УДК 544.435:544.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И КВАНТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В β,β'-ТРИКЕТОНАХ[1]

Бердышев Д. В.[2] ***Гузев М. А.***[3] ***Израильский Ю. Г.***[4]

THE HYDROGEN BONDING IN β,β'-TRIKETONES

Berdyshev D. V., Guzev M. A., Izrailskii Yu. G.

Properties of the diabatic potentials of hydrogen bonds in 2-acetylcyclopent-4-en-1,3-dione (ACP-en-D) and 2-acetylcyclopentan-1,3-dione (ACP-an-D) molecules were studied. The comparison of numerical calculations for one-dimensional and two-dimensional dynamical models was done. The influence of nonlinear effects on vibrational spectrum was investigated.

Keywords: diabatic potential, hydrogen bond, anharmonism

Перенос протона внутри водородных связей играет ключевую роль в обеспечении многих жизненно важных биохимических процессов, таких как фотосенсибилизация, конформационная перестройка рецепторов, внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии, активация C – C и C – H связей и других. Во многих случаях такой процесс переноса выступает в качестве переключателя, управляющего оптическими и магнитными свойствами молекул, а также их способностью вступать в реакции с активными формами кислорода [1–7]. Изучение механизмов, по которым протекают эти реакции, имеет фундаментальное значение при решении различных задач в физике, химии, медицине и биологии. Поэтому исследование структуры потенциалов, в которых происходит движение протона, и пределов применимости модельных представлений для их описания является важной проблемой.

В данной работе рассматривается задача о движении протона в двумерных (2D) и одномерных (1D) ангармонических диабатических потенциалах (ДП), построенных для реакций внутримолекулярного переноса протона в молекулах 2-ацетилциклопент-4-ен-1,3-диона (АЦП-ен-Д, соединение 1) и 2-ацетилцикло пентан-1,3-диона (АЦП-ан-Д, соединение 2) (рис. 1).

Эти соединения относятся к природным циклопентеновым β, β'-трикетонам, обладающим большим биологическим действием в отношении патогенных микроорганизмов, многочисленных линий различных опухолевых клеток и ряда ферментов человека [8]. Рассчитываемые ДП дают представление об изменениях энергии молекулы при движениях атома водорода, происходящих без перестройки ее «углеродного скелета». На первый взгляд предлагаемая двумерная постановка задачи представляется упрощенной, поскольку для полного анализа поведения системы необходимо исследовать многомерную задачу, включая в рассмотрение движение по реорганизационным модам, которое собственно и обеспечивает переход из одного минимума на глобальной ППЭ в другой [9]. Однако в случае достаточно высокого потенциального барьера в рамках предложенного приближения можно выполнить оценку влияния ангармоничности поверхности потенциальной энергии (ППЭ) на энергию (E) и волновую функцию (ВФ) основного колебательного состояния. Анализ форм этих колебаний соединений 1 и 2, находящихся в тауто-

[1]Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН (09-II-СУ-03-002).

[2]Бердышев Дмитрий Витальевич, научный сотрудник ТИБОХ Дальневосточного отделения РАН; e-mail: berdyshev@piboc.dvo.ru

[3]Гузев Михаил Александрович, член-корреспондент РАН, директор ИПМ Дальневосточного отделения РАН; e-mail: guzev@iam.dvo.ru

[4]Израильский Юрий Григорьевич, канд. техн. наук, старший научный сотрудник ИАПУ Дальневосточного отделения РАН; e-mail: izrailsk@iacp.dvo.ru

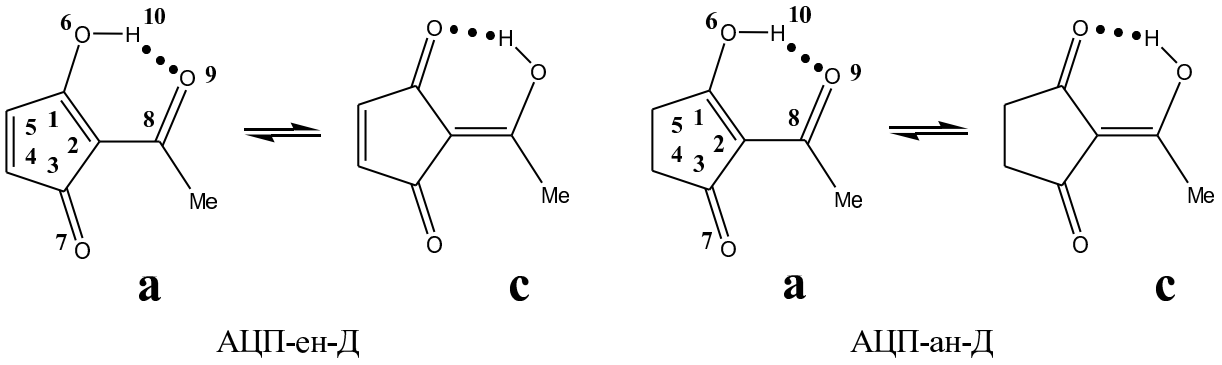


Рис. 1

мерной форме **c** (при $T = 300$ K молекула АЦП-ен-Д находится исключительно в виде таутомерной формы **c**, а молекула АЦП-ан-Д представлена обеими таутомерными формами приблизительно в равных количествах), показывает, что O – H колебание более чем на 95 % определяется движением атома водорода. В частности, для АЦП-ен-Д в пространстве масс-взвешенных декартовых координат форма нормированного на единицу вектора нормального колебания ν(O – H) на 97 % определяется смещениями атома водорода, происходящими в плоскости молекулы. Это позволяет надеяться, что трех- и даже двумерная диабатическая ППЭ может стать не слишком грубым приближением при исследовании полной многомерной задачи, если рассматриваются низколежащие колебательные состояния.

