

НЕОБЫЧНАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ НЕПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ АКРОЛЕИНА В НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Бокарева О.С., Батаев В.А., Годунов И.А.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
кафедра физической химии*

С помощью неэмпирических методов высокого уровня (UMP2, DFT, CASSCF, MR-MP2 с использованием различных базисных наборов АО — 6-311++G**, cc-pVTZ и др.) исследованы сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы акролеина в основном и низших возбужденных $^{1,3}n\pi^*$ электронных состояниях, соответствующие переходам между *цис*- и *транс*-конформерами.

Анализ полученных сечений ППЭ впервые позволил обнаружить необычные особенности конформационных переходов акролеина в возбужденных электронных состояниях, не наблюдаемые для основного электронного состояния.

Во-первых, одномерный торсионный пути минимальной энергии, отвечающий вращению относительно одинарной С—С связи, имеет аномально большую кривизну: внутреннее вращение сопровождается значительным неплоским (более 30°) искажением карбонильного фрагмента. Такой характер ППЭ свидетельствует о сильной взаимосвязи торсионного колебания и неплоского колебания карбонильного фрагмента.

Во-вторых, рассчитанный всеми использованными методами одномерный торсионный путь имеет точки бифуркации, что не позволяет корректно использовать его в качестве потенциальной функции внутреннего вращения.

Поэтому для расчета энергий колебательных уровней в ангармоническом приближении нами были использованы двумерные сечения ППЭ, позволяющие получать частоты торсионных и неплоских колебаний карбонильного фрагмента и оценивать степень их взаимосвязи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00090).