

# Структура и колебательные спектры гош- и транс-конформеров этанола: неэмпирические ангармонические расчеты и FTIR спектры в аргоновых матрицах

Г.А. Пицевич

*Белорусский государственный университет, физический факультет, пр. Ф. Скорины, 4, г. Минск, 220050, Беларусь*

И.Ю. Дорошенко, В.Е. Погорелов

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет*

*пр. Глушкова, 4, г. Киев, 03022, Украина*

E-mail: dori11@ukr.net

В. Шаблинскас, В. Балявичюс

*Вильнюсский университет, физический факультет, ул. Саулетекио, 9-3, г. Вильнюс, 10222, Литва*

Статья поступила в редакцию 8 июня 2012 г., после переработки 23 июля 2012 г.

Получены низкотемпературные спектры инфракрасного поглощения этанола, изолированного в аргоновой матрице, для ряда температур в интервале 20–45 К при соотношениях 1:1000 и 1:2000 числа исследуемых молекул к числу атомов матрицы. Предварительная интерпретация спектра выполнена на основании температурных изменений в спектрах и литературных данных. Расчеты структуры конформеров этанола, вращательных постоянных, барьеров внутреннего вращения метильной и гидроксильной групп выполнены в приближении V3LYP/сс-pVQZ. В этом же приближении проведены расчеты гармонических и ангармонических ИК спектров гош- и транс-конформеров. Для общего набора зависимых координат рассчитаны и сопоставлены силовые поля двух конформеров, распределения потенциальной энергии нормальных колебаний. Выполнен также учет эффектов ангармонизма путем введения спектроскопических масс для атомов водорода при выполнении расчетов нормальных колебаний в гармоническом приближении.

Отримано низькотемпературні спектри інфрачервоного поглинання етанолу, ізольованого в аргоновій матриці, для ряду температур в інтервалі 20–45 К при співвідношеннях 1:1000 та 1:2000 числа досліджуваних молекул до числа атомів матриці. Попередню інтерпретацію спектру виконано на підставі температурних змін в спектрах та літературних даних. Розрахунки структури конформерів етанолу, обертованих постійних, бар'єрів внутрішнього обертання метильної та гідроксильної груп виконано в наближенні V3LYP/сс-pVQZ. У цьому ж наближенні проведено розрахунки гармонічних та ангармонічних ІЧ спектрів гош- та транс-конформерів. Для загального набору залежних координат розраховано та зіставлено силові поля двох конформерів, розподілу потенційної енергії нормальних коливань. Виконано також облік ефектів ангармонізму шляхом введення спектроскопічних мас для атомів водню при виконанні розрахунків нормальних коливань в гармонічному наближенні.

PACS: 61.20.Ja Компьютерное моделирование структуры жидкости;  
36.40.Mg Спектроскопия и геометрическая структура кластеров;  
37.10.Pq Матричная изоляция молекул.

Ключевые слова: матричная изоляция, этанол, ангармонические расчеты, FTIR спектр.

## 1. Введение

Молекулы спиртов привлекают интерес исследователей своей способностью формировать разнообразные кластерные структуры за счет образования межмолекулярных водородных связей. Изучение таких структур позволяет в принципе более детально проследить переход от одиночных молекул в газовой среде к жидким средам, а также изменение спектральных характеристик на этом пути [1,2]. Наибольшее число исследований касается молекулы метанола, как наиболее простого представителя спиртов [3]. Однако уже эта молекула демонстрирует общую для всех спиртов возможность внутреннего вращения гидроксильной группы относительно С–О связи [4–6]. Молекула этанола имеет дополнительные возможности по сравнению с метанолом. В молекуле  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  имеется два волчка — симметричная метильная и асимметричная гидроксильная группы. Кроме того, этанол может находиться в двух конформациях — транс-, когда молекуле присуща симметрия  $C_S$ , и гош-, у которой отсутствуют элементы симметрии. Эти качества обусловили большой интерес исследователей к изучению ее свойств, который лишь усилился после того, как было установлено [7–10], что молекулы этанола присутствуют в плотных, теплых межзвездных молекулярных облаках газа.

Прогресс в понимании строения и ряда физических свойств молекулы этанола во многом определялся работами в области регистрации и интерпретации микроволновых спектров. В работах [11–13] были впервые зарегистрированы микроволновые спектры  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и оценены значения [12,13] вращательных постоянных. Позднее результаты этих работ были подтверждены лишь частично [14]. Однако лишь в работе [15], где был зарегистрирован микроволновой спектр молекулы  $\text{CH}_3\text{CHDOH}$ , впервые было доказано, что транс-конформер этанола имеет плоскость симметрии и, следовательно, относится к точечной группе  $C_S$ . При этом оказывается справедливым соотношение:  $8m_H r_{\perp}^2 = I_a + I_b - I_c$ . Были рассчитаны значения вращательных постоянных и компонент дипольного момента для транс-конформера и двух неэквивалентных гош-конформеров молекулы  $\text{CH}_3\text{CHDOH}$ . Используя некоторые структурные параметры молекулы метанола [16], были уточнены структурные параметры транс-конформера этанола:  $l_{\text{CH}}(\text{CH}_3) = 1,0936 \pm 0,0032 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{OH}} = 0,9451 \pm 0,0024 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{CH}}(\text{CH}_2) = 1,0936 \pm 0,0050 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{CC}} = 1,5297 \pm 0,0020 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{CO}} = 1,4247 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ ,  $\delta_{\text{HCH}}(\text{CH}_3) = 108^\circ 38' \pm 42'$ ,  $\delta_{\text{HCH}}(\text{CH}_2) = 109^\circ 5' \pm 33'$ ,  $\delta_{\text{CCO}}(\text{CH}_2) = 110^\circ 18' \pm 42'$ ,  $\delta_{\text{COH}} = 108^\circ 32' \pm 29'$ ,  $\delta_{\text{CCO}}(\text{CH}_2) = 107^\circ 20' \pm 14'$ . Отмечено существенное отклонение величины угла  $\delta_{\text{CCO}}$  от тетраэдрического значения, что согласовалось с данными [16].

Микроволновые спектры ряда иных изотопических аналогов этанола ( $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{18}\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}^{13}\text{H}_2\text{OH}$ ) были зарегистрированы и интерпретированы в работах [17–20]. Вместе с тем неясной оставалась ситуация с регистрацией микроволновых спектров гош-конформера нормального этанола, что, согласно [15], обусловлено тем, что переходы  $b$ -типа не были обнаружены, а  $Q$ -ветвь с переходами  $c$ -типа располагалась далеко за пределами исследуемого спектрального диапазона. Авторы [15] подчеркивают несостоятельность работы [21], в которой на основании пересмотра данных [22] утверждается, что стабильные транс- и гош-конформеры были зарегистрированы. Очевидно, первые надежные экспериментальные данные о микроволновых спектрах гош-конформера этанола были получены Какаром в [23]. Найдены значения вращательных постоянных в основном:  $A^+ = 34272,84 \text{ МГц}$ ;  $B^+ = 9188,03 \text{ МГц}$ ;  $C^+ = 8099,86 \text{ МГц}$  и первом возбужденном торсионном состоянии:  $A^- = 35112,23 \text{ МГц}$ ;  $B^- = 9196,98 \text{ МГц}$ ;  $C^- = 8103,78 \text{ МГц}$ . Отмечено, что взаимодействие внутренних вращений и вращения молекулы этанола как целого велико. На основании приближенных подходов впервые оценен барьер внутреннего вращения ( $420,8 \text{ см}^{-1}$ ) и разность энергий симметричного и антисимметричного торсионного состояния ( $3,2 \text{ см}^{-1}$ ) для гидроксильной группы гош-конформера. Существенный вклад в интерпретацию микроволновых спектров этанола внесли работы Ричарда Куаде. Используя одномерные модели [24] для описания взаимодействия торсионного движения и вращения молекулы как целого [25], ему удалось установить, что барьер внутреннего вращения метильной группы в гош-конформере ( $1331 \text{ см}^{-1}$ ) почти на 15% больше такового в транс-конформере ( $1158 \text{ см}^{-1}$ ). Получена потенциальная функция внутреннего вращения гидроксильной группы в виде

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{n=1,3} V_n (1 - \cos n\alpha),$$

где  $V_1 = 57,0 \text{ см}^{-1}$ ;  $V_2 = 0,8 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_3 = 395,0 \text{ см}^{-1}$ . Уточнены вращательные постоянные:  $A = 34881,70 \text{ МГц}$ ;  $B = 9350,65 \text{ МГц}$ ;  $C = 8135,20 \text{ МГц}$  для транс-конформера и  $A^+ = 34015,81 \text{ МГц}$ ;  $B^+ = 9188,64 \text{ МГц}$ ;  $C^+ = 8099,98 \text{ МГц}$ ;  $A^- = 34331,86 \text{ МГц}$ ;  $B^- = 9194,42 \text{ МГц}$ ;  $C^- = 8100,85 \text{ МГц}$  для гош-конформера. Впервые рассчитана разность энергий транс- и гош-конформеров ( $41,2 \pm 5,0 \text{ см}^{-1}$ ), при этом транс-конформер оказался энергетически предпочтительнее гош-конформера. Столь небольшой энергетический зазор между конформерами позволил использовать микроволновые спектры этанола в газовых облаках вблизи зарождающихся звезд для определения их температуры [26–28]. Действительно, соотношение интенсивностей линий в микроволновых спектрах, связанных с переходами из транс- и гош-конформеров, определяется населенностью соответству-

ющих состояний, которая в свою очередь зависит от температуры ближайшей звезды. Вместе с тем в работе отмечено, что использование одномерной модели [24] для анализа микроволновых спектров этанола не позволяет достичь обычно хорошего согласия между рядом теоретически рассчитанных и экспериментально наблюдаемых частот линий и некоторых спектральных параметров молекулы этанола. Показано, что взаимодействие между движением двух волчков существенно, как и существенно взаимодействие торсионного движения гидроксильной группы в гош-конформере с нулевыми колебаниями молекулы.

