спектральной задачи необходимо определить величины  $D$  и  $L'$ .

Первая трудность обусловлена неопределённостью знаков смещений нормальных координат  $D$ . Это приводит к неоднозначности решения задачи, связанной с перебором всех возможных комбинаций знаков смещений. Для достаточно больших многоатомных молекул число вариантов оказывается очень большим. В связи с этим необходимо привлечение дополнительных данных для выбора правильного варианта решения задачи, например данных об изменении распределения электронного заряда при возбуждении молекулы, полученных квантово-химическим расчётом, или результаты анализа вращательной структуры вибронных полос.

Вторая трудность связана с тем, что неизвестны формы колебаний молекул в возбужденном состоянии  $L'$ . Поэтому часто при решении обратной электронно-колебательной задачи предполагают неизменность форм колебаний молекулы при её переходе в возбужденное электронное состояние, что эквивалентно пренебрежению перепутыванием нормальных координат, т.е. эффектом Душинского. Более того, часто пренебрегают не только перепутыванием, но и изменением частот колебаний.

Наиболее общая методика и алгоритмы решения обратной вибронной задачи, учитывающие изменения форм и частот колебаний и геометрию молекул при возбуждении, были предложены в работах [19–21]. Для построения структурно-динамической модели молекулы в возбужденном состоянии в этой методике используются одновременно данные из электронно-колебательно-вращательных спектров (частоты и интенсивности колебательных компонент, вращательные постоянные и моменты инерции молекулы в возбужденном состоянии). Применение данной методики к исследованию спектров ряда молекул (пирозин, сим.-триазин, сим.-тетразин) и построение структурно-динамических моделей этих молекул в возбужденных состояниях дало хорошие результаты.

Следует однако заметить, что конечный результат решения обратной электронно-колебательной задачи существенно зависит от надёжности определения и интерпретации исходных данных. Например, в работе [22] при определении изменения геометрии молекулы *p*-бензохинона при переходе в первое возбужденное синглетное состояние использовалась следующая интерпретация колебательных компонент:  $1220\text{ см}^{-1}$  – колебание растяжения двойной связи CO,  $1109\text{ см}^{-1}$  –



колебания углов ССН. Получены следующие значения изменения валентных углов:  $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 3^\circ 25'$ ,  $\Delta\gamma_{\text{НСС}} = 15^\circ 40'$ . Решение обратной задачи с изменённой интерпретацией спектра [18] (интерпретация колебания с частотой  $1109 \text{ см}^{-1}$  считается ошибочной, и прогрессию по этому колебанию пренебрегают) дало другие, существенно отличающиеся значения изменений этих углов:  $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 2^\circ 20'$ ,  $\Delta\gamma_{\text{НСС}} = 3^\circ 45'$ , которые лучше согласуются с результатами расчёта [23] ( $\Delta\gamma_{\text{ССС}} = 2^\circ$ ).

Совершенно ясно, что в большинстве случаев надёжная интерпретация экспериментальных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул невозможна без проведения прямых расчётов этих спектров для определённых тем или иным способом моделей молекулы в возбуждённом состоянии. Данная интерпретация будет тем более правильной, чем ближе заданная модель к истинной структуре молекулы в возбуждённом состоянии. В связи с этим необходимо развитие альтернативных методов определения структурно-динамических моделей в возбуждённых состояниях, не использующих данных, получаемых из исследуемых электронно-колебательных спектров.

Таковыми альтернативными методами являются либо неэмпирические (например, методы *ab initio*, DFT), либо полуэмпирические квантовохимические методы (например, метод MINDO и его различные модификации). Эти методы дают удовлетворительное значение для геометрии молекул в возбуждённых состояниях: отклонения рассчитанных длин связей и валентных углов от экспериментальных значений достигают соответственно  $\Delta l \sim 0.01 - 0.05 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\varphi \sim 1 - 5^\circ$ , то есть соизмеримы с изменениями соответствующих параметров при возбуждении молекулы [24, 25], а погрешности в определении частот колебаний даже превышают аналогичные изменения, что обусловлено, главным образом, недостатками самой адиабатической модели. Решение же обратной вибронной задачи во многом зависит от выбора начальной модели возбуждённого состояния молекулы.

Как показали последние исследования [26–34], развитие методов как полуэмпирического, так и неэмпирического характера позволяет количественно воспроизводить тонкую колебательную структуру электронных спектров. Из наиболее перспективных можно отметить метод частотных сдвигов и метод переноса масштабирующих множителей Пулай, применяемых для корректировки результатов *ab initio* расчётов силовых полей и частот нормальных колебаний, показавших свою эффективность при расчётах молекул бензола, хлорбензола и фторбензола [26–28], а

также параметрический полуэмпирический метод, погрешность расчёта которого составляет по частоте  $\Delta\nu \leq 20 - 30 \text{ см}^{-1}$ , по интенсивности  $\Delta I \leq 15 - 20\%$  для наиболее характерных фундаментальных линий [29–34].

## 2. ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ МЕТОДОМ ГИБРИДНЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ) И РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

В случае малых и средних молекул хорошую эффективность показал метод гибридных атомных орбиталей (ГАО) в сочетании с использованием полуэмпирических корреляций. Суть этого метода заключается в использовании при описании электронной структуры молекул симметризованных базисных функций, а именно гибридных атомных орбиталей. Основные положения данного подхода к определению изменений валентных углов молекул при электронном возбуждении были изложены в работе [35]. Базис ГАО выбирается из принципа наибольшего перекрытия ГАО для связанных атомов и поэтому направления ГАО фактически совпадают с направлениями связей, а углы между ГАО отвечают валентным углам многоатомной молекулы. Изменение распределения электронной плотности при возбуждении молекулы интерпретируется как изменение гибридизации, что приводит к изменениям углов между ГАО, которые и дают искомые изменения валентных углов молекулы.

Вычисление изменений валентных углов молекул при возбуждении сводится к решению системы линейных уравнений (в предположении относительной малости изменений зарядов) вида

$$\begin{aligned} \xi_A^i &= 2 \sum_r \zeta_r \delta c_r^i, \\ \xi_{AB}^i &= \delta c_r^i + \delta c_{r'}^i + \\ &+ \sum_r \zeta_{ss'}^{rr'} (\delta d_{r's'}^i + \delta d_{rs}^i), \end{aligned}$$

где  $\xi_A^i = \Delta Q_A / Q_A$ ,  $\xi_{AB}^i = \Delta Q_{AB} / Q_{AB}$  – относительные изменения зарядов на атоме А и связи АВ в *i*-м возбуждённом состоянии;  $\delta c_r^i = \Delta c_r^i / c_r$ ,  $\delta d_{rs}^i = \Delta d_{rs}^i / d_{rs}$  – относительные изменения коэффициентов в представлении *r*-й ГАО через АО данного атома  $\varphi_r^{iAO} = \sum_s c_r d_{rs} \times \varphi_r^{AO}$ ,  $\zeta_r = c_r^2 / \sum_r c_r^2$ ,  $\zeta_{ss'}^{rr'} = d_{rs} d_{r's'} s_{ss'}^{AO} / \sum_{ss'} d_{rs} \times d_{r's'} s_{ss'}^{AO}$  – относительные вклады соответственно *r*-й ГАО в заряд на атоме А и перекрытия *s*-й и *s'*-й АО в перекрытие ГАО *r*-й и *r'*-й атомов А и В.

Данный метод был применён для расчёта



изменений валентных углов молекул, первые возбуждённые состояния которых являются переходами пл\*-типа, так как именно в таких состояниях происходит достаточно значительное перераспределение (по сравнению с основным)  $\sigma$ -электронной плотности, которое приводит к соответствующим изменениям валентных углов [18].

Сравнение полученных изменений ва-

лентных углов с литературными данными, основанными на экспериментальной информации, показывает, что метод ГАО даёт хорошее согласие с этими данными (отличия  $\leq 1^\circ$ ), то есть точность данного метода определения изменений валентных углов многоатомных молекул оказывается выше существующих *ab initio* и полуэмпирических квантово-химических методов (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление различных методов расчёта геометрии молекул в возбуждённых состояниях

Молекула	Эксперимент	Расчёт		
		Полуэмпирические	<i>Ab initio</i>	ГАО
H <sub>2</sub> CO	$\alpha_{\text{HCH}} = 118,0^\circ$ [36]	114,8 [38]	120,8 [37]	117,6 [41]
H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$\Delta\alpha_{\text{CNC}} = 3,4^\circ$ [18]	2,0 [39]	4,0 [40]	3,6 [42]

#### Примеры расчёта спектров кислородосодержащих молекул

Изменение геометрии молекулы при возбуждении играет определяющую роль в формировании колебательной структуры её электронного спектра. Для проверки правильности вычисленной геометрии молекулы в возбуждённом состоянии необходимо рассчитать соответствующий электронный спектр (например, спектр поглощения) и сравнить его с экспериментом. Согласие теоретического и экспериментального спектров будет свидетельствовать об адекватности выбранных структурно-динамических моделей в комбинирующих электронных состояниях реальной структуре молекул.

Полный расчёт и интерпретация электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с помощью методики [3] требует полной информации о частотах и формах колебаний молекул в комбинирующих электронных состояниях. Поэтому сначала необходимо вычислить частоты и формы колебаний рассматриваемой молекулы в основном электронном состоянии, а после выбора модели молекулы в возбуждённом электронном состоянии – частоты и формы колебаний этой модели.

