

УДК 539.194.01

ОЦЕНКА ВКЛАДА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ОБЕРТОНОВ И СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ В ОБЛАСТИ ОТПЕЧАТКОВ ПАЛЬЦЕВ ДЛЯ АЛКАНОВ, НИТРИЛОВ, АМИНОВ И НИТРОАЛКАНОВ© 2010 А.И. Павлючко^{1*}, Л.А. Грибов²¹Московский государственный строительный университет²Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 12 марта 2009 г.

В ангармоническом приближении рассчитаны интенсивности фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения в области от 100 до 4000 см⁻¹ для ряда алканов, нитрилов, аминов и нитроалканов. Первые и вторые производные от дипольного момента молекулы вычисляли квантово-химически в *ab initio* приближении с использованием MP2/6-31G(1d) базиса. Было получено, что обертоны и составные частоты вносят ощутимый вклад (5—20 %) в общее поглощение. Распределение этого вклада по спектру зависит от строения молекулы. Для нитрилов и аминов имеется значительное по величине поглощение обертонов и составных частот в тех же областях, в которых лежат характерные для этих соединений фундаментальные полосы поглощения.

Ключевые слова: спектры поглощения, ангармонический расчет, интенсивности обертонов и составных частот, алканы, нитрилы, амины, нитроалканы.

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих спектроаналитических задач требует развития безэталонных методов анализа. Одним из возможных путей решения этих задач в ИК спектроскопии является использование рассчитанных абсолютных интенсивностей полос поглощения [1]. Для практического применения этой общей идеи требуется, чтобы расчет с достаточной степенью точности предсказывал значения частот и интенсивностей не только фундаментальных полос поглощения, но и обертонов и составных частот.

В настоящее время задача предсказания значений частот и интенсивностей фундаментальных полос поглощения с помощью квантово-химических методов вполне решается для небольших молекул. Обычно это достигается за счет использования "длинных" базисов, содержащих *p*-, *d*-, *f*- и *g*-функции, различных методов учета электронных корреляций и использования масштабирующих множителей, позволяющих подправлять значения вычисленных частот поглощения.

В то же время практически отсутствуют расчеты интенсивностей обертоновых и составных полос поглощения. Это не позволяет оценить вклад таких полос поглощения в общий спектр. Традиционный взгляд, заключающийся в том, что поглощение, связанное с переходами между колебательными уровнями молекул при изменении квантовых чисел более чем на единицу, является очень малым (порядка 1 %), может рассматриваться как очень упрощенный.

Известно, например, что в спектре молекулы бензола в области 1800—2000 см⁻¹ присутствуют две интенсивные полосы поглощения, соответствующие составным полосам поглощения неплоских колебаний, вполне сравнимые по этому признаку с интенсивностями фундаментальных полос поглощения. Едва ли можно считать этот факт редким исключением.

* E-mail: pavlyuchko@rambler.ru

Невозможность чисто экспериментально выделить вклад обертонов и составных частот из общей кривой спектрального распределения коэффициента поглощения приводит к заключению, что ответ может быть получен только с помощью соответствующих расчетов для конкретных соединений.

Следует отметить, что, хотя ангармоническая проблема подробно рассматривалась в литературе (см., например, монографии [2—7]), тем не менее попытки провести необходимые вычисления практически отсутствовали. Причиной этого являлось недостаточное развитие вычислительной базы и отсутствие необходимого программного обеспечения. Лишь сравнительно недавно необходимая техника появилась [6]. Основанный на вариационном принципе подход уже после публикации [6] был реализован в форме универсальных программ для ЭВМ, пригодных для работы с молекулами, содержащими до 100 атомов.

