

невої концентрації прищеплених лігандів, що обумовлює погану відтворюваність сорбційних властивостей різних партій ХМК, а також сорбційно-фотометричних характеристик у випадку утворення забарвлених поверхневих комплексів.

**SUMMARY.** It was shown, that Pd(II) in the Henry region can form complexes with grafted aminopropyl and mercaptopropyl groups ]-L<sub>n</sub>M with more complicated composition ( $n > 2$ ) regardless of the dominant literature consideration about the formation of its complexes only with  $n = 1$  or 2, on the surface of chemically modified silica gels (CMS). Probability of the formation of such complexes, up to the coordinative saturated, enhances with the increase of superficial concentration of grafted ligands, what causes bad repeatability of the sorption properties of different sets of CMS, as well as of the sorption-photometric characteristics in case of the formation of coloured superficial complexes.

1. Рунов В.К., Стрелетова Т.В., Пуховская В.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 11. -С. 43.
2. Рунов В.К., Стрелетова Т.В., Трофимчук А.К. и др. // Там же. -1994. -**49**, № 7. -С. 680.
3. Лосев В.Н., Рунов В.К., Стрелетова Т.В. и др. // Там же. -1994. -**48**, № 12. -С. 1915.
4. Змиевская И.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. -М., 1988.
5. Химия привитых поверхностных соединений / Под

- ред. Г.В. Лисичкина. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
6. Яцимирский К.Б., Филиппов А.П., Карпенко Г.А. // Докл. АН СССР. -1980. -**251**, № 3. -С. 652.
7. Филиппов А.П., Затовский В.М., Карпенко Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1981. -**17**, № 3. -С. 363.
8. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Трофимчук А.К. // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология. -2006. -**49**, № 2. -С. 33.
9. Trokhimchuk A.K., Tsyganovich E.A., Losev V.N., Buylko E.V. // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -Р. 461.
10. Лосев В.Н. Автореф. ... докт. хим. наук. -Томск, 2007.
11. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 1. -С. 88.
12. Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 51.
13. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
14. Гинзбург С.И., Езерская И.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
15. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
16. Айлер Р. Химия кремнеземов. -М.: Мир, 1982. -Ч.1, 2.
17. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
18. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 2. -С. 146.
19. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Там же. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко  
НАН Украины, Киев  
Научно-исследовательский центр "Кристалл", Россия

Поступила 02.06.2011

УДК 541.141

**Е.М. Хоменко**

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЫ НОВг МЕТОДАМИ АВ ІNІТІО

Проведена оптимизация геометрии для основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы НОВг, рассчитаны колебательно-вращательные константы, а также интенсивности инфракрасного спектра поглощения методом многоконфигурационного самосогласованного поля в разных базисных наборах. Обсуждено влияние бирадикальной структуры триплетного состояния молекулы НОВг на реакцию рекомбинации  $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{OH}$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Участие галогенсодержащих соединений в фотокаталитическом цикле разложения озона в стратосфере стало объектом многочисленных исследований их спектроскопических ха-

рактеристик, фотохимии и реакционной способности этих молекул. Для понимания явлений, связанных с разрушением озонового слоя в стратосфере, необходимой становится детальная информа-

© Е.М. Хоменко, 2011

ция о константах скоростей большого ряда реакций, важное место среди которых занимают именно реакции с участием хлор- и бромсодержащих оксидов и кислот. Однако во многих случаях экспериментальное определение спектроскопических параметров для электронно-возбужденных состояний этих молекул, а также исследование механизмов реакций в газовой фазе, протекающих через стадии образования короткоживущих интермедиатов, значительно усложнено из-за низкой энергии диссоциации и преддиссоциативного характера молекул. В связи с этим важным инструментом исследования становятся именно квантово-химические расчеты электронной структуры, колебательных частот и ряда электрических, магнитных и вращательных свойств галогенсодержащих соединений с учетом релятивистских эффектов.