**Глиоксаль H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Колебательные уравнения записывались и решались в системе зависимых естественных внутренних коор-

динат молекул (координаты растяжения связей, изменения валентных углов, неплоские координаты выхода связи из плоскости и кручения). Молекулярная диаграмма представлена на рис. 1, а, б. Геометрические параметры молекулы глиоксаля ( $\Gamma$ ) в основном состоянии, используемые при расчёте нормальных колебаний, были следующие [43]:

$$q_{\text{CC}} = 1,525 \text{ \AA}, \quad q_{\text{CO}} = 1,207 \text{ \AA}, \quad q_{\text{CH}} = 1,116 \text{ \AA}, \\ \alpha_{\text{CCO}} = 121,2^\circ, \quad \alpha_{\text{HCO}} = 126,6^\circ.$$

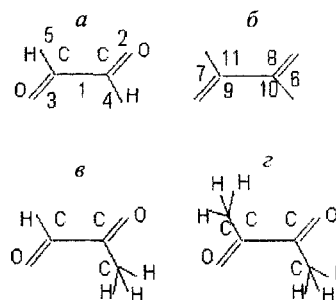


Рис. 1. Молекулярные диаграммы молекул глиоксаля с обозначением естественных координат (а, б), метилглиоксаля (в) и биацетила (z)

Значения силовых постоянных, результаты расчёта частот плоских колебаний  $\Gamma$  приведены в табл. 2, 3.

Для выбора модели молекулы в возбуж-

Таблица 2

Силовые постоянные ( $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) для плоских колебаний глиоксаля

Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение
K <sub>1</sub>	7.0111	K <sub>1,2</sub>	0.4464	K <sub>2,8</sub>	0.6937	K <sub>8,11</sub>	-0.0767
K <sub>2</sub>	18.3924	K <sub>1,6</sub>	-0.0375	K <sub>2,10</sub>	0.0461	K <sub>10,11</sub>	0.1376
K <sub>4</sub>	7.2846	K <sub>1,8</sub>	0.4211	K <sub>6,8</sub>	-0.0449	$\rho_1^{2,4}$	0.5067
K <sub>6</sub>	1.0963	K <sub>1,10</sub>	0.3851	K <sub>6,10</sub>	0.0238	$\rho_1^{3,5}, \phi_1^{2,4}$	0.0414
K <sub>8</sub>	1.2267	K <sub>2,3</sub>	-0.7749	K <sub>8,9</sub>	0.1985	$\chi_{3,5}^{2,4}$	0.4444
K <sub>10</sub>	0.5624	K <sub>2,6</sub>	0.2812	K <sub>8,10</sub>	0.0741		

Примечание. K<sub>i</sub> – диагональные силовые постоянные, K<sub>i,j</sub> – силовые постоянные взаимодействия координат,  $\rho$ ,  $\phi$ ,  $\chi$  – силовые постоянные неплоских координат.



дённом состоянии были использованы корреляции между длинами, силовыми постоянными и индексами (порядками) связей и ре-

зультаты вычислений изменений валентных углов при возбуждении, полученные методом ГАО (табл. 4).

Таблица 3

Результаты расчёта нормальных колебаний глиоксала в основном ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и возбуждённом ( $\nu'$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) электронных состояниях

Номер колеб.	Отнесение	$\nu$	$\nu'$
Симметрия $a_g$			
1	Q(C-H)	2844 (2844)*	2808
2	Q(C=O), $\beta$ (CCH), $\beta$ (OCH)	1754 (1745)	1609
3	$\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1334 (1338)	1294
4	Q(C-C), $\gamma$ (CCO), $\beta$ (CCH)	1062 (1060)	1071
5	$\gamma$ (CCO), $\beta$ (CCH)	553 (553)	550
$a_u$			
6	$\rho$ (C-H)	800 (801)	800
7	$\chi$ (C-C)	127 (126)	127
$b_g$			
8	$\rho$ (C-H)	1047 (1047)	1047
$b_u$			
9	Q(C-H)	2833 (2835)	2797
10	Q(C=O), $\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1741 (1732)	1563
11	$\beta$ (OCH), $\beta$ (CCH)	1309 (1312)	1294
12	$\beta$ (CCH), $\gamma$ (CCO)	338 (338)	337

\* В скобках приведены экспериментальные значения частот [44].

Таблица 4

Рассчитанные изменения длин связей ( $\Delta l$ , Å) и углов ( $\Delta \phi$ , град) молекул Г, МГ и БА при переходе в возбуждённое электронное состояние

Связь, угол	$\Delta l, \Delta \phi$			Связь, угол	$\Delta l, \Delta \phi$		
	Г [41]	МГ [46]	БА* [47]		Г [41]	МГ [46]	БА* [47]
C-C	-0.01	-0.01	-0.045 (-0.038)	$\angle C_{мет}CO$	-	2.6	1.5 (-0.2)
C-C <sub>мет</sub>	-	0.01	0.01(0.014)	$\angle OCH$	0.6	0.6	-
C=O	0.054	0.04	0.036 (0.028)	$\angle CCH$	-5.9	-5.9	-
C-H	0.004	0.001	0.001(-0.001)	$\angle CCC$	-	-1.5	-2.3(-0.9)
$\angle CCO$	5.3	5.3	0.8 (1.1)	$\angle CC_{мет}H$	-	-	-1.6(-1.0)

\* В скобках приведены данные *ab initio* для эллиптической конфигурации [48].

При расчёте электронно-колебательных спектров учитывался эффект Душинского (перепутывание нормальных координат комбинирующих электронных состояний), который, как известно, может привести к значительным изменениям интенсивностей отдельных колебательных линий. В табл. 5 для иллюстрации приведены матрица поворота  $I$  и вектор сдвига  $D$  для полносимметричных колебаний молекулы Г. Напомним, что нормальные координаты комбинирующих электронных состояний связаны между собой соотношением  $Q' = IQ + D$ , где матрица перепутывания  $I$  и вектор сдвига  $D$  положения минимума потенциальной поверхности при возбуждении молекулы определяются матрица-

ми преобразования форм, сопряжённых импульсов, частотами колебаний в комбинирующих электронных состояниях и изменением естественных колебательных координат.

Сопоставление расчётных спектров с экспериментальным показало, что модель молекулы Г, учитывающая изменения только длин (и силовых постоянных) связей, плохо отражает реальную структуру молекулы в возбуждённом состоянии, соответствующий расчётный спектр совершенно не согласуется с экспериментальным (рис. 2, а, б). Если же учесть изменения валентных углов, то вычисленный спектр существенно изменяется, и в целом расчёт и эксперимент хорошо согласуются (рис. 2, в).

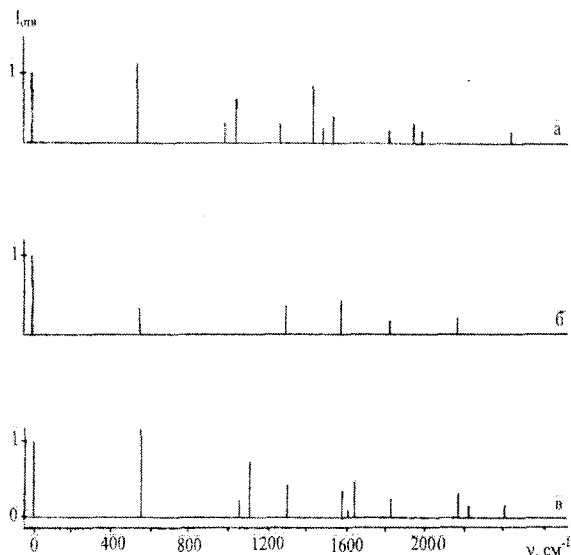


Рис. 2. Спектр поглощения молекулы глиоксала: *a* – эксперимент [45] без колебательных компонент, соответствующих неплоским колебаниям; *b* – расчет с учетом изменений длин связей при возбуждении; *v* – расчет с учетом изменений длин связей и валентных углов

**Метилглиоксаль ( $(CH_3)HC_2O_2$  и биацетил ( $(CH_3)_2C_2O_2$ ).** Рассчитанные изменения валентных углов и длин связей метилглиоксала (МГ) и биацетила (БА) при электронном возбуждении [46,47] приведены в табл. 5. Как в основном, так и в возбужденных состояниях для БА выбиралась эклиптическая конфигурация (относительно связей СН и СО).

Таблица 5

Матрица перелутывания  $I$  и вектор сдвига  $D$  полностью симметричных колебаний глиоксала

$\nu$	$\nu'$	$I$	$D$
1754	1609	0.997	1.785
1334	1294	1.003	-0.201
1062	1071	0.959 -0.189	0.127
553	550	0.244 0.933	-1.086

Примечание.  $\nu$  и  $\nu'$  – частоты колебаний в основном и возбужденном состояниях,  $cm^{-1}$ .

Сравнение показывает, что характер изменения длин связей Г, МГ и БА не меняется: центральная связь СС уменьшается, а связи СО и СС<sub>мет</sub> увеличиваются, что связано с перераспределением электронной плотности со связей С=О на С–С при возбуждении молекул. При этом в ряду Г, МГ и БА изменение связи СО уменьшается (в среднем на 15%), а СС увеличивается за счет дополнительного для метилзамещенных молекул перераспределения электронной плотности при возбуждении со связи СС<sub>мет</sub> на СС и СО (для связи СН в Г и МГ изменение электронной плотно-

сти пренебрежимо мало). Для изменений углов при возбуждении также видна определенная закономерность, которая заключается в увеличении угла ССО (С<sub>мет</sub>СО) и уменьшении угла ССН (ССС). Эти изменения уменьшаются при метилзамещении. Отметим, что вычисленные изменения геометрии БА при возбуждении коррелируют с результатами расчета *ab initio* методом [48] (табл. 4).