Позднее [29,30] анализ микроволновых спектров молекулы  $\text{CDH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , которая может существовать в нескольких неэквивалентных конформациях, связанных с вращением частично дейтерированной метильной группы, позволил определить инерционные коэффициенты  $D$  и  $E$  и коэффициенты центробежного растяжения  $\Delta_J$  и  $\Delta_{JK}$ , и вместе с тем выявил дополнительные трудности в согласовании теоретических и экспериментальных результатов для состояний с  $J \geq 3$ . Анализ микроволновых спектров этанола в тех спектральных диапазонах, где проявляются переходы между состояниями с большими значениями квантовых чисел, определяющих вращательное и торсионное состояния молекулы [28], привел к осознанию того, что существующие на данный момент теоретические подходы к анализу торсионно-вращательного движения молекул с большим запасом кинетической энергии не в состоянии адекватно отображать экспериментально наблюдаемые спектральные данные [31]. Причиной этому, согласно [31], служит отсутствие полных данных о потенциальных поверхностях взаимодействия неэквивалентных внутренних волчков, трудности в выборе оптимальной системы координат и адекватность аналитического представления оператора момента импульса, описывающего внутреннее вращение в случае больших квантовых чисел. В результате все больше исследований в области микроволновой спектроскопии этанола носят скорее эмпирический характер [28,32]. По признанию авторов, найденные путем подгонки молекулярные параметры, призванные минимизировать отклонения теоретически предсказываемых и экспериментальных частот линий, могут иметь отдаленное отношение к реальным характеристикам молекул, как, впрочем, и к общепринятым теоретическим оценкам молекулярных параметров. Вместе с тем в результате обработки большого массива новых спектральных данных в [32] были уточнены некоторые величины. Нижний уровень гош-конформера расщеплен на симметричное ( $e_1$ ) и антисимметричное ( $o_1$ ) состояния, первое из которых лежит ниже на  $3,2752201 \text{ см}^{-1}$ . В свою очередь основное состояние транс-конформера ( $e_0$ ) лежит ниже симметричного состояния гош-конформера на  $39,4925075 \text{ см}^{-1}$ . Энергия первого возбуж-

денного торсионного состояния гидроксильной группы в транс-конформере этанола ( $o_2$ ) составляет  $202,6 \text{ см}^{-1}$ , а соответствующие возбужденные уровни гош-конформера  $e_2$  и  $o_3$  отстоят от  $e_1$  и  $o_1$  на  $199,075$  и  $239,825 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление, обусловленное торсионным движением метильной группы в низких торсионно-вращательных состояниях, экспериментально не обнаружено. За счет симметрии метильной группы все ее торсионные состояния, как и в случае молекулы метанола, распадаются на  $A$ - и  $E$ -типы.

Внимание исследователей привлекает также вопрос кластерного равновесия молекулы этанола в газовой и жидкой фазах. Расчеты с помощью квантовой теории кластерного равновесия (QCE) [33,34] позволили установить, что в чистой жидкости в широком диапазоне температур доминируют циклические кластеры, среди которых преобладает пентамер [35]. В то же время при не слишком низких температурах QCE предсказывает наличие мономера. Более поздние расчеты в рамках QCE [36], выполненные с использованием теории функционала плотности и более широкого базиса  $\text{V3LYP/6-311 G(p,d)}$ , не привели к ожидаемому улучшению согласия между рядом рассчитанных и экспериментально установленных параметров жидкого этанола. Это позволило предположить, что QCE переоценивает долю больших кластеров в жидкой фазе, что ведет к завышению плотности жидкости. Это косвенно указывало на то, что в чистом жидком этаноле должны присутствовать циклические кластеры меньших размеров (тримеры и тетрамеры). Преобладание последних предсказано в работе [37]. Согласно результатам [38], характеристическое время разрыва водородной связи ( $400\text{--}800 \text{ фс}$ ) существенно меньше характерного времени последующей рекомбинации ( $10\text{--}20 \text{ пс}$ ), что может служить причиной снижения вероятности формирования циклических кластеров больших размеров, для которых квантово-химические расчеты предсказывают большую энергию связи. Аналогичное время рекомбинации водородных связей в молекуле  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$  получено в [39]. Возбуждая лазерным излучением колебание  $\text{O-D}$  связи концевых акцепторных молекул олигомеров и исследуя кинетику их диссоциации и рекомбинации, авторы приводят убедительные аргументы в пользу последовательного механизма разрыва водородных связей. Согласно ей, энергия возбужденного колебательного состояния  $\text{O-D}$  связи за характерное время  $2\text{--}3 \text{ пс}$  перераспределяется по внутримолекулярным степеням свободы, передается на молекулы растворителя и лишь затем достигает и разрывает водородные связи ассоциатов. Исследование кинетики дезактивации колебательной энергии  $\text{C-O}$  связи в молекулах метанола и этанола показало, что этот процесс происходит в два этапа [40]. На первом энергия  $\text{C-O}$  колебания переносится на высокие торсионные состояния гидроксильной группы с одинаковым для обеих

молекул характерным временем (3,2 пс). Затем энергия промежуточного состояния переносится на более низкочастотные моды. При этом оказывается, что появление дополнительных низкоэнергетических степеней свободы за счет вращения метильной группы в молекуле этанола существенно уменьшает характерное время этого процесса ( $12 \pm 2$  пс) по сравнению с молекулой метанола ( $28 \pm 1$  пс). Конформационная чувствительность фотоэлектронной спектроскопии внутренних оболочек молекулы этанола была продемонстрирована при удалении  $1s$ -электронов из атомов углерода метиленовой и метильной групп [41]. Показано, что в последнем случае в гош-конформере возбуждается торсионное вращение, приводящее к уширению низкочастотной полосы поглощения.

Исследования молекулы этанола с помощью колебательной спектроскопии так же весьма обширны. Авторы работы [42] связывают сближение линий КР, обусловленных валентными колебаниями гидроксильной группы транс- ( $3645 \text{ см}^{-1}$ ) и гош- ( $3635 \text{ см}^{-1}$ ) конформеров вплоть до их полного слияния при достижении температуры 430 К, с увеличением скорости межконформерных переходов. ИК исследование моно- и поликристаллической фазы этанола [43] позволило установить, что кристаллическая ячейка включает две цепочки из четырех молекул и обладает симметрией  $C_{2H}^6$ . Дьюриг [44] исследовал ИК спектры поликристаллов этанола, фокусируясь на интерпретации либрационных и трансляционных мод. В работе [45] получены КР спектры этанола в газовой фазе. Предложена качественная интерпретация спектра, оценена разность энергий транс- и гош-конформеров ( $110\text{--}179 \text{ см}^{-1}$ ). Недавняя работа Дьюринга [46] касается вопросов определения  $r_0$ -параметров геометрии транс- и гош-конформеров этанола, определению барьеров внутреннего вращения и интерпретации колебательных спектров. Были зарегистрированы ИК спектры ( $300\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ ) в газовой фазе и ИК спектры растворов этанола в жидком ксеноне в температурном интервале от  $-55$  до  $-100$  °С. Дополнительно выполнены обширные квантово-химические расчеты структуры, силовых полей и гармонических спектров этанола в приближениях MP2/6-31G(d) (57 базисных функций) – MP2/acc-pVQZ (516 базисных функций) и B3LYP/6-31G(d) – B3LYP/acc-pVQZ. Используя значения вращательных постоянных, полученных ранее по данным микроволновых спектров, для транс- и гош-конформеров, авторы смогли рассчитать  $r_0$ -параметры структуры молекулы путем подгона неэмпирически рассчитанных параметров для оптимального совпадения экспериментальных и рассчитанных вращательных постоянных. Предложена интерпретация колебательных спектров и распределение потенциальной энергии с использованием в качестве внутренних координат симметрии, которые, строго говоря, приемлемы лишь для транс-конформера. К сожалению,

в работе не приведены силовые поля, отмечена лишь их близость для транс- и гош-конформеров, кроме того, использование масштабирующих множителей способно лишь исказить значения силовых постоянных, определяющих гармонические частоты колебаний. Значительная работа по регистрации и интерпретации ИК спектров спиртов в матричной изоляции была проделана Перчардом. Пожалуй, первая интерпретация ИК спектров этанола была предложена им еще в 1968 году [47] и основывалась на регистрации и обработке спектров нормального этанола и его 11 изотопоаналогов. Барнс и Халлам [48] исходили из предположения о преобладании транс-конформера в образце при интерпретации спектра этанола в матричной изоляции. Барнс отметил также, что температурная зависимость полос поглощения гидроксильной группы этанола в азотной матрице [49] может быть обусловлена процессами гош/транс взаимопреобразований, при этом, однако, иные спектральные диапазоны не рассматривались. Перчард получил ИК спектры этанола в аргоновой и азотной матрицах [50]. Выполнив расчеты структуры и ИК спектров двух конформеров в приближении B3LYP/6-311 ++G(2p,2d), проследив кинетику спектральных преобразований при воздействии на образец лазерным излучением с частотами, соответствующими колебаниям O–H и C–O связей, он смог предложить надежное экспериментальное отнесение полос поглощения к колебаниям гош- и транс-конформеров этанола. Он показал также, что аргоновая матрица стабилизирует транс-конформер, а в азотной присутствуют оба конформера, отсутствуют межконформационные переходы под действием лазерного излучения в указанных диапазонах. Однако стоит отметить, что проведенные расчеты выполнены в гармоническом приближении, кроме того, теоретическое описание нормальных колебаний носит приближенный характер.

## 2. Эксперимент

Для приготовления матрицы использовался инертный газ аргон (Elme Messer, степень очистки  $> 99,995$ ). Жидкий этиловый спирт (степень очистки  $> 99,9$ ) предварительно подвергали дополнительной очистке от молекул воды путем выдержки образца на молекулярных сетах (3A) в течение 48 часов. Непосредственно перед приготовлением смеси газов для напыления матрицы проводилась дегазация спирта методом многократного повторения цикла поочередного замораживания, откачки и размораживания образца на стандартной вакуумной установке. Образцы для матричной изоляции pripravляли путем смешивания паров этанола с аргоном под вакуумом. Соотношение между молекулами спирта и аргона определялось с помощью стандартного манометра и составляло 1:1000 и 1:2000. Смесь газов напыляли на охлажденную до 20 К подложку (CsI), находящуюся в гелиевом криостате замкнутого цикла

(Laybold-Hareus RW2). Поток газа в криостате контролировался с помощью игольчатого клапана. Скорость напыления составляла около 2 молей газовой смеси в час, что обеспечивает образование частично кристаллизованной аргоновой матрицы. Спектры инфракрасного поглощения регистрировали с помощью вакуумного FTIR-спектрометра IFS 113 производства фирмы Bruker. Спектральные данные были получены в диапазоне от 500 до 2000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 0,5  $\text{см}^{-1}$ . С целью увеличения отношения сигнал-шум каждый спектр регистрировался как усреднение 128 сканов. Спектры регистрировали при разных температурах от 20 до 45 К с шагом от 1 до 5 К.

### 3. Методика расчетов

Расчеты спектрально-структурных характеристик мономеров этанола выполняли с помощью пакета GAUSSIAN 03 [51] в приближении B3LYP/сс – pVQZ. B3LYP — один из методов теории функционала плотности (DFT), призванных учесть обменные эффекты и эффекты корреляции электронов. Это наиболее апробированный и широко используемый на настоящий день гибридный метод, комбинирующий пять функционалов, из них три обменных (Becke + Slater + HF) и два (LYP + VWN5), учитывающих электронную корреляцию [52–54]. Семейство базисных наборов Данинга [55] общего вида сс-pVXZ, где X = D, T, Q, 5, 6 и т.д., последовательно приближается к полному набору базисных функций, являются также корреляционно-согласованными и валентно-расщепленными. Наши более ранние исследования показали, что уже комбинация B3LYP/сс-pVDZ хорошо воспроизводит частоты гармонических колебаний ряда органических молекул [56]. Таким образом, литературные данные и наши исследования определили выбор использованного приближения (B3LYP/сс-pVQZ) при проведении расчетов.

