

УДК 535.338.41 + 539.193

## АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УФ-СПЕКТРА БЕНЗОИЛФТОРИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО КОМПЛЕКСА ПРОГРАММ

Л.А. Королева, В.И. Тюлин, В.К. Магвеев, Ю.А. Пентин

(кафедра физической химии)

Для молекулы бензоилфторида с применением нового комплекса программ проведен анализ колебательной структуры УФ-спектров поглощения, полученных независимо двумя группами авторов. Построено и проанализировано восемь таблиц Деландра с участием крутильных колебаний, что дало возможность надежно определить положения крутильных уровней до  $v_1=6$  в обоих электронных состояниях. Уточнены параметры ПФВВ в обоих электронных состояниях.

Электронно-колебательные УФ-спектры ряда ароматических карбонильных соединений были исследованы нами ранее [1–4]. На основании полученных данных были построены потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ), в том числе и для бензоилфторида [2]. УФ-спектр бензоилфторида был исследован также В. Белфором [5], причем экспериментальные частоты, найденные в этой работе, практически совпадают с данными, приведенными в [2] (табл. 3). Близкими оказались и основные результаты: частота 0–0-перехода, значения крутильных и некоторых других частот в обоих электронных состояниях и др. Однако некоторые отнесения колебательной структуры, сделанные в [2, 5], различаются. Главным недостатком такого рода работ в прошлом была субъективность отнесения колебательной структуры, что было связано с отсутствием строгой математической базы анализа. Обычно основанием для отнесения являлись приближенные расчеты составных частот без учета конкретных величин ангармоничности. Например, в работах [1–3] так же, как и в аналогичных работах других авторов, не учитывалось взаимодействие крутильного колебания с другими колебаниями. Близкие крутильные уровни, полученные из различных таблиц Деландра, обычно усреднялись как для нижнего  $S_0(v_1)$ , так и для верхнего  $S_1(v_1)$  электронных состояний.

Общее уравнение для частот переходов в УФ-спектре имеет следующий вид [6]:

$$\begin{aligned} \omega = \omega_{00} + \sum_i \omega_i^0 v_i' + \sum_i \sum_{k>i} x_{ik}^0 v_i' v_k' + \\ + \dots - \sum_i \omega_i^0 v_i'' - \sum_i \sum_{k>i} x_{ik}^0 v_i'' v_k'' \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=k} x_{ik}$$

и

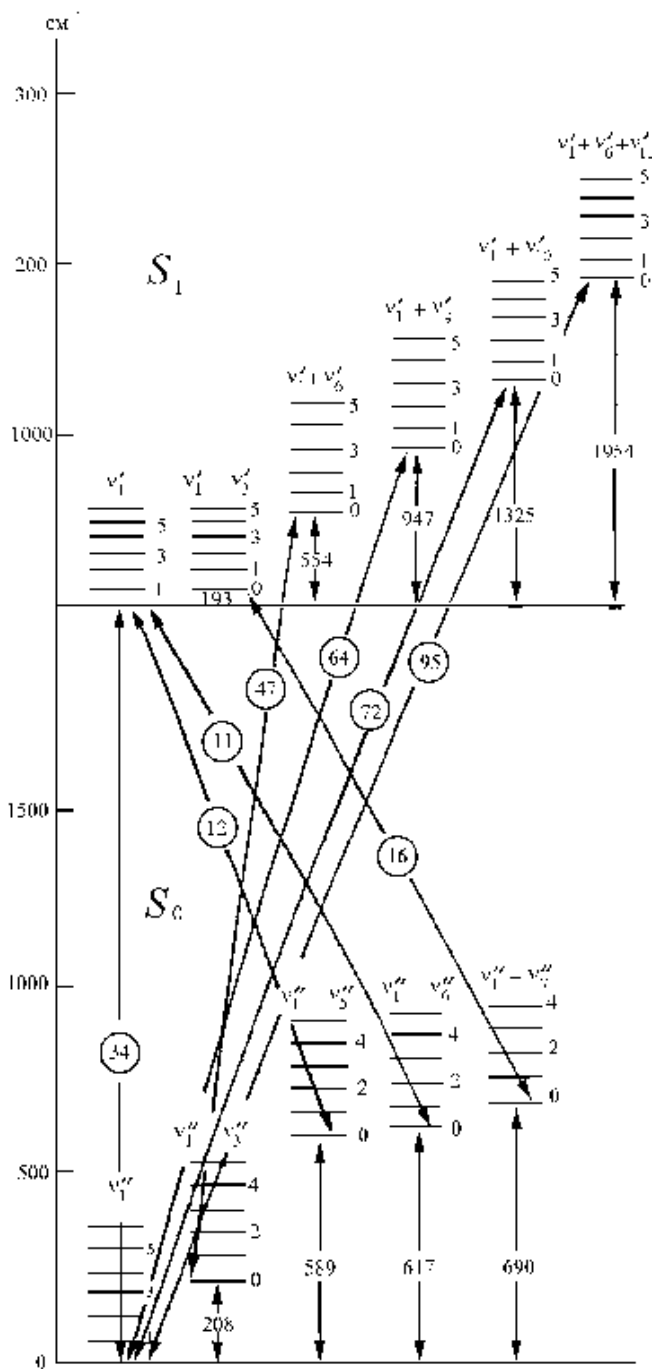
$$\begin{aligned} v_{00} = v_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i' + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{k>i} x_{ik}' - \\ - \frac{1}{2} \sum_i \omega_i'' - \frac{1}{4} \sum_i \sum_{k>i} x_{ik}'' \end{aligned}$$