Расчет спектров поглощения и флуоресценции проводился для двух структурных моделей, а именно с учетом изменений только длин связей (модель 1), а также и валентных углов (модель 2). Такая последовательность, как показали предыдущие исследования [41, 42, 46], облегчает интерпретацию спектра и позволяет количественно оценить роль изменений разных естественных координат в формировании колебательной структуры спектров.

В целом рассчитанные спектры поглощения и флуоресценции хорошо воспроизводят основные особенности колебательной структуры экспериментальных спектров (рис. 3). В отличие от Г, где учет изменений валентных углов при возбуждении приводит к существенному изменению спектра, в БА колебательная структура в основном определяется изменениями длин связей, а переход от модели 1 к модели 2 лишь уточняет интенсивности отдельных полос, главным образом низкочастотных, приближая их к экспериментальным. Так, увеличивается интенсивность полос  $357\text{ см}^{-1}$  (теоретическая частота  $369\text{ см}^{-1}$ ),  $496\text{ см}^{-1}$  ( $526\text{ см}^{-1}$ ) и  $1000\text{ см}^{-1}$  ( $997\text{ см}^{-1}$ ), отвечающих деформационным колебаниям соответственно 10 (ССС), 9 (ССО, ССС) и 7 (ССН). Изменения интенсивностей при переходе от модели 1 к модели 2 для БА в  $\sim 2\text{--}3$  раза меньше, чем для Г. Это обусловлено существенно большим (вследствие метилзамещения) смешиванием валентных (прежде всего С–С) и угловых деформаций в низкочастотных колебаниях, так что, с одной стороны, изменения валентных углов при возбуждении БА оказываются меньше, чем для Г, а для длин связей С–С – больше (см. табл. 4), а с другой – вклад валентных С–С деформаций в низкочастотные колебания увеличивается.

При этом существенно, что воспроизводятся и спектральные изменения в ряду Г,

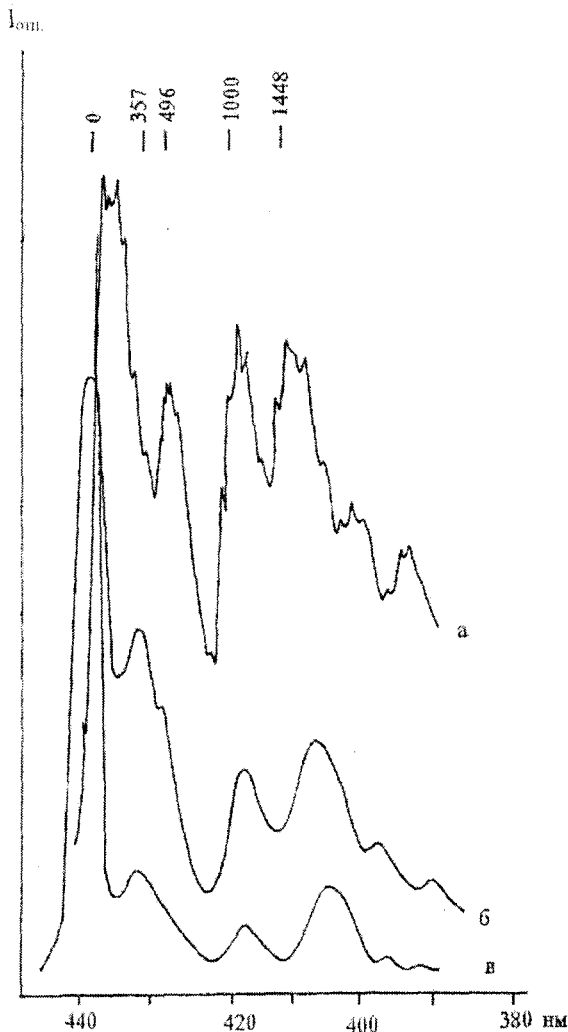


Рис. 3. Экспериментальный (а) [49] и рассчитанные для модели 2 (б) и модели 1 (в) спектры поглощения БА

МГ и БА, обусловленные метилзамещением. Так же, как и при изменении геометрии, наблюдаются определенные закономерности в

изменении интенсивностей активных колебаний в ряду Г, МГ, БА, соответствующие экспериментальным данным. Так, колебания в области  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ , по форме отвечающие изменениям связи  $\text{C}=\text{O}$ , спектральные линии имеют приблизительно равные относительные интенсивности ( $\sim 0.2 \div 0.3$ ) для всех трех молекул, что согласуется с соответствующими изменениями длины связи  $\text{C}=\text{O}$  при переходе в возбужденное состояние. А вот значительное изменение длины центральной связи  $\text{C}-\text{C}$  в БА ( $\Delta l = -0.045 \text{ \AA}$ ) по сравнению с Г и МГ ( $\Delta l = -0.01 \text{ \AA}$ ) не приводит к резкому увеличению интенсивности линий  $1331$  и  $706 \text{ см}^{-1}$  спектра БА, что также согласуется с экспериментальным спектром и может быть объяснено значительным смешиванием валентного Q ( $\text{C}-\text{C}$ ) и деформационных колебаний БА в отличие от Г и МГ.

Метилзамещение приводит к появлению в спектре поглощения дополнительных по сравнению с Г линий, отвечающих деформационным колебаниям: для МГ –  $491 \text{ см}^{-1}$  (колебание  $\beta(\text{CCC})$ ) и  $236 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ), а для БА –  $997 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ) и  $369 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCC})$ ) (табл. 6). Как и в эксперименте, для МГ относительная интенсивность линий  $236 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCH})$ ) и  $593 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta(\text{CCO})$ ) составляет  $\sim 0.3 \div 0.5$ ; величина интенсивности линий деформационных колебаний  $\beta(\text{CCO})$  уменьшается в ряду Г, МГ, БА от  $\sim 1$  до  $\sim 0.3$  отн.ед. и возрастает для колебаний  $\beta(\text{CCC})$  при переходе от МГ ( $491 \text{ см}^{-1}$ ) к БА ( $369 \text{ см}^{-1}$ ) от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.5$  отн.ед., что соответствует изменениям при возбуждении этих валентных углов.

Таблица 6

Экспериментальные и вычисленные (в скобках) частоты колебаний для основного  $S_0$  и возбужденного  $S_1$  состояний Г, МГ и БА,  $\text{см}^{-1}$

Отнесение	Г		МГ		БА	
	$S_0$ [41,44]	$S_1$ [41,44]	$S_0$ [46,50]	$S_1$ [46,51,52]	$S_0$ [53]	$S_1$ [49]
Q(C=O)	1745(1754)	1391(1609)	1720(1746) 1720(1701)	- (1735) - (1689)	1719(1722)	1448(1614)
$\beta(\text{OCH})$ $\beta(\text{CCH})$	1338(1334)	- (1294)	1320(1318)	- (1317)	1367(1362) 1001(1011)	1352(1363) 1000(997)
Q(C-C)	1060(947)	947(1071)	1160(1168) 1070(1047)	- (1186) 945(1050)	1288(1295) 693(700)	1314(1331) - (706)
$\beta(\text{CCO})$ $\beta(\text{CCC})$ $\beta(\text{CCH})$	503(509)	509(550)	595(591) 478(490) 260(233)	430(593) 376(491) 280(236)	526(524) 380(370)	496(526) 357(369)





Полученные выводы подтверждаются результатами расчета спектров дейтерозамещенной молекул БА-d<sub>6</sub> [47]. Воспроизведение в теоретическом спектре экспериментально наблюдаемых изменений колебательной структуры спектров поглощения при дейтерировании молекулы является весьма существенным фактором, подтверждающим правильность используемой структурно-динамической модели БА в возбужденном состоянии.

**HNO и DNO.** В табл. 7 приведены литературные данные по геометрии молекулы HNO в первом электронном возбужденном состоянии. Экспериментальные геометрические параметры были определены из анализа вращательной структуры спектров поглощения [54], а позднее пересчитаны для уточненных значений вращательных постоянных [55]. При этом верхний предел полученных параметров совпадает с ранее вычисленной

геометрией, а нижний соответствует нашей модели. Расчёт *ab initio* даёт гораздо меньшее значение угла в возбужденном состоянии по сравнению с экспериментом [56]. Поскольку колебательная структура электронных спектров определяется не абсолютными значениями геометрических параметров в возбужденных состояниях, а их изменениями по сравнению с основным, то в табл. 7 приведены также изменения длин связей и валентного угла для каждого из рассматриваемых методов. Различия в оценках изменений геометрии при возбуждении, вычисленных методами I, II и III (см. табл. 7), порядка этих изменений составляют: для длины связи NO  $\pm 0.02 \text{ \AA}$ , а для связи HN и угла достигают соответственно  $\pm 0.04 \text{ \AA}$  и  $\pm 4^\circ$ .

Расчет проводился для всех трёх вариантов геометрии (I, II и III).

Таблица 7

Геометрические параметры молекулы HNO (длины связей приведены в  $\text{Å}$ , углы – в градусах)

Параметры	Основное состояние, $^1A'$		Первое синглетное возбужденное электронное состояние, $^1A''$			
	эсп.	расч.	эксперимент*		расчёт*	
			I [54]	[55]	II [56]	III (ГАО) [57]
q (HN)	1.063	1.080	1.036 (-0.027)	$1.020 \pm 0.02$ (-0.043 $\pm$ 0.02)	1.059 (-0.021)	1.001 (-0.063)
Q (NO)	1.212	1.218	1.241 (0.029)	$1.239 \pm 0.005$ (0.027 $\pm$ 0.005)	1.271 (0.053)	1.234 (0.035)
$\phi$ (HNO)	108.6	108.7	116.3 (7.7)	$114.4 \pm 2$ (5.8 $\pm$ 2)	110.6 (1.9)	112.4 (3.8)

\*В скобках даны изменения длин и углов по сравнению с  $^1A'$  ( $\Delta l = l_{\text{возб}} - l_{\text{осн}}$ ,  $\Delta \phi = \phi_{\text{возб}} - \phi_{\text{осн}}$ ).

