

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6:548.737

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ И ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОМ КОМПЛЕКСЕ
ЭТИЛЕНА С КИСЛОРОДОМ $C_2H_4-O_2$ Г. А. Богданчиков^{1,2}, А. В. Бакланов^{1,2}¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: bogdanch@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 13 мая 2014 г.

Методами квантовой химии выполнен детальный анализ структуры ван-дер-ваальсова комплекса этилена с кислородом $C_2H_4-O_2$ и для устойчивых конфигураций комплекса рассчитана энергия связи. Расчеты проводили методом MP2 с использованием базисных наборов 6-311++G(2d,2p) и aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$). Показано, что наиболее устойчивой структурой ван-дер-ваальсова комплекса этилена с кислородом является структура симметрии C_{2v} , в которой молекулы кислорода и этилена расположены параллельно и лежат в одной плоскости. Расчет энергии связи для этой структуры с базисными наборами aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$) с экстраполяцией результатов к пределу бесконечного базисного набора ($n \rightarrow \infty$) дал значение 206 см^{-1} .

DOI: 10.15372/JSC20150522

Ключевые слова: квантовая химия, MP2-расчеты, ван-дер-ваальсовы комплексы с молекулярным кислородом, энергия связи.

Фотопроцессы с участием кислорода играют важную роль в химии атмосферы, а также при фотоокислении молекул в технологической и лабораторной практике. Поглощение излучения "изолированными" молекулами O_2 является очень слабым для всей спектральной области от ИК до УФ диапазона, где электронные переходы из основного электронного состояния молекулы O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) в нижние возбужденные запрещены по орбитальной симметрии и/или по спину.

Известно, что взаимодействие кислорода с молекулярным окружением, например в столкновительных комплексах $X-O_2$ в газовой фазе и в контактных комплексах в конденсированной среде, резко увеличивает сечение поглощения фотона молекулой O_2 [1–4]. Понижение симметрии в комплексе по сравнению с $D_{\infty h}$ в изолированной молекуле кислорода снимает запреты для переходов в возбужденные электронные состояния, что увеличивает сечение поглощения фотона на порядки величины, а также открывает новые каналы фотогенерации химически активных состояний кислорода, например, синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ [5, 6]. В криогенных кислородных матрицах наблюдаются процессы фотоокисления органических молекул при фотовозбуждении контактных комплексов $X-O_2$ в полосах поглощения, индуцированных межмолекулярным взаимодействием [7]. Идеальной моделью для экспериментального изучения влияния слабосвязанного окружения на фотофизику и фотохимию кислорода являются ван-дер-ваальсовы комплексы кислорода $X-O_2$ [8–14]. Изучение фотодиссоциации таких комплексов с использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов позволяет получать детальную информацию о механизме влияния слабосвязанного окружения на фотопроцессы в кислороде [8–13] и в молекулах X , партнерах по комплексу [14], а также позволило изме-

ритель энергию ван-дер-ваальсовой связи в ряде комплексов $X-O_2$ [15]. Для интерпретации получаемых при этом экспериментальных данных по угловому распределению фотофрагментов важно знание структуры ван-дер-ваальсова комплекса $X-O_2$. Кинетическая энергия фотофрагментов, образующихся при фотодиссоциации комплексов, зависит и от энергии связи молекул в комплексе. Для ряда комплексов $X-O_2$ расчеты структуры были выполнены методами квантовой химии [12, 15]. Представляет интерес структура комплексов этилена с кислородом $C_2H_4-O_2$ и энергия связи молекул в этом комплексе. Этот комплекс является одним из наиболее исследованных ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$. Кроме экспериментального исследования фото процессов в ван-дер-ваальсовом комплексе $C_2H_4-O_2$ [9, 14], был исследован спектр поглощения в кислороде, индуцированный столкновениями с молекулами этилена [3, 16]. Для интерпретации экспериментальных данных были выполнены квантово-химические расчеты структуры ван-дер-ваальсова комплекса $C_2H_4-O_2$ [9]. Также этот комплекс был использован в качестве модельной системы в работе Минаева с соавторами [17], в которой были рассчитаны силы осциллятора для различных фотопереходов, индуцированных межмолекулярным взаимодействием, в зависимости от межмолекулярного расстояния партнеров по комплексу. При этом на основании предшествующих полуэмпирических расчетов была выбрана структура комплекса $C_2H_4-O_2$, в которой молекула O_2 расположена параллельно связи $C=C$ и межмолекулярная ось, проходящая через центры этих связей, перпендикулярна плоскости молекулы C_2H_4 . В работе же [9] неограниченным методом MP2 в качестве самой устойчивой найдена другая структура, в которой молекула кислорода расположена перпендикулярно связи $C=C$ и центр молекулы O_2 находится в плоскости молекулы C_2H_4 напротив центра связи $C=C$ (форма *A* в работе [9]). В настоящей работе выполнен детальный анализ структуры ван-дер-ваальсова комплекса $C_2H_4-O_2$ и рассчитана энергия связи в наиболее устойчивой конфигурации комплекса и в конфигурациях, соответствующих обнаруженным локальным минимумам.