С помощью этих программ нами были проведены расчеты интенсивностей обертоновых и составных полос поглощения ряда органических соединений (алканов, нитрилов, аминов и нитроалканов) в области от 100 до 4000 см⁻¹, обычно используемой для спектрального анализа. Необходимые при этом первые и вторые производные от дипольного момента молекулы вычислялись квантово-химически в *ab initio* приближении с использованием 6-31G(1d) базиса и MP2 (теория возмущений второго порядка Меллера—Плессе) учетом электронных корреляций. Данный базис был выбран потому, что он позволяет при небольших затратах машинного времени верно оценить порядки интенсивностей полос поглощения.

Вычисленные значения интенсивностей обертоновых и составных полос поглощения зависят [6] не только от значений вторых производных от дипольного момента молекулы, но и "перемешивания" базисных волновых функций при решении ангармонической механической колебательной задачи. Это перемешивание приводит к тому, что в волновую функцию любого колебательного уровня энергии входят с различными весовыми коэффициентами базисные функции фундаментальных, обертоновых и составных состояний. Одним из широко известных проявлений этого перемешивания является резонанс Ферми, проявляющийся в перераспределении интенсивностей фундаментальных и обертоновых уровней энергии.

В данной работе нами ставилась не претендующая на высокую точность задача оценки относительного вклада обертоновых и составных полос поглощения в общую спектральную кривую.

Используемый нами при решении задачи гамильтониан был принят гармоническим. Поэтому гамильтонова матрица сразу является диагональной, а полученные ангармонические волновые функции равны только одной базисной (фундаментальной, обертоновой или составной) волновой функции. Вследствие этого в нашей постановке задачи интенсивности фундаментальных переходов определяются только первыми производными от дипольного момента

молекулы по нормальным координатам $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_s}\right)_0$, а интенсивности обертонов и составных час-

тот — вторыми производными $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_s \partial Q_p}\right)_0$.

Для вычисления матричных элементов $\langle \chi_n(Q) | \mu(Q) | \chi_m(Q) \rangle$ необходимо знание зависимости $\mu(Q)$ от колебательной деформации молекулы. Мы использовали валентно-оптическую схему [7], в которой дипольный момент молекулы представляется в виде

$$\mu(q) = \sum_i \mu_i(q) \mathbf{e}_i(q),$$

где $\mu_i(q)$ — дипольные моменты связей; $\mathbf{e}_i(q)$ — направляющие вектора валентных связей.

В этом случае зависимость дипольного момента молекулы от естественных колебательных координат имеет форму:

$$\mu(q) = \mu(0) + \sum_{i,j} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j} \mathbf{e}_i(0) + \mu_i \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_j} \right)_0 \right] q_j +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \left[\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k} \mathbf{e}_i(0) + \frac{\partial \mu_i}{\partial q_j} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_k} \right)_0 + \frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_j} \right)_0 + \mu_i \left(\frac{\partial^2 \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_j \partial q_k} \right)_0 \right] q_j q_k,$$

где μ_i , $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$ и $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}$ — полуэмпирические параметры валентно-оптической схемы.

Первые и вторые производные от дипольного момента молекулы по естественным колебательным координатам вычисляли с помощью конечных разностей по формулам:

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i} \right)_0 = \frac{\boldsymbol{\mu}_+ - \boldsymbol{\mu}_-}{\Delta q_i}, \quad \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i^2} \right)_0 = \frac{\boldsymbol{\mu}_+ + \boldsymbol{\mu}_- - 2\boldsymbol{\mu}_0}{\Delta q_i^2}, \quad \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 = \frac{\boldsymbol{\mu}_{++} + \boldsymbol{\mu}_{--} - \boldsymbol{\mu}_{+-} - \boldsymbol{\mu}_{-+}}{4\Delta q_i \Delta q_j} \quad (i \neq j).$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}_0$ — дипольный момент, соответствующий равновесной конфигурации молекулы; $\boldsymbol{\mu}_+$, $\boldsymbol{\mu}_-$ — дипольные моменты, соответствующие геометриям, получаемым при увеличении и уменьшении естественной колебательной координаты q_i на величину Δq_i ; $\boldsymbol{\mu}_{++}$, $\boldsymbol{\mu}_{--}$, $\boldsymbol{\mu}_{+-}$, $\boldsymbol{\mu}_{-+}$ — дипольные моменты, соответствующие пространственным структурам молекул, получаемым при увеличении и уменьшении естественных колебательных координат q_i и q_j на величины Δq_i и Δq_j .