С шагом 20° рассчитана зависимость внутренней энергии от угла внутреннего вращения гидроксильной группы с учетом энергии нулевых колебаний в ангармоническом приближении (ZPE). С шагом 20° рассчитана зависимость внутренней энергии от угла внутреннего вращения метильной группы для гош- и транс-конформеров этанола. Геометрия обоих конформеров была оптимизирована по всем внутренним координатам.

На рис. 1 представлена молекула этанола в транс-конфигурации с нумерацией атомов. Для описания колебательного движения обоих конформеров этанола использовались следующие естественные координаты:

$$\begin{aligned} Q_{CO} &= l_4; Q_{CC} = l_6; \varphi = \varphi_{213}; \\ \alpha_1 &= \varphi_{214}; \alpha_2 = \varphi_{314}; \beta_1 = \varphi_{216}; \beta_2 = \varphi_{316}; \\ \gamma &= \varphi_{416}; \theta = \varphi_{145}; \delta_1 = \varphi_{167}; \delta_2 = \varphi_{168}; \delta_3 = \varphi_{169}; \\ \chi_1 &= \varphi_{768}; \chi_2 = \varphi_{769}; \chi_3 = \varphi_{869}; \\ \tau_1 &= \varphi_{6145}; \tau_2 = \varphi_{4167}. \end{aligned}$$

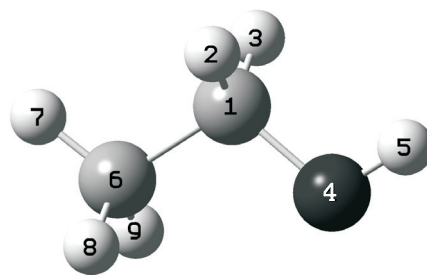


Рис. 1. Транс-конформер молекулы этанола с нумерацией атомов.

Были рассчитаны силовые поля и получены частоты гармонических колебаний для двух конформеров этанола. Установлено, что большинство силовых постоянных в транс- и гош-конформерах практически совпадают по величине. Исключение составляют силовые постоянные, связанные с изменением длины или деформацией угла группы O–H ( $\theta$ ), а также постоянные взаимодействия этих координат с другими естественными координатами. Для каждой из оптимизированных структур выполнен расчет ИК и КР спектров в ангармоническом приближении, в том числе с учетом возможных смещений частот колебаний за счет резонансов Ферми и Дарлинг–Деннисона. Альтернативный учет эффектов ангармонизма был выполнен путем замены истинной массы атомов водорода на «спектроскопическую» массу (1,088 а.е.м.) в оптимизированных в приближении B3LYP/сс-pVQZ конфигурациях транс- и гош-конформеров этанола. При этом использовались гармонические силовые поля, рассчитанные в этом же приближении. Результаты расчетов колебательных спектров транс- и гош-конформеров этанола в гармоническом и ангармонических приближениях представлены в табл. 1.

Рассчитаны значения кубических и четверичных силовых постоянных в нормальных координатах. Поскольку 21 нормальное колебание транс-конформера распадается на  $13A' + 8A''$ , то все кубические и четверичные силовые постоянные, которые содержат производные нечетной степени по нормальным координатам типа  $A''$ , обращаются в нуль, поскольку потенциальная энергия должна быть инвариантна под действием операций симметрии. В случае гош-конформера все ангармонические силовые постоянные могут быть отличны от нуля. Совокупность ангармонических силовых постоянных позволила рассчитать [57] матрицу постоянных ангармоничности  $\chi_{ij}$ ;  $1 \leq i \leq 21$ ;  $1 \leq j \leq i$ . Если значения постоянных ангармоничности получены в обратных сантиметрах, то частота колебания с учетом поправки на ангармонизм [58] может быть определена по формуле:

Таблица 1. Рассчитанные значения частот колебаний в гармоническом и ангармонических приближениях для транс- и гош-конформеров молекулы этанола

№, симметрия	$\tilde{\nu}$ (гармон.), см <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ (ангарм.), см <sup>-1</sup>	Уровни без учета резонанса Ферми	Спектр. масса	$I$ , км/моль	Распределение потенциальной энергии колебания
Транс-конформер						
1. A''	235,1	215,1		207,3	45,9	40,7% $\tau_1$ + 52,5% $\tau_2$
2. A''	279,4	200,1		256,4	70,0	62,2% $\tau_1$ + 22,3% $\tau_2$
3. A'	418,9	414,1		408,6	10,6	27,1% $\gamma$ + 7,9% $\theta$ + 8% $\delta_1$ + 8% $\delta_2$ + 8,4% $\alpha_1$ + 8,4% $\alpha_2$ + 4,4% $\varphi$ + 4,4% $\beta_1$ + 4,4% $\beta_2$
4. A''	823,4	815,1		785,9	0,11	17,9% $\delta_2$ + 17,9% $\delta_3$ + 16,9% $\beta_1$ + 16,9% $\beta_2$ + 12,1% $\tau_2$ + 3,8% $\chi_1$ + 3,8% $\chi_2$ + 3,7% $\alpha_1$ + 3,7% $\alpha_2$
5. A'	897,9	879,9		880,4	12,1	20,0% $\delta_1$ + 17,5% $Q_{CO}$ + 16,3% $Q_{CC}$ + 8,6% $\delta_2$ + 8,6% $\delta_3$ + 4,9% $\beta_1$ + 4,9% $\beta_2$ + 4,6% $\chi_3$
6. A'	1030,6	1000,9		1011,6	64,6	21,5% $Q_{CC}$ + 17,5% $\theta$ + 11,6% $Q_{CO}$ + 10,6% $\delta_1$ + 7,3% $\delta_2$ + 7,3% $\delta_3$ + 4,4% $\alpha_1$ + 4,4% $\alpha_2$ + 4,4% $\gamma$
7. A'	1101,9	1078,5		1075,2	24,3	19,9% $Q_{CO}$ + 17,8% $\delta_1$ + 8,4% $\delta_2$ + 8,4% $\delta_3$ + 7,3% $\theta$ + 6,5% $\gamma$ + 4,5% $Q_{CC}$ + 3,6% $\alpha_1$ + 3,6% $\alpha_2$ + 2,6% $\chi_1$
8. A''	1181,6	1152,8	1149,8	1152,9	3,7	18,5% $\alpha_1$ + 18,5% $\alpha_2$ + 14,2% $\delta_2$ + 14,2% $\delta_3$ + 6,5% $\chi_1$ + 6,5% $\chi_2$ + 5,7% $\beta_1$ + 5,7% $\beta_2$ + 4,7% $\tau_2$ + 3,8% $\tau_1$
9. A'	1268,9	1229,5		1231,4	70,9	26,9% $\theta$ + 8,9% $\beta_1$ + 8,9% $\beta_2$ + 7,8% $\delta_1$ + 5,9% $\delta_2$ + 5,9% $\delta_3$ + 5,6% $\alpha_1$ + 5,6% $\alpha_2$ + 4,7% $Q_{CO}$ + 4,1% $\chi_1$ + 4,1% $\chi_2$
10. A''	1302,0	1267,9	1267,9	1257,0	0,01	17,1% $\beta_1$ + 17,1% $\beta_2$ + 14,3% $\alpha_1$ + 14,3% $\alpha_2$ + 8,9% $\delta_2$ + 8,9% $\delta_3$ + 4,2% $\chi_1$ + 4,2% $\chi_2$ + 6,2% $\tau_2$ + 3,0% $\tau_1$
11. A'	1408,3	1373,4		1362,3	2,2	15,4% $\delta_1$ + 15,0% $\chi_1$ + 15,0% $\chi_2$ + 12,9% $\delta_2$ + 12,9% $\delta_3$ + 1,4% $\chi_3$ + 4,7% $\beta_1$ + 4,7% $\beta_2$ + 4,5% $\alpha_1$ + 4,5% $\alpha_2$
12. A'	1454,1	1446,9	1449,9	1416,9	11,2	12,3% $\beta_1$ + 12,3% $\beta_2$ + 12,1% $\alpha_1$ + 12,1% $\alpha_2$ + 12,0% $\theta$ + 8,3% $Q_{CC}$ + 6,9% $\chi_1$ + 6,9% $\chi_2$ + 4,1% $\delta_2$ + 4,1% $\delta_3$
13. A''	1483,8	1459,6		1427,3	5,7	28,9% $\chi_1$ + 28,9% $\chi_2$ + 21,1% $\tau_2$ + 8,2% $\delta_2$ + 8,2% $\delta_3$
14. A'	1500,9	1484,1		1445,2	2,64	29,3% $\chi_3$ + 12,2% $\chi_1$ + 12,2% $\chi_2$ + 9,7% $\varphi$ + 8,8% $\delta_2$ + 8,8% $\delta_3$ + 4,8% $\beta_1$ + 4,8% $\beta_2$
15. A'	1529,6	1475,1		1475,9	1,24	32,4% $\varphi$ + 10,2% $\chi_3$ + 9,5% $\alpha_1$ + 9,5% $\alpha_2$ + 5,9% $\beta_1$ + 5,9% $\beta_2$ + 4,1% $\chi_1$ + 4,1% $\chi_2$ + 3,5% $\delta_1$
Гош-конформер						
1.	257,6	233,6		234,8	8,4	23,8% $\tau_1$ + 60,6% $\tau_2$
2.	272,2	212,5		259,9	104,4	65,2% $\tau_1$ + 13,9% $\tau_2$
3.	420,9	415,5		412,5	11,9	21,3% $\gamma$ + 20,9% $\tau_1$ + 11,8% $\delta_1$ + 7,6% $\beta_1$ + 7,2% $\delta_3$ + 5,9% $\beta_2$ + 5,5% $\delta_2$ + 3,8% $Q_{CC}$ + 3,8% $\alpha_1$ + 3,6% $\alpha_2$
4.	806,5	804,2		775,9	2,9	17,2% $\delta_2$ + 16,8% $\delta_3$ + 16,7% $\beta_2$ + 15,8% $\beta_1$ + 11,9% $\tau_2$ + 4,5% $\alpha_2$ + 4,0% $\alpha_1$ + 3,7% $\chi_1$ + 3,4% $\chi_2$
5.	883,2	866,6		868,4	11,1	20,2% $\delta_1$ + 18,6% $Q_{CC}$ + 15,8% $Q_{CO}$ + 9,8% $\delta_3$ + 7,2% $\delta_2$ + 5,1% $\beta_1$ + 4,6% $\chi_3$ + 4,0% $\alpha_1$ + 3,1% $\beta_2$
6.	1058,9	1035,0		1033,8	6,7	21,6% $Q_{CC}$ + 12,7% $\delta_2$ + 12,6% $Q_{CO}$ + 11,7% $\delta_1$ + 10,0% $\theta$ + 9,5% $\alpha_2$ + 5,1% $\gamma$ + 4,7% $\chi_2$ + 3,3% $\delta_3$
7.	1069,2	1051,3	1045,3	1057,3	72,2	18,3% $\theta$ + 16,3% $Q_{CO}$ + 11,9% $\delta_2$ + 10,3% $\delta_1$ + 10,2% $\alpha_2$ + 7,1% $\alpha_1$ + 6,8% $Q_{CC}$ + 3,3% $\chi_2$
18+21		1036,1	1042,1		46,9	$(\delta_{rock}^{CH_2} + \delta_{rock}^{CH_3}) + (23,8\% \tau_1 + 60,6\% \tau_2)$
8.	1134,5	1114,7	1111,6	1112,5	4,3	16,2% $\delta_3$ + 13,6% $\delta_1$ + 12,9% $\alpha_1$ + 9,4% $Q_{CO}$ + 8,1% $\alpha_2$ + 7,1% $\gamma$ + 6,1% $\theta$ + 6,1% $\chi_1$ + 6,0% $\tau_1$
17+21		1120,4	1117,7		0,6	
9.	1281,3	1247,8		1246,0	11,8	16,6% $\beta_2$ + 13,3% $\theta$ + 12,3% $\beta_1$ + 10,8% $\delta_3$ + 8,5% $\alpha_2$ +