В табл. 8 приведены экспериментальные и вычисленные значения относительных интенсивностей. Сравнение положений и интенсивностей колебательных компонент теоретического и экспериментального спектров поглощения молекул HNO и DNO показало, что наиболее всего действительным изменениям структуры молекулы соответствует модель, полученная с помощью метода ГАО. Наш расчёт адекватно воспроизводит изменение длины связи HN – это изменение существенно больше ( $\Delta l = -0.063 \text{ \AA}$ ), чем в методах I и II (см. табл. 7). По этой причине лучше предсказываются интенсивности составных частот 101 и 110. Смещение форм колебаний приводит к тому, что интенсивности линий определяются изменением геометрии молекулы в целом. Например, по интенсивности полосы 001 нельзя судить об изменении только валентного угла, так как в отли-

чие от основного состояния, где это колебание является чисто деформационным, в возбужденном состоянии для него наблюдается смешение с координатой растяжения связи N–H.

Таким образом, расчёты спектров поглощения и флуоресценции показали не только качественное и количественное согласие теоретических спектров с экспериментальными, но и возможность проведения на основе полного прямого расчёта количественной интерпретации их колебательной структуры. Воспроизведение тонкой колебательной структуры свидетельствует об адекватности реальной структуре построенных с помощью используемых полуэмпирических методов моделей молекул. Существенное значение имеет и то, что последовательное уточнение модели молекулы (с учётом изменений длин связей, а затем и валентных уг-



лов) приводит к улучшению согласия с расчётом. При этом качество полученных моделей молекул характеризовалось не только согласием теоретических и эксперименталь-

ных частот и интенсивностей, но и воспроизведением более тонких эффектов изменения спектра, связанных с различными замещениями, в том числе и дейтерированием.

Таблица 8

Относительные интенсивности колебательных компонент электронных спектров поглощения молекул HNO и DNO

Номер колебаний		Эксперимент [55]		Расчёт						
		$\nu, \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{отн}}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Ia	Iб	IIa	IIб	IIIa	IIIб
HNO										
1	001	981	0.48	975	–	0.82	–	0.76	–	0.61
2	010	1420	0.76	1419	0.73	0.79	0.79	0.82	0.79	0.82
3	011	2389	0.64	2394	–	0.61	–	0.58	–	0.55
4	020	2801	0.42	2838	0.27	0.42	0.39	0.48	0.42	0.45
5	100	2854	0.73	2860	–	0.21	0.15	–	0.67	0.64
6	101	3816	0.21	3835	0.33	0.12	–	–	–	0.27
7	030	4155	0.30	–	–	–	–	–	–	–
8	110	4267	0.39	4279	–	–	–	–	0.39	0.39
9	111	5211	0.09	–	–	–	–	–	–	–
DNO										
1	001	755	0.64	764	–	0.88	–	0.82	–	0.70
2	010	1408	0.82	1408	0.76	0.79	0.79	0.82	0.70	0.82
3	011	2163	0.09	2172	–	0.67	–	0.64	–	0.42
4	020	2816	0.58	2816	–	0.36	–	0.45	0.12	0.52
5	100	2176	0.58	2163	–	0.15	–	–	0.73	0.64
6	101	2931	0.24	2928	–	–	–	–	–	0.36
7	021	3571	0.30	3580	–	0.24	–	0.27	–	0.21
8	110	3584	0.36	3572	–	–	–	–	0.33	0.45

\* Ia, IIa, IIIa – расчёт с учётом только изменений длин связей; Iб, IIб, IIIб – расчёт с учётом изменений длин связей и валентного угла.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Современное состояние адиабатической теории электронно-колебательных спектров многоатомных молекул, разработанные методы вычисления всех возникающих в теории матричных элементов и реализация этих методов в виде комплекса программ позволяют теоретически исследовать электронные спектры молекул и особенности их структуры в электронных возбужденных состояниях при различных условиях (температура, спектральная ширина линий и т.д.) и проводить адекватное сопоставление с экспериментом как для тонкоструктурных спектров, так и при невысоком разрешении колебательных составляющих [2, 3].

В частности, теория электронно-колебательных спектров позволяет рассчитывать спектры в разных фазовых состояниях, в том числе и с учётом межмолекулярного взаимодействия, что даёт возможность проводить адекватную интерпретацию. Так, например, при рассмотрении сложной полосы поглощения мономера цитозина авторами экспери-

мента [58] были выдвинуты две версии объяснения – это проявление двух первых  $\pi\pi^*$ -электронных переходов таутомеров цитозина (кетонной C-I и енольной C-II, молекулярные диаграммы которых представлены на рис. 4) или проявление первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переходов кетонной формы цитозина. Сложность отнесения объясняется ещё и значительной полушириной ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдаемых электронно-колебательных полос, что связано, по-видимому, с низкой температурой Дебая для аргона [58].

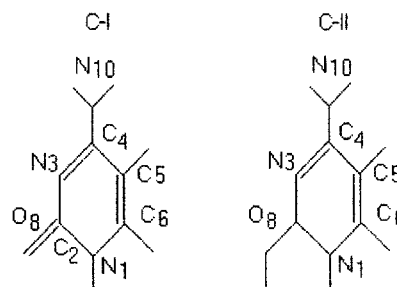


Рис. 4. Молекулярные диаграммы кетонной (C-I) и енольной (C-II) форм цитозина

Для проверки обеих версий сначала были рассчитаны частоты и относительные интен-



сивности колебательных компонент первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов кетонной и енольной форм мономеров С-I и С-II. Необходимо отметить, что хотя для обоих таутомеров максимальные изменения геометрии для  $\pi\pi^*$ -переходов приходится на связи  $N_3C_4$  и  $C_6N_1$ , а для  $\pi\pi^*$ -переходов – на связи  $N_3C_4$  и  $C_5C_6$ , в целом изменения длин связей пиримидинового кольца значительно отличаются для кетонной и енольной форм цитозина (табл. 9).

Именно поэтому в электронных спектрах как  $\pi\pi^*$ -, так и  $\pi\pi^*$ -переходов для обоих таутомеров С полосы, отвечающие близким по форме колебаниям, достаточно сильно отличаются по интенсивности; например, полосы дыхательного колебания кольца ( $767\text{ см}^{-1}$  для

основного состояния) для  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переходов для случая С-I имеют относительные интенсивности 0.16 и 0.11 (мономер, табл. 10), а для случая С-II – существенно большие – 0.24 и 0.51 соответственно.

Расчёт показал, что спектры поглощения  $\pi\pi^*$ -переходов обоих таутомеров С и

Таблица 9

Изменения длин связей ( $\times 10^{-3}\text{Å}$ ) для первых  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов цитозина

Связь	С-I		С-II		Связь	С-I		С-II	
	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$
$N_1C_2$	10	14	9	21	$C_5C_6$	10	65	10	43
$C_2N_3$	-11	-2	9	27	$C_6N_1$	25	10	46	27
$N_3C_4$	49	39	43	47	$C_2O_8$	5	-30	1	-4
$C_4C_5$	-13	20	-10	25	$C_4N_{10}$	29	19	23	3

Таблица 10

Вычисленные частоты нормальных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и относительные интенсивности фундаментальных полос ( $I_{отн}$ ) спектров поглощения первых  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ -электронных переходов цитозина

$\nu_{осн}$	РПЭ, %*	С-I				С-II			
		мономер		поликристалл		мономер		поликристалл	
		$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$	$\pi\pi^*$
		$\nu_{возб}(I_{отн})$							
525	$\nu_{C_2N_1}(7)$ , $\delta_{N_3C_4C_5}(19)$ , $\delta_{N_1C_6C_5}(13)$	530 (0.05)	556 (0.06)	528 (0.04)	554 (0.11)	512 (0.1)	538 (0.03)	514 (0.08)	539 (0.03)
570	$\nu_{C_4N_{10}}(9)$ , $\delta_{C_2O_8}(25)$ , $\delta_{C_2N_3C_4}(14)$	592 (0.08)	592 (0.15)	581 (0.06)	583 (0.11)	557 (0.07)	556 (0.08)	556 (0.07)	556 (0.08)
767	$\nu_{C_2N_1}(17)$ , $\nu_{C_4C_5}(13)$ , $\nu_{C_2O_8}(13)$	781 (0.16)	785 (0.11)	766 (0.17)	772 (0.11)	709 (0.24)	711 (0.51)	711 (0.24)	713 (0.50)
948	$\nu_{C_2N_3}(10)$ , $\nu_{C_6N_1}(14)$ , $\delta_{C_5H}(48)$	1014 (0.05)		1019 (0.05)		1027 (0.06)	1020 (0.21)	1027 (0.04)	1022 (0.18)
1070	$\nu_{C_2N_3}(10)$ , $\nu_{C_4N_3}(15)$ , $\nu_{C_4C_5}(14)$	1081 (0.11)	1085 (0.13)	1081 (0.11)	1086 (0.14)		1071 (0.15)		1069 (0.11)
1261	$\nu_{C_2N_1}(23)$ , $\nu_{C_2N_3}(16)$ , $\nu_{C_4N_3}(15)$ , $\nu_{C_4C_5}(10)$	1257 (0.08)	1231 (0.17)	1246 (0.03)	1231 (0.17)	1148 (0.08)	1160 (0.08)	1138 (0.12)	1153 (0.12)
1639	$\nu_{C_5C_6}(46)$ , $\nu_{C_6N_1}(8)$	1514 (0.05)	1583 (0.09)	1514 (0.05)	1568 (0.11)	1705 (0.1)	1662 (0.05)	1705 (0.1)	1676 (0.04)

\* Распределение потенциальной энергии.

