

УДК 539.19

## СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ КЛАСТЕРОВ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

А. В. Шабатина, А. В. Немухин

(кафедра физической химии)

Неэмпирическими методами квантовой химии рассчитаны равновесные геометрические параметры, энергии и гармонические частоты колебаний для основных изомеров кластеров хлорида водорода  $(\text{HCl})_n$  ( $n = 2-5$ ). Полная оптимизация параметров без симметричных ограничений и расчет силовых постоянных проведены в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка с использованием трехэкспонентных, а также корреляционно-ориентированных базисных наборов. Результаты сопоставлены с соответствующими данными для кластеров  $(\text{HF})_n$ .

Изучение свойств молекулярных кластеров позволяет моделировать поведение вещества в конденсированном состоянии. Особая роль отводится кластерам, молекулы которых стабилизированы водородными связями, поскольку на этом пути можно приблизиться к теоретическому предсказанию свойств как чистых растворителей, так и растворов, а также свойств молекулярных матриц. В наших предшествующих работах неэмпирические и полуэмпирические методы квантовой химии применялись для расчетов свойств кластеров  $(\text{HF})_n$  [1,2],  $\text{Cl}^-(\text{HF})_n$  [3],  $(\text{H}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  [4].

По мере развития неэмпирических методов квантовой химии становятся все более доступными для надежных расчетов системы, состоящие из групп взаимодействующих молекул. Основные трудности связаны с необходимостью учета эффектов электронной корреляции даже на стадии оптимизации геометрических параметров.

В настоящей работе мы рассматриваем строение молекулярных кластеров  $(\text{HCl})_n$  ( $n = 2-5$ ), структурные параметры которых были найдены как стационарные точки на мно-

гомерных поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) основных электронных состояний, построенных в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (МП2) с двумя достаточно широкими базисными наборами.

В первом случае был взят трехэкспонентный базис TZV [5], дополненный поляризационными функциями d- и p-типа на атомах хлора и водорода соответственно.

Во втором случае был использован современный вариант также трехэкспонентного базиса, но ориентированного на неэмпирические расчеты с учетом эффектов электронной корреляции aug-cc-pVTZ [6]. Качество базисов можно оценить при сравнении вычисленных методом МП2 значений сродства к электрону атома хлора. (TZV – 2,948 эВ, aug-cc-pVTZ – 3,600 эВ, экспериментальная величина 3,614 эВ). По этому критерию базис aug-cc-pVTZ представляется более адекватным для описания систем с существенной поляризацией электронной плотности. Расчеты, включающие градиентную оптимизацию геометрических параметров методом МП2 и анализ силовых постоянных для проверки истинности найденных минимумов на ППЭ, проводили с использованием пакета программ PC GAMESS [7, 8].

## Свойства димера

Рассчитанные равновесные геометрические параметры, а также энергии связи с учетом базисной суперпози-

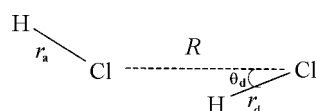


Рис. 1. Равновесная геометрия димера хлорида водорода

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные равновесные геометрические параметры и энергии связи в межмолекулярных комплексах  $(\text{HCl})_2$  и  $(\text{HF})_2$  (в скобках приведены значения энергии с учетом базисной суперпозиционной ошибки)

| Метод расчета    | $D_e$ , ккал/моль | $R$ , Å   | $r_d$ , Å | $r_a$ , Å | $\Theta_d$ , град | $\Theta_a$ , град |
|------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|
| $(\text{HCl})_2$ |                   |           |           |           |                   |                   |
| TZV+1d(Cl)+1p(H) | 1,78 (1,32)       | 3,930     | 1,278     | 1,277     | 7,1               | 97,9              |
| aug-cc-pVTZ      | 2,39 (2,03)       | 3,748     | 1,280     | 1,277     | 6,9               | 87,7              |
| PS+VP*(2d)*      | 2,31 (1,62)       | 3,832     | 1,278     | 1,276     | 5,0               | 94,1              |
| Эксперимент      | 2,0               | 3,81–3,84 | –         | –         | 9,0               | 90,0              |
| $(\text{HF})_2$  |                   |           |           |           |                   |                   |
| МП2, aug-cc-pVTZ | 4,71 (4,22)       | 2,746     | 0,928     | 0,925     | 6,37              | 111,2             |
| CCSD(T)          | 4,6 (4,6)         | 2,73      | 0,922     | 0,920     | 7,0               | 111,0             |

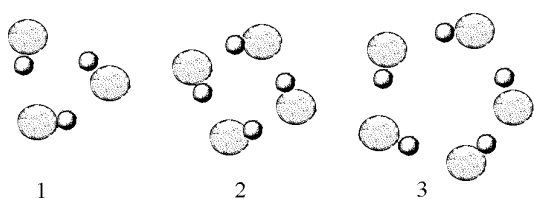


Рис. 2. Равновесная геометрия молекулярных комплексов: 1 – (HCl)<sub>3</sub>, 2 – (HCl)<sub>4</sub>, 3 – (HCl)<sub>5</sub>

ционной ошибки в димере хлорида водорода (рис. 1) приведены в табл. 1. Здесь приведены экспериментальные данные [10, 11, 12], результаты предшествующих расчетов методом МП2, но с использованием приближения эффективного остоного потенциала (PS+VP<sup>s</sup>(2d)<sup>s</sup> [13]), а также результаты расчетов димера фторида водорода [14].