Если возбуждено только одно колебание ( $v_1 \neq 0$ , остальные  $v_i \in 0$ ), то можно выделить уравнение для чистых крутильных переходов, оно описывает таблицу Деландра от 0–0-полосы электронного перехода

$$\begin{aligned} \omega = \omega_{00} + \omega_1' v_1' + \sum x_{11}' \left( v_1' \right)^2 + \\ + \dots - \omega_1'' v_1'' - \sum x_{11}'' \left( v_1'' \right)^2 - \dots \end{aligned} \quad (2)$$

На рисунке показано, что только такая таблица Деландра для крутильных частот является «истинной», так как только в нее входят переходы между уровнями, невозмущенными взаимодействием с другими колебаниями. В спектре также проявляются много крутильных переходов иного рода. Они относятся к таблицам Деландра от так называемых «местных начал», которые соответствуют фундаментальным частотам либо основного ( $S_0$ ), либо возбужденного ( $S_1$ ) состояний. В этих случаях проявляются перекрестные ангармоничности, поэтому значения крутильных уровней усреднять нельзя. Из-за обилия всевозможных переходов между различными уровнями составных колебаний полного их отнесения сделать обычно не удается.

Схема крутильных уровней расшифрованных таблиц Деландра бензоилфторида в  $S_0$  и  $S_1$  электронных состояниях ( $\text{см}^{-1}$ )



$v_1'$	$v_1''$	Составные частоты в $S_1$ -состоянии				
		$v_1' + v_3'$	$v_1' + v_6'$	$v_1' + v_9'$	$v_1' + v_{10}'$	$v_1' + 1954$
6	537.0	—	—	—	564.5	457.0
5	449.7	—	485.9	442.1	466.0	396.2
4	361.4	367.9	385.2	356.2	369.2	329.1
3	272.4	275.2	286.3	269.0	274.2	255.9
2	182.4	183.1	190.4	180.6	181.0	176.7
1	91.7	91.3	94.7	90.9	92.0	91.4
$\chi_{ii}^*$	-0.43(2)	0.7(5)	5.2(1.4)	-1.0(3)	1.8(1.3)	**

$v_1'$	$v_1''$	Составные частоты в $S_0$ -состоянии			
		$v_1'' + v_3''$	$v_1'' + v_5''$	$v_1'' + v_6''$	$v_1'' + v_7''$
6	351.6	—	—	—	—
5	293.6	319.7	301.8	304.9	—
4	235.4	256.6	239.1	242.4	228.6
3	177.0	193.1	177.7	180.7	175.3
2	118.2	129.2	117.3	119.8	119.5
1	59.2	64.8	58.1	59.5	61.0
$\chi''_{ii}^*$	-0.13(2)	5.5(2)	0.3(6)	-1.3(5)	1.8(0±0.8)

Примечания.

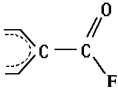
Цифры в кружке означают номера полос 0–0-переходов, соответствующих таблиц Деландра (см. табл. 3).

\*Перекрестные ангармоничности  $\chi_{ii}$  ( $\text{см}^{-1}$ ), вычисляемые по формуле  $\Delta\nu = (v_1 + v_i) - v_1 = \chi_{ii}v_1v_i$ .

\*\*Если  $1954 \text{ см}^{-1} = v_{11}' + v_6'$  и  $\chi'_{16} = 5.2 \text{ см}^{-1}$ , то  $\chi'_{1,11} = -19 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\chi'_{1,6} = -7 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1

Сравнение экспериментальных величин постоянных  $A_0, B_0, C_0$  (Мгц) и моментов инерции  $I_A, I_B, I_C$  (ат. ед. массы  $\text{Е}^2$ ) и  $F$  ( $\text{см}^{-1}$ ) [11] с вычисленными значениями для оптимизированной геометрии бензоилфторида

Экспериментальное значение	Расчет	$\Delta$	Настоящая работа					
					Параметр (Е, град.)	$S_0$		$S_1$
						[11]	Настоящая работа	Настоящая работа
$A = 3832.46$	–	–	3836.19	0.27	C=O	1.180	1.181	1.218
$B = 1214.175$	–	–	1214.57	0.40	C-F	1.348	1.349	1.354
$C = 922.603$	–	–	922.50	0.1	C-C	1.486	1.486	1.446
$I_A = 131.867$	131.659	0.21	131.790	0.08	$\angle\text{CCO}$	128.4	125.4	127.4
$I_B = 416.230$	416.123	0.11	416.097	0.13	$\angle\text{CCF}$	110.3	112.7	113.7
$I_C = 547.772$	547.782	0.01	547.837	0.06	–	–	–	–
	$F = 0.579$	–	$F = 0.5805$	–	–	–	$F_0, F_1$ см. ***	$F_0, F_1$ см. ***

\* Переводной множитель 505376.25.

