

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА УФ-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ© 2020 г. Л. А. Королева^{а,*}, К. С. Андриасов^а, А. В. Королева^б^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет.
119991, Москва, Россия^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет.
119991, Москва, Россия

*e-mail: Koroleva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 23.02.2020 г.

После доработки 23.02.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

УФ-спектр высокого разрешения паров бензальдегида получен в области 26 600–28 500 см⁻¹ при высокой температуре (140°C). Использован метод анализа разрешенной колебательной структуры полос $n-\pi^*$ -перехода в УФ-спектре. Выявлено, что УФ-спектр паров бензальдегида состоит из 60 полос поглощения. Установлена достоверность значений частот $0-\nu$ -переходов крутильного колебания в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях. Надежность определения этих значений доказана их многократным повторением в таблицах Деландра (ТД) от $0-0$ -полосы и частот колебания S_1 -состояния (см⁻¹): $\nu' = 728$, $\nu' = 1091$, $\nu' = 1315$; Частота $0-0$ полосы для бензальдегида равна 26912.8 см⁻¹. В S_0 -состоянии определена частота крутильного колебания этой молекулы (111.2 ± 0.4 см⁻¹); значения частот переходов $0-\nu$ -крутильного колебания в S_0 -состоянии определены до высокого значения колебательного квантового числа $\nu = 7$. Из построенных ТД при анализе колебательной структуры УФ-спектра для S_1 -состояния определены также частота крутильного колебания бензальдегида (138.0 ± 0.4 см⁻¹) и частоты $0-\nu$ -переходов крутильного колебания до $\nu = 6$. Для обоих электронных состояний найдены гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности x_{11} крутильного колебания. Проведено полное отнесение 60 полос колебательной структуры.

Ключевые слова: заторможенное внутреннее вращение, таблица Деландра, $0-\nu$ -переходы, крутильные колебания, основное (S_0) и возбужденное (S_1) электронные состояния

DOI: 10.31857/S0044453720110175

Метод анализа разрешенной колебательной структуры полос $n-\pi^*$ -перехода в УФ-спектре паров α,β -ненасыщенных карбонильных соединений $R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1 = H, F, Cl$; $R_2 = R_3 = R_4 = H, CH_3$ [1–3] ряда (I) и соединений C_6H_5-COR , где $R = H, F, Cl$ [4–7] ряда (II) применяется нами с целью изучения внутреннего вращения (ВВ) вокруг одинарной связи C–C, находящейся в сопряжении с двумя двойными связями (=C–C=). В настоящей работе этот метод применен к молекуле бензальдегида (R=H) ряда (II). Достоинство применяемого метода – его информативность, так как колебательная структура УФ-спектров паров многих исследуемых соединений содержит около сотни полос поглощения (иногда больше – метакрилоилфторид [3]). Большинство из этих полос поглощения соответствуют определенному переходу между уровнями энергии кру-

тильного колебания основного (S_0) и возбужденного (S_1) электронных состояний. Поэтому применяемый нами метод позволяет определять значения частот $0-\nu$ -переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях до высоких значений колебательного квантового числа ν . Полученные частоты $0-\nu$ -переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях позволяют построить потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) вида:

$$V(\varphi) = 1/2 \sum V_n (1 - \cos n\varphi), \quad (1)$$

где φ – угол поворота одной группы атомов (“волчка”) относительно другой (“остова”).

Таким образом, этот метод, в отличие от ИК, КР, микроволновой и фурье-спектроскопии в дальней ИК-области, позволяет изучить внутрен-