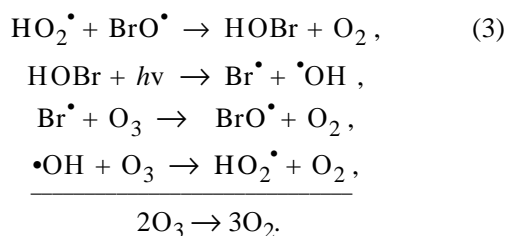
Спектроскопические исследования гипобромной кислоты, полученной в результате быстрой экзотермической реакции радикалов  $\text{OH}^\bullet$  с молекулярным бромом



показывают, что константа скорости реакции (1) при 298 К составляет  $k_1 = (4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$  [1]. Причем реакция (1) в температурной области 262—303 К протекает с незначительной энергией активации, что составляет приблизительно 1 ккал/моль. При исследовании ультрафиолетового спектра поглощения газообразной  $\text{HOBr}$  обнаружено, что более чем 97 % радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , генерирующихся фотолизом  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при комнатной температуре расходуется по реакции (1) и менее чем 3 % — по реакции



Реакцию с участием радикалов  $\text{HO}_2^\bullet + \text{BrO}^\bullet$ , приводящую к образованию гипобромной кислоты, следует учитывать при моделировании процессов, происходящих в атмосфере и принимающих участие в разрушении стратосферного озона:



Необходимо отметить, что реакция  $\text{HO}_2^\bullet + \text{BrO}^\bullet$  протекает главным образом по направле-

нию (3), вклад реакции



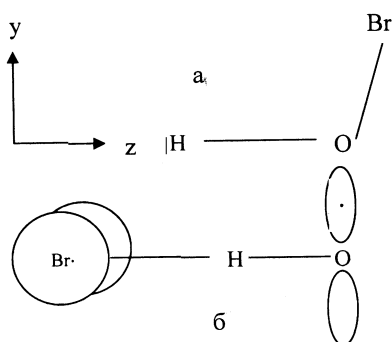
является незначительным, поскольку соотношение констант скоростей  $k_3 : k_4$  не превышает 0.004 при 298 К [2]. Энергия активации реакции (3) составляет около  $-1$  ккал/моль, но константы скорости, полученные при 298 К разными авторами, несколько отличаются и находятся в пределах  $(1.4\text{—}3.4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$  [3].

Анализ литературных источников показал, что в литературе недостаточно данных по спектроскопии, электронным, магнитным и вращательным свойствам  $\text{HOBr}$ . Также известно, что спектр поглощения газообразной  $\text{HOBr}$  в области 200—420 нм впервые был исследован в работе [4], и найдены две бесструктурные полосы с максимумом около 280 нм (сечение  $\sigma = (3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ) и около 350 нм ( $\sigma = 6.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ). Позже была обнаружена третья полоса поглощения  $\text{HOBr}$  около 440 нм ( $\sigma = 9 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ ), отнесенная предварительно к триплетному состоянию молекулы [5]. Данное предположение было подтверждено нашими предыдущими квантово-химическими расчетами методами *ab initio* спектра поглощения молекулы  $\text{HOBr}$  с учетом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в рамках теории отклика [6]. Согласно данным работы [7], спектр  $\text{HOBr}$  при 295 К характеризуется тремя широкими полосами с максимумами при 284, 351 и 457 нм и сечениями  $\sigma$  ( $25.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-20}$ ,  $(12.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-20}$  и  $(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  соответственно. Предыдущими квантово-химическими расчетами было показано, что поглощение  $\text{HOBr}$  в длинноволновой области должно существенно влиять на скорость фотолиза кислоты [8].

В данной работе проведена оптимизация геометрии для основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы  $\text{HOBr}$ , рассчитаны колебательно-вращательные константы, а также интенсивности инфракрасного спектра поглощения методом многоконfigurационного самосогласованного поля (МК ССП) в базисном наборе Садлея и проведено сравнение с результатами расчетов в других базисах. Полученные нами спектроскопические параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**МЕТОД РАСЧЕТА.** Оптимизация геометрии для основного синглетного состояния  $X^1A'$  молекулы  $\text{HOBr}$  проведена методом МК ССП с использованием расширенного базисного набора Садлея [9], который включал набор орбиталей  $(15s12p9d)/[9s$