\*\* Если принять в бензольном кольце  $r(\text{C}-\text{C}) = 1.397\text{Е}$  и  $r(\text{C}-\text{H}) = 1.084\text{Е}$  [4].

\*\*\*  $S_0$ -состояние:  $F_0 = 0.58006, F_2 = 0.00045, S_1$ -состояние:  $F_0 = 0.57993, F_2 = 0.00040$ .

Таблица 2

Значения колебательных частот основного и возбужденного электронных состояний, выявленные из анализа УФ-спектра паров бензоилфторида (в  $\text{см}^{-1}$ )

Отнесение [20, 21]	Симметрия	Жидкость			Газ				УФ-спектр (настоящая работа)	
		ИК		СКР	ИК		СКР		Основное состояние	Возбужд. состояние
		[18]	[18]		[19]	[20]	[21]	[20]		
$\chi_{\text{tors}}$	$a''$	–	–	–	$59.5 \pm 3$ [11]	–	–	–	$59.2 \pm 0.1$	$91.5 \pm 0.2$
$\text{FCO}_{\text{wag}}$	$a$	–	–	168	158 [17] 160	158	–	156	158	–
$\rho(\text{COF})$	$a'$	–	–	214	208 [17] 225	213	–	–	208	193
$\text{FCO}_{\text{bend}}$	$a'$	–	–	378	–	376	–	376	–	287
$\nu_{34}$	–	–	587	587	589	–	–	–	589	–
$\nu_{6b}$	$a'$	614	616	616	618	610	615	615	617	554
$\nu_{6a}$	$a''$	685	–	–	690	670	683	683	–	–
$\nu_{10a}$	$a'$	–	–	–	–	849	–	848	–	840
$\nu_{17b}$	$a''$	–	–	–	926	939	940	940	–	947
$\nu_{14}$	$a'$	1350	1358	–	–	–	–	–	–	1325
$\nu_{\text{C=O}}$	$a'$	1802	1812	–	1685	–	–	–	–	1400