нее вращение не только в S_0^- , но и в S_1 -состояниях. Впервые анализ колебательной структуры УФ-спектра паров бензальдегида был нами опубликован в 1980 г. [4]. В этой работе по секвенциям и прогрессиям, полученным при анализе 22 полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра этой молекулы, были получены частоты $0-v$ -переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях до $v = 4$. Значение барьера внутреннего вращения ($\Delta^\ddagger H$) в S_0 -состоянии составляло 5.4 ккал/моль (1900 см^{-1}). В 2000 г. с применением разработанного нами комплекса программ были проанализированы 44 полосы поглощения колебательной структуры УФ-спектра паров бензальдегида, полученные при более высоких значениях температуры и давления паров [5]. По таблице Деландра от $0-0$ -полосы в [5] были найдены в S_0 -состоянии частоты $0-v$ -переходов крутильного колебания до $v = 7$ и значение $V_2 = 2025 \text{ см}^{-1}$, соответствующее $\Delta^\ddagger H = 5.8 \text{ ккал/моль}$ (2040 см^{-1}), что выше значений: 4.66 ккал/моль (1630 см^{-1}), 4.90 ккал/моль (1714 см^{-1}), и 4.61 ккал/моль (1611 см^{-1}), полученных соответственно из ИК, микроволновой и фурье-спектроскопии в дальней ИК-области [8–10]. Для бензальдегида мы наблюдали разногласие в значениях частот $0-v$ -переходов крутильного колебания, полученных нами в [5] и из анализа фурье-спектров в дальней ИК-области [10]. После изменения в [5] отнесения $0-v$ -переходов работы [10] наблюдалось хорошее согласие в значениях частот этих переходов до $v = 4$ [5, 10].

Авторы [11] рассматривают различия между значениями барьеров внутреннего вращения бензальдегида, рассчитанными квантово-механическими методами и экспериментально полученными из частот переходов крутильного колебания ИК- и микроволновой спектроскопии. Результаты наших работ [4, 5] они не приводят. Авторы [11] считают величины $\Delta^\ddagger H$, полученные из эксперимента, заниженными и связывают это с возможно ошибочным определением частот $0-v$ -переходов крутильного колебания в S_0 -состоянии и неправомерностью применения модели Питцера для расчета приведенного момента инерции. Предполагаемая ими величина $\Delta^\ddagger H$ ближе к 7.7 ккал/моль. Хотя барьер (ВВ), полученный нашим методом, несколько выше, чем в работах [8–10], он тоже ниже рассчитанного квантово-механическим методом [11]. Поэтому в настоящей работе проводится анализ колебательной структуры нового более информативного УФ-спектра, полученного при еще более высоких значениях температуры и давления паров, чем в

предыдущих работах [4, 5], с целью установления достоверности значений частот $0-v$ -переходов крутильного колебания бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед съемкой УФ-спектра образец бензальдегида очищали от примесей путем обычной и холодильной перегонки с замораживанием и вакуумной откачкой. УФ-спектры поглощения бензальдегида получали на приборе высокого разрешения ДФС-2. Снимали во втором порядке решетки 2400 штрихов/мм с обратной линейной дисперсией 8.3 \AA/мм . В качестве источника сплошного излучения использовали лампу ДКСШ-1000. Использовали многоходовую (3 м) кварцевую кювету с рубашкой, по которой пропускали силиконовое масло. Давление паров изменялось от 20 до 400 мм рт. ст. Время экспозиции меняли от нескольких минут до часов, так что в область нормального почернения попадали разные участки спектра. Регистрация спектров фотографическая – на пленку КН-2. В области $26\ 600\text{--}28\ 500 \text{ см}^{-1}$ была получена хорошо разрешенная колебательная структура УФ-спектра паров бензальдегида с 60 полосами поглощения сильной и средней интенсивности. Для измерения волновых чисел полос поглощения паров бензальдегида снимали спектр железа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекула бензальдегида изучалась давно с разными целями. Микроволновое исследование [9] показало, что небольшой отрицательный дефект инерции указывает на плоское строение равновесной геометрии молекулы бензальдегида. ИК-, КР- и фурье-спектры в дальней ИК-области получены и отнесены в работах [8, 10, 12–17]. Изучение УФ-спектров паров бензальдегида проводилось в [18, 19]. Полосы поглощения УФ-спектра паров бензальдегида отнесены к переходу $S_0 \rightarrow S_1$ симметрии ${}^1A' - {}^1A''$ и, судя по интенсивности, к $n-\pi^*$ -переходу [19]. Спектры состояли из небольшого количества линий поглощения (~ 10). Основной целью авторов было отнесение фундаментальных частот в возбужденном (S_1) электронном состоянии и определение их симметрии, что очень важно и для нашего исследования колебательной структуры УФ-спектра бензальдегида.