Методы расчета. *Ab initio* расчеты проводили с использованием пакета программ GAUSSIAN [18] методом MP2 с наборами базисных функций для атомных орбиталей: 6-311++G(2d,2p), aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$). Вычисления проводили на гибридном кластере НКС-30Т + GPU [19]. Энергию связи (E_{bind}) между молекулами этилена (C_2H_4) и кислорода (O_2) в ван-дер-ваальсовом комплексе $C_2H_4-O_2$ по реакции $C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4-O_2$ рассчитывали с учетом ошибки суперпозиции базиса (basis set superposition error, BSSE) в рамках уравновешивающего метода (the counterpoise method) [20] и энергии нулевых колебаний (zero-point energy, ZPE). Были проанализированы две схемы расчета энергии связи: E_{bind} и $E_{bind,BSSE}$ [14, 15].

Схема 1. $E_{bind} = \Delta E + BSSE + \alpha \cdot \Delta ZPE$. В этой формуле ΔE представляет собой изменение полной электронной энергии системы при образовании ван-дер-ваальсова комплекса $C_2H_4-O_2$ из изолированных молекул кислорода и этилена $\Delta E = E[C_2H_4-O_2] - E[C_2H_4] - E[O_2]$, здесь каждый энергетический вклад $E[X]$ в ΔE получается в результате полной оптимизации геометрии X . Далее, для каждой такой геометрии проводится частотный анализ, рассчитывается энергия нулевых колебаний $ZPE[X]$. И вклад от этого эффекта в E_{bind} составляет $\Delta ZPE = ZPE[C_2H_4-O_2] - ZPE[C_2H_4] - ZPE[O_2]$, который дополнительно масштабируется множителем α , определенным из наилучшего согласия результатов теоретического расчета $ZPE(C_2H_4)$ и $ZPE(O_2)$ с экспериментальными данными для частот колебаний [21]: $\alpha = \{ZPE[C_2H_4] + ZPE[O_2]\}_{эксп} / \{ZPE[C_2H_4] + ZPE[O_2]\}_{теор}$. В оптимальной геометрии для комплекса $C_2H_4-O_2$ дополнительно проводится единичный расчет энергии BSSE [20].

Также были выполнены расчеты энергии связи и по другой, более рафинированной схеме.

Схема 2. $E_{bind,BSSE} = \Delta E_{BSSE} + \alpha \cdot \Delta ZPE_{BSSE}$, где $\Delta E_{BSSE} = E_{BSSE}[C_2H_4-O_2] - E[C_2H_4] - E[O_2]$ и $\Delta ZPE_{BSSE} = ZPE_{BSSE}[C_2H_4-O_2] - ZPE[C_2H_4] - ZPE[O_2]$. Основное отличие от предыдущей схемы заключается в том, что геометрия для комплекса $C_2H_4-O_2$ получается оптимизацией суммы энергий полной электронной и BSSE: $E_{BSSE}[C_2H_4-O_2] = E[C_2H_4-O_2] + BSSE$, в минимуме которой проводится анализ поверхности энергии E_{BSSE} для получения значения ZPE_{BSSE} .

В рамках этих схем поиск оптимальной геометрии комплекса $C_2H_4-O_2$ проводился следующим образом. При анализе расстояния между отдельными молекулами этилена и кислорода и их взаимной ориентации в образованном комплексе, отвечающих наименьшим энергиям (при этом оптимальные геометрии отдельных молекул фиксировались), были выбраны исходные геометрические структуры для последующей полной оптимизации геометрии комплекса. Далее для каждой оптимизированной структуры комплекса проводился частотный анализ. При наличии мнимых частот осуществлялся спуск по соответствующим нормальным координатам до точки минимума энергии с сохранением системы на координате реакции. Таким образом, осуществлялся спуск с барьера как в сторону реагентов, так и в сторону продуктов (следование по внутренней координате реакции, IRC анализ), с последующей полной оптимизацией геометрии системы в поисках соответствующего глобального минимума.

Экстраполяция E_{bind} к значению для бесконечного размера базиса. Использовалась экстраполяция на бесконечный набор базисных функций результатов расчета по схеме 2 в базисах aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$). Оказалось, что результаты расчета при разных n хорошо ложатся на прямую, соответствующую выражению

$$E_{bind,BSSE}(n) = E_{bind,BSSE}(n = \infty) + a/n,$$

что и было использовано для экстраполяции к бесконечному набору базисных функций $n \rightarrow \infty$ [22].