При вычислении значений дипольного момента молекулы при изменении одной естественной координаты учитывался возможный поворот всей молекулы в результате требования сохранения момента импульса [7] и криволинейная связь [6] между естественными колебательными координатами и декартовыми координатами атомов.

Значения дипольного момента молекулы вычисляли с помощью программы GAMESS [8]. Приращения естественных колебательных координат Δq_i принимали равными 0,01.

Вычисленные значения первых и вторых производных от дипольного момента молекулы по естественным колебательным координатам позволяют найти электрооптические параметры молекулы. Вначале находят электрооптические параметры μ_i и $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$ с помощью решения методом

регуляризации [9, 10] системы уравнений

$$\sum_{i,j} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j} \mathbf{e}_i(0) + \mu_i \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_j} \right)_0 \right] = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i} \right)_0.$$

Далее вычисляют параметры $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_i \partial q_k}$ с помощью аналогичного решения системы уравнений

$$\sum_{i,j,k} \left[\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k} \mathbf{e}_i(0) + \frac{\partial \mu_i}{\partial q_j} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_k} \right)_0 + \frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_j} \right)_0 + \mu_i \left(\frac{\partial^2 \mathbf{e}_i(q)}{\partial q_j \partial q_k} \right)_0 \right] = \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0.$$

АНАЛИЗ ВКЛАДА ОБЕРТОНОВ И СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ В ПОГЛОЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ

В соответствии с описанной схемой расчета нами были проведены вычисления интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения в области от 100 до 4000 см^{-1} для алканов, нитрилов, аминов и нитроалканов. Результаты вычислений приведены в табл. 1—3 и на рисунке. Для вычислений использовали потенциальные функции данных соединений, ранее найденные в работах [11—14].

Рассмотрим вначале вклад обертонов и составных частот в поглощение алканов. Для метана он составляет 6% от общего поглощения в области от 100 до 4000 см^{-1} . Под общим поглощением понимается сумма интегральных интенсивностей всех полос поглощения, чьи максимумы попадают в выбранный спектральный интервал. Для характеристики роли обертонов и составных частот отдельно вычисляли общее поглощение, связанное только с фундаменталь-

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные значения интенсивностей полос поглощения $10^{-8}\text{см}^{-1}(\text{мол}\cdot\text{с})^{-1}$ в гармоническом (1) и ангармоническом (2) приближениях для алканов и нитрилов