Колебательная структура УФ-спектра бензальдегида, полученного в настоящей работе, состоит из широких полос С-типа и (А+В)-типа. Перпендикулярные полосы С-типа имеют максимум. Параллельные полосы (А+В)-типа состоят из двух нешироких компонент, между которыми наблюдается провал. Контур полос обоих ти-

пов рассчитан в [19]. Начала полос обоих типов неизвестны, однако для получения частот колебаний в УФ-спектре используются разностные величины. Поэтому важно измерять полосы одного типа единообразно. Полосы С-типа измерялись нами по максимуму поглощения, (А+В)-типа — по провалу на контуре.

Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов (т.е. системы полос) имеет вид [20]:

$$\nu = \nu_e + G'(v'_1, v'_2, v'_3, \dots) - G''(v''_1, v''_2, v''_3, \dots),$$

где $\nu_e = T'_e - T''_e$. Подставив выражения для колебательных термов, получим [20]:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e + \sum_i \omega'_i (v'_i + 1/2) + \\ + \sum_i \sum_{k \geq i} x'_{ik} (v'_i + 1/2)(v'_k + 1/2) - \\ - \sum_i \omega''_i (v''_i + 1/2) + \sum_i \sum_{k \geq i} x''_{ik} (v''_i + 1/2)(v''_k + 1/2). \end{aligned} \quad (2)$$

На практике бывает удобнее пользоваться энергиями уровней по отношению к энергии самого низкого колебательного уровня в каждом состоянии [20]:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{00} + \sum_i \omega^{\circ}_i v'_i + \sum_i \sum_{k \geq i} x^{\circ}_{ik} v'_i v'_k - \\ - \sum_i \omega^{\circ}_i v''_i + \sum_i \sum_{k \geq i} x^{\circ}_{ik} v''_i v''_k - \dots, \end{aligned}$$

где $\omega^{\circ}_i = \omega_i + x_{ii} + 1/2 \sum_{k \neq i} x_{ik}$,

$$\begin{aligned} \nu_{00} = \nu_e + 1/2 \sum_i \omega'_i + 1/4 \sum_i \sum_{k \geq i} x^{\circ}_{ik} - \\ - 1/2 \sum_i \omega''_i - 1/4 \sum_i \sum_{k \geq i} x^{\circ}_{ik}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь штрих соответствует возбужденному электронному состоянию, а два штриха — основному. Обычно крутильная частота ω_i намного меньше других и легко отделяется от других частот. В такой ситуации ее можно рассматривать в приближении ангармонического осциллятора:

$$\omega_{iv} = \nu \omega_e + \nu(\nu + 1)x_{it} + \nu \delta = \nu \omega_{t0} + \nu(\nu + 1)x_{it}, \quad (4)$$

где $\delta = 1/2(x_{t1} + x_{t2} + \dots)$; $\omega_{te} + \delta = \omega_{t0}$.

Наш экспериментально полученный УФ-спектр паров бензальдегида информативный. Большинство полос колебательной структуры этого спектра соответствуют определенному переходу с уровня энергии крутильного колебания основного (S_0) электронного состояния с колебательным квантовым числом ν'' на уровень энергии возбужденного (S_1) электронного состояния с колебательным квантовым числом ν' . Поэтому мы из анализа колебательной структуры этого

спектра можем получить богатую информацию о значениях частот 0– ν -переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях до высоких значений ν'' и ν' .