$\pi\pi^*$ -перехода для С-I имеют среднее расстояние между максимумами колебательных компонент  $590$ ,  $500$  и  $530\text{ см}^{-1}$  соответственно, а для  $\pi\pi^*$ -перехода С-II оно составляет  $830\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, первая полоса С, для которой экспериментальное значение  $\Delta\nu_1=500\pm 50\text{ см}^{-1}$ , не может быть однозначно отнесена к какому-либо из трёх рассматриваемых электронных переходов (оба  $\pi\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -переход для С-I), и, напротив, вторая экспериментальная полоса спектра поглощения С соответствует первому  $\pi\pi^*$ -переходу

енольной формы С-II (в эксперименте  $\Delta\nu=810\pm 50\text{ см}^{-1}$ ) (табл. 11). Результаты расчетов показывают, что спектры поглощения цитозина существенно богаче по колебательной структуре, чем их интерпретация на основе эксперимента как содержащих прогрессии одного или двух колебаний [58]. Каждый из максимумов спектра (полос) из-за большого уширения формируется в результате наложения нескольких линий разной колебательной природы (рис. 5).

С целью уточнения отнесения первой по-

лосы поглощения С было рассмотрено влияние межмолекулярных связей на электронно-колебательные спектры рассматриваемых соединений, поскольку в качестве второй

версии объяснения сложной полосы молекулы С авторы эксперимента предположили возможность проявления  $\pi\pi^*$ -перехода с участием неподелённых пар электронов азота.

Таблица 11

Положение максимумов ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) колебательных компонент полос поглощения цитозина

С			С-I				С-II	
Эксперимент [58]			Расчёт					
			$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$		$\pi\pi^*$	
$\nu_{\text{max}}$	$\nu_i - \nu_0$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$	$\nu_{\text{max}}$	$\nu_{i+1} - \nu_i$
32260 <sup>1</sup>								
32750	490	490	700	700	600	600	620	620
33290	1030	540	1180	480	1150	550	1100	480
33790	1530	500			1600	450	1700	600
34290	2030	500					2100	500
34790	2530	500					2400	300
35300	3040	510						
$\Delta\nu_1 = 500 \pm 50$				$\Delta\nu_1 = 590$		$\Delta\nu_1 = 530$		$\Delta\nu_1 = 500$
36150 <sup>1</sup>								
37010	860	860					840	840
37750	1600	740					1660	820
38520	2370	770					2500	840
$\Delta\nu_2 = 810 \pm 50$								$\Delta\nu_2 = 830$

<sup>1</sup> — значение частоты 0-0 перехода.

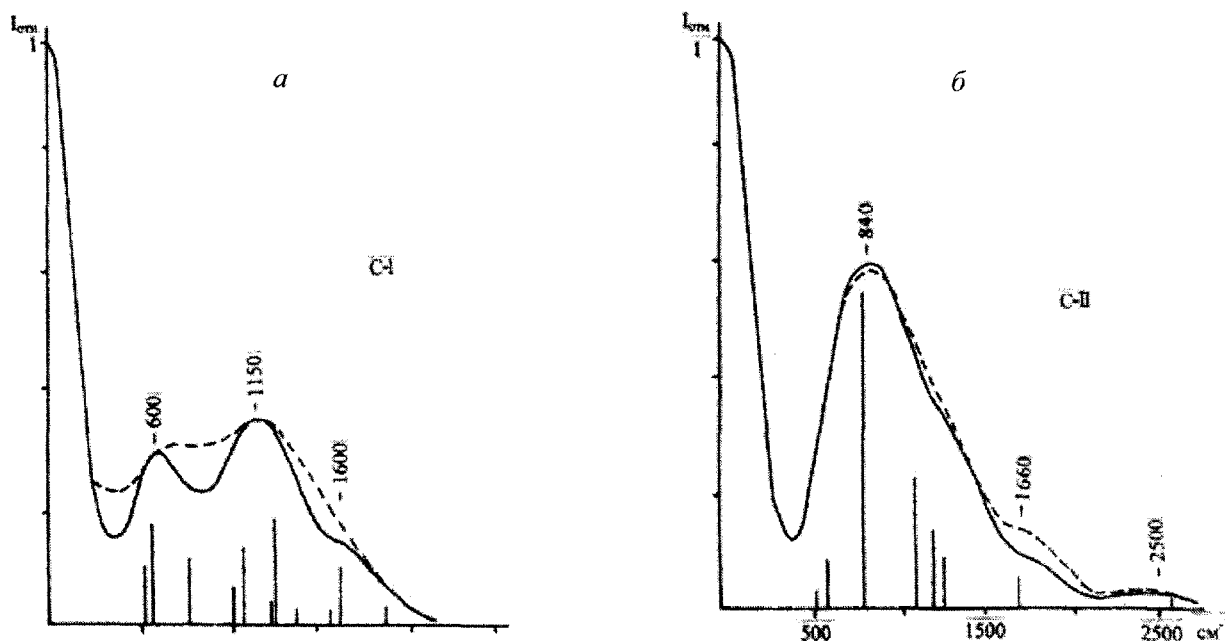


Рис. 5. Теоретические спектры поглощения первого  $\pi\pi^*$ -перехода молекул С-I (а) и С-II (б) (--- поликристалл, — мономер)

Как показал эксперимент, образование межмолекулярных ассоциатов через водородные связи приводит к размытию колебательной структуры первой полосы в спектре поглощения С [58]. Межмолекулярные взаимодействия в расчёте были учтены через ко-

лебательные спектры основного состояния, а именно ранее на примере молекулы урацила было показано, что изменение силовых постоянных для структурных элементов, участвующих в образовании водородных связей типа  $\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}$ , даёт удовлетворительное со-



гласие экспериментальных и вычисленных частот и интенсивностей [59]. Поэтому в расчёте для комбинирующих электронных состояний цитозина были использованы силовые поля либо с учётом водородных связей (поликристалл), либо без них (мономер). В табл. 10 приведены значения частот и относительных интенсивностей, соответствующие двум фазовым состояниям молекулы – мономерному и поликристаллическому. Расчёт распределения потенциальной энергии показывает, что для изолированной молекулы формы колебаний более характеристичны, а в случае поликристаллического состояния межмолекулярное взаимодействие приводит к более значительному смешению форм колебаний и, как следствие, в колебательной структуре электронных спектров наблюдаются отличия, связанные с различным вкладом изменений длин связей в форму данного колебания для разных фазовых состояний. В данном случае для  $\pi\pi^*$ -переходов обеих таутомерных форм С изменения в интенсивностях колебательных компонент электронного спектра незначительны и не влияют на форму огибающей электронно-колебательных полос. Для спектральных кривых, отвечающих  $\pi\pi^*$ -переходам, расчёт показывает разное проявление межмолекулярного взаимодействия для С-I и С-II: если для кетонной формы наблюдается сглаживание (размытие) колебательных полос за счёт выравнивания интенсивностей в низкочастотной области, то для енольной формы максимум при  $840\text{ см}^{-1}$  практически не меняет своей интенсивности, так как линии колебания  $\sim 700\text{ см}^{-1}$  как для поликристалла, так и мономера имеют значительно большую по сравнению с остальными относительную интенсивность и изменения интенсивностей других линий не сказываются на положении максимума их общей огибающей. Данный результат находится в полном соответствии с экспериментом, согласно которому вторая полоса молекулы С гораздо менее чувствительна к автоассоциации молекул [1] (см. рис. 5).

Таким образом, моделирование влияния межмолекулярных связей (образование ассоциатов через водородные связи) на электронно-колебательные спектры позволяет воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте особенности размытия колебательной струк-

туры спектра цитозина, что дает возможность уточнить интерпретацию его электронного спектра.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Определение таутомерных форм многоатомных молекул, в частности оснований нуклеиновых кислот, в разных фазовых состояниях имеет важное значение при решении многих практических задач, возникающих, например в фармакологии [60]. При этом необходимо учитывать, что в разных фазовых состояниях молекулярные изомерные структуры могут существовать в строго определённой таутомерной форме (например, урацил, тимин и цитозин в твёрдой фазе имеют кетонную форму [61–65]) или одновременно в нескольких (например, в изолирующей матрице у молекулы С зафиксированы кетонная и енольная формы, а также небольшое количество иминной формы [56–68]).

Во многих случаях задачи определения таутомерных форм можно успешно решать с помощью экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии [69–72]. Однако сложность интерпретации ИК и КР спектров, обусловленная, с одной стороны, необходимостью учёта водородных связей, а с другой – одновременным присутствием нескольких таутомеров, часто приводит к неоднозначности полученных результатов, что требует поиска иных подходов и методов к определению таутомерных форм многоатомных молекул в разных фазовых состояниях.

Учитывая, что к изменениям электронной структуры, связанным с изомеризацией, наиболее чувствительны высоковозбуждённые электронные состояния, можно предположить, что анализ структуры именно таких состояний и электронно-колебательных спектров может дать эффективный инструмент для решения рассматриваемых задач.

Расчёт проводился для таутомерных форм аденина ( $A-N_7H$  и  $A-N_9H$ ) и пурина ( $P-N_7H$  и  $P-N_9H$ ), молекулярные диаграммы которых представлены на рис. 6.