1. Расчет потенциалов

Молекулы АЦП-ен-Д и АЦП-ан-Д помимо ненасыщенного (в первом случае) и насыщенного (во втором) пятичленного цикла содержат шестичленный хелатный цикл $-$C(2) = C(1) $-$ O(6) $-$ H(10) ... O(9) = C(8) $-$C(2), чем определяются многие их уникальные свойства, в частности, способность этих соединений претерпевать таутомерные превращения в результате внутримолекулярного переноса протона (**a** $\leftrightarrow$ **c** переходы). Для них характерны смещения атома водорода из положения равновесия на величину порядка 1 Å, тогда как амплитуды колебаний атомов водорода в жестких молекулах составляют величину порядка $\Delta R(\mathrm{X}-\mathrm{H}) \leqslant 0,1$ Å (где X = C, N, O или P). Поэтому для описания даже основного колебательного состояния таких молекул требуется информация о потенциалах в широком интервале смещений атома водорода из положения равновесия.

Численный расчет исследуемых двумерных диабатических потенциалов был выполнен в рамках теории функционала плотности с применением обменно-корреляционного функционала B3LYP [10] и валентно-расщепленного базиса атомных орбиталей 6-31G(d). Несмотря на ограниченность данного базисного набора, он, тем не менее, позволяет приемлемым образом передать количественные характеристики внутримолекулярных водородных связей (ВМ-ВС) данных соединений. В частности, высота потенциального барьера для таутомерного перехода из формы **c** в форму **a** ($V^{\neq}_{\mathbf{c}\to\mathbf{a}}$) в случае соединения 2, оцененная этим методом, равна 2,98 ккал моль$^{-1}$, что близко к величинам 2,61 и 3,08 ккал моль$^{-1}$, полученным методами B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ (наши данные). В работе используются различные внесистемные единицы, связанные между собой соотношениями: 1 хартри $= 4,35974417 \cdot 10^{-18}$ Дж $= 27,2113845$ эВ $= 627,51$ ккал моль$^{-1}$; 1 эВ $= 8\,065,52$ см$^{-1}$.

Равновесное расстояние $R_{\mathrm{O}-\mathrm{O}}$ для таутомера **c** равно 2,5854 Å, а соответствующие значения, полученные методами B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ, равны 2,5557 Å и 2.5431 Å соответственно. Для молекулы АЦП-ен-Д барьеры $V^{\neq}_{\mathbf{c}\to\mathbf{a}}$ и равновесные расстояния $R_{\mathrm{O}-\mathrm{O}}$, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ, соответственно равны 7,44, 6,94, 6,64 ккал моль$^{-1}$ и 2,6705 Å, 2,6504 Å, 2,6429 Å.

Изолинии рассчитанных двумерных потенциалов $V_{2D-\text{ен}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$ и $V_{2D-\text{ан}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$ для соединений 1 и 2 соответственно, где $(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$ — координаты мостикового ато-

ма водорода, представлены на рис. 2. Из него видно, что потенциалы качественно похожи — оба двухъямные, асимметричные, более глубокая яма относится к таутомерной форме **c**, равновесная геометрия которой выбрана в качестве репера. Долины, соответствующие плоскостным деформационным колебаниям, характеризуют их как «орбитальные» движения атома водорода H(10) вокруг атомов кислорода O(9) или O(6) при $R_{\mathrm{O-O}} \approx \mathrm{const}$. Однако асимметрия потенциалов для рассматриваемых молекул разная, что проявляется как в расположении максимумов функций $V_{2D-\mathrm{ен}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}} = \mathrm{const})$ и $V_{2D-\mathrm{ан}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}} = \mathrm{const})$, так и в характеристиках одномерных сечений ДП вдоль вектора $R_{\mathrm{O(9)-H(10)}}$. Пунктирными линиями, проходящими через дно потенциальных ям, нанесены сечения вдоль этих векторов для равновесных значений (обозначено индексом 'e') валентного угла $\alpha \equiv \angle\mathrm{H(10)} - \mathrm{O(9)} - \mathrm{C(8)}$. Из рис. 2 видно, что высота барьера, вычисляемая как разность энергий в седловой точке и в глобальном минимуме на двумерном потенциале, отличается для соединений 1 и 2 почти в два раза: для 1 она равна 0,81 эВ, а для 2 — 0,46 эВ.

На рис. 3 приведены одномерные сечения $V_i(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha = \mathrm{const})$, построенные для разных значений угла α (i = соединение 1 или 2). Рис. 3 показывает, что изменение в величине валентного угла α приводит к практически одинаковым (для соединений 1 и 2) смещениям минимумов одномерных сечений $V_i(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha = \mathrm{const})$ относительно значений энергии молекул в их равновесных конфигурациях. При этом таутомерной форме **a** для такого одномерного потенциала при $\alpha \geqslant 95^{\mathrm{o}}$ соответствуют либо плато, либо очень неглубокие локальные минимумы.

2. Уравнения для 1D и 2D моделей

С целью исследования влияния численных характеристик потенциалов на спектр и колебательные волновые функции численным методом Арнольди-Ланцоша [11] были построены решения уравнения Шредингера для одномерного $V(\xi) = V_i(m_{\mathrm{H}}^{1/2} \cdot R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha = \mathrm{const})$ и двумерных потенциалов $W(x,y) \equiv V_{2D-\mathrm{ен}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$ или $W(x,y) \equiv V_{2D-\mathrm{ан}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{d\xi^2} + V_i(\xi)\right]\Psi(\xi) = E \cdot \Psi(\xi), \qquad (2.1)$$

$$\hat{H}\Psi(x,y) = E \cdot \Psi(x,y), \qquad (2.2)$$

где

$$\hat{H} \equiv \left[-\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + W(x,y)\right]$$

при дополнительном условии, что волновые функции $\Psi(\xi) = 0$ и $\Psi(x,y) = 0$ на границах области, в которой задан потенциал.