Продолжение табл. 1

№, симметрия	$\tilde{\nu}$ (гармон.), см <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ (ангарм.), см <sup>-1</sup>	Уровни без учета резонанса Ферми	Спектр. масса	$I$ , км/моль	Распределение потенциальной энергии колебания
14+20		1320,0	1322,7		0,8	
10.	1373,7	1328,9		1335,9	4,4	24,0% $\alpha_1$ + 20,5% $\theta$ + 18,3% $\beta_1$ + 7,5% $\chi_3$ + 5,8% $\delta_1$ + 3,3% $\alpha_2$ + 3,2% $\tau_1$ + 2,6% $Q_{CO}$ + 2,4% $\chi_1$ + 2,2% $\beta_2$
11.	1404,1	1376,3	1375,2	1361,6	4,8	16,0% $\chi_2$ + 13,4% $\delta_1$ + 12,1% $\delta_3$ + 11,3% $\chi_3$ + 11,0% $\delta_2$ + 8,8% $\chi_1$ + 7,0% $\alpha_2$ + 6,3% $\theta$ + 3,7% $\beta_2$
12.	1418,3	1389,9	1388,3	1380,7	40,6	15,0% $\alpha_2$ + 12,7% $\beta_2$ + 10,2% $\beta_1$ + 9,6% $\chi_1$ + 7,8% $\theta$ + 8,3% $\alpha_1$ + 7,1% $Q_{CC}$ + 6,9% $\chi_2$ + 6,3% $\delta_2$ + 6,3% $\delta_3$
15+19		1453,8	1455,6		0,5	
13.	1488,5	1469,5	1468,5	1435,3	6,7	27,5% $\chi_1$ + 26,7% $\chi_2$ + 20,0% $\tau_2$ + 8,7% $\delta_2$ + 6,7% $\delta_3$
14.	1493,8	1476,9	1475,5	1438,9	1,7	27,6% $\chi_3$ + 18,6% $\phi$ + 9,5% $\chi_1$ + 8,6% $\chi_2$ + 8,6% $\delta_1$ + 7,7% $\beta_1$ + 6,9% $\delta_3$ + 3,3% $\beta_2$ + 3,2% $\delta_2$
15.	1518,4	1477,0		1468,4	0,7	30,9% $\phi$ + 13,5% $\chi_3$ + 9,7% $\alpha_2$ + 9,6% $\alpha_1$ + 9,5% $\beta_1$ + 7,9% $\beta_2$ + 6,7% $\chi_2$ + 5,8% $\chi_1$ + 5,2% $\delta_1$

$$v_i = \omega_i + 2\chi_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \quad (1)$$

Возмущенные резонансом Ферми частоты колебаний определялись путем диагонализации матрицы, на диагонали которой стояли значения невозмущенных резонансом Ферми ангармонических частот фундаментальных колебаний, обертонов и составных частот, а недиагональными элементами являлись соответствующие кубические силовые постоянные, выраженные в обратных сантиметрах [57,59]. Согласно расчетам, в транс-конформере резонансы Ферми лишь незначительно смещают значения частот некоторых фундаментальных колебаний, при этом составные колебания и обертона могут быть исключены из рассмотрения, поскольку получают не более 2,5% интенсивности слабоинтенсивных фундаментальных колебаний (табл. 1). В то же время в гош-конформере составное колебание 1036,1 см<sup>-1</sup>, сформированное торсионным колебанием метильной группы и маятниковыми колебаниями С-Н связей в метиленовой и метильной группах, согласно расчету, занимает 39,4% интенсивности фундаментального колебания 1051,3 см<sup>-1</sup>, являющегося одним из наиболее интенсивных в ИК спектре гош-конформера. Поэтому благодаря резонансу Ферми составное колебание 1036,1 см<sup>-1</sup> приобретает интенсивность, сопоставимую с интенсивностью фундаментальных колебаний, и может проявляться в ИК спектре исследуемого образца.

#### 4. Обсуждение результатов

##### 4.1. Структура транс- и гош-конформеров этилового спирта

В табл. 2 приведены значения энергий основных состояний и высот барьеров для транс- и гош-конформе-

ров этанола, без учета и с учетом ZPE в гармоническом и ангармоническом приближениях, для вращения гидроксильного и метильного волчков.

Таблица 2. Относительные энергии основных состояний и барьеры внутреннего вращения гидроксильной и метильной групп транс- и гош-конформеров молекулы этанола

Метод расчета	Энергия основных состояний, см <sup>-1</sup>		Барьеры вращения гидроксильной группы, см <sup>-1</sup>		Барьеры вращения метильной группы, см <sup>-1</sup>	
	Транс	Гош	Транс	Г-Т/Г-Г	Транс	Гош
Без ZPE	0	+29,91	357,6	365,6/422,0	1096,72	1163,23
ZPE (гарм.)	0	+24,58	357,6	362,8/421,4		
ZPE (ангарм.)	0	+35,38	338,8	365,6/422,0		
Эксп. [32]	0	+39,49	391,1	347,4/371,7	1173,8	1331,0

Согласно данным, полученным в приближении ВЗЛР/сс-pVQZ, в гармоническом приближении ZPE транс-конформера примерно на 5,33 см<sup>-1</sup> больше, чем ZPE гош-конформера. В ангармоническом приближении ZPE гош-конформера на 5,47 см<sup>-1</sup> превышает ZPE транс-конформера. Таким образом, с учетом поправки на энергию нулевых колебаний в ангармоническом приближении, рассчитанное значение разности энергий гош- и транс-конформеров (+35,38 см<sup>-1</sup>) очень хорошо согласуется с экспериментальным (+39,49 см<sup>-1</sup>). Расчет в целом правильно отражает соотношение высот барьеров внутреннего вращения (табл. 2), однако в случае гидроксильной группы величины барьеров несколько завышены, а в случае метильной группы зани-

Таблица 3. Некоторые структурные параметры и постоянные центробежного растяжения транс- и гош-конформеров молекулы этанола

Структурные постоянные	Транс- (расчет) см <sup>-1</sup>	Транс- (эксперимент) см <sup>-1</sup>	Гош- (расчет) см <sup>-1</sup>	Гош- (эксперимент) см <sup>-1</sup>
<i>A</i>	1,17639	1,16386 [25]	1,15499	1,13912 [25]
<i>B</i>	0,31217	0,3104 [25]	0,30548	0,30655 [25]
<i>C</i>	0,27177	0,27136 [25]	0,27019	0,27019 [25]
$\Delta_J$	8220,23 Гц	8537,36 Гц [60]	8935,86 Гц	8870,76 Гц [28]
$\Delta_{JK}$	-19758,362 Гц	-28778,5 Гц [60]	-35224,5 Гц	-18735,4 Гц [28]
$\Delta_K$	22307,198 Гц	25246,0 Гц [60]	25163,1 Гц	29150,0 Гц [28]
$\delta_j$	1569,72 Гц	1737,66 Гц [60]	1786,42 Гц	
$\delta_k$	9048,56 Гц	6681,4 Гц [60]	13451,6 Гц	

жены. Некоторые структурные параметры молекулы этанола (вращательные постоянные *A*, *B*, *C* и постоянные центробежного растяжения  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_j$ ,  $\delta_k$ ) представлены в табл. 3.

Следует отметить, что расчет в основном очень хорошо согласуется с экспериментальными данными по спектральным постоянным, определяющим характеристики микроволновых спектров. Некоторые рассчитанные и экспериментальные параметры молекулы этанола сведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, приближение B3LYP/cc-pVQZ позволяет с высокой точностью воспроизвести длины химических связей и значения валентных углов. Этого следовало ожидать, учитывая очень хорошее согласие данных в табл. 3. Существенным оказывается, однако,

различие в рассчитанном и экспериментальном значении двугранного угла ССОН.