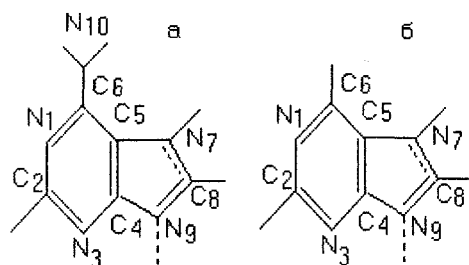


Рис. 6. Молекулярные диаграммы аденина (а) и пурина (б) ( — таутомеры N<sub>7</sub>H, ---- таутомеры N<sub>9</sub>H)

Согласно нашим расчётам [73], изменения валентных углов А при электронном возбуждении малы и не превышают ~1–3°, что качественно согласуется с данными *ab initio* [74]. Поэтому для построения моделей молекул в возбуждённых электронных состояниях в первом приближении можно ограничиться только учётом изменений длин связей и использовать полуэмпирические корреляции между длиной и порядком связи. Для определения значений π-порядков связей и зарядов на атомах в возбуждённом состоянии рассчи-

тывалась электронная структура методом CNDO/S. Вычисленные изменения длин связей при электронном возбуждении рассматриваемых таутомерных форм А и Р приведены в табл. 12.

Сравнение геометрических параметров показывает, что существуют достаточно выраженные закономерности в изменении длин связей как для каждого типа электронного перехода, так и в зависимости от энергии возбуждённого состояния. Например, в первом и втором возбуждённых электронных состояниях ππ\*-типа изомеры А и Р имеют идентичный характер изменения длин связей по сравнению с основным состоянием: независимо от их таутомерной формы максимальные изменения для обеих молекул локализуются на связях N<sub>1</sub>C<sub>6</sub> и N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> (для первого ππ\*-перехода) и на связях C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и N<sub>1</sub>C<sub>2</sub> (для второго ππ\*-перехода). Но, заметим, уже для третьего ππ\*-перехода изменения длин соответствующих связей существенно различаются.

Таблица 12

Изменения длин связей ( $\Delta l = l_{\text{возб}} - l_{\text{осн}}, 10^{-3} \text{ \AA}$ ) таутомеров Р и А для первых трёх ππ\*- и ππ\*- электронно-возбуждённых состояний

Связь	1 ππ*				2 ππ*				3 ππ*			
	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	-7	0	-7	4	9	9	19	10	-1	17	17	25
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	34	29	30	26	-3	-6	-10	-7	2	17	35	32
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	18	8	10	-1	31	45	33	47	7	1	1	-2
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	-8	-2	-4	8	46	47	49	37	1	3	-2	3
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	32	40	43	47	15	5	4	-5	5	25	33	28
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	10	0	10	-4	-1	2	2	12	2	3	6	-2
C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>		20		21		3		3		13		13
C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	-1	0	-4	2	6	3	0	-3	11	13	-3	-4
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	7	9	8	7	3	1	2	4	36	20	5	5
C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	5	2	-4	-2	1	1	5	8	55	12	3	5
C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	-3	-4	4	9	3	4	7	4	5	-10	18	21

Связь	1 ππ*				2 ππ*				3 ππ*			
	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>	P-N <sub>7</sub>	A-N <sub>7</sub>	P-N <sub>9</sub>	A-N <sub>9</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	44	47	39	48	29	27	48	49	44	37	16	13
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	17	8	20	14	20	6	-17	-22	-13	-1	25	26
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	21	23	23	20	20	29	36	36	42	37	5	15
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	13	9	18	11	6	7	20	13	30	13	-1	-3
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	22	24	24	28	28	25	2	3	-9	14	31	35
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	36	29	36	25	3	16	46	47	40	23	18	23
C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>		4		7		-3		-13		-9		0
C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	-23	-19	-20	-16	5	-3	-32	-35	-3	6	-5	-8
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	23	27	22	23	-1	5	39	40	12	8	39	39
C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	14	14	4	4	40	32	7	18	12	27	7	18
C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	-8	-10	-4	0	-11	-3	16	17	-1	-6	2	2



Для  $\pi\pi^*$ -состояний молекул Р и А характерно следующее. Так, если в первом возбужденном  $\pi\pi^*$ -электронном состоянии максимальное изменение приходится на область соединения двух колец (пиримидинового и имидазольного), то уже, начиная со второго  $\pi\pi^*$ -состояния, наблюдается такая закономерность – появляются существенные отличия в изменениях длин связей таутомеров А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H (или Р–N<sub>7</sub>H, Р–N<sub>9</sub>H) и в то же время наблюдается сближение характера изменений длин связей для таутомеров А–N<sub>7</sub>H и Р–N<sub>7</sub>H и таутомеров А–N<sub>9</sub>H и Р–N<sub>9</sub>H, как и в случае третьего  $\pi\pi^*$ -перехода.

Хотя геометрические параметры таутомерных форм пуриновых оснований нуклеиновых кислот А и Р в первых электронных состояниях также имеют небольшие различия, надо учитывать, что одинаковые геометрические изменения соответствующих связей имидазольных колец разных таутомерных форм на самом деле относятся к связям, отличающихся своим порядком (например, связь C<sub>8</sub>N<sub>9</sub> для таутомера N<sub>7</sub>H является двойной, а для таутомера N<sub>9</sub>H – одинарной). Соответствующие нормальные колебания в основном и возбужденных состояниях характеризуются разными частотами и могут по-разному проявляться в электронно-колебательных спектрах. Необходимо определить, насколько существенны эти различия, как они влияют на структуру электронно-колебательного спектра и можно ли с их помощью эффективно решать вопрос об идентификации таутомерных форм.

С целью изучения возможности определения таутомерной формы в различных фазовых состояниях была рассчитана колебательная структура спектров поглощения первых двух  $\pi\pi^*$ -синглетных переходов Р и А и проведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных спектров поглощения.

**Первый  $\pi\pi^*$ -переход. Аденин.** Анализ вибронных спектров оснований нуклеиновых кислот затруднен наличием крайне бедной информации по низкотемпературным электронным спектрам, что в первую очередь связано с экспериментальными трудностями. Из опубликованных экспериментальных электронных спектров поглощения только один имеет хорошо разрешенную колебательную структуру – это спектр, отвечающий

первому  $\pi\pi^*$ -синглетному переходу кристалла сульфата А–N<sub>9</sub>H, протонированного по положениям 1 и 7 ( $AH_2^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ ), и измеренный при  $T=10K$  [75].

Авторы работы [75] выделили колебательные частоты, принадлежащие основанию А, – это 216, 336, 414, 486, 515, 579, 679, 854 и 1485  $cm^{-1}$ , причём колебания с частотами 216 и 854  $cm^{-1}$  были отнесены к неплоским. Данное отнесение согласуется с резонансным спектром двухфотонной ионизации, в котором проявляются колебания с частотами 205, 324, 412, 496, 526, 630, 683 и 829  $cm^{-1}$  [76]. Приведенные выше два ряда частот относятся к различным таутомерным формам А (А–N<sub>1</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>9</sub>H в [74] и А–N<sub>9</sub>H в [75]), но, как показывают расчёты и анализ экспериментальных ИК и КР спектров, значения частот нормальных колебаний для таутомеров А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H имеют близкие значения [77–79].

Характерной особенностью спектра поглощения [75] является малая интенсивность колебательных компонент. Например, максимальные значения относительных интенсивностей (по сравнению с 0–0 переходом) составляют ~0.1 и ~0.3 для колебательных линий с частотой 336 и 515  $cm^{-1}$  соответственно. Такая интенсивность объясняется авторами небольшими смещениями ядер при возбуждении относительно положения равновесия, причём основные изменения связываются со структурными изменениями молекулы в области аминогруппы NH<sub>2</sub> и примыкающей к ней области шестичленного кольца.

Полученные значения интенсивностей колебательных компонент для А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H, вычисленные с учетом изменений только длин связей, а затем и валентных углов, приведены в табл. 13.

Как и следовало ожидать, поскольку изменения длин (и силовых постоянных) связей при переходе в первое  $\pi\pi^*$ -электронное состояние для А–N<sub>7</sub>H и А–N<sub>9</sub>H имеют близкие значения, то электронно-колебательные спектры этих таутомеров аналогичны по колебательной структуре. Имеющиеся отличия в формах некоторых колебаний, например 5 и 7, основного и возбужденного состояний для разных таутомеров невелики и не оказывают существенного влияния на колебательную структуру электронного спектра.



Таблица 13

Экспериментальные (э) и рассчитанные (р) частоты колебаний основного ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и возбужденного ( $\nu'$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) состояний и относительные интенсивности ( $I$ ) колебательных компонент спектра поглощения первого  $\pi\pi^*$ -перехода А

Номер колебаний	$\nu_{\text{э}}$ [77]	$\nu_{\text{р}}$		$\nu'_{\text{э}} (I_{\text{э}})$ [75]		$\nu'_{\text{р}} (I_{\text{р}})$		Отнесение
		A-N <sub>9</sub> H [73]	A-N <sub>7</sub> H	A-N <sub>1</sub> ,N <sub>7</sub> ,N <sub>9</sub> H	A-N <sub>9</sub> H [73]	A-N <sub>7</sub> H		
1	330	328	325	336 (0.1)	324 (0.05; 0.2)	322 (- ; 0.06)	$\beta(\text{N}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{N}_{10})$	
2	535	512	509	486 (0.15)	510 (0.08; 0.3)	480 (0.03; 0.07)	$\gamma(\text{N}_1\text{C}_6\text{C}_5)$	
3	558	551	527	515 (0.3)	545 (0.07; 0.2)	506 (0.04; 0.23)	$\gamma(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$ , $\gamma(\text{C}_2\text{N}_1\text{C}_6)$	
4	620	615	612	579 (0.15)	606 (0.05; -)	603 (0.03; 0.18)	$\beta(\text{N}_1\text{C}_6\text{N}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{N}_{10})$	
5	722	696	696	679 (0.25)	685 (0.24; 0.18)	684 (0.18; 0.29)	$Q(\text{N}_3\text{C}_4)$ , $Q(\text{C}_2\text{N}_3)$ , $Q(\text{N}_1\text{C}_2)$ , $Q(\text{C}_8\text{N}_9)$ , $Q(\text{C}_4\text{N}_9)$	
6	898	874	875	854 (0.2)	852 (0.14; 0.13)	843 (0.12; 0.17)	$Q(\text{C}_4\text{C}_5)$ , $Q(\text{N}_7\text{C}_8)$ , $\gamma(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$ , $\gamma(\text{N}_7\text{C}_8\text{N}_9)$ , $\gamma(\text{C}_4\text{N}_9\text{C}_8)$	
7	1482	1484	1498	1485 (0.15)	1451 (-; -)	1462 (0.02; 0.03)	$\beta(\text{C}_6\text{N}_{10}\text{H})$	

Примечание. Интенсивности колебательных компонент приведены в скобках. Рассчитанные значения даны для двух моделей (через точку с запятой) – без учета и с учетом изменений валентных углов при возбуждении.

