

01 Расчет колебательных параметров молекулы с электридными свойствами $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ и молекулы пиридазина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$

© В.П. Булычев, М.В. Бутурлимова

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.bulychev@spbu.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

В окончательной редакции 27.02.2019 г.

Принята к публикации 30.04.2019 г.

Рассчитаны частоты и интенсивности фундаментальных переходов между колебательными состояниями молекулы с электридными свойствами $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$, которая может быть получена из молекулы пиридазина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ заменой двух атомов водорода атомами лития и присоединением двух других атомов лития к атомам азота. Спектральные параметры $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ рассчитывались в гармоническом и ангармоническом приближениях с использованием методов MP2, CCSD и QCISD с наборами атомных функций aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ. Для сравнения в тех же приближениях был рассчитан спектр поглощения молекулы пиридазина. Расчеты показали, что при внедрении в молекулу пиридазина атомов лития появляются новые интенсивные полосы, а спектральные параметры полос, присутствующих в спектре пиридазина, испытывают значительные изменения. Полученные результаты могут быть полезны при спектроскопическом обнаружении и идентификации нового соединения.

Ключевые слова: электриды, $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$, пиридазин.

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48032.73-19

Введение

Электриды являются новым классом соединений, которые были предсказаны и синтезированы сравнительно недавно [1–6]. Их структура может быть изображена ионной формулой R^+e^- , в которой в роли аниона выступает электрон или несколько электронов. Эти соединения характеризуются очень большими значениями первой (β) и второй (γ) гиперполяризуемостей, что делает их перспективными материалами с точки зрения использования в нелинейно-оптических устройствах [7]. По этой причине их поиску, синтезу и расчету свойств посвящено много работ в последние два десятилетия. Современные методы квантовой химии позволяют теоретически конструировать атомно-молекулярные системы с желаемыми свойствами и надежно рассчитывать их параметры. Еще в 1976 г. Липскомб получил нобелевскую премию по химии за объяснение химической связи в молекулах бороводородов [8]. Он предсказал возможность существования новых стабильных молекул этого класса, некоторые из которых впоследствии были синтезированы. Очень часто электридные соединения получают замещением атомов водорода атомами щелочных или щелочно-земельных металлов или добавлением таких атомов или их ионов к существующим соединениям. На первом этапе такие соединения изучались в кристаллической фазе [1–6]. Результаты применения квантово-химических методов для расчета свойств и конструирования трехмерных и двумерных кристаллических электридов представлены в обзоре [9].

Несколько позже была продемонстрирована возможность существования молекулярных электридов [10–13]. В работе [10] энтальпия реакции присоединения атомов лития к молекулам декаборана $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ и фторзамещенных декаборанов $\text{F}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ и $\text{F}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и гиперполяризуемость β полученных соединений были рассчитаны *ab initio* в приближении MP2/6-31 + G*. Расчет предсказал значительную стабильность и очень высокие значения гиперполяризуемости получаемых соединений. В [11] с применением методов теории функционала плотности и методов атомов в молекуле в расчете семи молекул, отнесенным ранее к электридам, были изучены критерии, позволяющие определить тип таких соединений. Различие между солями лития и литиевыми электридами изучалось в [12] при расчете соединений, получаемых присоединением от одного до четырех атомов лития к молекуле *p*-нитроанилина. В расчете сравнивались заряды естественных орбиталей на атомах лития, вертикальные потенциалы ионизации и формы пограничных, верхней занятой и нижней вакантной, молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО) изучаемых соединений. Совсем недавно [13] было показано, что стабильную молекулу, обладающую свойствами электрида, можно получить, присоединяя в молекуле пиридазина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ два атома лития к атомам азота и замещая атомами лития два атома водорода. Атомы лития располагаются так, что получаемая молекула $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ обладает симметрией точечной группы C_{2v} , как и молекула пиридазина. Важно, что расчеты в этой работе были выполнены на более высоком теоретическом уровне, чем в более ранних работах [10–12].