Молекула	Приближение	Спектральный диапазон, см^{-1}										
		0,0	400,0	800,0	1200,0	1600,0	2000,0	2400,0	2800,0	3200,0	3600,0	0,0
		400,0	800,0	1200,0	1600,0	2000,0	2400,0	2800,0	3200,0	3600,0	4000,0	4400,0
Метан	1	0,00	0,00	0,00	23,63	0,00	0,00	0,00	27,04	0,00	0,00	50,67
	2	0,00	0,00	0,00	23,63	0,00	0,00	2,76	27,04	0,00	0,00	53,43
Этан	1	0,00	0,00	4,63	9,92	0,00	0,00	0,00	72,03	0,00	0,00	86,58
	2	0,00	0,00	4,63	9,92	0,04	1,92	1,02	72,80	0,00	0,41	90,74
Пропан	1	0,06	1,79	2,79	14,94	0,00	0,00	0,00	100,18	0,00	0,00	119,76
	2	0,06	1,79	2,79	14,97	0,47	2,01	1,46	101,17	0,20	0,65	125,57
Бутан	1	0,03	2,26	3,88	15,60	0,00	0,00	0,00	126,78	0,00	0,00	148,56
	2	0,03	2,26	3,89	15,65	0,57	2,11	2,16	128,13	0,23	1,41	156,45
Изобутан	1	0,00	0,47	3,55	25,50	0,00	0,00	0,00	118,94	0,00	0,00	148,46
	2	0,00	0,48	3,56	25,58	0,79	1,65	2,11	119,64	0,52	0,85	155,18
Пентан	1	0,01	2,68	4,91	16,31	0,00	0,00	0,00	152,42	0,00	0,00	176,33
	2	0,01	2,68	4,92	16,39	0,84	2,32	2,60	154,09	0,25	1,78	185,88
Неопентан	1	0,00	0,17	7,77	30,92	0,00	0,00	0,00	137,76	0,00	0,00	176,62
	2	0,00	0,17	7,79	31,02	0,88	2,97	3,72	138,99	0,37	1,02	186,93
Гексан	1	0,01	2,84	5,84	16,87	0,00	0,00	0,00	176,72	0,00	0,00	202,28
	2	0,01	2,84	5,87	16,94	0,93	2,63	3,18	178,67	0,34	2,03	213,43
Циклогексан	1	0,01	0,19	5,55	15,29	0,00	0,00	0,00	183,26	0,00	0,00	204,29
	2	0,01	0,34	5,91	15,90	2,26	7,55	3,05	184,39	1,11	1,91	222,41
Бензол	1	0,00	47,19	3,54	9,16	0,00	0,00	0,00	33,16	0,00	0,00	93,05
	2	0,00	47,19	3,61	18,27	10,26	0,96	0,27	33,19	0,00	0,74	114,49
CCl_4	1	4,04	0,00	87,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	91,04
	2	4,04	0,00	87,00	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	91,11
Ацетонитрил	1	0,72	0,00	3,64	13,78	0,00	0,03	0,00	1,74	0,00	0,00	19,91
	2	0,72	0,39	3,64	14,20	0,16	0,41	1,42	2,93	0,06	0,41	24,34
Пропионитрил	1	2,54	2,90	2,58	12,25	0,00	0,00	0,00	21,61	0,00	0,00	41,87
	2	2,54	3,23	2,72	12,68	0,38	1,45	1,61	22,59	0,26	0,52	47,97
Изобутиронитрил	1	3,90	1,00	6,72	19,96	0,00	0,00	0,00	38,06	0,00	0,00	69,63
	2	3,93	1,31	6,93	20,28	0,65	1,74	2,25	39,34	0,38	0,64	77,45
Триметилацетонитрил	1	4,51	0,49	2,90	37,09	0,00	0,00	0,00	53,47	0,00	0,00	98,46
	2	4,55	0,80	3,18	37,34	0,90	2,42	2,14	55,32	0,59	1,20	108,45

ными переходами. Сравнение этих величин использовали для оценки вклада спектральных полос, отвечающих первым обертонам и составным частотам.

При росте длины цепи вклад обертонов и составных частот в поглощение алканов остается на одном и том же уровне: этан — 4, пропан — 5, бутан — 5, пентан — 5 и гексан — 5 %. При разветвлении цепи этот вклад имеет тенденцию к увеличению: изобутан — 5 и неопентан — 6 %. Для кольцевых структур и сопряженных систем этот вклад еще больше: циклогексан — 10 и бензол — 20 %.

Для метана практически весь вклад обертонов и составных частот приходится на область 2400 до 2600 см^{-1} , соответствующую обертонам и составным частотам деформационных колебаний $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, лежащих в области 1450 см^{-1} . Следует отметить, что этот вклад в ряду метан—циклогексан имеет практически одно и то же абсолютное значение.