7p4d] для атома брома. Расчеты спектральных свойств молекулы HOBr выполнены в таком же приближении с учетом квадратичных функций отклика. Общее число атомных орбиталей (АО), включенных в расчет, составляет 83. Для сравнения результатов проведены расчеты молекулы гипобромной кислоты с использованием меньших базисов VDZ Алриха [10] и 3-21 G [11]. Причем базис VDZ Алриха включает набор орбиталей (14s10p5d)/[5s4p2d] для атома брома с меньшими наборами для атомов водорода и кислорода. Общее количество АО составляет 38. Базисный набор 3-21G также является не расширенным (12s9p3d)/[5s4p1d] набор орбиталей для атома брома) и включает в целом 33 АО. Все расчеты по методу МК ССП выполнены с использованием программы Дальтон [12]. Выбор осей и геометрия для молекулы HOBr в основном состоянии (а) и первом возбужденном триплетном состоянии с оптимизированной геометрией (б) представлены на рисунке.



Выбор осей и геометрия молекулы HOBr (а); бирадикальная структура нижнего триплетного состояния при равновесной геометрии (б).

Вначале был проведен расчет основного состояния молекулы HOBr по методу Хартри–Фока (ХФ) для замкнутой оболочки, на основе которого строилась теория возмущения Меллера–Плессета второго порядка (МП2). Заселенности натуральных орбиталей, полученные по методу МП2, в дальнейшем использовались для выбора полного активного пространства (ПАП) в методе МК ССП.

В методе ХФ электронная конфигурация молекулы HOBr при равновесной геометрии основного состояния может быть представлена как

$$1^1A' = (\text{ост})^{30} (12a')^2 (13'a)^2 (14a')^2 (5a'')^2 (15a')^2 \times (16a')^2 (6a'')^2. \quad (5)$$

Причем орбитали остова плюс нижняя заня-

тая валентная орбиталь, 12a' молекулярная орбиталь (МО) с низкой энергией (1.39 а.о.), описывающая главным образом 2s-АО кислорода, были неактивными во всех МК ССП расчетах. Другие занятые МО (4,2) и три свободные МО (2,1) включены в ПАП для МК ССП расчета (12 электронов на 9 орбиталях), что соответствует 3560 конфигурациям  $1^1A'$ -симметрии для основного состояния. Исключение нижних по энергии занятых валентных орбиталей практически не влияет на результаты расчетов спектральных характеристик. Поэтому оптимизация геометрии выполнена в вышеописанном ПАП.

**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА.** В табл. 1 представлены результаты расчета основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы HOBr при полной оптимизации геометрии по методу МК ССП с использованием разных базисных наборов и в сравнении с экспериментальными данными [13, 14].

Из анализа табл. 1 можно сделать вывод, что используемые нами базисные наборы 3-21G [11] и VDZ Алриха [10] лишь незначительно переоценивают длины связей в молекуле HOBr, однако результаты расчета геометрии молекулы в более расширенном базисном наборе Садлея [9] достаточно хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [13, 14]. Молекула HOBr представляет собой почти симметричный вытянутый волчок с дипольным моментом молекулы, равным 1.384 D [14].

Частоты колебаний в ИК-спектре и ИК-интенсивности молекулы HOBr наилучшим образом воспроизведены результатами расчетов по методу МК ССП в базисе Садлея (табл. 1).

Проведенный нами МК ССП расчет с использованием базисного набора Садлея дает значения полной энергии молекулы HOBr в основном синглетном состоянии  $-2647.88932$  а.е., что является самым низким значением среди других используемых нами базисов и занимает промежуточный результат между расчетами методами ХФ и МП2. Известно, что полная энергия по методу МП2, в которой учтены корреляционные поправки от всех орбиталей данного базиса, как правило, лежит намного ниже, чем все другие значения методов учета корреляции, которые не базируются на теории возмущения. Несмотря на то, что замкнутая оболочка, полученная в методе ХФ, является достаточно близкой к истинной волновой функции, учет корреляции по методу МК ССП дает значитель-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов геометрических параметров, колебательных частот и ИК-интенсивностей для основного синглетного  $X^1A'$  и первого нижнего возбужденного триплетного  $1^3A''$  состояний молекулы  $HOBr$