Это необходимо для корректного определения дипольного момента, поляризуемости α и гиперполяризуемостей β и γ . Основные результаты работы получены при использовании метода связанных кластеров (CCSD) с набором атомных орбиталей aug-cc-pVDZ. Большие значения энергии двух связей N–Li (74 kcal mol^{-1}) и двух связей C–Li ($124 \text{ kcal mol}^{-1}$), а также вертикального потенциала ионизации (5.75 eV), свидетельствуют о стабильности данной системы. Как ВЗМО, так и НВМО локализованы на обоих парах атомов лития, но сдвинуты от ядер атомов к периферии молекулы, как если бы атомы азота и углерода отталкивали электроны, которые могут быть расположены на этих молекулярных орбиталях. Абсолютное значение разности энергий электронов на этих орбиталях очень мало. Значения зарядов на атомах лития довольно низкие: $+0.27$ на атомах связей N–Li и $+0.59$ на атомах связей C–Li. Эти факты указывают на электридный характер рассматриваемой системы [12]. Для гиперполяризуемостей β и γ были предсказаны очень большие значения $7.88 \cdot 10^3$ и $2.87 \cdot 10^6 \text{ a.u.}$ соответственно.

До настоящего времени при теоретическом изучении свойств электридов рассчитывались, насколько нам известно, только электронные свойства. Но расчеты колебаний ядер, частот и интенсивностей спектральных переходов между колебательными состояниями также могут дать важную информацию об этих системах. Присоединение атомов щелочных металлов к исходным молекулам не только меняет число колебательных степеней свободы и кинематику колебаний, но и изменяет силовое поле внутри молекул. Присутствие слабосвязанных электронов в электридных молекулах может привести к появлению внутримолекулярных низкочастотных колебаний со значительной интенсивностью фундаментальных переходов. Такая информация может быть полезной при спектроскопическом обнаружении и идентификации синтезируемых соединений.

Целью настоящей работы является квантово-механический расчет частот и интенсивностей фундаментальных спектральных переходов из основного колебательного состояния в возбужденные колебательные состояния молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$. Расчет равновесной ядерной конфигурации и спектральных параметров молекулы выполнен с использованием пакета программ Gaussian 16 [14]. Основные результаты получены с использованием методов CCSD и QCISD с набором атомных функций aug-cc-pVDZ, но в тестовых расчетах использовался также метод MP2 с наборами атомных функций aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ. Структура и колебательные спектральные параметры молекулы пиридазина были рассчитаны в настоящей работе в тех же приближениях, что и параметры $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$. Это позволит более обоснованно судить об изменениях в строении и спектре молекулы пиридазина при внедрении в нее четырех атомов лития.

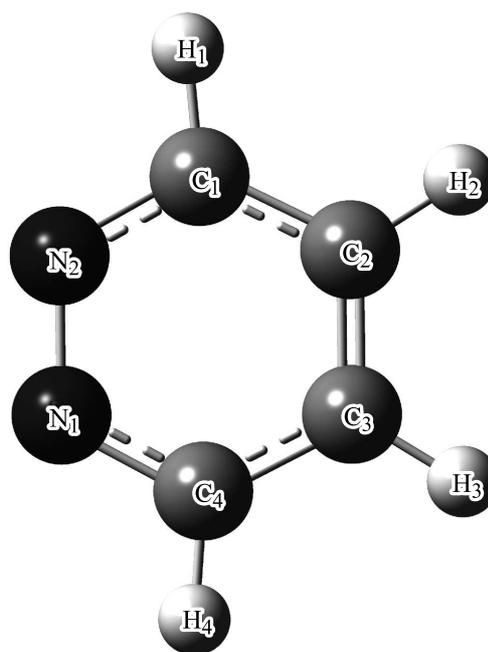


Рис. 1. Равновесная геометрия молекулы пиридазина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$.

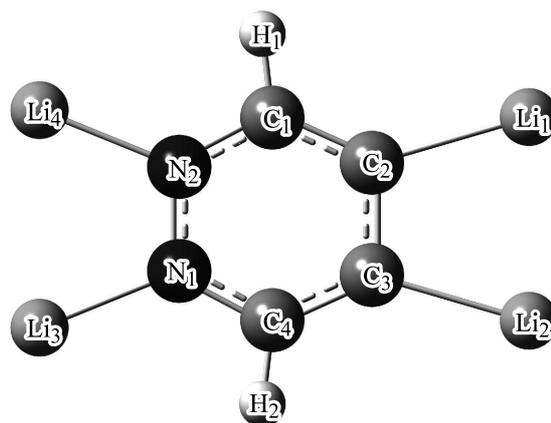


Рис. 2. Равновесная геометрия молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$.