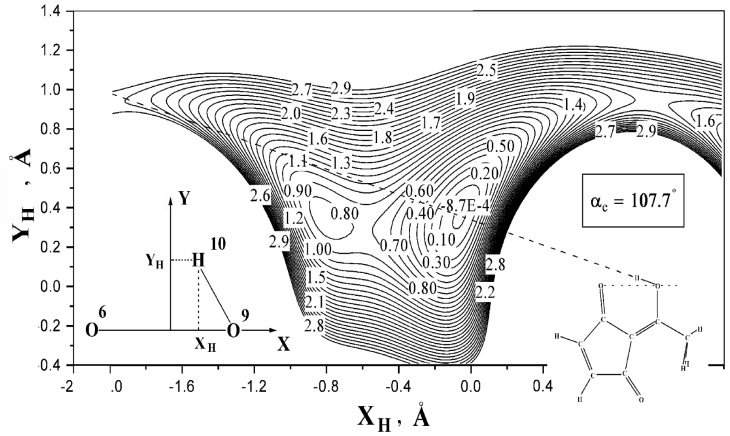
Сопоставление результатов решения уравнений (2.1) и (2.2) дает возможность изучить влияние размерности используемой модели на рассчитываемый спектр и колебательные волновые функции. Интегрирование двумерного уравнения Шредингера проведено на сетке размерности $\{281 \times 161\}$. Для одномерных задач использовалась равномерная сетка с шагом $\Delta R_{\mathrm{O-H}} = 0{,}01\,\text{Å}$. В двумерном случае отнесение состояний по типам колебаний осуществлялось на основе визуального анализа двумерных колебательных волновых функций.

3. Результаты расчетов спектральных характеристик для 1D и 2D моделей

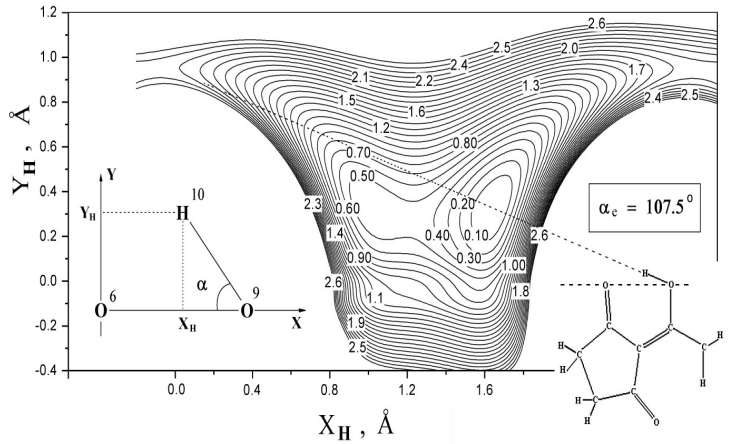
Результаты решения одномерных задач приведены на рис. 4, а двумерных — на рис. 5, 6 и в таблице.

На рис. 4а для сравнения характерных масштабов моделирования свойств ППЭ стрелками у дна потенциальной ямы обозначена область $\{R_{\mathrm{O-H},e} \pm \Delta R\}$, обычно выбираемая для расчета матриц Гессиана при проведении анализа нормальных колебаний. На рисунках также приведена колебательная функция распределения $\Psi^T = \sum_i \left[g_i \cdot \Psi_i^2(R_{\mathrm{O-H}})\right]$, где g_i — заселенность колебательного уровня, рассчитанная при $T = 300$ K. Суммирование проведено по двадцати нижним колебательным уровням.

Энергия основного колебательного состояния для частицы с массой $\mu = m_{\mathrm{H}}$ в потенциале $V_2(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha = \alpha_e)$ равна $1\,361$ см$^{-1}$, что дает оценку частоты $\nu_{\mathrm{анг}}(\mathrm{O-H}) = 2\,722$ см$^{-1}$. Найденная на основе расчета матрицы Гессиана (для соединения 2 в таутомерной форме **c**) частота гармонических колебаний равна $2\,976{,}7$ см$^{-1}$. Учет ангармоничности ППЭ в рамках такой одномерной модели приводит к понижению теоретической величины $\nu(\mathrm{O-H})$ на ≈ 254 см$^{-1}$. Для сопоставления этих величин с результатами решения двумерного уравнения Шредингера (2.2) с потенциалом $V_{2D-\mathrm{ан}}(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$ необходимо провести отнесение состояний



а)



б)

Рис. 2. Диабатические потенциалы ВМВС для соединений АЦП-ен-Д (а) и АЦП-ан-Д (б)

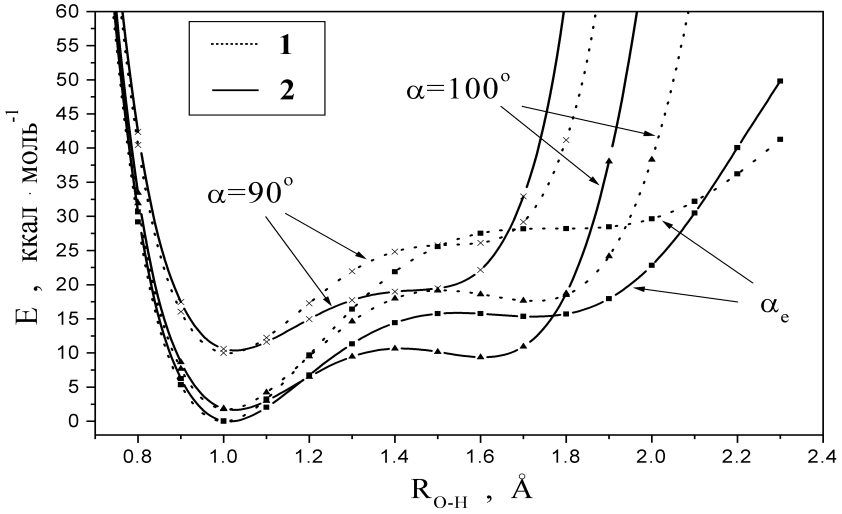


Рис. 3. Одномерные сечения $V_i(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha = \mathrm{const})$ для соединений 1 и 2