Для определения спектральных различий, отвечающих разным (мономерному и поликристаллическому) фазовым состояниям, например таутомера A-N<sub>7</sub>H, были рассчитаны электронно-колебательные спектры для изолированной молекулы. Для этого в соответствии с методикой, предложенной в работе [59], в силовом поле кристаллического A-N<sub>7</sub>H по сравнению с его мономером были изменены только те силовые постоянные, которые непосредственно прилегают к области водородной связи.

Расчёт вибронного спектра первого  $\pi\pi^*$ -перехода А и его сравнение с экспериментом показали следующее. Во-первых, полученная модель молекулы в возбужденном состоянии адекватна ее реальной структуре и может быть использована при анализе вибронных спектров. Во-вторых, в случае электронных переходов, для которых структурные изменения рассматриваемых таутомерных форм имеют одинаковый характер, невозможно достоверно идентифицировать таутомерные структуры (в данном случае A-N<sub>7</sub>H и A-N<sub>9</sub>H) при сравнении спектров как для одного и того же, так и разных фазовых состояний.

**Пурин.** Спектр Р, отвечающий первому  $\pi\pi^*$ -электронному переходу, измеренный в газовой фазе при температуре 160 С, имеет слабо выраженную колебательную структуру в форме широких полос с двумя максимумами в области 800 и 1720  $\text{см}^{-1}$  [80].

Электронно-колебательные спектры молекулы Р были рассчитаны для обеих таутомерных форм – P-N<sub>7</sub>H и P-N<sub>9</sub>H. Предполагая, что у молекулы Р изменения углов при возбуждении несущественно влияют на интенсивности колебательной структуры электронного спектра (вследствие отсутствия аминогруппы NH<sub>2</sub> по сравнению с А), в модели молекулы в возбужденном состоянии нами были учтены только изменения длин связей. Нормальные колебания в основном состоянии были вычислены ранее для твердой фазы и изолированной молекулы Р [81]. Для возбужденного состояния расчеты колебаний проводились, как и в случае А, для моделей, полученных с использованием полуэмпирических корреляций. Наиболее интенсивными в спектре поглощения являются полосы, отвечающие колебаниям, в формах которых существенную роль играют изменения C<sub>4</sub>C<sub>5</sub> связи (соответствующие значения частот равны 760 и 862  $\text{см}^{-1}$  для P-N<sub>7</sub>H и 762 и 869  $\text{см}^{-1}$  для P-N<sub>9</sub>H), а также их составные колебания (область ~1700  $\text{см}^{-1}$ ). Как и в эксперименте, вычисленные спектры обоих таутомеров P-N<sub>7</sub>H и P-N<sub>9</sub>H имеют ярко выраженные максимумы в областях ~800 и ~1700  $\text{см}^{-1}$  (рис. 7). Это подтверждает адекватность полученной модели реальной структуре Р, правильность рассуждений относительно изменений углов, а также возможность использования малоструктурных спек-





тров для оценок, связанных с определением таутомерных форм. Заметим, что для А такие максимумы лежат в областях  $\sim 600$  и  $1300 \text{ см}^{-1}$ .

Несмотря на одинаковый характер изменения длин связей при возбуждении, спектры

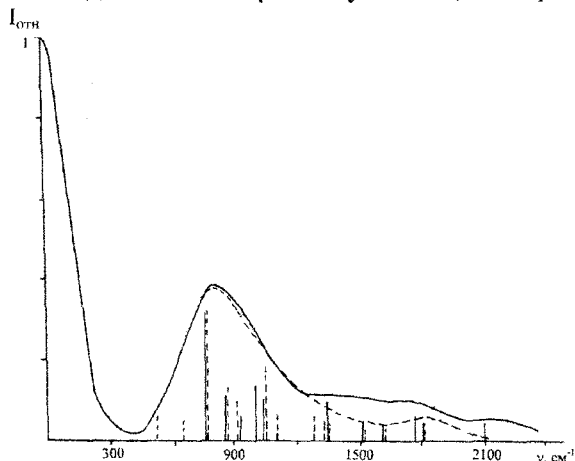


Рис. 7. Теоретические спектры поглощения, отвечающие первому  $\pi^*$ -переходу таутомеров P-N<sub>7</sub>H (—) и P-N<sub>9</sub>H (---)

(даже малоструктурные) Р и А имеют существенные различия, проявляющиеся, прежде всего, в положении основных максимумов, что позволяет легко идентифицировать молекулы А и Р по таким спектрам. В то же время обе таутомерные формы Р имеют одинаковые по общему характеру, положениям и интенсивностям основных максимумов спектры, что указывает на возможность одновременного существования в газовой фазе как P-N<sub>7</sub>H, так и P-N<sub>9</sub>H.

**Второй  $\pi^*$ -переход. Аденин.** Низкотемпературный спектр поглощения ( $T=77\text{K}$ ) поликристаллического хлорида А, протонированного по N<sub>1</sub> и N<sub>9</sub>, является малоструктурным и имеет два ярко выраженных максимума в областях  $860$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  [82]. Этот спектр, интерпретируемый в работе [82] как отвечающий низшему по энергии  $\pi^*$ -переходу, соответствует второму  $\pi^*$ -переходу молекулы А, поскольку, как было показано в работе [75], протонирование A-N<sub>9</sub>H по N<sub>1</sub> и N<sub>7</sub> приводит к инверсии первых двух возбужденных  $\pi^*$ -состояний.

Для A-N<sub>9</sub>H изменения длин связей существенно отличаются в случае первого и второго  $\pi^*$ -переходов (см. табл. 12). Это выражается не только в их больших величинах для второго перехода, но и в изменении знаков, например для связей N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>. Хотя в шестичленном кольце остаются также существенными изменениями вблизи группы NH<sub>2</sub>, но не менее значительными они становятся и вблизи атома N<sub>3</sub>. В пятичленном кольце изменения аналогичны изменениям первого

$\pi^*$ -перехода, хотя выражены они сильнее. Спектр поглощения состоит из малоинтенсивных полос, отвечающих в основном низкочастотным колебаниям, из которых наибольший вклад в структуру спектра дают колебания с частотами  $511$  (относительная интенсивность полосы  $0.11$ ),  $527$  ( $0.14$ ),  $793$  ( $0.23$ ) и  $1063 \text{ см}^{-1}$  ( $0.11$ ). Эти компоненты достаточно равномерно распределены по спектру, поэтому их огибающая мало меняется в частотном диапазоне  $300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 8).

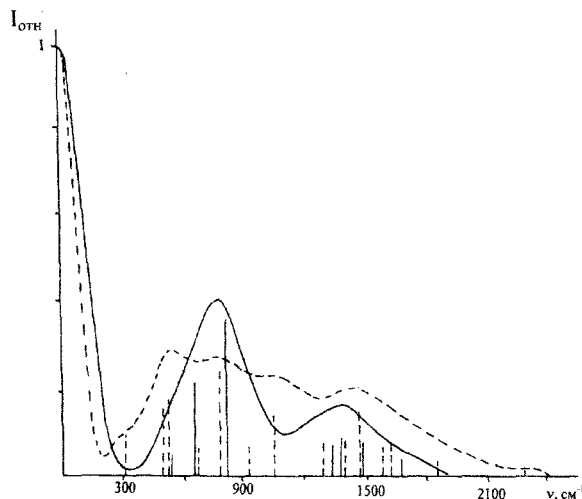


Рис. 8. Теоретические спектры поглощения, отвечающие второму  $\pi^*$ -переходу таутомеров A-N<sub>7</sub>H (—) и A-N<sub>9</sub>H (---)

В случае A-N<sub>7</sub>H характер и значения изменений длин связей в шестичленном кольце для обоих  $\pi^*$ -электронных переходов одинаковы, а для имидазольного кольца (связи C<sub>5</sub>N<sub>7</sub>, N<sub>7</sub>C<sub>8</sub> и C<sub>8</sub>N<sub>9</sub>) существенно отличаются. Это приводит к перераспределению интенсивностей колебательных компонент по сравнению с первым  $\pi^*$ -электронным переходом, а именно: интенсивность линий с частотами  $841 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}}=0.3$ ) и  $697 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{\text{отн}}=0.18$ ) возрастает и уменьшается по сравнению с интенсивностями аналогичных колебательных компонент ( $843$  и  $684 \text{ см}^{-1}$ ) для первого  $\pi^*$ -перехода. В результате происходит смещение максимумов огибающих полос спектра поглощения второго  $\pi^*$ -перехода по сравнению со спектром первого  $\pi^*$ -перехода и они проявляются уже в областях  $\sim 870$  и  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 8), что согласуется с экспериментом ( $860$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$ ) [82].