Расчет равновесной геометрии и спектральных параметров молекул $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ и $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$

Равновесные ядерные конфигурации молекул $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ и $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ (рис. 1 и 2) были определены при помощи пакета программ Gaussian 16 [14] с использованием методов CCSD и QCISD с набором атомных функций aug-cc-pVDZ и метода MP2 с наборами атомных функций aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ. Равновесные ядерные конфигурации изучаемых молекул плоские и обладают свойствами симметрии точечной группы C_{2v} . Для обеих молекул наши результаты расчетов геометрических параметров в приближениях CCSD и QCISD почти совпадают и очень близки результатам расчета [13]. Отличие значений длин связей, полученных по мето-

Таблица 1. Оптимальные значения геометрических параметров молекул $C_4H_4N_2$ и $Li_4C_4H_2N_2$, вычисленные в приближении CCSD/aug-cc-pVDZ

$C_4H_4N_2$											
Межатомные расстояния (Å) и углы между связями (deg)											
$r_{C_1C_2}$ 1.4115	$r_{C_2C_3}$ 1.3910	$r_{C_1N_2}$ 1.3419	$r_{C_1H_1}$ 1.0940	$r_{C_2H_2}$ 1.0935	$r_{N_1N_2}$ 1.3443	$C_1C_2C_3$ 116.7	$C_3C_4N_1$ 123.9	$C_4N_1N_2$ 119.3	$C_2C_1H_1$ 121.3	$C_1C_2H_2$ 120.8	
$Li_4C_4H_2N_2$											
Межатомные расстояния (Å) и углы между связями (deg)											
$r_{C_1C_2}$ 1.4285	$r_{C_2C_3}$ 1.4488	$r_{C_1N_2}$ 1.3440	$r_{C_1H_1}$ 1.1011	$r_{N_1N_2}$ 1.3572	$r_{C_2Li_1}$ 2.0785	$r_{N_2Li_4}$ 1.9772	$C_1C_2C_3$ 114.5	$C_3C_4N_1$ 127.2	$C_4N_1N_2$ 118.3	$C_2C_1H_1$ 120.8	$N_1N_2Li_4$ 110.6

ду MP2, от данных [13] достигает 0.01 Å в случае связей между атомами С и N и 0.07 Å в случае связи Li–С. Равновесные значения геометрических параметров молекул $C_4H_4N_2$ и $Li_4C_4H_2N_2$, вычисленные в приближении CCSD/aug-cc-pVDZ, приведены в табл. 1 (нумерация атомов указана на рис. 1 и 2). Из табл. 1 видно, что при переходе от $C_4H_4N_2$ к $Li_4C_4H_2N_2$ длины всех химических связей увеличиваются, что может свидетельствовать об ослаблении связей. Равновесные значения расстояний N–Li и С–Li имеют значения, напоминающие расстояния H...Y в комплексах с водородной связью $R_1A-H...YR_2$ средней прочности, несмотря на то, что согласно расчету [13] энергии образования каждой из связей N–Li и С–Li значительны и равны 37 и 62 kcal mol⁻¹ соответственно.

Частоты и интенсивности фундаментальных переходов обеих молекул были вычислены в гармоническом приближении с использованием программы Gaussian 16 [14]. Чтобы определить зависимость вычисляемых значений параметров от используемого метода расчета, эти параметры были рассчитаны по методу MP2 с наборами атомных функций aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ и по методам CCSD и QCISD с набором атомных функций aug-cc-pVDZ. Был выполнен также ангармонический расчет по теории возмущений второго порядка [15] в приближении MP2/aug-cc-pVTZ. Для молекулы пиридазина наиболее важная часть этих результатов приведена в табл. 2. Переходы указаны в порядке возрастания частоты нормальных колебаний, рассчитанных по методам CCSD и QCISD. Переходы классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии C_{2v} , по которым преобразуются волновые функции верхних колебательных состояний. Согласно теории групп, разложение колебательного представления молекулы пиридазина на неприводимые представления имеет следующий вид:

$$\Gamma^{vib} = 9A_1 \oplus 4A_2 \oplus 3B_1 \oplus 8B_2.$$

Переходы в состояния, описываемые неприводимым представлением A_2 , запрещены в электрическом дипольном приближении. Формы колебаний определялись при

помощи программы GaussView 6.0. В табл. 2 и далее использованы следующие обозначения типов колебаний: τ — торсионное колебание, bend — деформационное колебание в плоскости молекулы, ω — деформационное колебание группы атомов как целого с выходом из плоскости молекулы, ρ — деформационное колебание группы атомов как целого в плоскости молекулы, ring str — валентное колебание кольца C_4N_2 , A–B — валентное колебание связи A–B и ABC — деформационное колебание по углу, образованному атомами A, B и C.