При увеличении размера молекулы рост поглощения обертонов составных частот приходится на области 1600—2400 и 3200—4000 см^{-1} , в которых отсутствуют ее фундаментальные полосы поглощения.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные значения интенсивностей полос поглощения в $10^{-8} \text{ см}^{-1}(\text{мол} \cdot \text{с})^{-1}$ в гармоническом (1) и ангармоническом (2) приближениях для аминов и нитроалканов

Молекула	Приближение	Спектральный диапазон, см^{-1}										
		0,0	400,0	800,0	1200,0	1600,0	2000,0	2400,0	2800,0	3200,0	3600,0	4000,0
		400,0	800,0	1200,0	1600,0	2000,0	2400,0	2800,0	3200,0	3600,0	4000,0	4400,0
Метиламин	1	0,00	80,23	8,08	5,76	14,87	0,00	0,00	65,74	0,28	0,00	174,96
	2	0,00	80,23	8,08	11,40	17,17	0,50	0,94	66,11	0,38	1,21	186,01
Этиламин	1	4,69	88,55	15,42	15,26	14,15	0,00	0,00	66,06	0,16	0,00	204,29
	2	4,68	88,60	15,99	20,67	15,89	1,94	1,20	66,70	0,40	0,52	216,59
Пропиламин	1	2,31	85,87	28,10	13,82	14,30	0,00	0,00	93,00	0,13	0,00	237,52
	2	2,31	85,90	28,45	18,88	16,91	2,44	1,51	93,99	0,35	0,76	251,51
Изопропиламин	1	2,28	63,04	20,18	29,29	18,36	0,00	0,00	96,97	0,45	0,00	230,57
	2	2,28	63,06	20,31	34,73	20,11	1,92	1,98	97,58	0,98	1,15	244,09
Бутиламин	1	1,12	78,09	13,52	17,65	9,07	0,00	0,00	125,15	1,53	0,00	246,13
	2	1,13	78,10	13,74	23,61	11,35	2,41	2,08	126,40	1,89	1,31	262,01
Изобутиламин	1	1,08	118,53	18,23	26,05	10,84	0,00	0,00	113,70	0,20	0,00	288,63
	2	1,08	118,54	18,56	33,02	12,61	2,69	2,47	114,51	0,80	1,18	305,45
Третбутиламин	1	1,67	82,30	2,94	45,15	16,50	0,00	0,00	93,44	0,75	0,00	242,75
	2	1,67	82,33	3,09	49,84	18,20	2,56	2,60	94,23	1,52	1,28	257,32
Пентиламин	1	3,19	104,42	20,00	16,02	14,36	0,00	0,00	142,78	0,14	0,00	300,90
	2	3,19	104,47	20,51	21,89	16,62	3,18	2,36	144,42	0,52	1,36	318,52
Анилин	1	2,26	204,10	36,23	58,76	54,03	0,00	0,00	28,00	11,00	0,00	394,38
	2	2,27	204,13	37,72	74,08	62,32	3,62	3,63	29,61	11,53	0,82	429,73
Нитрометан	1	0,00	12,29	9,50	107,46	0,00	0,00	0,00	1,24	0,00	0,00	130,49
	2	0,00	12,29	9,55	107,55	0,24	0,69	3,06	3,93	0,07	0,03	137,42
Нитроэтан	1	3,01	7,50	21,85	98,64	0,00	0,00	0,00	13,96	0,00	0,00	144,96
	2	3,04	7,72	21,99	99,40	0,61	1,82	2,94	17,04	0,12	0,15	154,81
Нитропропан	1	3,81	13,99	14,48	100,74	0,00	0,00	0,00	37,39	0,00	0,00	170,40
	2	3,83	14,00	14,61	101,04	0,83	2,45	3,80	40,13	0,16	0,44	181,30
Нитроизопропан	1	3,80	7,10	25,87	117,79	0,00	0,00	0,00	26,13	0,00	0,00	180,70
	2	3,80	7,12	25,91	117,92	0,97	2,46	3,05	29,14	0,26	0,41	191,07
Нитробензол	1	1,89	62,25	16,01	133,92	0,00	0,00	0,00	10,34	0,00	0,00	224,41
	2	1,90	62,35	17,20	141,38	8,06	2,19	2,45	11,94	0,12	0,51	248,09

Для бензола имеем схожую картину — поглощение обертонов и составных частот приходится в основном на эти же области, в которых отсутствуют его фундаментальные полосы поглощения. Следует отметить, что при хлорировании метана поглощение обертонов и составных частот резко уменьшается и составляет менее 0,1 % от общего поглощения. Это хорошо соответствует тому экспериментальному факту, что данная молекула имеет только две собственные узкие полосы поглощения и является хорошим растворителем для ИК спектроскопии, так как она не маскирует поглощение растворенного в ней вещества.