В результате анализа колебательной структуры УФ-спектра паров бензальдегида в настоящей работе была определена частота 0–0-полосы, равная 26912.8 см⁻¹. Это значение подтверждается фундаментальными колебательными частотами ИК- и КР-спектров основного (S_0) электронного состояния и фундаментальными частотами возбужденного (S_1) электронного состояния (табл. 1). Отнесение частот табл. 1 к фундаментальным частотам в возбужденном (S_1) электронном состоянии соответствует их отнесению в работах [18, 19], а также подтверждается в нашей работе построением от них таблиц Деландра (ТД). Значения измеренных нами в настоящей работе волновых чисел полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра паров бензальдегида и предложенное отнесение значительно отличаются от приведенных в [5] (табл. 2). Это связано с большей информативностью спектра настоящей работы, что привело к расширению ТД от 0–0-полосы и построению новых информативных ТД. Если крутильное колебание отделено и возбуждено, то в рамках одномерной жесткой модели можно выделить уравнение для чисто крутильных переходов. Оно описывает соответствующую ТД от 0–0-полосы определенного электронного перехода:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{00} + \omega'_1 v'_1 + \sum x'_{ik} (v'_i)^2 + \dots - \omega''_1 v''_1 - \\ - \sum x''_{ik} (v''_i)^2 - \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Для более достоверного и быстрого анализа колебательной структуры УФ-спектра бензальдегида используется разработанный нами комплекс программ. По программе “NONIUS” среди волновых чисел УФ-спектра проводится поиск прогрессий, которые являются строками и столбцами ТД, и секвенций — диагональных элементов этой таблицы. В таблицах Деландра, которые строятся от 0–0-полосы и от фундаментальных частот, выполняется равенство значений частот одинаковых переходов крутильного колебания во всех строках (частоты переходов крутильного колебания в основном электронном S_0 -состоянии). В столбцах ТД также выполняется равенство уже других значений частот одинаковых переходов крутильного колебания (частоты переходов крутильного колебания в возбужденном электронном состоянии S_1). Важным моментом для правильного получения всех значений частот переходов молекулы бензальдегида в обоих электронных состояниях является единообразное измерение полос одного типа. При анализе колебательной структуры УФ-спектров бензальдегида было установле-

Таблица 1. Фундаментальные колебательные частоты бензальдегида в газовой фазе, найденные при анализе колебательной структуры УФ-спектра (см^{-1})

N*	Симметрия	Отнесение [12]	Жидкость			Газ			УФ-спектр	
			ИК [12]	КР [12]	ИК [14]	ИК [15]	ИК [17]	ИК [10]	S_0	S_1
1	a''	χ_{torsion}	133			111 [8]	111	110.9	111	138
2	a'	$\delta(\text{ф-CHO})$	221	229		223	217	223.8	221	217
3	a''	$\text{ф-CHO}_{\text{wag}}$	245	246	245	234, 237 [16]			238	249
4	a'	ν_{16b}	449		442	449	450			422
5	a''	$\nu_{11, \text{ring}}$ [13]	746				740			728
6	a'	ν_{9b}	1170	1172	1171	1167	1168			1184
7	a'	$\text{ф-CHO}_{\text{stret}}$	1206	1206	1206	1202	1202			1091
8	a'	ν_3	1314	1316	1314	1313	1314			1335
9	a'	$\text{C=O}_{\text{stret}}$	1707	1694	1701	1727	1728			1315

N* – номер колебания

но, что с такими же значениями частот $0-v''$ - и $0-v'$ -переходов крутильного колебания, как в ТД от $0-0$ -полосы, строятся информативные таблицы Деландра с началами, отстоящими от $0-0$ -полосы на величину $\Delta\omega_i$, равную $+728$, $+1091$, $+1315 \text{ см}^{-1}$, и менее информативные с $\Delta\omega_i = +217$, $+249$, $+422$, $+1184 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения, отстоящие от $0-0$ -полосы бензальдегида на эти величины, были отнесены к фундаментальным частотам молекулы в S_1 -состоянии (табл. 1). Для бензальдегида были построены ТД от $0-0$ -полосы, $\nu' = 728 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1091 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$ и другие менее информативные (табл. 2). ТД от $0-0$ -полосы и $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$ приведены табл. 3, 4. Для определения значений частот $0-v$ -переходов крутильного колебания, гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности x_{11} этого колебания в обоих электронных состояниях применялась разработанная нами программа ν_{00} . Значения частот одинаковых $0-v$ -переходов крутильного колебания, гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности x_{11} этого колебания в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из таблиц Деландра от $0-0$ -полосы, $\nu' = 728 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1091 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$, находятся в хорошем согласии (табл. 5). В двух таблицах Деландра от $0-0$ -полосы и $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$ значения частот одинаковых $0-v$ -переходов крутильного колебания бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии подтверждаются до высокого значения колебательного квантового числа $\nu = 7$. Частота крутильного колебания паров бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии равна $111.2 \pm 0.4 \text{ см}^{-1}$ (табл. 5). Многократность повторения