Оказалось, что за исключением валентного колебания ν_{14} (ring str, A_1) шестичленного кольца молекулы пиридазина гармонические значения частот и интенсивностей слабо зависят от метода расчета и набора атомных функций. Учет ангармонических взаимодействий в приближении MP2/aug-cc-pVTZ незначительно меняет частоты и интенсивности большинства переходов. Что касается частот, то очевидным исключением являются переходы с участием возбужденных состояний валентных колебаний связей С–Н, обладающих значительной ангармоничностью. Для этих переходов ангармонический расчет предсказывает понижение частот приблизительно на 130 cm⁻¹ относительно гармонических значений. Возможно, большие расхождения между гармоническими и ангармоническими значениями частот переходов ν_5 и ν_9 возникли из-за трудностей учета взаимодействия близких по энергии состояний одного типа симметрии в программе Gaussian. Отметим, что переходы ν_5 и ν_9 неактивны в спектре электродипольного поглощения. Ради экономии места полный набор значений частот, интенсивностей и приведенных масс колебаний молекулы пиридазина приведен в табл. 2 только для расчета по методу CCSD/aug-cc-pVDZ. Значения приведенных масс колебаний μ содержат дополнительную информацию об участии атомных ядер в конкретном колебании.

Частоты и интенсивности колебательного спектра молекулы $Li_4C_4H_2N_2$ были рассчитаны в тех же приближениях, что и спектральные параметры молекулы пиридазина. Положительные значения частот всех нормальных колебаний свидетельствуют о стабильности данного соединения. Как и в случае молекулы пири-

Таблица 2. Значения частот ν (cm^{-1}) и интенсивностей S (km mol^{-1}) фундаментальных переходов и приведенной массы μ (atomic units) нормальных колебаний молекулы пиридазина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$

Переход	mp2-D-h	mp2-T-h	mp2-T-a	qcisd-D-h	ccsd-D-h		
	ν	ν	ν	ν	ν	S	μ
$\nu_1(\tau, A_2)$	359	356	425	363	366	0.0	4.257
$\nu_2(\text{bend}, B_1)$	363	367	362	373	377	7.9	3.071
$\nu_3(\text{bend}, B_2)$	610	617	612	620	621	< 0.1	7.701
$\nu_4(\text{bend}, A_1)$	660	666	659	670	671	3.1	6.799
$\nu_5(\text{bend}, A_2)$	732	746	901	736	737	0.0	7.324
$\nu_6(\omega\text{CH}, B_1)$	752	763	757	759	760	43	1.134
$\nu_7(\omega\text{CH}, A_2)$	923	939	949	936	936	0.0	1.246
$\nu_8(\omega\text{CH}, B_1)$	953	978	998	963	964	< 0.1	1.404
$\nu_9(\omega\text{CH}, A_2)$	964	986	1235	975	976	0.0	1.252
$\nu_{10}(\text{ring str}, A_1)$	981	991	969	986	992	8.6	7.014
$\nu_{11}(\text{bend}, B_2)$	1049	1061	1047	1048	1050	1.1	7.947
$\nu_{12}(\rho\text{CH}, B_2)$	1074	1083	1060	1080	1083	1.2	1.748
$\nu_{13}(\text{ring str}, A_1)$	1083	1089	1066	1088	1091	10	2.561
$\nu_{14}(\text{ring str}, A_1)$	1310	1309	1255	1149	1154	< 0.1	3.857
$\nu_{15}(\rho\text{CH}, B_2)$	1154	1162	1150	1166	1167	< 0.1	1.131
$\nu_{16}(\rho\text{CH}, A_1)$	1285	1297	1273	1310	1312	2.4	1.353
$\nu_{17}(\text{ring str}, B_2)$	1406	1423	1403	1434	1435	17	1.924
$\nu_{18}(\text{ring str}, A_1)$	1470	1477	1441	1480	1484	1.5	2.033
$\nu_{19}(\text{ring str}, B_2)$	1593	1600	1558	1627	1631	2.7	5.342
$\nu_{20}(\text{ring str}, A_1)$	1599	1604	1565	1631	1633	3.7	5.551
$\nu_{21}(\text{C-H}, B_2)$	3215	3208	3079	3202	3204	2.9	1.087
$\nu_{22}(\text{C-H}, A_1)$	3221	3214	3078	3209	3211	0.6	1.091
$\nu_{23}(\text{C-H}, B_2)$	3232	3226	3093	3220	3222	19	1.095
$\nu_{24}(\text{C-H}, A_1)$	3243	3239	3081	3232	3234	6.2	1.102