#### 4.2. FTIR спектры этилового спирта в аргоновой матрице

Как было сказано выше, спектры поглощения этанола регистрировались в аргоновых матрицах при соотношениях концентраций 1:1000 и 1:2000. Сравнение этих спектров позволяет, с одной стороны, выявить полосы, обусловленные образованием ассоциатов, вероятность появления которых выше для первого образца, а с другой стороны, — полосы, обусловленные накоплением примесей, вероятность появления которых выше для второго образца из-за увеличения времени конденсации вещества на окошке [61]. Отнесение полос

Таблица 4. Геометрические параметры транс- (*t*) и гош- (*g*) конформеров молекулы этанола

Параметр	Расчет	Эксп. [46]	Параметр	Расчет	Эксп. [46]	Параметр	Расчет	Эксп. [46]
$r_{O-H}$ , Å	$\frac{0,961(t)}{0,962(g)}$	$\frac{0,962(t)}{0,963(g)}$	$\delta_{COH}$ , град	$\frac{108,75(t)}{108,40(g)}$	$\frac{107,5(t)}{107,0(g)}$	$\delta_{CH_3}^{HCH}$ , град	$\frac{108,50(t)}{108,30(t)}$ $108,17(g)$ $108,52(g)$ $107,63(g)$	$\frac{108,8(t)}{108,8(t)}$ $108,4(g)$ $108,8(g)$ $107,9(g)$
$r_{O-C}$ , Å	$\frac{1,427(t)}{1,425(g)}$	$\frac{1,428(t)}{1,430(g)}$	$\delta_{CCO}$ , град	$\frac{108,00(t)}{112,93(g)}$	$\frac{107,6(t)}{112,5(g)}$	$\delta_{CH_3}^{CCH}$ , град	$\frac{110,54(t)}{110,48(t)}$ $111,04(g)$ $110,58(g)$ $110,78(g)$	$\frac{110,7(t)}{110,7(t)}$ $110,8(g)$ $110,2(g)$ $110,7(g)$
$r_{C-C}$ , Å	$\frac{1,515(t)}{1,521(g)}$	$\frac{1,512(t)}{1,523(g)}$	$\delta_{HCH}^{CH_2}$ , град	$\frac{107,56(t)}{107,18(g)}$	$\frac{108,5(t)}{107,7(g)}$	$\tau_{CCOH}$ , град	$\frac{180,00(t)}{-61,67(g)}$	$\frac{180,0(t)}{-56,9(g)}$
$r_{C-H}^{CH_2}$ , Å	$\frac{1,097(t)}{1,090(g)}$ $1,097(g)$	$\frac{1,099(t)}{1,093(g)}$ $1,100(g)$	$\delta_{CCH}^{CH_2}$ , град	$\frac{110,01(t)}{110,26(g)}$ $110,26(g)$	$\frac{109,6(t)}{110,2(g)}$ $110,5(g)$			
$r_{C-H}^{CH_3}$ , Å	$\frac{1,091(t)}{1,090(t)}$ $1,092(g)$ $1,093(g)$ $1,090(g)$	$\frac{1,095(t)}{1,094(t)}$ $1,096(g)$ $1,097(g)$ $1,094(g)$	$\delta_{OCH}^{CH_2}$ , град	$\frac{110,63(t)}{110,70(g)}$ $105,20(g)$	$\frac{109,8(t)}{110,4(g)}$ $105,2(g)$			



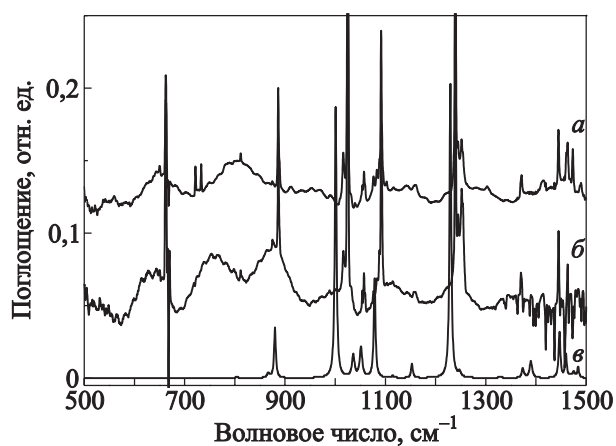


Рис. 2. FTIR спектры молекулы этанола в спектральном интервале  $600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ : экспериментально зарегистрированный спектр при соотношении молекул 1:2000 (а); экспериментально зарегистрированный спектр при соотношении молекул 1:1000 (б); теоретически рассчитанный спектр (в).

поглощения, обусловленных валентными колебаниями С–Н связей, представлено в работе [62]. Зарегистрированные спектры в интервале  $600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  представлены на рис. 2.

Сравнивая ИК спектры поглощения с различными концентрациями этанола, мы отнесли полосы поглощения  $722$ ,  $733$  и  $1473\text{ см}^{-1}$  в спектре с концентрацией 1:2000 к примесям в образце. Кроме того, в обоих образцах в качестве примеси присутствует  $\text{CO}_2$ , к колебаниям которой отнесены полосы поглощения  $662$ ;  $663,5$ ;  $2339,5$  и  $2345\text{ см}^{-1}$ . Значения максимумов полос поглощения и их относительная интенсивность приведены в табл. 5.

Наличие ИК и КР спектров этанола в матричной изоляции, в растворе ксенона и в газовой фазе весьма важно при отнесении полос к колебаниям молекулы. Как уже отмечалось, это позволяет выявить полосы, обусловленные наличием примесей и появлением агрегатов. Кроме того, мультиплетная структура некоторых полос поглощения в аргоновых и азотных матрицах зачастую обусловлена «site» эффектом. Вместе с тем в переохлажденных растворах инертных газов, как правило, этот эффект не проявляется [61]. Поскольку теоретические расчеты выполнены для изолированной молекулы, то их результаты корректнее сравнивать с частотами, полученными для газовой фазы. Сдвиги частот колебаний в матрицах по отношению к наблюдаемым в газовой фазе относят к матричным эффектам [63], которые имеют ту же природу, что и сдвиги частот молекул в неполярных растворителях. Вместе с тем следует помнить, что в газовой фазе при комнатной температуре в образце присутствуют оба конформера, причем за счет конфигурационного вырождения на гош-конформер приходится более 60% молекул [46]. Согласно [50], ряд полос поглощения этанола в Ar и  $\text{N}_2$  (1:1800) при 9 К

демонстрирует мультиплетную структуру, обусловленную «site» эффектом. Спектры, полученные в работе, демонстрируют аналогичную мультиплетную структуру для обеих концентраций (1:1000 и 1:2000) при 20 К. Отсутствие зависимости интенсивности компонент от концентрации характерно для «site» эффекта [63], кроме того, в пользу этого предположения свидетельствует отсутствие мультиплетной структуры у соответствующих полос в низкотемпературном спектре раствора этанола в Xe [46]. Компоненты, связанные с действием этого эффекта, помещены в одну ячейку табл. 5. Согласно [50], однако, аргоновая матрица стабилизирует транс-конформер, в то время как  $\text{N}_2$  допускает присутствие обоих конформеров. В последнем случае экспериментально доказано [50] наличие обратимой интерконверсии гош- и транс-конформеров при облучении лазерным излучением на частотах валентных колебаний О–Н и С–О связей. Отметим, что в наших спектрах также главным образом проявляются колебания транс-конформера. Вместе с тем можно однозначно утверждать, что незначительное количество гош-конформера также присутствует в исследуемом образце. На это указывает как наличие трех полос в области валентных О–Н колебаний свободной гидроксильной группы, так и наличие полос  $1244$ ,  $1060$  и  $1057,5\text{ см}^{-1}$ , которые, согласно данным наших расчетов и результатам [46,50], являются наиболее интенсивными полосами поглощения в спектре гош-конформера этанола и обусловлены валентными колебаниями С–С–О скелета молекулы.

#### 4.3. Интерпретация FTIR спектров этилового спирта в аргоновой изоляции

Рассмотрим подробнее низкочастотные колебания этанола. В молекуле присутствует два внутренних волчка, с которыми связаны эти колебания. Гармоническое приближение наименее приемлемо для их описания. Как указывают литературные источники, ангармоническое приближение способно в принципе адекватно оценить частоты фундаментальных торсионных колебаний. В гармоническом приближении частоты фундаментальных торсионных колебаний гидроксильной и метильной групп составили для транс- и гош-конформеров  $279,4$ ;  $235,1$  и  $272,2$ ;  $257,6\text{ см}^{-1}$  соответственно. Учет ангармоничности приводит к частотам  $200,1$ ;  $215,1$  и  $212,5$ ;  $233,6\text{ см}^{-1}$ . Согласно данным расчетов, торсионные колебания гидроксильной и метильной групп сильно смешаны, и это особенно справедливо для транс-конформера. Наиболее полную картину о частотах торсионных колебаний этанола можно получить на основании данных микроволновых спектров [32]. Частота фундаментального торсионного колебания гидроксильной группы в транс-конформере составляет  $202,6\text{ см}^{-1}$ , а метильной —  $244,4\text{ см}^{-1}$ . Отнесение соответствующих колебаний в гош-конформере не столь очевидно, поскольку основное состояние расщеплено на два под-

Таблица 5. Значения частот и интенсивностей экспериментально наблюдаемых полос поглощения и линий рассеяния в ИК и КР спектрах этанола по результатам работы и литературным данным

$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , отн. ед.	Транс Ag [50]	Транс N <sub>2</sub> [50]	Транс Xe [46]	Транс ИК, газ [46]	Транс КР, газ [46]	Гош N <sub>2</sub> [50]	Гош Xe [46]	Гош ИК, газ [46]	Гош КР, газ [46]
					202,6				195,8	
					244,4				243,1	
		416,5		419,0	418,0	422,0		419,0	420,0	422,0
651,0	0,01									
812,0	0,005	811,8		797,0	801,0		811,3	800,0	803,0	
							812,1			
886,5	0,1	886,4	887,6	887,0	892,0	883,0	884,6	879,0	879,0	883,0
888,0	0,02	889,4					885,2			
1016,0	0,03	1016,4102	1027,7	1025,0	1027,0	1026,0				
1025,6	0,6	5,0								
1054,0	0,01							1055,0	1058,0	1055,0
1057,5	0,03						1058,1			
1060,0	0,01						1063,0		1066,0	
							1064,4			
1076,6108	0,02	1076,9108								
3,0	0,02	3,5								
1088,0	0,01									
1092,0	0,2	1091,7	1090,7	1086,0	1090,0	1093,0				
1115,0	0,003						1125,8	1116,0	1117,0	1117,0
1145,0	0,005		1139,9							
1161,0	0,01	1161,0	1159,6	1156,0	1166,0					
1239,0	0,6	1239,5	1256,3	1238,0	1241,0	1245,0				
1244,0	0,02							1248,0	1249,0	1245,0
1252,0	0,02									
1255,0	0,02		1274,8	1272,0	1275,0		1260,6			
							1337,3	1339,0	1342,0	1340,0
1369,0	0,02									
1372,0	0,02	1371,5	1371,4	1367,0	1367,0		1372,2	1373,0	1373,0	1370,0
							1389,1	1388,0	1394,0	1395,0
1412,0	0,01		1411,7							
1415,0	0,01	1416,3		1446,0	1450,0	1430,0				
1444,7	0,03	1445	1445,8	1453,0	1455,0					
1461,0	0,02		1463,5				1451,8	1460,0	1460,0	1460,0
							1453,1			
1462,7	0,02	1463,3					1456,0	1464,0	1465,0	
1487,5	0,015	1487,0		1483,0	1480,0	1460,0	1485,3			
1490,0	0,02		1490,2	1501,0	1500,0			1492,0	1493,0	

уровня, отстоящих друг от друга на расстоянии всего лишь 3,275 см<sup>-1</sup>. Нижнее соответствует симметричной относительно плоскости С–С–О линейной комбинации двух гош-изомеров ( $e_1$ ), а верхнее — антисимметричной ( $o_1$ ). Пожалуй, более «фундаментальным» следует считать переход из состояния  $e_1$ , которому для колебания гидроксильной группы соответствует частота 243 см<sup>-1</sup>, но иногда к таковому добавляют и переход из

$o_1$ , частота которого 195,8 см<sup>-1</sup>. К фундаментальному торсионному колебанию метильной группы в гош-конформере отнесена полоса 274 см<sup>-1</sup> [46], зарегистрированная в ИК спектре этанола в газовой фазе. Формально возбужденные состояния для транс- и гош-конформеров описываются парой квантовых чисел  $\nu_{OH} = 1$ ,  $\nu_{CH_3} = 0$  и  $\nu_{OH} = 0$ ,  $\nu_{CH_3} = 1$ , однако взаимосвязь торсионных состояний ОН и СН<sub>3</sub> групп

выражается в делокализации волновых функций возбужденных состояний. Согласно [59], адекватное описание торсионного движения двух волчков возможно лишь с применением двумерной модели. Однако результаты расчетов показывают, что движение гидроксильной группы практически не возмущено движением метильной. Движение последней возмущено движением гидроксильной, хотя вариации частот невелики. Это скорее указывает на то, что взаимодействие этих двух колебаний не столь велико, как это предсказывает наш расчет и расчет в приближении MP2/сс-pVTZ [64].