Наинишая по энергии конфигурация димера (HCl)<sub>2</sub>, отвечающая точечной группе C<sub>s</sub>, описывается почти линейным расположением атомов Cl–H...Cl. Мостиковый атом водорода (H<sub>d</sub>) отклоняется от прямой Cl...Cl на 7°. Молекула хлорида водорода, которая является акцептором протона в межмолекулярном комплексе (рис. 1), расположена почти перпендикулярно к этой прямой. Эти результаты хорошо согласуются с найденными экспериментальными значениями углов ∠H<sub>d</sub>ClCl (Θ<sub>d</sub>) и ∠H<sub>a</sub>ClCl (Θ<sub>a</sub>) [12].

Переход этой структуры в симметрично эквивалентную, в которой роли молекул мономера в межмолекулярном комплексе меняются на противоположные, осуществляется через циклическое переходное состояние, имеющее симметрию C<sub>2h</sub> [13].

Равновесные структуры димера фторида водорода [2, 14] и хлорида водорода достаточно похожи, но энергия связи в межмолекулярном комплексе по отношению к сумме энергий мономеров почти в два раза больше в случае димера фторида водорода.

Для сравнения в табл. 1 приведены также результаты расчетов геометрических параметров и энергии связи в комплексе (HF)<sub>2</sub> в рамках метода связанных кластеров (вариант CCSD(T)) [14], который в настоящее время считается наилучшим неэмпирическим методом квантовой химии для анализа исследуемых систем. В расчетах были использованы корреляционно ориентированные базисные наборы aug-cc-pVxZ (x = D, T, Q и 5). При постепенном увеличении базиса значения рассчитываемых параметров системы A(x) сходятся к предельному значению A(x=∞), отвечающему использованию полного набора базисных функций. Часто связь между A(x) и A(∞) хорошо описывается простой экспоненциальной функцией: A(x) = A(∞) + Be<sup>-Cx</sup>, и именно это уравнение было использовано для нахождения предельных значений исследуемых характеристик комплексов, приведенных в табл. 1.

Сравнение литературных данных для (HF)<sub>n</sub>, полученных в рамках теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка и метода связанных кластеров, позволяет оценить погрешность расчетов в приближении МП2 по сравнению с методом CCSD(T). Разница в межъядерных расстояниях не превышает 0,004 Å, а энергии связи в межмолекулярном комплексе отличаются на 0,12 ккал/моль. Это означает, что метод МП2 может быть использован для

описания свойств молекулярных кластеров с водородными связями.

*Свойства олигомеров*

Результаты расчетов равновесных геометрических параметров, а также энергий связи в межмолекулярных комплексах хлорида водорода (рис. 2) приведены в табл. 2.

Глобальные минимумы на поверхности потенциальной энергии тримера и тетрамера хлорида водорода отвечают циклическим структурам, имеющим симметрию C<sub>3h</sub> и C<sub>4h</sub> соответственно.

Увеличение размера кластеров проявляется в монотонном изменении ряда равновесных геометрических параметров: удлинении связи H–Cl по отношению к мономеру, а также в сокращении расстояния Cl–Cl. Наблюдается тенденция к более линейному расположению атомов Cl–H...Cl при увеличении размера кластеров: так, в тримере угол ∠HClCl = 19,7°, тогда как в тетрамере он составляет всего 8,7°.

Расчеты, полученные с двумя базисными наборами в настоящей работе, а также в [13], дают качественно одинаковые результаты, хотя в отличие от димера значения параметров варьируются в более широких пределах. Так как базис aug-cc-pVTZ ориентирован на неэмпирические

Таблица 2

**Рассчитанные равновесные геометрические параметры и энергии связи для олигомеров хлорида водорода (в скобках приведены значения энергии с учетом базисной суперпозиционной ошибки)**