Примечание. Используются следующие краткие обозначения методов расчета: mp2-D-h (MP2/aug-cc-pVDZ harmonic), mp2-T-h (MP2/aug-cc-pVTZ harmonic), mp2-T-a (MP2/aug-cc-pVTZ anharmonic), ccsd-D-h (CCSD/aug-cc-pVDZ harmonic) и qcisd-D-h (QCISD/aug-cc-pVDZ harmonic).

дазина, гармонические значения частот слабо зависят от использованного метода расчета. Ангармонический расчет с использованием метода MP2/aug-cc-pVTZ предсказал понижение частот валентных колебаний C–H на $120\text{--}130\text{ cm}^{-1}$ и понижение на $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ частот первых пяти низкочастотных переходов относительно гармонических значений. Ангармонические поправки к частотам других переходов незначительны. В отличие от частот значения интенсивности переходов очень сильно зависят от метода расчета. Известно, что корректный расчет значений дипольного момента, интенсивностей переходов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей молекул, имеющих слабосвязанные электроны, требует тщательного учета электронной корреляции [16]. Для дипольного момента и поляризуемостей молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ это было показано в [13]. Метод MP2 недостаточно точен для этих целей. При расчете дипольного момента и интенсивностей спектральных переходов молекул с подвижной электронной оболочкой часто с успехом используется метод QCISD [17–19], который можно рассматривать как упрощенный вариант метода CCSD. В [17,19] метод QCISD был использован при расчете структуры и спектра молекулы озона и молекулярных комплексов с ее участием, а в [18] этот

метод был применен при расчете электрооптических параметров комплекса Xe : HI. В настоящей работе в качестве основных методов расчета молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ были выбраны методы CCSD и QCISD. Для дипольного момента $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ мы получили значения 2.222 a.u. (CCSD) и 2.027 a.u. (QCISD), которые достаточно близки к значению 2.191 a.u. [13]. Табл. 3 содержит рассчитанные значения частот и интенсивностей. Число фундаментальных переходов молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ каждого типа симметрии было определено в согласии с разложением колебательного представления на неприводимые представления:

$$\Gamma^{\text{vib}} = 11A_1 \oplus 5A_2 \oplus 4B_1 \oplus 10B_2.$$

Обсуждение результатов

Инфракрасные спектры молекул пиридазина, изолированных в твердом аргоне при $T = 10\text{ K}$, были зарегистрированы в [20]. Из эксперимента были определены частоты и относительные интенсивности переходов и выполнены расчеты частот и интенсивностей спектральных переходов с использованием метода B3LYP теории функционала плотности и набора атомных функций 6-311++G(d,p). Теоретические значения гармонических

Таблица 3. Значения частот ν (cm^{-1}) и интенсивностей S (km mol^{-1}) фундаментальных переходов нормальных колебаний молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$