Для нитроалканов и нитробензола нами в расчете был получен тот же самый общий вклад поглощения обертонов и составных частот в общее поглощение и то же самое его распределение в спектральных областях, что и для алканов и бензола. Очевидно, что это связано с тем обстоятельством, что нитрогруппа не дает собственного значительного поглощения обертонов и составных частот и не индуцирует это поглощение в связанной с ней углеводородной части молекулы.

Таким образом, для алканов и нитроалканов поглощение, связанное с обертонами и составными частотами, не является значительным препятствием при проведении безэталонных спектральных анализов, так как оно, во-первых, не слишком значимо по величине и, во-вторых,

Т а б л и ц а 3

Средние и максимальные абсолютные значения параметров электрооптической функции

$$\mu_i, D, \frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}, D/\text{Å} \text{ и } \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}, D/\text{Å}^2 \text{ для алканов и нитрилов}$$

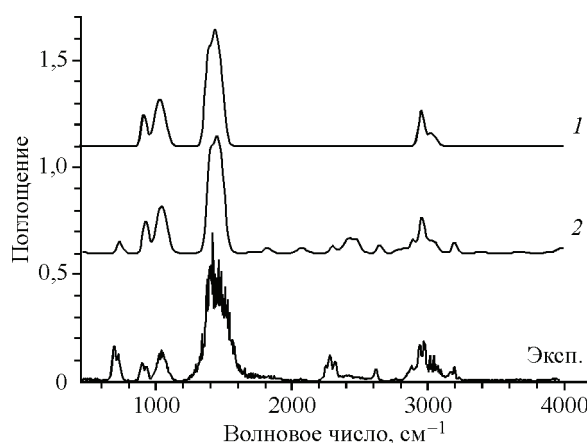
Молекула	$\langle \mu_i \rangle$	$\max \mu_i $	$\left\langle \left \frac{\partial \mu_i}{\partial q_j} \right \right\rangle$	$\max \left \frac{\partial \mu_i}{\partial q_j} \right $	$\left\langle \left \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k} \right \right\rangle$	$\max \left \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k} \right $
Этан	0,060	0,060	0,115	0,429	0,107	1,119
Пропан	0,039	0,048	0,055	0,266	0,040	0,693
Бутан	0,041	0,049	0,044	0,272	0,028	0,708
Изобутан	0,020	0,051	0,040	0,182	0,026	0,467
Пентан	0,036	0,049	0,034	0,273	0,021	0,703
Неопентан	0,019	0,020	0,034	0,164	0,020	0,412
Ацетонитрил	1,231	1,448	0,110	0,221	0,205	2,286
Пропионитрил	0,907	1,585	0,065	0,238	0,061	1,969
Изобутиронитрил	0,901	1,589	0,047	0,224	0,030	1,760
Триметилацетонитрил	0,956	1,299	0,056	0,169	0,025	1,296

лежит в отдельных спектральных областях, отличающихся от фундаментальных полос поглощения. Поэтому области 1600—2400 и 3200—4000 см^{-1} , в которых имеется вклад поглощения обертоновых и составных частот, могут быть просто пропущены при проведении безэталонного анализа, основанного на квантово-химическом расчете интенсивности фундаментальных полос поглощения.