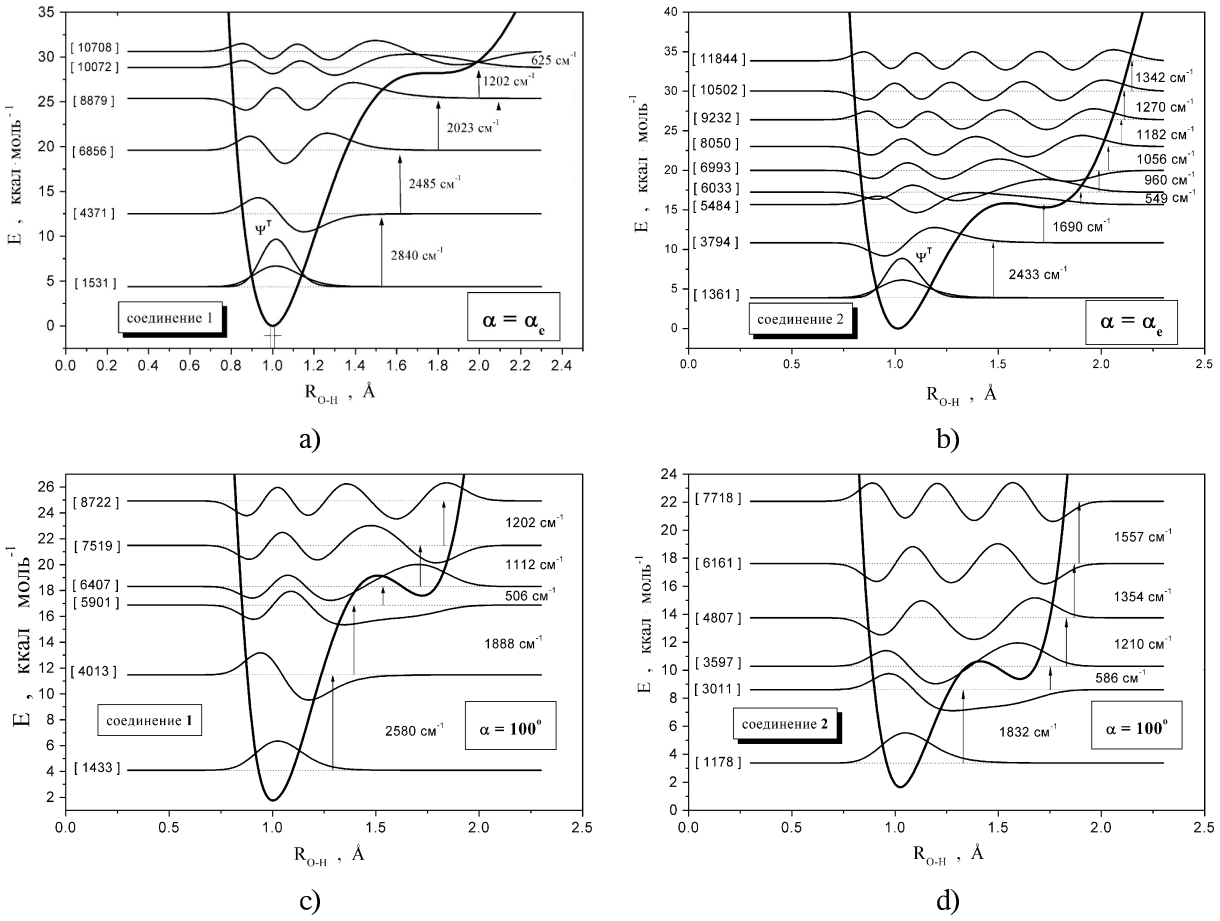


Рис. 4. Колебательные спектры и колебательные волновые функции, найденные из решения одномерных уравнений Шредингера для движения частицы с массой $\mu = m_{\mathrm{H}}$ в потенциалах $V_i(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha = \mathrm{const})$

по типам колебаний. Напомним, что в одномерном случае квантовое число $v1$ рассматриваемого состояния равно количеству корней уравнения $\Psi(\xi) = 0$. Так, например, для соединения 1 (рис. 4a) состояние с энергией 6 856 см$^{-1}$ характеризуется волновой функцией, имеющей два корня. Следовательно, она соответствует двукратно-возбужденному колебанию $\nu(\mathrm{O-H})$ молекулы. В двумерном случае аналогом корней служат узловые линии, определяющие точки в конфигурационном пространстве, в которых функция $\Psi(X_{\mathrm{H}}, Y_{\mathrm{H}})$ обращается в ноль. Так, число узловых линий, ориентированных в направлении радиус-вектора $R_{\mathrm{O(9)-H(10)}}$, задает колебательное квантовое число $v2$ для плоскостного деформационного колебания. В соответствии с этим «правилом» второй, четвертый, седьмой и пятнадцатый уровни в 2D-теоретическом спектре для соединения 2 относятся к одно-, дву-, трех- и пятикратно возбужденным колебаниям $\delta(\mathrm{H(10)-O(9)-C(8)})$ (рис. 5).