Т а б л и ц а 3

## Частоты переходов в УФ-спектре паров бензоилфторида

N	$\nu(\text{см}^{-1})$ [5]	$\nu(\text{см}^{-1})$ (наст. раб.)	Отнесение (наст. раб.)	N	$\nu(\text{см}^{-1})$ [5]	$\nu(\text{см}^{-1})$ (наст. раб.)	Отнесение (наст. раб.)
1	34565			26		35479.1	$3_1^0$
2	34602			27	35514	35507.9	$1_3^0$
3	34623			28		35529.6	$2_1^0$
4	34659			29	35570	35569.8	$1_2^0$
5	34680			30	35606	35606.6	$1_6^3$
6	34715			31	35628	35626.2	$1_1^0$
7	34745			32	35641		
8		34980.9	$5_1^0 1_2^0; 6_1^0 1_3^1$	33	35663	35665.4	$1_5^3$
9		35010.0	$6_1^0 1_1^0$	34	35685	35687.3	$0_0^0$
10	35038	35040.1	$5_1^0 1_1^0$	35	35696		
11	35068	35070.0	$6_1^0$	36	35717	35718.3	$1_1^1$
12	35099	35098.0	$5_1^0$	37	35731		
13		35131.7	$5_1^0 1_1^1$	38	35750	35751.3	$1_2^2$
14		35161.0	$6_1^0 1_0^1$	39	35783	35783.3	$1_3^3$
15		35191.7	$5_1^0 1_3^3$	40	35813	35812.5	$1_4^4$
16		35200.5	$7_1^0 3_0^1$	41		35839.8	$1_2^3$
17	35229	35230.8	$7_1^0 3_0^1 1_1^1$	42		35880.3	$3_0^1$
18	35249	35252.8	$6_1^0 1_0^2$	43	35912	35912.9	$3_0^1 1_1^1$
19		35264.0	$7_1^0 3_0^1 1_2^2$	44	35948	35945.7	$3_0^1 1_2^2$
20	35288	35289.5	$7_1^0 3_0^1 1_0^1$	45	35968	35968.7	$6_0^1 3_1^0 1_1^0$
21	35309	35310.9	$5_1^0 1_1^3$	46		35997.6	$6_0^1 3_1^0 1_2^1$
22	35340	35342.3	$6_1^0 1_0^3$	47	36033	36033.5	$6_0^1 3_1^0$
23	35377	35383.8	$7_1^0 3_0^1 1_0^2$	48	36045		
24		35414.5	$7_1^0 3_0^1 1_1^3$	49	36062	36063.4	$6_0^1 3_1^0 1_1^1$
25		35458.2	$5_1^0 1_0^4$	50	36093	36093.3	$6_0^1 3_1^0 1_2^2$
51		36126.4	$6_0^1 3_1^0 1_3^3$	79	37174		
52	36234			80	37209	37204.0	$10_0^1 1_3^4$
53	36269			81		37227.5	$10_0^1 1_1^3$
54		36358.3		82		37242.9	$10_0^1 1_4^5$
55	36373			83	37294	37290.5	$11_0^1 6_0^1 1_6^0$
56	36404	36399.3	$9_0^1 1_4^0$	84	37318	37324.2	$11_0^1 6_0^1 1_7^1$
57	36427	36431.7	$9_0^1 1_5^1$	85		37361.0	
58	36462	36457.9	$9_0^1 1_3^0$	86	37376		
59	36494	36491.7	$9_0^1 1_4^1$	87	37408	37406.4	$11_0^1 6_0^1 1_4^0$
60	36523	36527.7	$8_0^1$	88		37441.0	$11_0^1 6_0^1 1_5^1$
61	36553	36556.9	$8_0^1 1_1^1$	89		37464.0	$11_0^1 6_0^1 1_3^0$
62	36579	36576.3	$9_0^1 1_1^0$	90	37492	37489.2	$11_0^1 6_0^1 1_7^3$
63	36612			91	37519	37525.5	$11_0^1 6_0^1 1_5^2$
64	36634	36634.0	$9_0^1$	92	37554	37554.7	$11_0^1 6_0^1 1_3^1$
65		36650.7		93	37578	37582.0	$11_0^1 6_0^1 1_1^0$
66	36663	36666.0	$9_0^1 1_1^1$	94		37614.1	$11_0^1 6_0^1 1_2^1$
67	36698	36696.7	$9_0^1 1_2^2$	95	37637	37641.2	$11_0^1 6_0^1$
68	36732	36726.3	$9_0^1 1_3^3$	96	37721		
69		36755.6	$9_0^1 1_4^4$	97	37752		
70	36773	36777.0	$10_0^1 1_4^0$	98		37802.4	$11_0^1 6_0^1 1_4^5$
71		36792.8		99		37837.0	$11_0^1 6_0^1 1_1^3$
72		36835.2	$10_0^1 1_3^0$	100		37860.2	$11_0^1 6_0^1 1_3^5$
73		36894.6	$10_0^1 1_2^0$	101		37874.8	
74	36916	36924.5	$10_0^1 1_3^1$	102	37897	37897.6	$11_0^1 6_0^1 1_0^3$
75	36948	36952.3	$10_0^1 1_1^0$	103	37925	37928.4	$11_0^1 6_0^1 4_0^1$
76	36975	36984.3	$10_0^1 1_2^1$	104	37956	37959.3	$11_0^1 6_0^1 4_0^1 1_1^1$
77	37007	37012.5	$10_0^1$	105	37988	37987.8	$11_0^1 6_0^1 4_0^1 1_2^2$
78	37038	37042.7	$10_0^1 1_1^1$				

Таблица 4

Таблицы Деландра от 0-0 полосы и от фундаментальных частот основного состояния

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2	3	4	5	6
0	34*	31	29	27	—	—	—
1	—	36	—	—	—	—	—
2	—	—	38	—	—	—	—
3	—	—	41	39	—	33	30
4	—	—	—	—	40	—	—

\* В таблице Деландра, как в последующих указаны номера линий, приведенных в табл. 3.

от  $\nu'' = 589 \text{ см}^{-1}$

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2	3
0	12	10	8	—
1	—	13	—	—
2	—	—	—	—
3	—	21	—	15
4	25	—	—	—

от  $\nu'' = 617 \text{ см}^{-1}$

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2	3
0	11	9	—	—
1	14	—	—	8
2	18	—	—	—
3	22	—	—	—

Таблица 5

Таблицы Деландра от фундаментальных и составной частот возбужденного состояния

от  $\nu' = 947 \text{ см}^{-1}$

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2	3	4	5
0	64	62	—	58	56	—
1	—	66	—	—	59	57
2	—	—	67	—	—	—
3	—	—	—	68	—	—
4	—	—	—	—	69	—

от  $\nu' = 1325 \text{ см}^{-1}$

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2	3	4
0	77	75	73	72	70
1	—	78	76	74	—
2	—	—	—	—	—
3	—	81	—	—	—
4	—	—	—	80	—
5	—	—	—	—	82

от  $\nu' = 1954 \text{ см}^{-1}$

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	95	93	—	89	87	—	83	—
1	—	—	94	92	—	88	—	84
2	—	—	—	—	—	91	—	—
3	102	99	—	—	—	—	—	90
4	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	100	98	—	—	—