Результаты расчетов и их обсуждение. Было выбрано 6 исходных геометрических структур $C_2H_4-O_2$ (A, B, C, D, E, F) C_{2v} -симметрии, приведенных на рис. 1, для последующей полной оптимизации геометрии комплекса. Отметим, что ранее структуры A, B, C и D уже исследовались в подходе MP2/6-311++G(2d,2p), энергия связи в комплексе рассматривалась в приближении $E_{bind} \approx \Delta E$ (см. схему 1), выявлена наиболее стабильная структура A [9]. Нами добавлены две структуры (E, F). В результате расчетного анализа исходных структур оказалось, что только одна из них, а именно F , приводит к связанному комплексу по обозначенным выше двум схемам расчета, сохраняя при этом в глобальном минимуме исходную симметрию C_{2v} . Рассмотрение по схеме 2 дает еще одно, менее связанное, чем $F(C_{2v})$, состояние C_s -симметрии, которое по геометрии "более близко" к структуре A , далее обозначенное как $A(C_s)$. Также структура B переходит в $F(C_{2v})$, а структура C переходит в $A(C_s)$. Результаты расчетов методом MP2/6-311++G(2d,2p) по схемам 1—2 дают в глобальном минимуме значения энергии ΔE и E_{bind} , ΔE_{BSSE} и $E_{bind,BSSE}$. Таким образом, стартуя из структур A и F , представленных на рис. 1, в результате полной оптимизации, описанной выше, получаем структуры $A(C_s)$ и $F(C_{2v})$. Расстояние между молекулами $R_m = |\mathbf{R}_m|$ (вектор направлен от этилена к кислороду, соединяет центры $C = C$ и $O = O$ связей) в комплексе $C_2H_4-O_2$ равно 3,79 Å. В структуре $A(C_s)$, так же как и в начальной структуре $A(C_{2v})$ (см. рис. 1), атомы лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы этилена и проходящей через ее центр. Но вектор \mathbf{R}_m (C_s) в структуре $A(C_s)$ отклонен от направления в начальной структуре \mathbf{R}_m (C_{2v}) на 25,7°. При этом угол между направлением \mathbf{R}_m (C_s) и осью молекулы O_2 \mathbf{R}_{O_2} равен 92,4°, т.е. близок к прямому углу. Следует также отметить отличие в результатах расчетов в рамках схем 1 и 2, связанное с учетом ошибки суперпозиции базиса в схеме 2. Из данных табл. 1 и 2 видно, что включение ошибки суперпозиции базиса в расчет энергии в каждой точке приводит к удлинению межмолекулярного расстояния R_m в минимуме энергии комплекса и к увеличению энергии связи комплекса. Для пре-

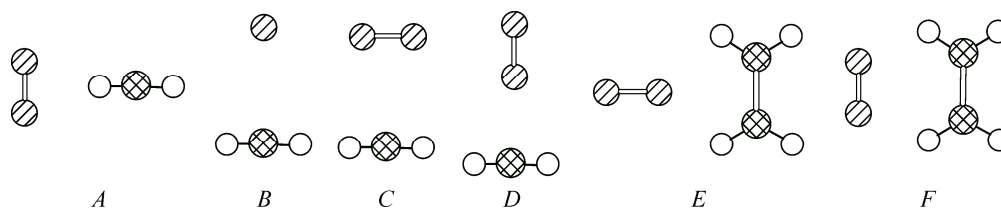


Рис. 1. Исходные структуры (A, B, C, D, E, F) C_{2v} -симметрии, использованные для полной оптимизации геометрии комплекса $C_2H_4-O_2$

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные методом MP2[6-311++G(2d,2p) по схемам 1—2 значения ΔE (см⁻¹), E_{bind} (см⁻¹), ΔE_{BSSE} (см⁻¹), $E_{\text{bind,BSSE}}$ (см⁻¹), R_m (Å), полученные в результате полных оптимизаций с IRC анализом исходных структур $A(C_{2v})$, $F(C_{2v})$ комплекса $C_2H_4-O_2$, представленных на рис. 1

Схема 1			Схема 2		
Структура	$A(C_{2v})$	$F(C_{2v})$	Структура	$A(C_s)$	$F(C_{2v})$
ΔE	-321,1	-324,0	ΔE_{BSSE}	-136,3	-155,6
E_{bind}	+54,7	-26,3	$E_{\text{bind,BSSE}}$	-43,5	-52,8
R_m	3,54	3,63	R_m	3,79	3,75

Т а б л и ц а 2

Результаты MP2[6-311++G(2d,2p) расчета по схемам 1—2 энергетических вкладов (см⁻¹) в E_{bind} и в $E_{\text{bind,BSSE}}$ структур A и F комплекса $C_2H_4-O_2$