Для отнесения состояния по типам колебаний используются квантовые числа: $\nu(\mathrm{O(9)-H})$ — $[v1]$; $\delta_{\mathrm{C-O(9)-H}}$ — $[v2]$; $\nu(\mathrm{O(6)-H})$ — $[v3]$; $\delta_{\mathrm{C-O(6)-H}}$ — $[v4]$; Ω_{ac} — объединенное состояние для левой (**a**) и правой (**c**) потенциальных ям (таблица). Например, запись $\Omega_{\mathrm{ac}}(v1, v4)$ означает преимущественный вклад в колебательную моду от колебаний, квантование которых задается числами $[v1]$ и $[v4]$. Индексы '$\cap$' и '$\cup$' характеризуют траектории, к которым перпендикулярны узловые линии ВФ обобщенных состояний.

При энергиях, больших высоты потенциального барьера $V_2^{\neq}(\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{a})$, волновые функции колебаний других типов оказываются делокализованными по всей области конфигурационного пространства, доступной для классического колебательного движения между левой и правой отталки-

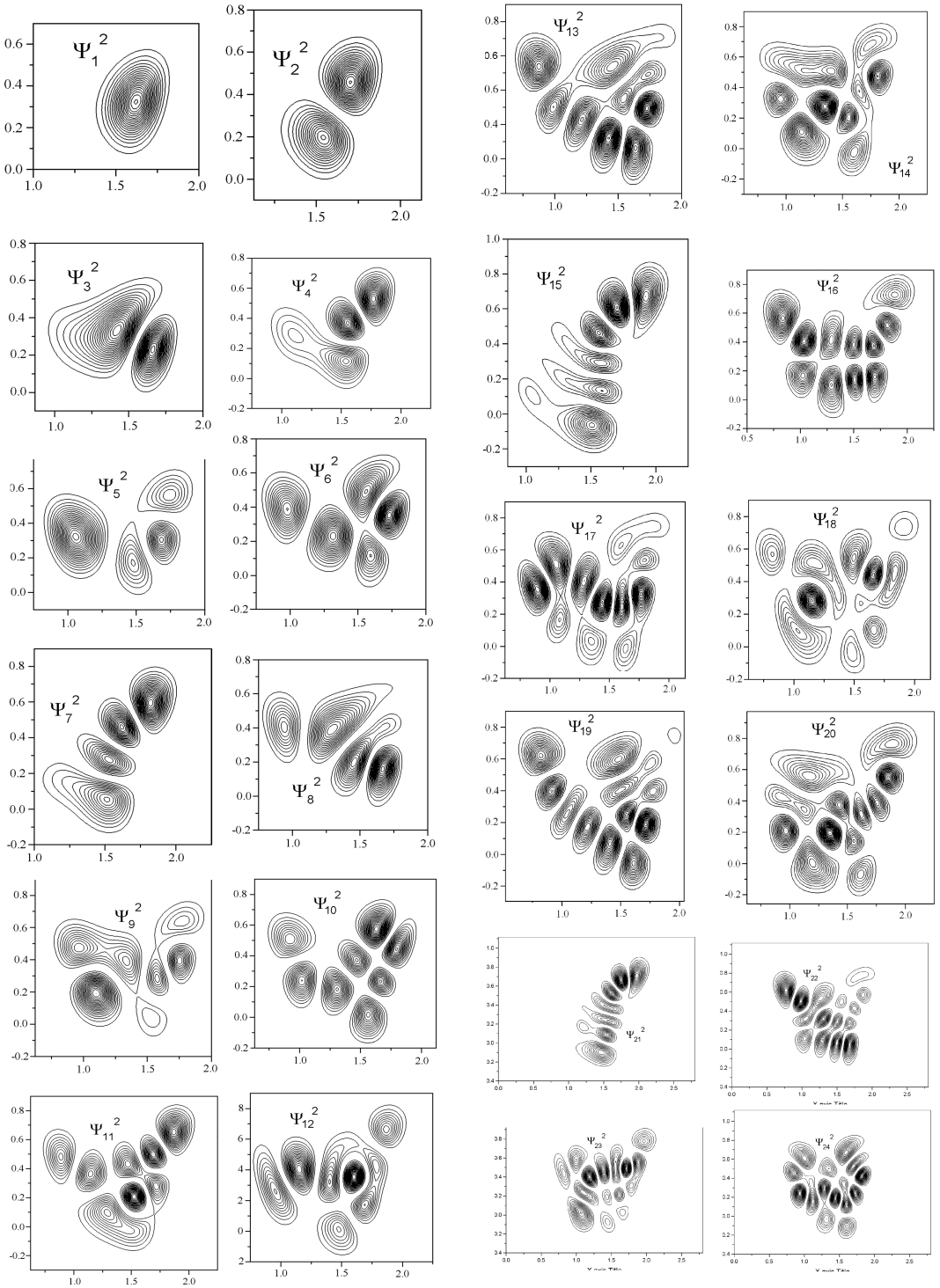


Рис. 5. Квадраты волновых функций нижних колебательных состояний для движения частицы с массой $\mu = 1$ ат. ед. м. в потенциале $V_{2D-\text{ан}}(X_\text{Н}, Y_\text{Н})$