Т а б л и ц а 6

**Уровни крутильного колебания,  $\omega_e, x_{11}$  в  $S_0$ -состоянии, полученные из разных таблиц Деландра ( $\text{см}^{-1}$ )**

0-v-переход	0-0	$\nu'=947 \text{ см}^{-1}$	$\nu'=1325 \text{ см}^{-1}$	$\nu'=1954 \text{ см}^{-1}$	Среднее	[2]
0-1	59.2	59.1	59.3	59.2	59.2±0.1	59.6±0.4
0-2	118.2	117.9	118.3	118.1	118.1±0.1	117.6±1.0
0-3	177.0	176.5	177.0	176.7	176.8±0.2	176.2±1.2
0-4	235.4	234.9	235.5	234.9	235.2±0.3	234.5±0.4
0-5	293.6	293.0	293.7	292.8	293.3±0.4	—
0-6	351.6	—	351.7	350.3	351.2±0.6	—
0-7	—	—	—	408.4	408.4±0.5	—
$\omega_e$	59.5	59.3	59.5	59.6	59.5±0.1	59.4±0.7
$x_{11}$	-0.13	-0.12	-0.13	-0.17	-0.14±0.02	-0.15±0.1

Т а б л и ц а 7

**Уровни крутильного колебания,  $\omega_e, x_{11}$  в  $S_1$ -состоянии, полученные из разных таблиц Деландра ( $\text{см}^{-1}$ )**

0-v-переход	0-0	$\nu'=617 \text{ см}^{-1}$	$\nu'=589 \text{ см}^{-1}$	Среднее	[2]
0-1	91.7	91.7	91.2	91.5±0.2	91.2±1
0-2	182.4	182.7	181.6	182.2±0.4	180.2±2
0-3	272.4	272.9	271.2	272.2±0.6	270.3±1
0-4	361.4	362.3	359.8	361.2±0.9	357.3±2
0-5	449.7	451.0	447.7	449.5±1.2	—
0-6	537.0	—	—	537.0±1.5	—
$\omega_e$	92.5	92.5	92.1	92.4±0.2	91.8±1.2
$x_{11}$	-0.43	-0.38	-0.42	-0.41±0.02	-0.5±0.1

Т а б л и ц а 8

**Сравнение экспериментальных и расчетных уровней крутильного колебания в основном  $S_0$  и возбужденном  $S_1$  электронных состояниях (TORSIO)**

Переход 0-v	$S_0$			$S_1$		
	$\omega_{\text{эсп}}$	$\omega_{\text{расч}}^*$	$\Delta$	$\omega_{\text{эсп}}$	$\omega_{\text{расч}}^*$	$\Delta$
0-1	59.20	59.18	-0.02	91.5	91.52	0.02
0-2	118.1	118.12	0.02	182.2	182.22	0.02
0-3	176.80	176.79	-0.01	272.2	272.10	-0.10
0-4	235.2	235.19	-0.01	361.2	361.16	-0.04
0-5	293.3	293.29	-0.01	449.5	449.46	-0.04
0-6	351.2	351.07	-0.13	537.0	537.20	0.20
0-7	408.4	408.52	0.12	—	—	—

\*Для  $S_0$   $\nu_2 = 1840 (\pm 10)$ ,  $\nu_4 = -80 (\pm 3)$ ,

для  $S_1$   $\nu_2 = 3190 (\pm 10)$ ,  $\nu_4 = +120 (\pm 3)$ .

Т а б л и ц а 9

Сравнение параметров  $V_n$  потенциальной функции  $V(\varphi)$ 

Параметр	$S_0$						$S_1$		
	[23]	[11]	[5]	[17]	[2]	Настоящая работа	[5]	[2]	Настоящая работа
$V_2$	1569±26	1560±160	1450	1739±14	1800±100	1840±10	3450	2750±300	3190±10
$V_4$	–	–	–	–	–60±20	–80±3	–	220±50	120±3

Поэтому каждая группа исследователей, как правило, вынуждена решать эту задачу лишь частично [1–5, 12–14]. В связи с этим было бы весьма желательно разработать стандартный метод обработки спектров, обеспечивающий наибольшую объективность анализа, который не должен зависеть от конкретных авторов и целей исследования.

В настоящей работе на примере молекулы бензоилфторида, для которой имеются результаты двух независимых экспериментальных исследований и два варианта отнесения, мы провели анализ колебательной структуры с применением разработанного в нашей лаборатории соответствующего комплекса программ [7–10]. В частности, идея, лежащая в основе программы «CNEFI» [7], состоит в выделении совокупностей определенных частотных интервалов («кластеров»), преобладающих в данном спектре, и к построению на этой основе наиболее заметных прогрессий и секвенций. Однако появление значительного количества случайных интервалов, примешивающихся в каждый «кластер», сильно затрудняло полный анализ колебательной структуры.