Согласно расчетам в гармоническом приближении MP2/6-31G(d), взаимодействие колебаний незначительно (вклады в распределение потенциальной энергии (РПЭ) для транс- и гош-конформеров составляют  $82\% \tau_{\text{OH}} + 15\% \tau_{\text{CH}_3}$ ;  $81\% \tau_{\text{CH}_3} + 16\% \tau_{\text{OH}}$ ; и  $89\% \tau_{\text{CH}_3}$ ;  $91\% \tau_{\text{OH}}$ ). Расчеты с использованием спектроскопической массы атома водорода для гидроксильной и метильной групп дают следующие значения фундаментальных частот колебаний: 207,3; 256,4  $\text{см}^{-1}$  (транс-конформер), 234,8; 259,9  $\text{см}^{-1}$  (гош-конформер). Можно утверждать, что в целом не только гармонический, но и ангармонический подходы неудовлетворительны для описания внутримолекулярных движений с большой амплитудой, к которым, несомненно, относятся торсионные колебания при невысоких и средних потенциальных барьерах. Однако приближение B3LYP/сс-pVQZ в сочетании с учетом эффектов ангармонизма позволило получить значения частот торсионных колебаний гидроксильной и метильной групп в правильном порядке, согласующемся с экспериментом как для гош-, так и для транс-конформера (табл. 6). Несколько выше по частоте проявляется деформационное колебание скелета молекулы (C–C–O). Ангармонические частоты этих колебаний в транс- и гош-конформерах практически совпадают (414,0 и 415,5  $\text{см}^{-1}$ ) и отлично согласуются с экспериментальным значением 416,5  $\text{см}^{-1}$  [50].

Перейдем теперь к интерпретации среднечастотного спектрального диапазона. Как известно [65], четыре деформационных колебания C–H связей в метиленовой группе классифицируются как ножничное, веерное, крутильное и маятниковое, которые мы будем обозначать соответственно:  $\delta_{\text{sc}}^{\text{CH}_2}$ ,  $\delta_{\text{wag}}^{\text{CH}_2}$ ,  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2}$ ,  $\delta_{\text{rock}}^{\text{CH}_2}$ . Частоты этих колебаний обычно убывают в том порядке, в каком они записаны выше. Маятниковые колебания C–H связей в метиленовой группе, согласно расчету, сильно смешаны с аналогичными колебаниями C–H связей в метильной группе и формируют полосу 812,0  $\text{см}^{-1}$  низкой интенсивности. Рассчитанная частота этого колебания в транс-конформере (815,1  $\text{см}^{-1}$ ) ближе к экспериментальной, чем частота аналогичного колебания в гош-конформере (804,2  $\text{см}^{-1}$ ). Рассчитанное значение интенсивности колебания 815,1  $\text{см}^{-1}$  также весьма невелико. Колебание  $\delta_{\text{sc}}^{\text{CH}_2}$ , согласно данным расчета, также смешано с деформационными ножнич-

ными колебаниями C–H<sub>8</sub> и C–H<sub>9</sub> связей в метильной группе, происходящими в противофазе. В результате, в случае обоих конформеров формируются два колебания, имеющие наибольшую частоту среди всех деформационных колебаний C–H связей. В гармоническом приближении для обоих конформеров выше расположено колебание, где преобладает вклад в РПЭ  $\delta_{\text{sc}}^{\text{CH}_2}$  (более 65%). Однако учет ангармонизма ведет к тому, что в гош-конформере частоты этих колебаний становятся практически одинаковыми (1477,0 и 1476,9  $\text{см}^{-1}$ ), в то время как в транс-конформере выше располагается колебание 1484,1  $\text{см}^{-1}$ , в котором преобладает вклад метильной группы (более 55%). Рассчитанное значение частоты второго колебания, в котором вклад  $\delta_{\text{sc}}^{\text{CH}_2}$  достигает 67%, составило 1475,1  $\text{см}^{-1}$ . Учитывая тот факт, что ангармоническое приближение позволило правильно рассчитать порядок следования частот торсионных колебаний гидроксильной и метильной групп в транс- и гош-конформерах, мы склонны связать дублет 1487,5; 1490,0  $\text{см}^{-1}$  с колебанием 1484,1  $\text{см}^{-1}$ , а дублет 1461; 1462,7  $\text{см}^{-1}$  — с колебаниями 1475,1; 1476,9 и 1477,0  $\text{см}^{-1}$  в транс- и гош-конформерах, несмотря на то, что, согласно [46,48,50], отнесение этих полос противоположно.

Согласно табл. 5, следующим по частоте в обоих конформерах располагается антисимметричное деформационное колебание C–H связей в метильной группе, которое удобно обозначить как  $\delta_{\text{as}}^{\text{CH}_3}(E)$  (нижний индекс определяет симметрию по отношению к плоскости C–C–O, а символ в скобках — тип симметрии по отношению к локальной группе  $C_{3v}$ ). Поэтому полоса 1447,7  $\text{см}^{-1}$  отнесена к данному колебанию в транс-конформере (1459,6  $\text{см}^{-1}$ ), что полностью согласуется с [46,48,50]. Еще ниже, согласно расчету, проявляется  $\delta_{\text{wag}}^{\text{CH}_2}$  колебание. Частоты этого колебания в транс- и гош-конформерах существенно различаются (1446,9 и 1389,9  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Это связано с наличием в РПЭ вклада деформационных колебаний гидроксильной группы  $\delta_{\text{OH}}$ . Из-за различия ее ориентации по отношению к плоскости C–C–O атомов меняются приведенная масса и силовая постоянная этих нормальных колебаний. Дублет полос 1412,0; 1415  $\text{см}^{-1}$  отнесен к этому колебанию в транс-конформере, что согласуется с данными [46,50]. В работе [48] полоса 1415  $\text{см}^{-1}$  скорее ошибочно отнесена к  $\delta_{\text{rock}}^{\text{CH}_2}$ .

Стоит отметить, что, согласно [46], к  $\delta_{\text{wag}}^{\text{CH}_2}$  в гош-конформере отнесена полоса 1389,1  $\text{см}^{-1}$ , что отлично согласуется с результатом нашего расчета. Следующий дублет полос (1369,0 и 1372,0  $\text{см}^{-1}$ ), несомненно, обусловлен характеристическим полносимметричным деформационным колебанием C–H связей в метильной группе ( $\delta_s^{\text{CH}_3}(A_1)$ ). Рассчитанные значения частот этого колебания в транс- и гош-конформерах близки (1373,4 и 1376,3  $\text{см}^{-1}$ ) и отлично согласуются с экспериментальным значением.

Таблица 6. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых частот колебаний молекулы этанола