частот одинаковых $0-v$ -переходов крутильного колебания как внутри одной таблицы Деландра, так и в нескольких ТД обеспечивает надежность определения их значений. Кроме того, эти значения частот совпали в основном (S_0) электронном состоянии с частотами аналогичных $0-v$ -переходов нашей работы [5], в которой частоты $0-v$ -переходов крутильного колебания получены только из одной ТД и требовали подтверждения в силу конфликта между величиной барьера, вычисляемой по экспериментальным частотам $0-v$ -переходов этого электронного состояния, и расчетной [11]. Квантово-механический расчет частот $0-v$ -переходов крутильного колебания до $\nu = 4$ в двумерной модели работы [21], исходя из рассчитанной в ней (ПФВВ) с высоким значением барьера внутреннего вращения, также близок к частотам одинаковых $0-v$ -переходов настоящей работы (табл. 5). Это бывает тогда, когда взаимодействие крутильного колебания с другими незначительно. Авторы [21] сравнивают свои расчетные значения частот переходов со значениями для аналогичных переходов в работе [10], которые они, как и мы в [5], переотнесли. Барьер ВВ и частоты переходов крутильного колебания бензальдегида авторы [10] рассчитывали, как и мы, в одномерной модели.

Значения частот одинаковых $0-v$ -переходов крутильного колебания, гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности x_{11} этого колебания в возбужденном (S_1) электронном состоянии, полученные из четырех таблиц Деландра от $0-0$ -полосы, $\nu' = 728 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1091 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$ находятся в хорошем согласии до колебательного квантового числа $\nu = 3$ (табл. 6). Частота крутильного колебания паров бензальдегида

Таблица 2. Волновые числа полос поглощения паров бензальдегида (см^{-1})

№	ω_j	Отнесение	№	ω_j	Отнесение
1	26674.5	3_1^0	31	27529.3	$5_0^1 1_1^0$
2	26691.6	2_1^0	32	27557.8	$5_0^1 1_2^1$
3	26701.5	$3_1^0 1_1^1$	33	27584.6	$5_0^1 1_3^2$
4	26720.5	$2_1^0 1_1^1$	34	27612.1	3_0^2
5	26768.8	$2_1^0 1_3^0$	35	27640.6	5_0^1
6	26801.8	1_1^0	36	27652.5	3_0^3
7	26830.1	1_2^1	37	27680.0	$5_0^1 1_7^6$
8	26856.9	1_3^2	38	27717.9	$9_0^1 1_6^1, 5_0^1 1_3^3$
9	26883.6	1_4^3	39	27778.4	$5_0^1 1_0^1$
10	26912.8	0_0^0	40	27783.1	$7_0^1 1_2^0$
11	26930.7	1_6^5	41	27888.0	$9_0^1 1_7^3$
12	26940.3	1_1^1	42	27914.0	$5_0^1 1_0^2$
13	26953.7	1_7^6	43	27921.6	$7_0^1 1_2^1$
14	26965.9	1_2^2	44	27928.9	$9_0^1 1_4^1$
15	26990.4	1_3^3	45	27986.1	$9_0^1 1_6^3$
16	27020.3	$2_0^1 1_1^0$	46	28003.9	7_0^1
17	27050.9	1_0^1	47	28031.2	$7_0^1 1_1^1$
18	27075.5	1_1^2	48	28081.7	$7_0^1 1_3^3$
19	27103.5	$2_0^1 1_4^3$	49	28093.0	$9_0^1 1_3^3$
20	27121.1	1_3^4	50	28097.1	6_0^1
21	27129.7	2_0^1	51	28124.6	$6_0^1 1_1^1$
22	27162.2	$3_0^1, 1_5^6$	52	28142.2	$9_0^1 1_2^1, 7_0^1 1_0^1$
23	27188.5	$3_0^1 1_1^1$	53	28227.4	9_0^1
24	27214.5	$3_0^1 1_2^2$	54	28247.6	8_0^1
25	27279.9	$4_0^1 1_3^2$	55	28254.0	$9_0^1 1_1^1$
26	27308.9	$4_0^1 1_4^3$	56	28279.6	$9_0^1 1_2^2, 7_0^1 1_0^2$
27	27334.4	4_0^1	57	28300.1	$7_0^1 1_1^3$
28	27443.3	$4_0^1 1_1^0$	58	28365.4	$9_0^1 1_0^1$
29	27470.3	$4_0^1 1_3^4$	59	28388.7	$9_0^1 1_1^2$
30	27477.5	$5_0^1 1_4^2$	60	28499.7	$9_0^1 1_0^2$