В работе [10] использован новый алгоритм и создана программа «NONIUS», которая позволяет строить и анализировать таблицы Деландра для двухатомных молекул уже в полуавтоматическом режиме. Эту программу удастся применить и к многоатомным молекулам, если таковые имеют низкочастотные колебания. Каждый анализируемый этой программой участок спектра находится в частотном интервале, в который входят все низкочастотные интервалы, группирующиеся около конкретного «местного начала», т.е. определенной таблицы Деландра. Указанный комплекс программ был успешно применен для молекулы бензоилфторида, где крутильные частоты ( $w_I \gg 60 \text{ см}^{-1}$  и  $w_{II} \gg 90 \text{ см}^{-1}$ ) малы по сравнению с другими частотами.

В результате проведенного анализа мы пришли к выводу, что вся колебательная структура Уф-спектра бензоилфторида на 80–90% состоит из полос с участием крутильных переходов. Этот вывод не противоре-

чит работе [5], в которой ранее около 70% полос поглощения было отнесено к колебаниям такого типа.

Анализ колебательной структуры Уф-спектра начинается с расчета вращательного контура полос, прежде всего с 0–0-полосы. Для такого расчета необходимо знать геометрию молекулы в обоих электронных состояниях. Микроволновые исследования бензоилфторида [11] показали, что молекула в  $S_0$  состоянии имеет плоское строение. В табл. 1 приведены соответствующие вращательные постоянные и моменты инерции.

Полосы, наблюдаемые в спектре, имеют контуры двух типов: контур типа C, состоящий из двух максимумов с провалом между ними, и контур типа A/B (широкий, сплаженный, с одним максимумом). Описание вида вращательного контура в работах [2] и [5] полностью совпадают. На основании проведенной нами оптимизации геометрии для молекул бензальдегида, бензоилфторида и бензоилхлорида [4], а также результатов серии исследований других карбонильных соединений, мы пришли к выводу, что в  $S_1$ -состоянии для всех этих молекул происходит в основном изменение геометрии группы  $-C(O)R$  [4]. Это, в частности, подтверждается и тем, что только одна частота валентного колебания  $C=O$  резко снижается с 1700 до  $1400 \text{ см}^{-1}$ . Геометрические параметры молекулы бензоилфторида приведены в табл. 1.

Как и ранее [2, 5], за 0–0-переход принята полоса  $35687.3 \text{ см}^{-1}$  ( $35685 \text{ см}^{-1}$  [5]). Такое отнесение подтверждается наличием ряда фундаментальных частот в  $S_0$ -состоянии, известных из ИК-спектров: ( $158$  и  $208 \text{ см}^{-1}$  [17],  $589$  и  $617 \text{ см}^{-1}$  [18–21] (табл. 2), и анализом соответствующих таблиц Деландра.

В табл. 3. приведены все измеренные [2, 5] полосы Уф-спектра паров бензоилфторида, причем наши данные несколько уточнены по сравнению с [2].

В таблице Деландра (табл. 4), построенной в области 0–0-перехода, проявляются так называемые «чистые» уровни крутильного колебания в обоих электронных состояниях вплоть до  $v @ 6$ . Детальные таблицы Деландра построены также для «местных начал»,

обусловленных двумя фундаментальными частотами  $S_0$ -состояния  $nI = 589 \text{ см}^{-1}$  и  $nI = 617 \text{ см}^{-1}$ , известными из ИК-спектров (табл. 4). В этих таблицах, включая таблицу от 0-0 перехода, как следует из рисунка, должны совпадать значения крутильных уровней  $S_1$ -состояния, что и наблюдается в табл. 4, 7.

Поиск «местных начал», обусловленных колебательными частотами  $S_1$ -состояния, представляет большие трудности, так как сами значения этих частот из каких-либо других источников неизвестны. Некоторые колебательные частоты  $S_1$  состояния (табл. 2) аналогичны частотам того же состояния молекул бензальдегида и бензоилхлорида [1–4]. Частоты  $n\check{\nu} = 947 \text{ см}^{-1}$ ,  $n\check{\nu}_0 = 1325 \text{ см}^{-1}$  отнесены к фундаментальным частотам состояния  $S_1$ , а частота  $n\check{\nu} = 1954 \text{ см}^{-1}$  – к составной частоте  $(1400 + 554) \text{ см}^{-1}$  (табл. 2, 3).

Соответствующие таблицы Деландра приведены в табл. 5, в них проявляются значения крутильных уровней основного состояния. Они совпадают с результатами, полученными для таблицы Деландра от 0–0-полосы (рисунок). Усредненные значения крутильных уровней для обоих электронных состояний приведены в табл. 6, 7, которые согласуются со значениями крутильных уровней [2] в пределах ошибок.