Эксперимент			Расчет		РПЭ
$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , км/моль		$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$I \cdot 10^2$ , км/моль	
195,8 [46]		гош	212,5	59,0	65,2% $\tau_1$ + 13,9% $\tau_2$
202,6 [46]		транс	200,1	78,0	62,2% $\tau_1$ + 22,3% $\tau_2$
243,1 [46]		гош	212,5	59,0	65,2% $\tau_1$ + 13,9% $\tau_2$
244,4 [46]		транс	215,1	68,7	40,7% $\tau_1$ + 52,5% $\tau_2$
274,0 [46]		гош	233,6	14,0	23,8% $\tau_1$ + 60,6% $\tau_2$
416,5 [50]		транс	414,0	10,0	27,1% $\gamma$ + 7,9% $\theta$ + 8% $\delta_1$ + 8% $\delta_2$ + 8,4% $\alpha_1$ + + 8,4% $\alpha_2$ + 4,4% $\varphi$ + 4,4% $\beta_1$ + 4,4% $\beta_2$
651,0	0,01	димер			
812,0	0,005	транс	815,1	0,15	17,9% $\delta_2$ + 17,9% $\delta_3$ + 16,9% $\beta_1$ + 16,9% $\beta_2$ + + 12,1% $\tau_2$ + 3,8% $\chi_1$ + 3,8% $\chi_2$ + 3,7% $\alpha_1$ + 3,7% $\alpha_2$
886,5	0,1	транс	879,9	12,0	20,0% $\delta_1$ + 17,5% $Q_{CO}$ + 16,3% $Q_{CC}$ + 8,6% $\delta_2$ + + 8,6% $\delta_3$ + 4,9% $\beta_1$ + 4,9% $\beta_2$ + 4,6% $\chi_3$
1016,0	0,03	транс	1000,9	65,6	21,5% $Q_{CC}$ + 17,5% $\theta$ + 11,6% $Q_{CO}$ + 10,6% $\delta_1$ + + 7,3% $\delta_2$ + 7,3% $\delta_3$ + 4,4% $\alpha_1$ + 4,4% $\alpha_2$ + 4,4% $\gamma$
1054,0	0,01	димер			
1057,5	0,03				
1060,0	0,01	гош	1035,0	6,0	21,6% $Q_{CC}$ + 12,7% $\delta_2$ + 12,6% $Q_{CO}$ + 11,7% $\delta_1$ + + 10,0% $\theta$ + 9,5% $\alpha_2$ + 5,1% $\gamma$ + 4,7% $\chi_2$ + 3,3% $\delta_3$ ( $\delta_{rock}^{CH_2}$ + $\delta_{rock}^{CH_3}$ ) + (23,8% $\tau_1$ + 60,6% $\tau_2$ )
1076,6	0,02	гош	1051,3	72,2	18,3% $\theta$ + 16,3% $Q_{CO}$ + 11,9% $\delta_2$ + 10,3% $\delta_1$ + + 10,2% $\alpha_2$ + 7,1% $\alpha_1$ + 6,8% $Q_{CC}$ + 3,3% $\chi_2$
1088,0	0,01	транс	1078,5	23,9	19,9% $Q_{CO}$ + 17,8% $\delta_1$ + 8,4% $\delta_2$ + 8,4% $\delta_3$ + 7,3% $\theta$ + + 6,5% $\gamma$ + 4,5% $Q_{CC}$ + 3,6% $\alpha_1$ + 3,6% $\alpha_2$ + 2,6% $\chi_1$
1092,0	0,2				
1115,0	0,003	гош	1114,7	4,5	16,2% $\delta_3$ + 13,6% $\delta_1$ + 12,9% $\alpha_1$ + 9,4% $Q_{CO}$ + + 8,1% $\alpha_2$ + 7,1% $\gamma$ + 6,1% $\theta$ + 6,1% $\chi_1$ + 6,0% $\tau_1$
1161,0	0,01	транс	1152,8	3,5	18,5% $\alpha_1$ + 18,5% $\alpha_2$ + 14,2% $\delta_2$ + 14,2% $\delta_3$ + 6,5% $\chi_1$ + + 6,5% $\chi_2$ + 5,7% $\beta_1$ + 5,7% $\beta_2$ + 4,7% $\tau_2$ + 3,8% $\tau_1$
1239,0	0,6	транс	1229,5	70,9	26,9% $\theta$ + 8,9% $\beta_1$ + 8,9% $\beta_2$ + 7,8% $\delta_1$ + 5,9% $\delta_2$ + 5,9% $\delta_3$ + + 5,6% $\alpha_1$ + 5,6% $\alpha_2$ + 4,7% $Q_{CO}$ + 4,1% $\chi_1$ + 4,1% $\chi_2$
1244,0	0,01	димер			
1252,0	0,02	гош	1247,8	11,9	16,6% $\beta_2$ + 13,3% $\theta$ + 12,3% $\beta_1$ + 10,8% $\delta_3$ + 8,5% $\alpha_2$ + + 6,2% $\chi_2$ + 5,8% $\chi_1$ + 4,8% $\alpha_1$ + 4,8% $\tau_2$ + 4,5% $\tau_1$
1255,0	0,02				
1369,0	0,02	транс	1373,4	2,1	15,4% $\delta_1$ + 15,0% $\chi_1$ + 15,0% $\chi_2$ + 12,9% $\delta_2$ + 12,9% $\delta_3$ + 11,4% $\chi_3$ + + 4,7% $\beta_1$ + 4,7% $\beta_2$ + 4,5% $\alpha_1$ + 4,5% $\alpha_2$
1372,0	0,02				
1412,0	0,01	транс	1446,9	11,2	12,3% $\beta_1$ + 12,3% $\beta_2$ + 12,1% $\alpha_1$ + 12,1% $\alpha_2$ + 12,0% $\theta$ + + 8,3% $Q_{CC}$ + 6,9% $\chi_1$ + 6,9% $\chi_2$ + 4,1% $\delta_2$ + 4,1% $\delta_3$
1415,0	0,01				
1444,7	0,03	транс	1459,6	5,7	28,9% $\chi_1$ + 28,9% $\chi_2$ + 21,1% $\tau_2$ + 8,2% $\delta_2$ + 8,2% $\delta_3$
1461,0	0,02	транс	1475,1	2,8	32,4% $\varphi$ + 10,2% $\chi_3$ + 9,5% $\alpha_1$ + 9,5% $\alpha_2$ + 5,9% $\beta_1$ + + 5,9% $\beta_2$ + 4,1% $\chi_1$ + 4,1% $\chi_2$ + 3,5% $\delta_1$
1462,7		гош	1476,9	1,7	27,6% $\chi_3$ + 18,6% $\varphi$ + 9,5% $\chi_1$ + 8,6% $\chi_2$ + 8,6% $\delta_1$ + + 7,7% $\beta_1$ + 6,9% $\delta_3$ + 3,3% $\beta_2$ + 3,2% $\delta_2$
		гош	1477,0	0,7	30,9% $\varphi$ + 13,5% $\chi_3$ + 9,7% $\alpha_2$ + 9,6% $\alpha_1$ + 9,5% $\beta_1$ + + 7,9% $\beta_2$ + 6,7% $\chi_2$ + 5,8% $\chi_1$ + 5,2% $\delta_1$
1487,5	0,015	транс	1484,0	1,5	29,3% $\chi_3$ + 12,2% $\chi_1$ + 12,2% $\chi_2$ + 9,7% $\varphi$ + 8,8% $\delta_2$ + + 8,8% $\delta_3$ + 4,8% $\beta_1$ + 4,8% $\beta_2$
1490,0	0,02				

Аналогичные отнесения предложены в [46,48,50]. В области более низких частот наблюдается дублет 1252,0; 1255,0 см<sup>-1</sup>. В работе [50] этот дублет отсутст-

вует в низкотемпературном ИК спектре транс-конформера этанола в аргоновой матрице. В то же время по данным этой же работы в азотной матрице у транс-эта-

нола наблюдаются полосы 1274,8 и 1256,3  $\text{см}^{-1}$ . Первая полоса отнесена к  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2}$ , а вторая — к  $\delta_{\text{OH}}$  в транс-конформере. Полосы 1337,3 и 1260,6  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектре этанола в  $\text{N}_2$  матрице Перчард относит к  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2} + \delta_{\text{wag}}^{\text{CH}_2} + \delta_{\text{OH}}$  и  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2} + \delta_{\text{OH}}$  колебаниям гош-конформера этанола соответственно. Барнс [48] регистрирует полосу 1250,8  $\text{см}^{-1}$  в низкотемпературном ИК спектре этанола в аргоновой матрице и относит ее к  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2}$ . Дюриг [46] с  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2}$  колебанием в транс-конформере этанола в низкотемпературном растворе ксенона связывает полосу 1272,0  $\text{см}^{-1}$ . Согласно данным расчета, за  $\delta_s^{\text{CH}_3} (A_1)$  колебанием в транс-конформере действительно следует  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2}$  (1267,9  $\text{см}^{-1}$ ) с вкладом в РПЭ до 63%. При этом вклад деформационного колебания гидроксильной группы здесь полностью отсутствует. Ниже, с частотой 1229,5  $\text{см}^{-1}$ , следует колебание, в котором преобладает вклад  $\delta_{\text{OH}}$ , составляющий 27%. Остальной вклад здесь вносят веерные колебания С–Н связей метиленовой и метильной групп. В гош-конформере рассчитанные частоты колебаний в этом спектральном интервале составляют 1328,9 и 1247,8  $\text{см}^{-1}$ . Оба колебания близки по форме и имеют в несколько различных соотношениях вклады  $\delta_{\text{OH}}$  и  $\delta_{\text{tw}}^{\text{CH}_2}$ , а первое — дополнительно незначительный вклад  $\delta_{\text{wag}}^{\text{CH}_2}$ .

Основываясь на этих данных, а также принимая во внимание тот факт, что колебание 1267,9  $\text{см}^{-1}$ , согласно расчету, имеет очень низкую интенсивность (табл. 5), а колебание 1247,8  $\text{см}^{-1}$  — относительно высокую интенсивность, дублет полос 1252,0; 1255,0  $\text{см}^{-1}$  мы связываем с колебанием 1247,8  $\text{см}^{-1}$  в гош-конформере этанола. Действительно, крутильные колебания С–Н связей в  $\text{CH}_2$  группе транс-конформера не ведут к изменению дипольного момента молекулы ни по величине, ни по направлению, что делает практически неактивным в ИК спектре колебание 1267,9  $\text{см}^{-1}$ . В то же время колебание 1247,8  $\text{см}^{-1}$  в гош-конформере за счет вклада  $\delta_{\text{OH}}$  оказывается весьма активным в ИК спектре. Слабоинтенсивную полосу 1244,0  $\text{см}^{-1}$ , относительная интенсивность которой несколько больше в образце с концентрацией 1:1000, мы склонны отнести к колебанию димера. Следующая полоса поглощения — наиболее интенсивная в ИК спектре этанола — 1239,0  $\text{см}^{-1}$ , несомненно, должна быть отнесена к колебанию 1229,5  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ) транс-конформера, интенсивность которого, согласно данным расчета, максимальна в ИК спектре. Слабоинтенсивная полоса 1161,0  $\text{см}^{-1}$  отмечена в [50], но не внесена в число фундаментальных в [48]. Согласно [50], эта полоса обусловлена маятниковыми колебаниями С–Н связей в метильной и метиленовой группах транс-конформера. В работе [46] к этому колебанию транс-конформера в растворе ксенона отнесена полоса 1156,0  $\text{см}^{-1}$ . По данным расчета, за деформационным колебанием гидроксильной группы в транс-конформере следует колебание 1152,8  $\text{см}^{-1}$  с паритетными

вкладами  $\delta_{\text{rock}}^{\text{CH}_2}$  и  $\delta_{\text{rock}}^{\text{CH}_3}$ . Аналогичное колебание в гош-конформере имеет частоту 1114,7  $\text{см}^{-1}$  и дополнительный вклад  $\delta_{\text{OH}}$ . С этими колебаниями мы связываем соответственно полосы 1156,0 и 1115  $\text{см}^{-1}$ . Остальные полосы в ИК спектре этанола связаны, главным образом, с валентными колебаниями остова молекулы. Дублет полос 1092,0; 1088,0  $\text{см}^{-1}$  обусловлен колебанием 1078,5  $\text{см}^{-1}$  в транс-конформере этанола. Здесь основной вклад в РПЭ вносит валентное колебание С–О связи, а несколько меньший — валентное колебание С–С связи, которое реализуется в противофазе к первому колебанию. Имеется также вклад  $\delta_{\text{OH}}$ . Такое же отнесение предложено в [46,48,50].