Сравнение экспериментального и рассчитанных спектров поглощения второго  $\pi^*$ -электронного перехода для обоих таутомеров А показывает хорошее согласие экспериментального спектра с теоретическим для



$A-N_7H$ , в то время как для  $A-N_9H$  они существенно различаются. Можно утверждать, что в твёрдом состоянии существует таутомерная форма  $A-N_7H$ , что соответствует результатам определения таутомерных форм  $P$  и  $A$  в разных фазовых состояниях другими методами [62, 69–72, 81].

Таким образом, одним из перспективных способов изучения таутомерных форм является анализ электронно-возбуждённых состояний и вибронных спектров, включающий построение структурно-динамических моделей молекул в комбинирующих электронных состояниях, полный расчёт колебательной структуры электронных спектров и их сравнение с экспериментальными, полученными для разных фазовых состояний. При этом для определения преимущественного существования той или иной таутомерной формы в данном фазовом состоянии необходимо выбирать те электронно-возбуждённые состояния, в которых структурно-динамические модели возбуждённых состояний рассматриваемых таутомеров существенно различаются. Для таутомеров это возможно, начиная уже со второго возбуждённого состояния, в отличие от обычных изомеров, где такие изменения существенны, как правило, начиная с четвёртого и выше электронных состояний.

Анализ электронного спектра  $A$  второго  $\pi\pi^*$ -перехода позволяет заключить, что в твёрдой фазе существует таутомерная форма  $A-N_7H$ . Необходимо отметить, что результаты расчетов структурно-динамических моделей таутомеров  $P$  показывают существенное различие в изменении геометрии  $P-N_7H$  и  $P-N_9H$  для второго и следующих электронных переходов. Поэтому вывод о преимущественном или одновременном существовании таутомеров  $P$  в каком-либо фазовом состоянии может быть сделан из сравнения теоретических и экспериментальных спектров, отвечающих, например второму  $\pi\pi^*$ -электронному переходу.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, существующие методы моделирования изменений геометрии молекул при возбуждении и расчета электронно-колебательных спектров обеспечивают необходимую точность не только для анализа таких структурных изменений, но и построения адекватных эксперименту теоретических спектров поглощения и флуоресценции, что, в частности, делает возможным идентификацию таутомерных форм методами вибронной спектроскопии.

Кроме этого теория электронно-колебательных спектров позволяет рассчитывать спектры в разных фазовых состояниях, в том числе и с учётом межмолекулярного взаимодействия, позволяющего воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте особенности с целью уточнения интерпретации его электронного спектра.

В целом ясно, что современное состояние теории расчёта вибронных спектров, в том числе и моделирование структуры молекул в электронно-возбуждённых состояниях, позволяет решать задачи практического характера, например при прогнозировании химических реакций.

#### Библиографический список

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчёта электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1984.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчёта. М., 1997.
3. Баранов В.И., Савин Ф.А., Грибов Л.А. Программы расчёта электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1983.
4. Вильсон С. Электронные корреляции в молекулах. М., 1989.
5. Кузнецов П.Е., Грибов Л.А. Введение в молекулярное моделирование. Саратов, 2003.
6. Silver D.M., Wilson S., Nieuwpoort W.C. // Intern. J. Quant. Chem. 1978. V.14. P.35.
7. Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. С. 237–245.
8. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 83–88.
9. Job V.A., Sethuraman V., Innes K.K. // J. Mol. Spectr. 1969. V.30. P. 365–425.
10. Cvitas T., Hollas J.M., Kirby G.H. // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 305–316.
11. Попов Е.М., Коган Г.А. // ТЭХ. 1965. Т. 1. С. 295–304.
12. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 91–99.
13. Mishra P.C., Rai D.K. // Mol. Phys. 1972. V. 23. P. 631–634.
14. Julg A. // J. Chim. Phys. 1968. V. 65. P. 541–548.
15. Nakachi K., Sukuranaga M., Suzuki H. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. P.272–280.
16. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 255–260.
17. Ohno K. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 53. P. 571–577.
18. Аношин А.Н., Валькова Г.А., Гастилевич Е.А. и др. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами. М., 1984.
19. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений: Автореф. дис.... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 1983. 32 с.
20. Березин В.И., Свердлов Мат.Л. Нормальные колебания, геометрия и эффект Душинского в возбуждённом состоянии  $^1B_{3g}$  молекул пиразина  $-d_0$  и  $-d_1$ . Л., 1984. Деп. в ЦНИИ "Электроника" 4.01.84, № P3822–84.
21. Свердлов Мат.Л., Березин В.И., Богачёв Н.В. Симметрия азабензолов в первом синглетном электронно-



- возбужденном состоянии // Некоторые вопросы современной физики. Саратов, 1984. Ч. 1. С. 16–21.
22. Anno T., Sado A. // J. Chem. Phys. 1960. V. 3. P. 1611–1619.
  23. Merienne-Lafore M.F., Trammsdert H.P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3791–3796.
  24. Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. P. 1413–1424.
  25. Warshel A., Lippicirella A. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4664–4672.
  26. Березин К.В., Тулицын Е.Н. // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70. С. 622–627.
  27. Березин К.В., Тулицын Е.Н., Березин В.И. // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71. С. 10–14.
  28. Березин К.В., Тулицын Е.Н., Чирков В.Ю. // Журн. прикл. спектр. 2004. Т. 71. С. 135.
  29. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. P. 177–198.
  30. Баранов В.И. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. С. 216–223.
  31. Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2000. Т. 67. С. 148–153.
  32. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. С. 369–378.
  33. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. С. 751–758.
  34. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. С. 380–387.
  35. Баранов В.И., Новосадов Б.К. // Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 42. С. 430–437.
  36. Jones V.T., Coon J.B. // J. Mol. Spectr. 1969. V. 31. P. 137–154.
  37. Mishra P.C., Jug K. // Theor. Chem. Acta. 1982. V. 61. P. 559–579.
  38. Schweig A., Theil W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1425–1431.
  39. Zuccarello F., Raudino A., Buemi G. // Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 209–215.
  40. Kleier D.A., Martin R.L., Wadt W.R., Mooman W.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 60–69.
  41. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Изв. ТСХА. 1986. № 3. С. 180–185.
  42. Baranov V.I., Ten G.N., Gribov L.A. // J. Mol. Struct. 1986. V. 137. P. 91–111.
  43. Oelichmann H.J., Bougeard D., Schrader B. // J. Mol. Struct. 1981. V. 77. P. 149–163.
  44. Birss F.W., Brown J.M., Cole R.H. et al. // Can. J. Phys. 1970. V. 48. P. 1230.
  45. Gurnick M., Chaiken J., Benson T., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 99–105.
  46. Баранов В.И., Тен Г.Н. // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 52. С. 76.
  47. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92, № 3. С. 418–425.
  48. Dorigo A.E., Pratt D.W., Houk K.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6591–6600.
  49. Brand J.C.D., Mau A.W.-H. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4380.
  50. Coveleskie R.A., Yardley J.T. // Chem. Phys. 1975. V. 9. P. 275.
  51. Kamei S., Okuyama K., Abe H. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 93.
  52. Chaiken J., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 669.
  53. Durig J.R., Hannum S.E., Brown S.C. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75, № 13. P. 1946.
  54. Dalby F.W. // Can J. Phys. 1958. V. 36. P. 1336–1340.
  55. Bancroft J.L., Hollas J.M., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1962. V. 40. P. 322–335.
  56. Heiberg A., Almlöf J. // Chem. Phys. Let. 1982. V. 85. P. 542–548.
  57. Тен Г.Н., Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2001. Т. 68. С. 132–137.
  58. Шеина Г.Г., Радченко Е.Д., Плохотниченко А.М., Благой Ю.П. // Биофизика. 1982. Т. 27. С. 983.
  59. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. С. 666.
  60. Montgomery J.A. The Chemistry and Biology of nucleosides of purines and ring analogues // Nucleosides, Nucleotides, Their Biological Applications / Eds. J. Ridout, D.W. Henry, L.M. Beacher. N. Y., 1984.
  61. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin, 1991.
  62. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М., 1987.
  63. Kwiatkowski J.S., Pullman B.P. // Advances in Heterocyclic Chemistry. 1975. V. 18. P. 199–335.
  64. Katritzky A.R., Karelson M. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1561–1572.
  65. Barker D.L., Marsh R.E. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 1581–1590.
  66. Aamouche A., Ghomi M., Grajcar L. et al. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101 A. P. 10063–10074.
  67. Nowak M.J., Lapinski L., Fulara J. // Spectrochim. Acta. 1989. V. 45A. P. 229–242.
  68. Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Kwiatkowski J.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8319–8330.
  69. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 333–346.
  70. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // Spectrochim. Acta. 1994. V. 50A. P. 1081–1094.
  71. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2813–2825.
  72. Majoube M., Millie Ph., Chinsky L. et al. // J. Mol. Struct. 1995. V. 355. P. 47–158.
  73. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И., Березин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 334–344.
  74. Mishra P.C., Jug K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1994. V. 305. P. 139–148.
  75. Stepanek J., Baumruk V. // J. Mol. Struct. 1990. V. 219. P. 299–304.
  76. Kim N.J., Jeong G., Kim Y.S. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 10051–10055.
  77. Wiórkiewicz-Kuczera J., Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5324–5340.
  78. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 333–346.
  79. Lord R.C., Thomas G.J. // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. P. 2551–2591.
  80. Byrne J.P., Ross I.G. // Australian J. Chem. 1971. V. 24. P. 1107–114.
  81. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Изв. вузов. Физика. 2004. № 6. С. 47–59.
  82. Chen L.S., Clark L.B. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 2593–2603.