| Параметр                   | TZV+1d(Cl)+1p(H) | Aug-cc-pVTZ   | PS+VP <sup>s</sup> (2d) <sup>s</sup> |
|----------------------------|------------------|---------------|--------------------------------------|
| (HCl) <sub>3</sub>         |                  |               |                                      |
| r, °                       | 1,281            | 1,286         | 1,282                                |
| R, °                       | 3,818            | 3,817         | 3,736                                |
| Θ <sub>ClClH</sub> , град  | 19,7             | 14,5          | 16,8                                 |
| D <sub>e</sub> , ккал/моль | 5,70 (4,16)      | 8,10 (7,10)   | (5,31)                               |
| (HCl) <sub>4</sub>         |                  |               |                                      |
| r, °                       | 1,283            | 1,289         | 1,285                                |
| R, °                       | 3,774            | 3,607         | 3,683                                |
| Θ <sub>ClClH</sub> , град  | 8,7              | 2,8           | 4,2                                  |
| D <sub>e</sub> , ккал/моль | 9,25 (7,68)      | 12,74 (11,21) | (8,64)                               |
| (HCl) <sub>5</sub>         |                  |               |                                      |
| r, °                       | 1,283            | 1,289         | –                                    |
| R, °                       | 3,755–3,767      | 3,580–3,601   |                                      |
| Θ <sub>ClClH</sub> , град  | 1,2–5,4          | 1,2–4,4       |                                      |
| D <sub>e</sub> , ккал/моль | 11,90 (8,97)     | 16,36 (14,34) |                                      |

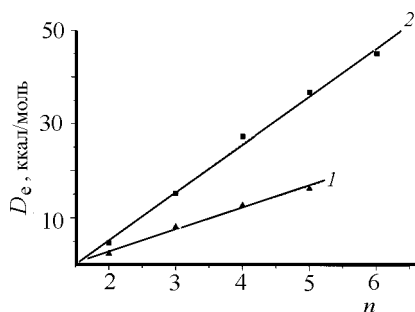


Рис. 3. Зависимость энергии связи в межмолекулярных комплексах от их размера: 1 – (HCl)<sub>n</sub>, 2 – (HF)<sub>n</sub>

расчеты с учетом эффектов электронной корреляции, то результаты, полученные с использованием этого базиса, являются более надежными для анализа свойств исследуемых систем.

Равновесная структура пентамера хлорида водорода, впервые рассмотренная в нашей работе, не отвечает плоской циклической системе, имеющей симметрию C<sub>5h</sub>. Таким образом, начиная с пентамеров, наблюдается отличие в равновесной геометрии комплексов фторида водорода [15] и хлорида водорода. Равновесные структуры олигомеров (HF)<sub>n</sub> являются плоскими вплоть до значения n = 6. На рис. 3 приведена зависимость энергии связи в межмолекулярных комплексах хлорида водорода и фтори-

да водорода [2] от их размера. Величина энергии почти в два раза больше в случае олигомеров (HF)<sub>n</sub>. Энергия связи в межмолекулярном комплексе, приходящаяся на одну водородную связь, монотонно увеличивается при постепенном увеличении размера кластеров вплоть до n = 4–5, а затем принимает постоянное значение, равное 7,5 и 3,3 (2,9) ккал/моль для комплексов (HF)<sub>n</sub> и (HCl)<sub>n</sub> соответственно.

Таким образом, в данной работе проведен систематический анализ параметров молекулярных кластеров (HCl)<sub>n</sub> (n = 1–5) с помощью неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции. Впервые приведены результаты расчетов пентамера хлорида водорода.

Сопоставление результатов квантово-химических расчетов свойств кластеров фторида и хлорида водорода, (HF)<sub>n</sub> и (HCl)<sub>n</sub>, позволяет выделить определенные тенденции в строении таких систем, как фрагменты молекулярных матриц, в которые могут внедряться другие частицы. Подобная информация в конечном итоге будет использована для моделирования свойств растворов на микроуровне. Из всех систем, стабилизированных водородными связями, галогенводороды представляют наиболее простой случай.

Авторы благодарят А.А. Грановского за помощь в проведении квантово-механических расчетов.

При написании данной статьи использованы работы, поддержанные РФФИ (проект 98-03-33168).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Apkarian V.A. // J. Chem. Phys. 1998. **108**. P. 4413.
2. Grigorenko B.L., Moskovsky A.A., Nemukhin A.V. // J. Chem. Phys. 1999. **111**. P. 4442.
3. Nemukhin A.V., Granovsky A.A., Firsov D.A. // Mend. Commun. 1999. **6**. P. 217.
4. Шабатина А.В., Немухин А.В. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 147.
5. Mclean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. **72**. P. 5639.
6. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. **90**. P. 1007; Woon D.E., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 1358.
7. Granovsky A.A. // URL <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P.1347
9. Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. **19**. P. 553.
10. Ohashi N., Pine A.S. // J. Chem. Phys. 1984. **81**. P.73.
11. Blake G.A., Busarow K.L., Cohen R.C. et al. // J. Chem. Phys. 1988. **89**. P.6577.
12. Elrod M.J., Saykally R.J. // J. Chem. Phys. 1995. **103**. P. 933.
13. Latajka Z., Scheiner S. // Chem. Phys. 1997. **216**. P. 37.
14. Peterson K.A., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1995. **102**. P. 2032.
15. Quack M., Suhm M.A. // Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry, ed. by S.-L. Calais & E.S. Kryachko (Kluwer Publishing Co., Dordrecht, 1997), V. III. P. 417.

Поступила в редакцию 20.01.2000