Аналогичное колебание в гош-конформере с частотой 1051,3  $\text{см}^{-1}$  и существенно большим вкладом  $\delta_{\text{OH}}$ , очевидно, обуславливает появление дублета полос 1076,6; 1083,0  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектре этанола. Согласно расчету, именно это колебание наиболее интенсивно в ИК спектре гош-конформера и, поскольку в спектре образца отмечены и менее интенсивные полосы гош-конформера, его проявление в спектре вполне ожидаемо. Еще одно антифазное колебание С–О и С–С связей в транс- и гош-конформерах, но теперь уже с преобладанием в РПЭ вклада С–С связи, согласно расчету, имеет частоты 1000,9 и 1035,0  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В обоих случаях имеется дополнительный вклад  $\delta_{\text{OH}}$ , причем в первом случае он в два раза больше, чем во втором. Благодаря этому рассчитанное значение интенсивности колебания 1000,9  $\text{см}^{-1}$  в транс-конформере оказывается очень высоким, что позволяет уверенно связать это колебание со второй по интенсивности полосой поглощения в ИК спектре этанола — 1025,6; 1016,0  $\text{см}^{-1}$ . Колебание 1035,0  $\text{см}^{-1}$  вместе с составным колебанием 1036,1  $\text{см}^{-1}$ , усиленным резонансом Ферми, обуславливают слабоинтенсивную полосу 1060,0  $\text{см}^{-1}$ . Синфазное колебание С–О и С–С связей в транс- и гош-конформерах имеет близкую форму и частоту — 879,9 и 866,6  $\text{см}^{-1}$ . Согласно расчету, оно должно проявляться со средней интенсивностью в ИК спектре, что позволяет уверенно связать его с дублетом полос средней интенсивности — 888,0; 886,5  $\text{см}^{-1}$ . Эти отнесения полностью согласуются с данными работ [46,48,50]. Дублет 1057,5; 1054,0 и полосу 651,0  $\text{см}^{-1}$  мы отнесли к колебаниям димера этанола. Полная интерпретация ИК спектра молекулы этанола в аргоновой матрице представлена в табл. 6.

## 5. Заключение

Получены низкотемпературные FTIR спектры этанола, изолированного в аргоновой матрице, для ряда температур в интервале 20–45 К при концентрациях 1:1000 и 1:2000. Их сравнительный анализ и сопоставление с представленными в литературе низкотемпературными спектрами этанола позволили определить

полосы, обусловленные поглощением примесей и ассоциатов. Выполненные в приближении ВЗЛР/сс-pVQZ расчеты структуры гош- и транс-конформеров этанола позволили воспроизвести с близкой к эксперименту точностью разность энергий конформеров, ряд структурных и геометрических молекулярных параметров. Выполненные впервые ангармонические расчеты ИК спектров транс- и гош-конформеров  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  в приближении ВЗЛР/сс-pVQZ позволили уточнить интерпретацию ИК спектров и в полной мере учесть влияние на их формирование резонансов Ферми. Показано, что в аргоновой матрице этанол находится преимущественно в транс-конфигурации, хотя наиболее интенсивные линии поглощения гош-конформера все же наблюдаются в спектрах образцов. Без масштабирования гармонических силовых полей достигнуто хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями частот, а также практически полное совпадение порядка их следования. Установлено, что в наибольшей степени ангармонизму подвержены торсионные колебания метильной и гидроксильной групп. Отметим, что расчеты с использованием гармонических силовых полей и спектроскопических масс для атомов водорода показывают вполне конкурентоспособные результаты (табл. 1) и вместе с тем являются существенно менее затратными по времени.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант №Ф41/138-2011) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант №Ф11К – 032).

- V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, and V. Sablinskas, *Mol. Phys.* **108**, 2165 (2010).
- I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *J. Mol. Liq.* **157**, 142 (2010).
- G.A. Pitsevich, I.Yu. Doroshenko, V.Ye. Pogorelov, and D.S. Umrejko, *J. Spectrosc. Dyn.* **1**, 9 (2011).
- K.T. Hecht and D.M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26**, 31 (1957).
- C.C. Lin and J.D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 841 (1959).
- G.A. Pitsevich and M. Shundalau, *J. Spectrosc. Dyn.* **2**, 15 (2012).
- B. Zuckerman, B.E. Turner, D.R. Johnson, and F.O. Clark, *Astrophys. J. Lett.* **196**, L99 (1975).
- T.J. Millar, H. Olafson, A. Hjalmarson, and P.D. Broun, *Astron. Astrophys.* **205**, L5 (1988).
- T.J. Millar, G.H. Macdonald, and R.J. Habing, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **273**, 25 (1995).
- P. Caselli, T.I. Hasegawa, and E. Herbst, *Astrophys. J.* **408**, 548 (1993).
- B. Bak, E.S. Knudsen, and E. Madsen, *Phys. Rev.* **75**, 1623 (1949).
- L.M. Imanov and Ch.O. Kadzhar, *Opt. Spectrosc.* **14**, 157 (1963).
- J. Michielsen-Effinger, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* **50**, 645 (1964).
- M. Takano, Y. Sasada, and T. Satoh, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 157 (1968).
- Y. Sasada, M. Takano, and T. Satoh, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 33 (1971).
- Ch.O. Kadzhar, I.D. Isaev, and L.M. Imanov, *J. Struct. Chem.* **9**, 375 (1968).
- L.M. Imanov, A.A. Abdurakhmanov, and R.A. Ragimova, *Opt. Spectrosc.* **17**, 162 (1964).
- L.M. Imanov, Ch.O. Kadzhar, and I.D. Isaev, *Opt. Spectrosc.* **18**, 508 (1965).
- L.M. Imanov, Ch.O. Kadzhar, and I.D. Isaev, *Opt. Spectrosc.* **22**, 454 (1967).
- L.M. Imanov, Ch.O. Kadzhar, and I.D. Isaev, *Opt. Spectrosc. Suppl. III*, 169 (1968).
- J. Michielsen-Effinger, *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 489 (1968).
- J. Michielsen-Effinger, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* **53**, 226 (1967).
- R.K. Kakar and P.J. Seibt, *J. Chem. Phys.* **57**, 4060 (1972).
- C.R. Quade and C.C. Lin, *J. Chem. Phys.* **38**, 540 (1963).
- R.K. Kakar and C.R. Quade, *J. Chem. Phys.* **72**, 4300 (1980).
- T.J. Millar, G.H. Macdonald, and R.J. Habing, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **273**, 25 (1995).
- P. Caselli, T.I. Hasegawa, and E. Herbst, *Astrophys. J.* **408**, 548 (1993).
- J.C. Pearson, K.V.L.N. Sastry, E. Herbst, and F.C.D. Lucia, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 246 (1996).
- C.F. Su and C.R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 1 (1998).
- R.D. Suenram, F.J. Lovas, C.R. Quade, and C.F. Su, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 9 (1998).
- C.R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 200 (2000).
- J.C. Pearson, C.S. Brauer, and B.J. Drouin, *J. Mol. Spectrosc.* **251**, 394 (2008).
- F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **109**, 367 (1998).
- F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **109**, 373 (1998).
- R. Ludwig, F. Weinhold, and T.C. Farrar, *Mol. Phys.* **97**, 465 (1999).
- P. Borowski, J. Jaroniec, T. Janowski, and K. Wolinski, *Mol. Phys.* **101**, 1413 (2003).
- V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko, L. Berezovchuk, and Yu. Zhovtobryuch, *Superlatt. Microstructur.* **44**, 571 (2008).
- K.J. Gaffney, P.H. Davis, I.R. Piletic, N.E. Levinger, and M.D. Faeye, *J. Chem. Phys.* **106**, 12012 (2002).
- K.J. Gaffney, I.R. Piletic, and M.D. Fayer, *J. Phys. Chem.* **106**, 9428 (2002).
- M.A.F.H. van der Broek, H.K. Nienhuys, and H.J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **114**, 3182 (2001).
- M. Abu-samba, K.J. Borve, L.J. Sethre, and T.D. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 103002 (2005).
- W. Ritcher, D. Schiel, and W. Woger, *Mol. Phys.* **60**, 691 (1987).
- Y. Mikawa, J.W. Brasch, and R.J. Jakobsen, *Spectrochim. Acta* **27A**, 529 (1971).

44. J.R. Durig and C.W. Hawley, *J. Phys. Chem.* **75**, 3993 (1971).
45. J.R. Durig, W.E. Bucy, and C.J. Wurrey, *J. Phys. Chem.* **79**, 988 (1975).
46. J.R. Durig, H. Deeb, I.D. Darkhalil, J.J. Klassen, and T.K. Gounev, *J. Mol. Struct.* **985**, 202 (2011).
47. J.P. Perchard and M.L. Josien *J. Chim. Phys.* **65**, 1834 (1968).
48. A.J. Barnes and H.E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1932 (1970).
49. A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **113**, 161 (1984).
50. S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, and W.Q. Zheng, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5789 (1998).
51. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 03*, revision B.05, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004).
52. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
53. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
54. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, and M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
55. T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
56. G.A. Pitsevich, M. Shundalau, M.A. Ksenofontov, and D.S. Umreiko, *Global J. Anal. Chem.* **2**, 114 (2011).
57. S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, New York (1976).
58. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, New York (1945).
59. I.M. Mills, in: *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, K.N. Rao and C.W. Mathews (eds.), Academic Press, New York, **1**, 115 (1972).
60. J.C. Pearson, K.V.L.N. Sastry, M. Winnewisser, E. Herbst, and F.C.D. Lucia, *J. Phys. Chem.* **24**, 1 (1995).
61. J.J. Turner, in: *Matrix Isolation Spectroscopy*, A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Gaufres, and D. Reidel (eds.), Dordrecht, Holland/ Boston, USA/ London, England (1981), p. 177.
62. G.A. Pitsevich, I.Y. Doroshenko, V.E. Pogorelov, V. Shablinskas, V. Balevichus, and E.N. Kozlovskaya, *J. Am. Chem.* **2**, 218 (2012).
63. A.J. Barnes, in: *Matrix Isolation Spectroscopy*, A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Gaufres, and D. Reidel (eds.), Publishing Company, Dordrecht, Holland/Boston, USA/London, England (1981), p. 18.
64. M.L. Senent, Y.G. Smeyers, R. Dominguez-Gomez, and M. Villa, *J. Chem. Phys.* **112**, 5809 (2000).
65. N.P.G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of the Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, New York (1994).

### Structure and vibrational spectra of ethanol gauche- and trans-conformers: nonempirical anharmonic calculations and FTIR spectra in argon matrices

G.A. Pitsevich, I.Yu. Doroshenko, V.Ye. Pogorelov, V. Sablinskas, and V. Balevicius

Low-temperature infrared absorption spectra of ethanol trapped in an argon matrix were obtained for the temperature range 20–45 K at the ratios 1:1000 and 1:2000 of the number of the investigated molecules to the number of the matrix atoms. The preinterpretation of the spectrum was made on the basis of the temperature changes in the spectra and the literature data. The ethanol conformers' structure, rotational constants, the barriers of internal rotation of methyl and hydroxyl groups were calculated in the approximation B3LYP/cc-pVQZ. The same approximation was used in the calculations of harmonic and anharmonic IR spectra of gauche- and trans-conformers. For a general set of the dependent coordinates the force fields of the two conformers were calculated and compared as well as the potential energy distributions. The calculations of normal vibrations in the harmonic approximation were carried out with due account of the anharmonism effect by introducing the spectroscopic masses for hydrogen atoms.

PACS: 61.20.Ja Computer simulation of liquid structure;  
36.40.Mr Spectroscopy and geometrical structure of clusters;  
37.10.Pq Trapping of molecules.

Keywords: matrix isolation, ethanol, anharmonic calculation, FTIR spectra.