Базисный набор	$r_{O-H}$	$r_{O-Br}$	$\angle HOBr$	$\nu_{1 \cdot O-H}$	$\nu_{2 \cdot \text{колеб}}$	$\nu_{3 \cdot Br-O}$	$-E_{\text{полн}}$
Основное состояние, $1^1 A'$							
3-21G	1.0076	1.941	101.92	3334.6 (8.3)	1226.1 (41.4)	534.5 (3.4)	2635.11549
Алрих VDZ	1.000	1.953	103.56	3434.4 (52.8)	1185.5 (33.4)	506.3 (2.2)	2647.47392
Садлей	0.964	1.849	102.82	3918.0 (59.1)	1181.5 (31.5)	603.0 (2.3)	2647.88932
Эксперимент <sup>a</sup>	0.961	1.834	102.3	3614.9	1162.6	620.2	
Первое возбужденное триплетное состояние, $1^3 A''$							
3-21G	1.0173	8.9802	0	3171.27 (32.62)	—	—	2635.03880
Алрих VDZ	0.9763	3.9880	0	3761.8 (42.09)	145.86 (195.00)	59.39 (0.15)	2647.42068
Садлей	0.9852	4.0059	0	3358.2	138.2	52.3	2647.80453

П р и м е ч а н и я.  $r$  – Межмолекулярное расстояние, Å;  $\angle HOBr$  – валентный угол, град.;  $\nu_{1 \cdot O-H}$ ,  $\nu_{3 \cdot Br-O}$  – частоты валентного колебания,  $cm^{-1}$ ;  $\nu_2$  – частота деформационного колебания,  $cm^{-1}$ ; ИК-интенсивности приведены в скобках,  $km/mol$ ;  $E_{\text{полн}}$  – полная энергия молекулы, а.е.; <sup>a</sup> – экспериментальные данные с вращательного спектра молекулы  $HOBr$  [13, 14].

ное понижение полной энергии молекулы, а также существенно влияет на результаты оптимизации геометрии и ИК-частоты колебаний.

Необходимо отметить, что абсолютный минимум для нижнего возбужденного триплетного  $1^3A''$  состояния получен оптимизацией геометрии по методу МК ССП и соответствует колебанию связи  $O-Br$  до тех пор, пока значение угла  $\angle HOBr$  станет равным нулю. При этом происходит разрыв связи  $O-Br$ , что приводит к образованию бирадикальной структуры  $Br \cdot - OH$  (рисунок, б). Такой процесс образования бирадикала был рассчитан в базисном наборе 3-21 G с одновременной оптимизацией геометрии по методу МК ССП, однако более точные результаты получены в более расширенном базисном наборе Садлея. Рассчитанная нами в базисном наборе Садлея частота деформационного колебания  $\nu_2$  для нижнего триплетного состояния  $HOBr$  составляет  $138.2 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 1) и является значительной для слабого межмолекулярного комплекса, в то время как  $\nu_3$ , полученная равной  $52.3 \text{ cm}^{-1}$ , есть типичной частотой для межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса. Частота деформационного колебания для бирадикала предсказана нами достаточно интенсивной в его ИК-спектре (табл. 1). Полученная нами радикально-подобная структура триплетного состояния  $HOBr$  может быть важной для реакций ре-

комбинации  $Br(^2P) + OH$  и процесса (3), поскольку по статистическому фактору столкновение двух радикалов в триплетных состояниях является более вероятным процессом, чем подобное столкновение для двух синглетных радикалов (3:1). Слабосвязанная радикальная триплетная пара, образованная в результате медленных столкновений в холодной стратосфере, является метастабильной структурой. Ее можно охарактеризовать как квази-вырожденное состояние с достаточно большими значениями матричных элементов СОВ между синглетным  $1^1A''$  и триплетным  $1^3A'$  состояниями. Это дает основание предполагать, что синглет-триплетный  $1^3A' \leftarrow 1^1A''$  переход может оказывать существенное влияние на общее увеличение константы скорости реакции рекомбинации.

