ПОТЕНИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ КАРБОНИЛЬНЫХ И НИТРОЗО СОЕДИНЕНИЙ В ОСНОВНОМ И НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Батаев В.А., Долгов Е.К., Кудич А.В., Абраменков А.В., Пупышев В.И., Годунов И.А.
МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва

Батаев В.А.
Долгов Е.К.
Кудич А.В.
Абраменков А.В.
Пупышев В.И.
Годунов И.А.
МГУ им. М.В.Ломоносова

Теоретическое исследование внутримолекулярных движений с большой амплитудой обычно требует построения сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с размерностью, равной числу нежестких колебательных степеней свободы молекулы. В докладе рассмотрены различные способы построения таких сечений, их формы, а также возможность применения полученных потенциалов для количественной оценки энергий колебательных переходов в нежестких молекулах. При этом использовались как литературные данные, так и результаты теоретических и экспериментальных исследований [1-3], проведенных авторами для молекул CX_3CHO (X = H, F, Cl), CH_2XCHO и CHX_2CHO (X = F, Cl), $CH_2{=}CHCHO$, CX_3NO (X = H, F) в основном и низших возбужденных электронных состояниях.

Молекулы карбонильных соединений в основном электронном состоянии и нитрозосоединений во всех рассматриваемых состояниях имеют только одно движение с большой амплитудой, отвечающее внутреннему вращению метильного или замещенного метильного волчка. Показано, что форма одномерных потенциальных кривых внутреннего вращения даже у родственных молекул может существенно различаться. Например, в основном электронном состоянии молекулы галогензамещенных ацетальдегидов CH_2XCHO и CHX_2CHO (X = F, Cl) в зависимости от числа и вида заместителей в волчке могут иметь один, два или три минимума на одномерной потенциальной кривой внутреннего вращения. В то же время, число минимумов на потенциальных кривых у этих молекул в низших синглетном и триплетном возбужденных электронных состояниях всегда равно трем.

Для молекул нитрозосоединений проводилось исследование различных способов построения торсионных потенциальных функций. Известно, что традиционное использование для описания внутреннего вращения сечений ППЭ по естественным координатам (таким, как двугранный угол между плоскостями, образованными атомами волчка и остова), как правило, позволяет добиться хорошего согласия теоретически полученных и экспериментально измеренных торсионных частот, отвечающих низшим колебательным переходам. Тем не менее, с теоретической точки зрения, этот подход может показаться недостаточно обоснованным, и могут быть предложены более адекватные способы построения эффективных одномерных сечений и соответствующих им гамильтонианов. В докладе обсуждаются возможности использования для этих целей реакционных путей, а также путей оптимального подъема. При этом количественные оценки приводятся на примере молекул CX_3NO.

Переход карбонильных соединений (кроме $CH_2{=}CHCHO$) в низшие синглетное и триплетное возбужденные состояния вызывает пирамидализацию карбонильного фрагмента, что приводит к появлению еще одной нежесткой степени свободы — инверсии. Поэтому для молекул альдегидов построены не только одномерные торсионные и инверсионные, но и двумерные торсионно-инверсионные сечения ППЭ.

На примере молекул насыщенных альдегидов путем сравнения результатов решения одно- и двумерных колебательных задач проанализировано взаимодействие внутреннего вращения метильного или замещенного метильного волчка с инверсионным движением карбонильного фрагмента. Показано, что для корректного воспроизведения симметрии задачи и оценок такого взаимодействия необходимо повышение размерности. Однако описание низколежащих колебательных уровней в одномерном приближении часто оказывается вполне удовлетворительным, а учет взаимодействия движений незначительно изменяет их

энергии.

В случае молекулы акролеина CH_2=CHCHO взаимодействие торсионного и инверсионного движений очень велико. Расчеты этой молекулы в $^1n\pi^*$ и $^3n\pi^*$ возбужденных состояниях методом CASSCF показывают, что при движении по ППЭ от одного плоского конформера к другому по координате внутреннего вращения винильного волчка, карбонильный фрагмент становится пирамидальным и угол выхода связи CH из плоскости CCO меняется от 0 до ≈35º. Более того, обнаружено, что одномерный торсионный путь минимальной энергии для вращения CHO-фрагмента имеет точки бифуркации и поэтому не может быть использован для расчета колебательных уровней без использования дополнительных приближений, понижающих точность решения задачи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32146) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3)

Литература

1. *Годунов И.А., Яковлев Н.Н.* Экспериментальные исследования структуры и конформаций молекул карбонильных соединений в основных и низших возбужденных электронных состояниях // Ж. структ. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269-285.
2. *Bataev V.A., Pupyshev V.I., Abramenkov A.V., Godunov I.A.* Quantum-Mechanical Calculations of the Structure and Dynamics of Conformationally Nonrigid Carbonyl Compound Molecules in the Ground and Excited States // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. s.279-291.
3. *Годунов И.А., Батаев В.А., Яковлев Н.Н., Пупышев В.И.* Строение конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и возбужденных электронных состояниях: эксперимент и теория // Журн. Физ. хим. 2002. Т. 76. № 11. С. 1928-1939.