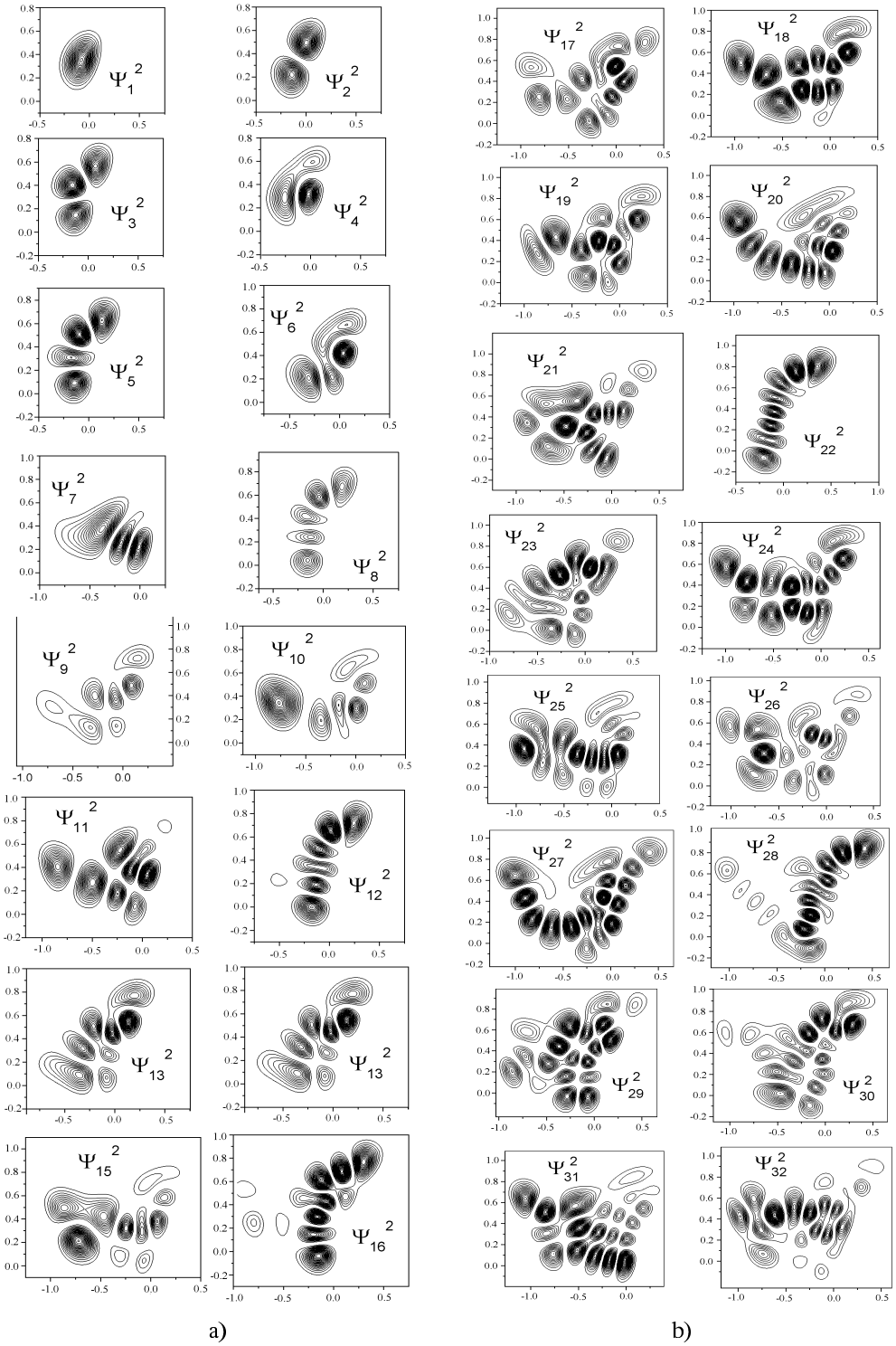


Рис. 6. Квадраты волновых функций нижних колебательных состояний для движения частицы с массой $m = 1$ ат. ед. м. в потенциале $V_{2D-\text{ен}}(X_{\text{H}}, Y_{\text{H}})$

вательными стенками двумерного потенциала. В случае резонансов, в результате взаимодействия между колебательными уровнями, локализованными в левой и правой потенциальных ямах, образуются обобщенные состояния, как, например, состояние с номером 5 (таблица). Оно соответствует однократно-возбужденному валентному колебанию $\nu(\mathrm{O}(9)-\mathrm{H})$ с $v1=1$, смешанному с основным колебательным состоянием для левой потенциальной ямы (с нулевой энергией ZPE). Частота собственно колебания $\nu(\mathrm{O}(9)-\mathrm{H})$ может быть найдена как разность энергий третьего и основного колебательных состояний (относительная энергия $E_{rel;\,3}$):

$$\nu^{2D}(\mathrm{O}(9)-\mathrm{H}) = E_{rel;\,3} = \\ = E^{2D}_{3;\,(v1=1,\,v2=0)} - E^{2D}_{3;\,(v1=0,\,v2=0)} = \\ = 4\,397,2 - 2\,104,5 \text{ см}^{-1} = 2292,7 \text{ см}^{-1}.$$

Эта величина на ≈ 140 см$^{-1}$ меньше значения $\nu^{1D}(\mathrm{O}-\mathrm{H}) = 2\,433$ см$^{-1}$, найденного на основе одномерной модели с потенциалом $V_2(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha=\alpha_e)$. Как видно из рис. 5, среди возможных колебательных состояний отсутствуют чистые обертоны колебания $\nu(\mathrm{O}(9)-\mathrm{H})$. Есть еще лишь несколько состояний, которые могут быть отнесены к составным колебаниям с участием колебания $\mathrm{O}-\mathrm{H}$, — пятое, шестое, восьмое и десятое. Для всех них квантовое число $v1=1$.

Таким образом, расхождение в предсказываемых на основе 2D- и 1D- моделей спектрах становится очень большим, когда переход совершается на колебательный уровень с энергией, большей, чем высота потенциального барьера у одномерного потенциала $V_2(R_{\mathrm{O-H}};\ \alpha=\alpha_e)$. Результаты решения двумерного уравнения Шредингера с потенциалом $V_{2D-\text{ен}}(X_{\mathrm{H}},Y_{\mathrm{H}})$ представлены на рис. 6. Состояниям с квантовыми числами $[v1=1;\,v2=0]$ и $[v1=2;\,v2=0]$ — валентному $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ колебанию и его первому обертону — соответствуют четвертый и восьмой колебательные уровни.

