

СЕКЦІЯ 1

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, КОМП'ЮТЕРНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ НОВИХ РЕЧОВИН

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ NOI

Хоменко Е.М., *Минаев Б.Ф.

Черкасский государственный технологический университет, homenko@uch.net

*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, bfmin@rambler.ru

Участие галогенсодержащих соединений в фотокаталитическом цикле разложения озона в стратосфере стало объектом многочисленных исследований их структуры, спектральных характеристик, а также фотохимии и реакционной способности этих молекул. Для понимания явлений, которые связаны с разрушением озонового слоя в стратосфере, необходимой становится детальная информация о структуре и свойствах галогенсодержащих соединений. Важным элементом исследования этих свойств могут быть квантово-химические расчеты.

Поскольку гипойодная кислота, NOI, принимает важное участие в фотохимии атмосферы и в процессах разложения озона в стратосфере [1], то в данной работе проведен квантово-химический расчет электронной структуры, колебательно-вращательных констант и инфракрасных (ИК) интенсивностей для основного состояния NOI методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП) в базисном наборе Садлея, что включал (13s10p4d)/[4s5p2d] набор орбиталей для атома йода [2]. Все расчеты методом МК ССП выполнены с использованием программы Дальтон.

В табл. 1 приведены результаты расчета основного X^1A' состояния молекулы NOI при полной оптимизации геометрии методом МК ССП с использованием разных базисных наборов и в сравнении с экспериментальными данными [3, 4].

Таблица 1 – Результаты расчетов геометрических параметров, колебательных частот и ИК интенсивностей для основного синглетного X^1A' состояния молекулы NOI методом МК ССП

Базисный набор	r_{O-H}	r_{O-I}	$\angle NOI$	$\nu_{1,O-H}$	$\nu_{2,колебания}$	$\nu_{3,I-O}$	μ
3 – 21G	1,008	2,104	103,73	3329 (267)	1176 (84)	485 (0,04)	1,87
Садлей	0,977	2,017	104,45	3733 (760,5)	1137 (8,2)	566,6 (0,07)	1,31
Эксп. ^a	0,964	1,991	105,4	3625,84	1068	575	

Примечание: r – межмолекулярное расстояние, Å; $\angle NOI$ – валентный угол, °; $\nu_{1,O-H}$, $\nu_{3,I-O}$ – частоты валентного колебания, cm^{-1} ; ν_2 – частота деформационного колебания, cm^{-1} ; интенсивности полос в спектре ИК поглощения приведены в скобках, km/mol ; μ – дипольный момент, D; а – экспериментальные данные [3, 4].

Из анализа табл. 1 можно сделать вывод о том, что используемый нами базисный набор 3-21G незначительно переоценивает длины связей в молекуле NOI, однако результаты расчета геометрии молекулы в более расширенном базисном наборе Садлея [2] хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [3].

По данным работы [4], молекула NOI представляет собой симметричный вытянутый волчок с вращательными постоянными $A_0=20,935\text{ см}^{-1}$, $B_0=0,27894\text{ см}^{-1}$ и $C_0=0,27507\text{ см}^{-1}$. Для колебательных частот NOI в работе [4] приводятся значения $\nu_1=3625,84\text{ см}^{-1}$, $\nu_2=1068\text{ см}^{-1}$ и $\nu_3=575\text{ см}^{-1}$. Таким образом, частоты колебаний в ИК – спектре молекулы NOI наилучшим образом воспроизведены результатами расчетов методом МК ССП в базисе Садлея (табл. 1).

Также в работе проведен расчет методом МК ССП в базисном наборе Садлея вращательных констант для основного состояния молекулы NOI, результаты которого приведены в таблице 2 в сравнении с экспериментальными данными [4].

Таблиця 2 – Результаты расчетов вращательных констант для основного состояния молекулы HOI методом МК ССП в базисе Садлея

Вращательные константы, см^{-1}	Расчет методом МК ССП, базис Садлея	Экспериментальные данные [4]
A	20,172	20,935
B	0,272	0,27894
C	0,268	0,27507

Анализ полученных результатов для эффективных вращательных констант (табл. 2) показывает, что рассчитанная константа A для основного колебательного состояния молекулы HOI отличается на $0,763 \text{ см}^{-1}$ от экспериментального значения, а для вращательных констант B и C эта разница составляет только $\sim 0,007 \text{ см}^{-1}$.

Также в работе проведен расчет некоторых магнитных и электрических свойств для молекулы HOI при оптимизированной геометрии основного состояния методом МК ССП в базисе Садлея, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблиця 3 – Рассчитанные магнитные и электрические свойства молекулы HOI методом МК ССП (базис Садлея) при оптимизированной геометрии основного состояния

Ось, ab	α_{ab}	Q_{aa}	$e^2 q_{aa} Q_O$	$e^2 q_{aa} Q_I$	χ_{ab}	g_r
xx	36,14	-2,45	-1,90 (0,32)	1462,48 (-7,89)	-8,60	-0,065
yy	46,67	0,01	-9,81 (1,63)	1495,30 (-8,07)	-13,01	0,633
zz	37,76	2,43	11,71 (-1,95)	-2957,78 (15,95)	-8,73	-0,079
yz	4,07	3,70	0,67	0,01	-1,44	-0,851
изотропия	40,19	-	-	-	-10,11	0,163

Примечание. α_{ab} – перпендикулярные компоненты статической поляризуемости в а^3 ; Q_{aa} – тензоры квадрупольного момента в ea_0^2 ; $e^2 q_{aa} Q_I$ – тензоры константы ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) для атома I в МГц (в скобках приведены значения в а.е.); $e^2 q_{aa} Q_O$ – тензоры константы ЯКВ для атома O в МГц (в скобках приведены значения в а.е.); χ_{ab} – тензор полной магнитной восприимчивости в а.е. (1 а.е.= $4,75189 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$); g – вращательный g - фактор в а.е. (1 а.е. = $m_e/m_p=1/1840$), последний тензор приведен в главных осях системы.

Таким образом, проведенный нами квантово-химический расчет основного состояния молекулы HOI методом МК ССП дает значения геометрических параметров, колебательных частот, вращательных констант и ИК интенсивностей, что хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитанные и предсказанные некоторые магнитные и электрические свойства для молекулы HOI могут быть полезными для экспериментальных исследований.

1. Ingham T., Cameron M., Crowley J.N. Photodissociation of IO (355 nm) and OIO (532 nm): Quantum yields for $\text{O}(^3\text{P})/\text{I}$ production // J. Phys. Chem.- 2000. – V. 104. – P. 8001-8010.
2. Sadlej A.J. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties // Theor. Chim. Acta. - 1991. - V.79. - P.123-125.
3. Hassanzadeh P., Irikura K.K. Nearly ab initio thermochemistry: the use of reaction schemes. Application to IO and HOI // J. Phys. Chem. – 1997. – Vol.101. – P.1580-1587.
4. Klaassen J.J., Lindner J., Leone S.R. Observation of the NU(1) OH (OD) stretch of HOI and DOI by Fourier transform infrared emission spectroscopy // J.Chem.Phys. – 1996. – V. 104. – P.7403-7411.