Примечание: $N_{\nu'}^{\nu''}$ — N соответствует номеру колебания в табл. 1; ν'' — колебательное квантовое число основного (S_0) электронного состояния; ν' — колебательное квантовое число возбужденного (S_1) электронного состояния.

Таблица 3. Таблица Деландра от 0–0-полосы бензальдегида

ν'	ν''							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0	10 ^a	6						
1	17	12	7					
2		18	14	8				
3				15	9			
4				20				
5							11	
6						22		13

^a Номера полос поглощения соответствуют их номерам в табл. 2.

Таблица 4. Таблица Деландра от $\nu' = 1315 \text{ см}^{-1}$ бензальдегида

ν'	ν''							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0	53							
1	58	55	52		44		38	
2	60	59	56					
3						49	45	41

Примечание. Номера полос поглощения соответствуют их номерам в табл. 2.

да в возбужденном (S_1) электронном состоянии равна $138.0 \pm 0.4 \text{ см}^{-1}$ (табл. 6). Многократность повторения частот одинаковых переходов в нескольких ТД до $\nu = 3$ обеспечивает надежность их определения в S_1 -состоянии. В таблице Деландра от 0–0-полосы частоты переходов в возбужденном (S_1) электронном состоянии были определены до $\nu = 6$.

Таким образом, при построении нескольких таблиц Деландра подтверждена надежность определения значений частот 0– ν -переходов крутильного колебания паров бензальдегида в обоих электронных состояниях, необходимых для вычисления экспериментальных барьеров внутреннего вращения. Доказана достоверность значений частот крутильного колебания в основном (S_0) электронном состоянии, полученных методом анализа колебательной структуры УФ-спектра. Различия между экспериментальным и расчетным барьером ВВ в S_0 -состоянии возник из-за ошибочных значений частот 0– ν -переходов крутильного колебания спектра в дальней ИК-области [10], а также из-за применения модели Питцера для расчета приведенного момента инерции. В работах [8, 9] частота крутильного колебания в S_0 -состоянии близка к полученной нами и к рас-

Таблица 5. Значения частот переходов крутильного колебания и ω_e, x_{11} для бензальдегида в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см^{-1}); ω_{cp} – средние значения

$0-\nu$	ν_{00}	$\nu' = 728$	$\nu' = 1091$	$\nu' = 1315$	ω_{cp}	$\omega_{\text{cp}} [5]$	[21]*
0–1	111.0	111.2	111.0	111.6	111.2 ± 0.4	110.9 ± 0.1	110
0–2	220.8	221.0	220.7	221.1	220.9 ± 0.3	220.6 ± 0.2	220
0–3	329.3	329.3	329.1	329.4	329.3 ± 0.2	329.2 ± 0.2	328
0–4	436.6	436.2		436.3	436.4 ± 0.2	436.5 ± 0.1	436
0–5	542.6			541.6	542.1 ± 0.5	542.7 ± 0.1	
0–6	647.5			645.4	646.5 ± 1.0	647.5 ± 0.3	
0–7	751.1			748.5	749.8 ± 1.3	751.1 ± 0.3	
ω_e	112.2	111.9	111.6	112.1	112.0 ± 0.4	111.7 ± 0.5	
$-x_{11}$	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.05	

* расчет CASSCF(12e-11MO)/def2-TZVPP в 2D-модели.