Переход	ccsd-D-h		qcisd-D-h		Переход	ccsd-D-h		qcisd-D-h	
	ν	S	ν	S		ν	S	ν	S
$\nu_1(\omega\text{Li}, A_2)$	78	0.0	77	0.0	$\nu_{16}(\text{bend}, A_1)$	726	12	724	2.5
$\nu_2(\omega\text{Li}, B_1)$	80	0.2	78	0.4	$\nu_{17}(\text{bend}, A_2)$	753	0.0	750	0.0
$\nu_3(\rho\text{Li}, B_2)$	92	16	87	15	$\nu_{18}(\omega\text{CH}, B_1)$	921	4.9	922	4.7
$\nu_4(\omega\text{Li}, A_2)$	123	0.0	121	0.0	$\nu_{19}(\omega\text{CH}, A_2)$	973	0.0	974	0.0
$\nu_5(\rho\text{Li}, B_2)$	133	1.2	133	1.0	$\nu_{20}(\text{ring str}, A_1)$	1011	24	1000	10
$\nu_6(\omega\text{Li}, B_1)$	176	< 0.1	175	< 0.1	$\nu_{21}(\text{ring str}, A_1)$	1075	3.2	1070	1.7
$\nu_7(\text{LiCC}, \text{LiNN}, A_1)$	289	11	273	63	$\nu_{22}(\text{bend}, B_2)$	1085	25	1081	26
$\nu_8(\text{LiCC}, \text{LiNN}, A_1)$	301	58	299	1.5	$\nu_{23}(\text{ring str}, B_2)$	1188	35	1183	38
$\nu_9(\text{bend}, B_1)$	334	14	332	14	$\nu_{24}(\text{ring str}, A_1)$	1274	154	1272	0.4
$\nu_{10}(\text{bend}, A_2)$	366	0.0	362	0.0	$\nu_{25}(\rho\text{CH}, B_2)$	1337	8.4	1333	8.0
$\nu_{11}(\text{C-Li}, \text{N-Li}, B_2)$	371	1.4	371	1.7	$\nu_{26}(\text{ring str}, A_1)$	1437	11	1435	< 0.1
$\nu_{12}(\text{C-Li}, \text{N-Li}, B_2)$	414	19	413	17	$\nu_{27}(\rho\text{CH}, A_1)$	1492	66	1488	0.1
$\nu_{13}(\text{C-Li}, \text{N-Li}, A_1)$	417	<0.1	417	3.5	$\nu_{28}(\text{ring str}, B_2)$	1544	2.7	1533	1.8
$\nu_{14}(\text{C-Li}, \text{N-Li}, A_1)$	505	317	498	10	$\nu_{29}(\text{C-H}, B_2)$	3114	80	3111	80
$\nu_{15}(\text{bend}, B_2)$	699	0.1	697	0.1	$\nu_{30}(\text{C-H}, A_1)$	3116	24	3113	2.7

Примечание. Использованы те же краткие обозначения методов расчета, что и в табл. 2.

частот были масштабированы с коэффициентом 0.978, что позволило интерпретировать экспериментальные данные. Наши теоретические результаты (табл. 2) находятся в хорошем согласии с результатами этого эксперимента с точки зрения частот и относительных интенсивностей. Например, в [20] в качестве реперного единичного значения интенсивности выбрана интенсивность перехода в состояние симметрии B_2 с частотой 1045.5 cm^{-1} . Соседний переход симметрии A_1 на частоте 1062.7 cm^{-1} имеет относительную интенсивность 10.5. Наши ангармонические значения частот для этих двух переходов равны 1047 и 1066 cm^{-1} , а абсолютные значения интенсивностей равны 1.1 и 10.0 km mol^{-1} . Для наиболее интенсивных переходов ν_6 , ν_{10} , ν_{13} , ν_{17} , ν_{20} и ν_{23} отклонения ангармонических значений частот, вычисленных по методу MP2/aug-cc-pVTZ, от экспериментальных значений лежат в интервале $2-15 \text{ cm}^{-1}$. За исключением перехода с низкой интенсивностью ν_{14} разности между гармоническими значениями частот, вычисленными по методам MP2, QCISD и CCSD, очень малы. Как частоты, так и интенсивности, определенные в гармоническом приближении по методам QCISD и CCSD, практически совпадают. Ангармонические значения интенсивности, вычисленные по методу MP2/aug-cc-pVTZ, отличаются от гармонических значений в расчете по методу CCSD/aug-cc-pVDZ не более чем на 20%. Учитывая близость гармонических значений частот, вычисленных по методам MP2 и CCSD, и результаты ангармонического расчета MP2, можно предположить, что ангармонические CCSD-значения частот переходов ν_{21} , ν_{22} , ν_{23} и ν_{24} должны лежать в интервале $3075-3090 \text{ cm}^{-1}$. В согласии с экспериментом наш расчет предсказывает, что переход $\nu_6(\omega\text{CH}, B_1)$ является наиболее интенсивным переходом в спектре поглощения пиридазина.