Также в работе проведен расчет по методу МК ССП в базисном наборе 3-21 G вращательных констант для основного состояния молекулы  $HOBr$ , результаты которого приведены в табл. 2 в сравнении с экспериментальными данными [14].

Анализ полученных результатов для эффективных вращательных констант (табл. 2) показывает, что рассчитанная константа  $A$  для основного колебательного состояния молекулы  $HOBr$  отличается на  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  от экспериментального значения, а для вращательных констант  $B$  и  $C$  эта разница составляет только  $0.35 \text{ cm}^{-1}$ .

Т а б л и ц а 2

Результаты расчетов вращательных констант ( $\text{cm}^{-1}$ ) для основного состояния молекулы HOBr методом МК ССП в базисе 3-21 G

Вращательные константы	Расчет методом МК ССП	Экспериментальные данные [14]
A	18.564	20.4559
B	0.315	0.352
C	0.310	0.346

Таким образом, проведенный нами квантово-химический расчет по методу МК ССП дает значения геометрических параметров, колебательных частот, вращательных констант и ИК-интенсивностей, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученные результаты дают основание утверждать, что с помощью этого метода можно рассчитать реакционную способность молекул, принимающих участие в фотокалитическом цикле разложения озона.

РЕЗЮМЕ. Проведено оптимізацію геометрії для основного і першого збудженого триплетного станів молекули HOBr, розраховано коливально-обертальні константи, а також інтенсивності інфрачервоного спектру поглинання методом багатоконфігураційного самоузгодженого поля в різних базисних наборах. Обговорено вплив бірадикальної структури триплетного стану молекули HOBr на реакцію рекомбінації  $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{OH}$ .

SUMMARY. The optimization of geometry for the ground and the first excited triplet states of HOBr molecule is spent. The vibrational and rotational constants and al-

so infra-red absorption spectrum intensities have been calculated by multi-configuration self-consistent field method in the different basis sets. The influence biradical structure of triplet state of the molecule HOBr on reaction of recombination  $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{H}$  is discussed.

1. Poulet G., Laverget G., Le Bras G. // Chem. Phys. Lett. -1983. -**94**. -P. 129—132.
2. Bedjanian Y., Riffault V., Poulet G. // J. Phys. Chem. A. -2001. -**105**. -P. 3167—3175.
3. Cronkhite J.M., Stickej R.E., Nicovich J.M., Wine P.H. // Ibid. -1998. -**102**. -P. 6651—6659.
4. Orlando J.J., Burkholder J.B. // J. Phys. Chem. -1995. -**99**. -P. 1143—1150.
5. Barnes R.J., Look M., Coteman J., Sinha A. // Ibid. -1996. -**100**. -P. 453—457.
6. Minaev B.F. // J. Phys. Chem. A. -1999. -**103**. -P. 7294—7309.
7. Ingham T., Bauer D., Landgraf J., Crowley J.N. // Ibid. -1998. -**102**. -P. 3293—3298.
8. Minaev B.F., Agren H. // J. Mol. Struct. (Theochem). -1999. -**492**. -P. 53—66.
9. Sadlej A.J. // Theor. Chim. Acta. -1991. -**79**. -P. 123—125.
10. Schafer J., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. -1992. -**97**. -P. 2571—2577.
11. Gordon S., Binkley J.S., Pople J.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -**104**. -P. 2797—2808.
12. Helgaker T., Jensen H.J.Aa, Joergensen P., Olsen J., Ruud K., Agren H., Andersen T., Bak K.L., Bakken V., Christiansen O., Dahle P., Dalskov E.K., Enevoldsen T., Fernandez B., Heiberg H., Hettema H., Jonsson D., Kirpekar S., Kobayashi R., Koch H., Mikkelsen K.V., Norman P., Packer M.J., Saue T., Taylor P.R., Vahtras O. Dalton release 2.0. 2005. An Electronic Structure Program.
13. Cohen E.A., McRae G.A., Yan T.L. et al. // J. Mol. Spectrosc. -1995. -**173**. -P. 55—61.
14. Koga Y., Takeo H., Kondo S. et al. // J. Mol. Spectrosc. -1989. -**138**. -P. 467—481.

Черкасский государственный технологический университет

Поступила 29.03.2011