Однако для безэталонного метода [15] анализа оптимистическая картина вовсе не распространяется на другие классы органических соединений. Так, для молекулы ацетонитрила вклад поглощения обертонов и составных частот составляет 20 % от общего поглощения. При этом само поглощение лежит в тех же самых областях, что и поглощение фундаментальных полос. Это связано с тем обстоятельством, что тройная $\text{C}\equiv\text{N}$ связь, во-первых, имеет собственное значительное поглощение для обертонов и составных частот, и, во-вторых, индуцирует это поглощение в связанной с ней части молекулы.

На рисунке приведен экспериментальный и рассчитанный спектр ацетонитрила в гармоническом и ангармоническом приближениях. Как видно, рассчитанный спектр ацетонитрила в гармоническом приближении недостаточно хорошо соответствует экспериментальному спектру, в то время как рассчитанный спектр в ангармоническом приближении вполне удовлетворительно воспроизводит экспериментальный спектр.

Так, например, во-первых, в экспериментальном спектре имеется сильная полоса в области 700 см^{-1} , соответствующая обертону деформационного колебания линейного мостика $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. Во-вторых, расчет в гармоническом приближении дает очень низкую (на два порядка меньшую, чем в эксперименте) интенсивность полосы валентного колебания связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в области 2300 см^{-1} . Расчет в ангармоническом приближении увеличивает на порядок интенсивность этой полосы, но она все еще остается на порядок ниже, чем в эксперименте. В эту область, однако, попадает обертоном деформационного ко-



Экспериментальный и рассчитанный спектры ацетонитрила в гармоническом (1) и ангармоническом (2) приближениях

лебания С—С—Н, имеющий такую же интенсивность, что и экспериментальная полоса. Он образует дублет Ферми с валентным колебанием связи $C\equiv N$. Следует отметить, что мы здесь имеем необычный случай резонанса Ферми: интенсивный обертона значительно усиливает резонирующий с ним фундаментальный уровень энергии. Наиболее часто при Ферми-резонансе наблюдается обратная картина, когда переход на фундаментальный уровень энергии значительно усиливает резонирующий с ним обертона. В-третьих, обертоны и составные частоты вдвое усиливают интенсивность поглощения в области $2800\text{—}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям связей С—Н.

При увеличении размера нитрила общий вклад поглощения обертонов и составных частот падает: ацетонитрил — 20, пропионитрил — 15, изобутиронитрил — 11 и триметилацетонитрил — 10 %. Это связано с тем, что растет углеводородная часть молекулы, имеющая меньшее относительное поглощение обертонов и составных частот, чем нитрильная. В то же время полосы, характерные для нитрильной группы, имеют столь же сильный вклад поглощения обертонов и составных частот, что и для ацетонитрила.

В табл. 3 для сравнения приведены максимальные и средние абсолютные значения параметров электрооптической функции μ_i , $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$ и $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}$ для алканов и нитрилов. Как видно, для

нитрилов максимальные и средние значения параметров $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}$, обуславливающих интенсив-

ность поглощения обертонов и составных частот, всего лишь в 2 раза выше, чем для алканов. Однако двойной рост величины вторых производных от дипольного момента молекулы приводит к четырехкратному увеличению интенсивности поглощения обертонов и составных частот.

Как видно из табл. 3, при увеличении молекулы имеется тенденция к уменьшению максимальных значений параметров $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}$, при этом для алканов процентный вклад поглощения обертонов и составных частот остается на одном и том же уровне. Это связано с тем, что одновременно растет количество значимых параметров $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}$, что приводит к тому, что средние

значения параметров $\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial q_j \partial q_k}$ остаются примерно на одном и том же уровне.

Таким образом, поглощение обертонов и составных частот имеет значительную интенсивность в тех же спектральных областях, в которых лежат фундаментальные полосы поглощения. Нельзя пропускать спектральные диапазоны, в которых имеется значительное поглощение обертонов и составных частот для нитрилов, так как именно эти полосы характерны для них и отличают их поглощение от алканов.