В молекуле $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ колебания двух групп СН молекулы пиридазина заменяются колебаниями групп CLi и появляются колебания двух групп NLi, что увеличивает общее число колебаний на шесть по сравнению с молекулой пиридазина. Изменение общего силового поля может заметно поменять частоты и интенсивности переходов с участием колебаний кольца C_4N_2 . Анализируя форму и приведенные массы колебаний двух молекул и учитывая симметрию переходов, можно прийти к выводу, что некоторым переходам молекулы пиридазина соответствуют в несколько возмущенном виде конкретные колебания молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$. Например, переходу ν_4 пиридазина соответствует переход ν_{16} молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$. Укажем другие пары соответствующих друг другу переходов двух молекул: (ν_5, ν_{17}) , (ν_6, ν_{18}) , (ν_7, ν_{19}) , (ν_{10}, ν_{20}) , (ν_{11}, ν_{22}) , (ν_{13}, ν_{21}) , (ν_{16}, ν_{27}) .

Из табл. 3 видно, что низкочастотные колебания молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ с номерами 1–6 являются деформационными колебаниями, содержащими смещения атомов лития. Колебания ν_1 , ν_2 , ν_4 и ν_6 являются неплоскими, различным образом скоррелированными по фазе колебаниями двух связей C–Li и N–Li. При плоских колебаниях ν_3 и ν_5 расстояния Li_1-Li_2 и Li_3-Li_4 (рис. 2) практически не меняются. Частоты первых шести колебаний лежат в области $70-180 \text{ cm}^{-1}$, в которой обычно лежат частоты деформационных колебаний комплексов с водородной связью средней прочности. Формы колебаний, предсказанные методами CCSD и QCISD, заметно отличаются только в случае колебаний ν_7 и ν_8 . Согласно расчету CCSD, при колебании ν_7 углы CCLi и NNLi изменяются в фазе и амплитуда изменения углов CCLi больше. При колебании ν_8 углы CCLi и NNLi изменяются в противофазе и амплитуда изменения углов CCLi меньше. Согласно расчету QCISD, при колебании ν_7

изменяются только углы CCLi , а при колебании ν_8 — только углы NNLi . Это различие в форме колебаний приводит к небольшой разнице частот и к значительному расхождению в интенсивностях. Колебания $\nu_{11}-\nu_{14}$ состоят из различных комбинаций изменений длин связей C-Li и N-Li . Методы CCSD и QCISD дают очень близкие значения частот для фундаментальных переходов по этим колебаниям. Значения интенсивностей переходов, предсказанные двумя методами, тоже близки, за исключением перехода ν_{14} , для которого метод CCSD предсказывает наивысшую интенсивность в спектре поглощения этой молекулы. При колебании ν_{14} длины двух связей C-Li уменьшаются, когда длины связей N-Li увеличиваются, и наоборот. Следовательно, в процессе этого колебания степень локализации ВЗМО на двух противоположных парах атомов лития должна меняться, что должно вызвать перемещение двух слабосвязанных электронов. Поэтому производная дипольного момента молекулы по нормальной координате и, следовательно, интенсивность фундаментального перехода по этой моде могут быть велики. Отметим, что при колебании ν_{13} длины всех связей N-Li и C-Li изменяются в фазе и интенсивность перехода по этой моде близка к нулю. Расчет параметров перехода ν_{14} показывает, что несколько упрощенное описание электронной корреляции в методе QCISD по сравнению с методом CCSD слабо влияет на получаемое значение частоты, но может иметь драматические последствия при расчете интенсивности спектрального перехода. По-видимому, аналогичное перемещение электронов ВЗМО происходит при колебании ν_8 , при котором, согласно расчету по методу CCSD, углы LiCC и LiNN и, следовательно, расстояния Li_1-Li_2 и Li_3-Li_4 изменяются в противофазе. Метод CCSD предсказывает вторую по величине интенсивность фундаментальному переходу по моде ν_{24} . Отметим, что это колебание состоит из изменений длин связей и углов кольца C_4N_2 , которые сопровождаются изменением длин связей N-Li . Что касается указанных выше спектральных переходов молекулы пиридазина, которые сохраняют свою индивидуальность в спектре $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$, то в молекуле $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ они имеют, как правило, более высокую частоту и значительно измененную интенсивность. Например, наиболее интенсивный переход молекулы пиридазина $\nu_6(\omega\text{CH}, B_1)$ становится на порядок менее интенсивным и сдвигается на 161 cm^{-1} в сторону высоких частот. Переход по валентному колебанию $\nu_{29}(\text{C-H}, B_2)$ молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ имеет в четыре раза большую интенсивность, чем соответствующий переход $\nu_{23}(\text{C-H}, B_2)$ молекулы пиридазина, и меньшею на 108 cm^{-1} частоту.