Удалось также построить еще две новые таблицы Деландра. В них «местное начало» обусловлено, по видимому, переходом между составными колебательными уровнями двух электронных состояний

$$\begin{aligned} v_6'' - v_3'' &= 554 - 208 = 346 \text{ см}^{-1}, \\ v_7'' - v_3' &= 690 - 193 = 497 \text{ см}^{-1} \quad (487 \text{ см}^{-1}) \end{aligned}$$

Значения крутильных уровней обоих состояний в этих таблицах Деландра отличаются от соответствующих значений 0–0-полосы, что и должно наблюдаться. Во всех построенных таблицах Деландра каждый переход подтверждается многократно и с определенной точностью, что показано в табл. 6, 7. Отметим, что разработанная программа учитывает и так называемый «сдвиг на контур», так как «четные» и «нечетные» полосы\* в таблицах Деландра имеют разные контуры и разную поправку на «начало полосы».

Прежде чем сравнивать результаты работ [2, 5] и настоящей работы, необходимо сопоставить условия получения этих спектров и измерения полос. Наша техника эксперимента была описана ранее [1–3]. УФ-спектры получены на спектрографе «ДФС-2» с решеткой размером 120 мм и 600 штр/мм во II порядке (разрешающая сила » 144000). «Спектральная» ширина щели  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку в работе [5] разрешающая способность была ниже (» 15000), то на наших

спектрограммах контуры полос обоих типов ( $C$  и  $A/B$ ), вероятно, менее сглажены. Техника измерения полос в сравниваемых работах, вероятно, также отличается. Важно помнить, что как бы ни измерялись полосы поглощения – «по провалу», максимуму поглощения или как-то иначе, это не значит, что измеряется «истинное начало» полос типа  $C$  или  $A/B$ . Однако разность частот полос одинакового контура в таблице Деландра при единообразном измерении демонстрирует достигаемую точность. В наших работах точность измерения составляла  $\pm 0.5$  и  $\pm 1.5 \text{ см}^{-1}$  для полос типа  $C$  и  $A/B$  соответственно. В работе [5] указана средняя точность  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

В нашей работе и работе [5] экспериментальные значения частот, так же как и их отнесения, в области 0–0-полосы практически совпадают. Мы попытались построить таблицу Деландра от  $n_{00}$  по данным работы [5]. Значения  $w\check{\nu}_c$  и  $w\check{\nu}_l$  в пределах ошибок совпадают с нашими значениями (табл. 6, 7), однако ангармоничность крутильного колебания  $w\check{\nu}_l$  (по Белфору) получается положительной, что является, вероятно, следствием недостаточной точности измерений.

Сравнивая наше отнесение с приведенным в работе [5], необходимо отметить, что в целом они совпадают, но в тех случаях, когда удалось построить новые таблицы Деландра, отличаются.

В  $S_1$ -состоянии с данными работы [5] практически совпадают следующие частоты: 89 [5] и  $91.5 \text{ см}^{-1}$ , 348 [5] и  $346 \text{ см}^{-1}$ , 950 [5] и  $947 \text{ см}^{-1}$  (вторые числа соответствуют настоящей работе). Однако частоту  $346 \text{ см}^{-1}$  нельзя отнести к фундаментальной частоте (как это сделано в работе [5]), так как значения крутильных уровней в  $S_0$ -состоянии соответствующей таблицы Деландра не совпадают с таковыми от 0–0-полосы. Заметим, что в состоянии  $S_1$  нами дополнительно найдены две новые частоты  $n\check{\nu}_{10} = 1325 \text{ см}^{-1}$  и  $n\check{\nu} = 1954 \text{ см}^{-1} = n\check{\nu}_{11} + n\check{\nu}_6$  (см. выше).

В работе [5] отнесение секвенций совпадает с нашим. Нижние уровни с малыми значениями  $v$  совпадают в пределах ошибок  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , а более высокие уровни получены нами более точно. Поскольку мы усредняли значения только «чистых» уровней, то они, вероятно, являются наиболее точными на сегодня. В  $S_0$ -состоянии они хорошо согласуются со значениями работы [11], но не совпадают с работой [17] (см. ниже). Ранее первое приближение для потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) вида

$$v(\varphi) = 1/2 \sum v_n (1 - \cos n\varphi) \quad (3)$$

было получено «аналитическим методом» [2]. Для бо-

\*Определение «четная» полоса соответствует четному числу  $v'' + v'$ , «нечетная» – нечетному, где  $v'' + v'$  – квантовые числа основного и возбужденного электронных состояний соответственно.



лее строгого построения ПФВВ необходимо, используя структурные данные, учесть зависимость  $F(j)$ .

К сожалению, информация о вращательных постоянных в  $S_1$ -состоянии на основании анализа вращательного контура 0–0-полосы недостаточно точна. Однако для молекулы бензоилхлорида и аналогичных молекул в  $S_1$ -состоянии было отмечено характерное изменение в длинах связей и углов [4]. Учитывая это, мы предположили, что изменения параметров возбужденного состояния бензоилфторида аналогичны. Коэффициенты разложения  $F$  для  $S_0$  и  $S_1$  приведены в табл. 1.