Переход с уровня $[v1=0;\,v2=0]$ на уровень $[v1=1;\,v2=0]$, согласно 2D-модели, происходит с поглощением кванта с частотой $\nu^{2D}_{ZPE\to v1=1}(\mathrm{O–H}) = 2\,832$ см$^{-1}$. Это лишь на 8 см$^{-1}$ меньше частоты, рассчитанной на основе 1D-модели. Дважды возбужденному O–H колебанию в 2D-спектре соответствует уровень с энергией, на $\approx 0,02$ эВ превышающей энергию, которой характеризуется седловая точка на двумерной ППЭ $V_{2D-\text{ен}}(X_{\mathrm{H}},Y_{\mathrm{H}})$. Переход с уровня $[v1=1;\,v2=0]$ на уровень $[v1=2;\,v2=0]$ происходит с поглощением кванта с частотой 2 255 см$^{-1}$, что на 230 см$^{-1}$ меньше энергии аналогичного перехода, рассчитанной в рамках 1D-модели.

Визуальный анализ 2D-волновых функций не позволяет выделить в 2D-спектре больше ни одного «чистого» обертона O–H колебания. Как и в случае соединения 2, вследствие геометрических и энергетических характеристик двумерного потенциала для уровней с энергиями $E > V^{\neq}$ радиальное движение, начинающееся в правой (глубокой) потенциальной яме, соответствует плоскостному деформационному движению в левой яме, при этом в области конфигурационного пространства между потенциальными ямами атом водорода стремится «срезать угол» и туннелирует сквозь потенциальный барьер. С ростом энергии нелинейные эффекты приводят к усложнению формы волновых функций и появлению состояний, напоминающих «квантовые шрамы» [12]. «Квантовые шрамы» — это дословный перевод принятого в публикациях по квантовому хаосу термина “quantum scars”. Среди множества волновых функций с такой хаотичной структурой встречаются функции с очень регулярной структурой, соответствующие высоковозбужденным обертонам плоскостного деформационного колебания $\delta(\mathrm{H}(10)-\mathrm{O}(9)-\mathrm{C}(8))$ (например, сорок восьмой квантовый уровень соответствует одиннадцатому обертону данного колебания). Под «регулярностью структуры» двумерной волновой функции понимается наличие одного или двух выделенных направлений, вдоль которых (или перпендикулярно к которым) преимущественно ориентированы узловые линии.

Заключение

Сравнение двумерных волновых функций, рассчитанных для двух качественно столь похожих потенциалов $V_{2D-\text{ен}}(X_{\mathrm{H}},Y_{\mathrm{H}})$ и $V_{2D-\text{ан}}(X_{\mathrm{H}},Y_{\mathrm{H}})$, можно рассматривать в качестве иллюстрации к вопросу о влиянии искажений формы потенциала (вследствие внешних возмущений) на динамику переноса протона в системах, содержащих внутримолекулярную водородную связь $\mathrm{O}-\mathrm{H}\cdots\mathrm{O}$

Энергии ($E/\text{см}^{-1}$), относительные энергии ($E_{rel}/\text{см}^{-1}$) и отнесение колебаний, рассчитанных в рамках двумерной модели с потенциалами $V_{2D-\text{ен}}(X_\text{H}, Y_\text{H})$ и $V_{2D-\text{ан}}(X_\text{H}, Y_\text{H})$ и с массой $\mu = m_\text{H}$

	соединение 1			соединение 2		
№	E	E_{rel}	Форма колебания	E	E_{rel}	Форма колебания
1	2 104,2	0		2 104,5	0	
2	3 493,1	1 388,9	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 1$	3 510,4	1 405,9	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 1$
3	4 815,4	2 711,2	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 2$	4 397,2	2 292,7	$\nu_{\text{O–H}}$; $v1 = 1$
4	4 936,3	2 832,1	$\nu_{\text{O–H}}$; $v1 = 1$	4 839,0	2 734,5	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 2$
5	6123.2	4019.0	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 3$	5 036,7	2 932,2	$\Omega(v1 = 1; \mathbf{a} = zpe)$
6	6294.8	4190.6	$\Omega(v1 = 1; v2 = 1)$	5 808,9	3 704,4	$\Omega(v1 = 1; v2 = 1; \mathbf{a} = zpe)$
7	7 190,7	5 086,4	$\nu_{\text{O–H}}$; $v1 = 2$	6 162,1	4 057,6	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 3$
8	7 403,4	5 299,2	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 4$	6 376,6	4 272,0	$\Omega(v1 = 1; v3 = 1)$
9	7 559,2	5 455,0	$\Omega_{\text{ac}}(v1 = 1; v2 = 2)$	6 588,7	4 484,2	Ω_{ac}
10	7 781,0	5 676,8	$\Omega_{\text{ac}}(\cup; \mathbf{a} = zpe)$	7 272,7	5 168,2	$\Omega(v1 = 1; v2 = 2; v4 = 1)$
11	8 516,0	6 411,8	$\Omega(v1 = 2; v2 = 1; v3 = 1)$	7 378,6	5 274,1	$\Omega_{\text{ac}}(\cup)$
12	8 665,3	6 561,1	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 5$	7 514,6	5 410,1	$\Omega_{\text{ac}}(\cap)$
13	8 839,9	6 735,7	$\Omega(v1 = 1; v2 = 3)$	7 983,5	5 879,0	$\Omega_{\text{ac}}(v4, v1, v2)$
14	9 128,7	7 024,5	$\Omega_{\text{ac}}(v1 = 3; v3 = 1)$	8 163,5	6 059,0	Ω_{ac}
15	9 300,0	7 195,8	$\Omega_{\text{ac}}(\cup)$	8 540,1	6 435,6	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 5$
16	9 868,9	7 764,7	$\delta_{\text{C–O–H}}$; $v2 = 6$	8 704,9	6 600,4	$\Omega_{\text{ac}}(\cup)$
17	9 974,2	7 870,0	$\Omega_{\text{ac}}(v1 = 1; v2 = 4)$	8 972,9	6 868,4	Ω_{ac}
18	10 035,8	7 931,6	$\Omega_{\text{ac}}(\cap)$	9 017,7	6 913,2	Ω_{ac}
19	10 193,1	8 088,9	$\Omega_{\text{ac}}(\cap)$	9 528,2	7 423,7	$\Omega_{\text{ac}}(v4, v1, v2)$
20	10 680,1	8 575,9	$\Omega_{\text{ac}}(v1, v4)$	9 657,2	7 552,6	Ω_{ac}