Заключение

Рассчитаны частоты и интенсивности фундаментальных переходов колебательного спектра поглощения молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$, которая обладает признаками элек-

тридного соединения и может быть получена из молекулы пиридазина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ заменой двух атомов водорода атомами лития и присоединением двух других атомов лития к атомам азота. Равновесная ядерная конфигурация $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ и ее спектр рассчитывалась с использованием методов MP2, CCSD и QCISD с наборами атомных функций aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ. Для сравнения теми же методами были рассчитаны структура и спектр молекулы пиридазина. Спектральные параметры определялись как в гармоническом, так и в ангармоническом приближении. Теоретические значения параметров молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$, полученные с использованием метода CCSD, следует считать наиболее надежными. Рассчитанные значения частот и интенсивностей фундаментальных переходов исходной молекулы пиридазина находятся в прекрасном согласии с экспериментальным спектром этой молекулы в аргоновой матрице [20]. Для молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ предсказано появление очень интенсивной полосы поглощения ($S = 317\text{ km mol}^{-1}$) на частоте 505 cm^{-1} , соответствующей колебаниям связей C-Li и N-Li . Ее высокая интенсивность объясняется возмущением в процессе данного колебания высшей занятой молекулярной орбитали, на которой находятся два слабосвязанных электрона. По этой же причине высокой интенсивностью обладает переход на частоте 301 cm^{-1} по моде, связанной с колебаниями углов LiCC и LiNN , и переход на частоте 1274 cm^{-1} . Наиболее интенсивный переход пиридазина на частоте 760 cm^{-1} становится на порядок менее интенсивным в молекуле $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ и значительно увеличивает свою частоту, а довольно сильный переход $\nu_{23}(\text{C-H}, B_2)$ увеличивает интенсивность в четыре раза и сдвигается в сторону низких частот на 108 cm^{-1} . Таким образом, из сравнения результатов расчетов молекул $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ и $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$ следует, что при внедрении в молекулу пиридазина атомов лития не только появляются новые интенсивные полосы, но также наблюдаются значительные изменения в положении и интенсивности полос, присутствующих в спектре пиридазина. Значения спектральных параметров молекулы $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$, полученные с применением метода CCSD, достаточно надежны, но для уточнения значений интенсивностей некоторых ИК полос поглощения желателен расчет этого параметра более совершенными методами.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00520.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Ellaboudy A., Dye J.L., Smith P.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6490.
- [2] *Dye J.L.* // Science. 1990. V. 247. P. 663.
- [3] *Dye J.L.* // Science. 2003. V. 301. P. 607.
- [4] *Dye J.L.* // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. P. 1564.
- [5] *Matsuishi S., Toda Y., Miyakawa M., Hayashi K., Kamiya T., Hirano M., Tanaka I., Hosono H.* // Science. 2003. V. 301. P. 626.
- [6] *Lee K., Kim S.W., Toda Y., Matsuishi S., Hosono H.* // Nature. 2013. V. 494. P. 336.
- [7] *Dalton L.R., Sullivan Ph.A., Bale D.H.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 25.
- [8] *Lipscomb W.N.* Boron Hydrides. N. Y.: W.A. Benjamin, 1963.
- [9] *Zhao S., Kan E., Li Zh.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2016. V. 6. P. 430.
- [10] *Muhammad Sh., Xu H., Su Zh.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 923.
- [11] *Postils V., Garcia-Borràs M., Solà M., Luis J.M., Matito E.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 4865.
- [12] *Gao Y., Wu H.-Q., Sun Sh.-L., Xu H.-L., Su Zh.-M.* // J. Mol. Model. 2015. V. 21. P. 23.
- [13] *Oliveira I.M., Castro M.A., Leão S.A., Fonseca T.L., Pontes R.B.* // Int. J. Quantum Chem. 2018. V. 118. P. 25661.
- [14] *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [15] *Bloino J.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 5269.
- [16] *Maroulis G.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 6846.
- [17] *Tachikawa H., Abe Sh., Iyama T.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 1167.
- [18] *Preller M., Grunenberg J., Bulychev V.P., Bulanin M.O.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 174302.
- [19] *Bulanin K.M., Bulychev V.P., Herrebut W., Shchepkin D.N.* // Spectrochim. Acta A. 2014. V. 117. P. 713.
- [20] *Breda S., Reva I.D., Lapinski L., Nowak M.J., Fausto R.* // J. Mol. Struct. 2006. V. 786. P. 193.