В качестве начального приближения был принят вид ПФВВ из работы [2]. Решение задачи «TORSIO» [22] приводит к более точным значениям параметров ПФВВ для обоих электронных состояний (табл. 8, 9) при хорошем согласии расчетных и экспериментальных значений уровней. Полученные значения  $V_2$  и  $V_4$  совпадают с [2] в пределах ошибок.

В работе [17] было приведено другое значение коэффициента  $V_2 = 1739 \text{ см}^{-1}$  для основного состояния (табл. 9). Этот параметр получен исходя из двух значений крутильных переходов 0@1 ( $63.4 \text{ см}^{-1}$ ) и 1–2 ( $61.9 \text{ см}^{-1}$ ) [17]. Отметим, что, с одной стороны, расхождение между крутильной частотой и обертоном крутильного колебания у нас ( $59.2$  и  $118.1 \text{ см}^{-1}$ ) и в работе [17] ( $63.4$  и  $125.3 \text{ см}^{-1}$ ) значительно превышает ошибки измерения обоих методов. С другой стороны,

значение крутильной частоты  $59.2 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется со значением  $60.03 \text{ см}^{-1}$  [23], а наше значение обертона  $118.1 \text{ см}^{-1}$  почти совпадает со значением  $117 \text{ см}^{-1}$  [21]. К сожалению, расхождения между нашими данными и результатами [17] наблюдаются не только для бензоилфторида, но и для других молекул (например, бензоилхлорида, метилвинилкетона, акрилоилфторида, акрилоилхлорида и др.) [16]. Эти вопросы требуют отдельного обсуждения, в частности анализа достоинств и недостатков обоих методов.

Метод УФ-спектроскопии имеет ряд преимуществ перед ИК-Фурье-спектроскопией при анализе крутильных переходов. В частности, в УФ-спектрах видно резонансное взаимодействие некоторых крутильных уровней с другими колебаниями, так как в таблицах Деландра из-за него сдвигается целый столбец, и его легко восстановить, учитывая этот сдвиг. Возможность построения многочисленных таблиц Деландра по данным УФ-спектров повышает надежность вычисления крутильных уровней, поскольку сама структура таблиц Деландра – это многократное подтверждение одних и тех же крутильных переходов. Основной трудностью метода УФ-спектров является, конечно, объективная расшифровка колебательной структуры. Эта проблема, как следует из настоящей работы, имеет хорошие шансы для своего разрешения на путях автоматизации анализа с помощью ЭВМ.

Работа частично поддержана грантом  
РФФИ 96–15–97469 для «Ведущих научных школ».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1980. **21**. С. 22.
2. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1980. **21**. С. 125.
3. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1983. **24**. С. 234.
4. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1998. **39**. С. 20.
5. Balfour W. // J. Mol. Spectr. 1980. **84**. Р. 60.
6. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 143.
7. Абрамович А.Б., Тюлин В.И. Проблемы автоматизации анализа электронно-колебательных спектров. Деп. ВИНТИ. №7866-В. от 3.11.88.
8. Абрамович А.Б., Тюлин В.И. // Тез. XX съезда по спектроскопии, сентябрь 1988. Киев. С. 447.
9. Абрамович А.Б., Матвеев В.К., Тюлин В.И. // Тез. докл. IX Всесоюз. симпоз. по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул. Черноголовка. 1992.
10. Матвеев В.К., Тюлин В.И. // ЖСХ. 1997. **38**. С. 363.
11. Kakar R.K. // J. Chem. Phys. 1972. **56**. Р. 1189.
12. Годунов И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981.
13. Годунов И.А., Тюлин В.И. Деп. ВИНТИ. №1980-В. от 21.5.80.
14. Годунов И.А., Иголкина Н.А., Тюлин В.И. Деп. ВИНТИ. №1983-В. от 21.5.80.
15. Марголин Л.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
16. Глебова Л.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981.
17. Durig J. R., Bist H. D., Furic K. Qiu. J. // J. Mol. Struct. 1985. **129**. Р. 45.
18. Delorme P. Lorenzelli V., Alemagna A. // J. Chim. Phys. et de Phys-Chim. Biolog. 1965. **62**. Р. 3.
19. Lebas J.M. // J. Chim. Phys. et de Phys-Chim. Biolog. 1962. **59**. Р. 1072.
20. Green J.H.S., Harrison D.J. Spectrochim. Acta. 1977. **33**. Р. 583.
21. Yadav R.A., Ram. S., Shanker R., Singh J.S. Spectrochim Acta. 1987. **43**. Р. 901.
22. Абраменков А.В. // ЖФХ. 1995. **69**. С. 1048.
23. Larsen N.W., Pedersen T., Sorensen B.F. // J. Mol. Spectr. 1988. **128**. Р. 370.