Таблица 6. Значения частот переходов крутильного колебания и ω_e, x_{11} для бензальдегида в возбужденном (S_1) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см^{-1}); ω_{cp} – средние значения

$0-\nu$	ν_{00}	$\nu' = 728$	$\nu' = 1091$	$\nu' = 1315$	ω_{cp}	$\omega_{\text{cp}} [5]$
0–1	138.2	137.6	138.4	137.6	138.0 ± 0.4	137.8 ± 0.5
0–2	273.9	273.4	274.1	273.0	273.6 ± 0.6	273.4 ± 0.5
0–3	406.9	407.2	407.2	406.0	406.8 ± 0.8	406.9 ± 0.5
0–4	537.5				537.5 ± 0.8	538.4 ± 0.9
0–5	665.4				665.4 ± 0.8	667.7 ± 2.3
0–6	790.8				790.8 ± 1.2	790.8 ± 2.5
ω_e	140.5	138.9	139.9	139.6	139.7 ± 0.9	140.3 ± 0.6
$-x_{11}$	1.2	1.0	1.3	1.0	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.4

считанной в [21]. Различия рассчитанного и экспериментальных барьеров ВВ в этих работах, возможно, связаны с выбором модели. Вопрос о выборе модели при построении ПФВВ и расчете барьера внутреннего вращения ($\Delta^{\ddagger}H$) требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 12. С. 23.
2. Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Yu.A. // Spectrochimica Acta A.: Mol. and Biomol., Spectros. 2014. V. 122. P. 609. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.038>
3. Koroleva L.A., Abramenzov A.V., Krasnoshchekov S.V., Korolyova A.V., Vochenkova A.V. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1181. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.065>
4. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
5. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
6. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
7. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
8. Miller F.A., Fateley W.G., Witkowski R.E. // Spectrochim. Acta A. 1967. V. 23. № 4. P. 891. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80016-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80016-3)
9. Kakar R.K., Rinehar E.A., Quade C.R., Kojima T. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 7. P. 3803. <https://doi.org/10.1063/1.1673561>
10. Durig J.R., Bist H.D., Furic K., Qiu J., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. № 1–2. P. 45. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(85\)80191-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(85)80191-5)
11. Speakman L.D., Papas B.N., Woodcock H.L., Schaefer III. H.F. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 4247. [Doi.org/10.1063/1.1643716](https://doi.org/10.1063/1.1643716)
12. Zwarich R., Smolarek J., Goodman L. // J. Mol. Spectr. 1971. V. 38. № 2. P. 336. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(71\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(71)90118-4)
13. Ohmori N., Suzuki T., Ito M. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 5. P. 1086. <https://doi.org/10.1021/j100316a019>

14. *Pietila L.-O., Mannfors B., Palmo K.* // Spectrochim. Acta A. 1988. V. 44. № 2. P. 141.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(88\)80237-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(88)80237-X)
15. *Sarin V.N., Jain Y.S., Bist H.D.* // Thermochem. Acta. 1973. V. 6. № 1. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(73\)80004-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(73)80004-8)
16. *Brown F.B.* // Spectrochim. Acta A. 1967. V. 23. № 2. P. 462.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80248-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80248-4)
17. *Green J.H.S., Harrison D.J.* // Spectrochim. Acta A. 1976. V. 32. № 6. P. 1265.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(76\)80165-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80165-1)
18. *Smolarek J., Zwarich R., Goodman L.* // J. Mol. Spectr. 1972. V. 43. № 3. P. 416.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(72\)90053-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90053-7)
19. *Hollas J.M., Gregorek E., Goodman L.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 4. P. 1745.
<https://doi.org/10.1063/1.1670302>
20. *Herzberg G.* Electronic Spectra and Structure of Polyatomic Molecules. M.: Mir, 1969.
21. *Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshv A.V.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 44. P. 10159.
<https://doi.org/10.1021/jp509602s>
22. *Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 1995. V. 69. № 6. P. 1048.