типа. При этом можно выделить несколько общих закономерностей:

1. Для обеих молекулярных систем в спектре удается выделить состояние, соответствующее «чистому» $\text{O} - \text{H}$ колебанию.

2. Начиная с энергий, равных или превышающих высоту барьера двумерного потенциала, в спектре появляются делокализованные состояния. Часть этих состояний описывается волновыми функциями, у которых одна или несколько узловых линий ортогональны траектории наискорейшего спуска из седловой точки в минимумы ППЭ. Такие состояния, обозначенные символом '$\cup$', можно трактовать как обобщенное изомеризационное колебание, приводящее к таутомерному переходу. Также реализуются объединенные состояния другого типа, в которых линии, соединяющие максимумы соседних пиков квадратов волновых функций, ложатся на дугу, концы которой в областях потенциальных ям приближенно следуют направлениям, задаваемым векторами $R(\text{O}_\text{i} - \text{H})$. Такие состояния, обозначенные символом '$\cap$', могут трактоваться как объединенное валентное $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ колебание, в которое вовлечены оба атома кислорода.

3. Вплоть до энергий, равных энергиям переходных состояний для реакций, ведущих к разрыву водородной связи, сохраняется квантование плоскостного деформационного колебания $\delta(\text{H}(10) - \text{O}(9) - \text{C}(8))$.

Следует отметить, что такая «природная» V-образная форма потенциала водородной связи приводит к значительным нелинейным эффектам в динамике переноса протона при энергиях выше потенциального барьера. В частности, в колебательном спектре, характеризующем движение мостикового протона в диабатических потенциалах вида $V_{2D}(X_\text{H}, Y_\text{H})$, реализуются состояния, в значительной мере локализованные в мелкой потенциальной яме. Это позволяет предположить, что в определенных возбужденных колебательных состояниях протекание реакции таутомеризации (удержание мостикового протона в мелкой потенциальной яме) не требует обязательного выполнения условия о скоррелированности движения мостикового протона и движений по реорганизационным модам. Как следствие, движение по последним, приводящее к перестройке углеродного скелета молекулы, в этих случаях не обязательно будет приводить к инициированию таутомерного перехода. И наоборот, сам переход, пусть и с меньшей вероятностью, может происходить без кардинальной перестройки всей молекулы.

Литература

1. *Kraus G. A., Zhang W., Fehr M. J., Petrich J. W., Wannemuehler Y., Carpenter S.* Research at the Interface between Chemistry and Virology: Development of a Molecular Flashlight // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. P. 523–535.
2. *Huynh M. H. V., Meyer T. J.* Proton-Coupled Electron Transfer // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 5004–5064.
3. *Desiraju G., Steiner T.* The Weak Hydrogen Bond: Applications to Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press: New York, 1999. 507 p.
4. *Özen A. S., Doruker P., Aviyente V.* Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 13506–13514.
5. *Kohen A., Kannio R., Bartolucci S., Klinmann J. P.* Enzyme dynamics and hydrogen tunneling in a thermophilic alcohol dehydrogenase // Nature. 1999. Vol. 399. P. 496–499.
6. *Kohen A., Klinmann J. P.* Enzyme catalysis: Beyond Classical paradigms // Acc. Chem. Res. 1998. Vol. 31. P. 397–404.
7. *Бердышев Д. В., Глазунов В. П., Новиков В. Л.* Изучение механизмов антиоксидантного действия 2, 3, 5, 6, 8-пентагидрокси-7-этил-1,4-нафтохинона (эхинохрома А) с использованием теории функционала плотности. Сообщение 1. Взаимодействие эхинохрома А с гидропероксидным радикалом // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №3. С. 400–415.
8. *Oh H. M., Choi S. K., Lee J. M., Lee S. K., Kim H. U., Han D. Ch., Han H. M., Son K. H., Know B. M.* Cyclopentenediones, inhibitors of farnesyl protein transferase and antitumor compounds, isolated from the fruit of Lindera erythrocarpa Makino // Bioogr. Med. Chem. 2005. Vol. 13. P. 6182–6187.
9. *Базилевский М. В., Венер М. В.* Теоретические исследования реакций переноса протона и атома водорода в конденсированной фазе // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 3–39.
10. *Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J.* Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 11623–11627.
11. *Sorensen D. C.* Implicit application of polynomial filters in a k-step Arnoldi method // SIAM J. Matrix Anal. Appl. 1992. Vol. 13. P. 357–382.
12. *Monteiro T. S., Delande D., Connerade J. P.* Have quantum scars been observed? // Nature 1997. Vol. 387. P. 863–864.

Ключевые слова: диабатический потенциал, водородная связь, ангармоничность

Статья поступила 12 сентября 2010 г.
Тихоокеанский институт биоорганической химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток
Институт прикладной математики Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток
Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток
© Бердышев Д. В. Гузев М. А. Израильский Ю. Г., 2010