Для аминов нами были получены одинаковый вклад поглощения обертонов и составных частот в общее поглощение, равный 6 %. Эта величина примерно равна соответствующему вкладу для алканов и нитроалканов. Лишь для анилина мы получили большее значение, равное 8 %.

В то же время для аминов обертоны и составные частоты дают заметный вклад в общее поглощение в спектральной области $1200\text{—}1600\text{ см}^{-1}$, в которой лежит значительное число характерных фундаментальных полос поглощения. Этот вклад связан с поглощением обертонов и составных частот аминогруппы. Поэтому он остается примерно одним и тем же по абсолютной величине для всех нециклических аминов. Для метиламина этот вклад равен вкладу поглощения фундаментальных уровней энергии. С увеличением размеров молекулы этот вклад уменьшается в процентном выражении и, например, для пентиламина составляет одну четвертую часть от поглощения фундаментальных полос.

В анилине аминогруппа более полярна и дает большую интенсивность поглощения, чем в нециклических аминах. Одновременно растет и интенсивность поглощения обертонов и со-

ставных частот в спектральной области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Для анилина это поглощение по абсолютной величине в 3 раза выше, чем для нециклических аминов и равно одной трети от поглощения фундаментальных уровней энергии. Кроме того, обертоны и составные частоты удваивают поглощение фундаментальных уровней энергии в спектральной области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, в которой лежат валентные полосы поглощения связей N—N. Это связано с тем, что в эту же область попадает интенсивный обертон деформационного колебания N—N—N.

Выше отмечалось, что расчетные спектры могут быть использованы для количественного анализа веществ. Полученные результаты показывают, что безэталонный метод анализа, основанный на квантово-химическом вычислении интенсивностей фундаментальных полос поглощения, может испытывать некоторые затруднения при применении его к аминам. Его точность может значительно снижаться, так как вклад переходов, отвечающих обертонам и составным частотам, в общее поглощение имеет ощутимую интенсивность в двух спектральных областях, в которых лежат характерные для аминов фундаментальные полосы поглощения.

ВЫВОДЫ

Проведенный нами расчет интенсивностей в ИК спектрах обертонов и составных частот в области от 100 до 4000 см^{-1} показал, что они вносят ощутимый вклад ($5\text{--}20\%$) в общее поглощение. Распределение этого вклада по спектру зависит от строения молекулы.

В ряде случаев, например, для алканов и нитроалканов, достаточно интенсивные обертоны и составные наблюдаются только в тех спектральных областях, в которых нет фундаментальных полос поглощения.

Для аминов заметная часть этого вклада приходится на спектральные диапазоны, в которых лежит часть характерных для этих молекул фундаментальных полос поглощения.

Для нитрилов большая часть характерных полос по своей природе является обертоновой, и эти полосы находятся в тех же спектральных диапазонах, что и фундаментальные полосы поглощения.

Эти факты показывают, что безэталонный метод анализа веществ, основанный на квантово-химическом вычислении интенсивностей только фундаментальных полос поглощения, может иметь заметную погрешность. Для преодоления этих затруднений желательна предварительная расчетная оценка вклада обертонов и составных частот в общее поглощение.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 08-03-00630.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
2. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – М.: Иностранная литература, 1949.
3. Califano S. Vibrational State. – L.: Willay and Sons, 1976.
4. Bunker P.R. Molecular Symmetry and Spectroscopy. – New York: Academic Press, 1979.
5. Gribov L.A., Orville-Thomas W.J. Theory and methods of calculation of molecular spectra. – New York: John Wiley and Sons, Chichester, 1988.
6. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
7. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: УРСС, 2008.
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
9. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979.
10. Грибов Л.А., Дементьев В.А. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1992. – **56**. – С. 709 – 714.
11. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Орлинсон Б.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1031 – 1041.
12. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – № 6. – С. 1042 – 1051.
13. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 816 – 821.
14. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – № 6. – С. 999 – 1007.
15. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.И. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. – М.: УРСС, 2002.