Схема 1	Структура	ΔE	BSSE	$\Delta E + \text{BSSE}$	$\alpha \cdot \Delta ZPE^*$	E_{bind}
	$A(C_{2v})$	-321,1**	218,4	-102,7	157,4	+54,7
$F(C_{2v})$	-324,0	176,2	-147,8	121,5	-26,3	
Схема 2	Структура	ΔE	BSSE	ΔE_{BSSE}	$\alpha \cdot \Delta ZPE_{\text{BSSE}}^*$	$E_{\text{bind,BSSE}}$
	$A(C_s)$	-286,9	150,6	-136,3	92,8	-43,5
$F(C_{2v})$	-315,8	160,2	-155,6	102,8	-52,8	

* $\alpha = 0,9678$.

** Такой же результат получен ранее в работе [9].

одоления ограничения конечности базисного набора мы использовали результаты вычислений с базисными наборами aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$), систематически увеличивающимися в размере с ростом n . Результаты расчета энергии связи E_{bind} по схеме 2 методом MP2 при полной оптимизации геометрии исходных структур A и F комплекса с базисными наборами с разными n далее использовались для экстраполяции результатов к бесконечному набору базисных функций: $E_{\text{bind,BSSE}}(n) \rightarrow E_{\text{bind,BSSE}}(\infty)$ при $n \rightarrow \infty$ [20]. Рассчитанные промежуточные величины схемы 2 с вычисленными $E_{\text{bind,BSSE}}(n)$ приведены в табл. 3. Обнаружена линейная зависимость $E_{\text{bind,BSSE}}(n) = E_{\text{bind,BSSE}}(\infty) + a \cdot (1/n)$, показанная на рис. 2. Отсечение на оси ординат дает значения $E_{\text{bind,BSSE}}(\infty)$ в пределе бесконечного базисного набора, также приведенные в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Результаты MP2 расчета энергетических вкладов в E_{bind} (см⁻¹) по схеме 2 и линейной экстраполяции на бесконечный набор базисных функций $E_{\text{bind,BSSE}}(n) = E_{\text{bind,BSSE}}(\infty) + a \cdot (1/n)$ (см⁻¹) с использованием базисов aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$)

Структура	n	ΔE_{BSSE}	ΔE	BSSE	$\alpha \cdot \Delta ZPE_{\text{BSSE}}^*$	$E_{\text{bind,BSSE}}$	$E_{\text{bind,BSSE}}(\infty)$	a
$A(C_s)$	2	-178,6	-349,2	170,6	116,0	-62,6	-176,3±1,4	227,8±3,8
	3	-221,3	-329,9	108,6	121,4	-99,9		
	4	-234,3	-293,2	58,9	114,7	-119,6		
$F(C_{2v})$	2	-196,9	-390,9	194,0	105,6	-91,3	-206,3±1,2	230,4±3,1
	3	-233,8	-362,0	128,2	104,7	-129,1		
	4	-246,4	-308,2	61,8	97,4	-149,0		

* $\alpha(n)$: $\alpha(2) = 0,9683$, $\alpha(3) = 0,9668$ и $\alpha(4) = 0,9625$.

Рис. 2. Линейная экстраполяция результатов расчета $E_{\text{bind,BSSE}}$ с использованием наборов базисных функций aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$) различного размера к бесконечной величине n в рамках выражения

$$E_{\text{bind,BSSE}}(n) = E_{\text{bind,BSSE}}(\infty) + a \cdot (1/n)$$

Таким образом, результаты расчета указывают, что наиболее устойчивой структурой ван-дер-ваальсова комплекса этилена с кислородом является структура F с энергией связи, равной $206,3 \pm 1,2 \text{ см}^{-1}$.

Как уже говорилось выше, ранее в работе [9] в качестве самой устойчивой структуры комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{—O}_2$ была найдена структура A . Авторы работы [9] также использовали метод UMP2, но с меньшим базисом и без учета энергии нулевых колебаний и ошибки суперпозиции базиса. Кроме того, они не проводили расчета для структуры F . Нами был выполнен расчет для структуры F в рамках подхода работы [9]. Оказалось, что и при таком подходе структура F также является более стабильной по сравнению со структурой A . Кроме того, нами обнаружено, что учет энергии нулевых колебаний и ошибки суперпозиции базиса приводит к тому, что структура A становится неустойчивой и переходит в структуру, определенную в нашей работе как $A(C_s)$, которая также менее устойчива, чем структура F . Существенное расширение базиса оставляет вывод о наибольшей устойчивости структуры F неизменным. Наиболее устойчивая структура F имеет T -образную форму, в которой центр молекулы этилена лежит напротив центра молекулы кислорода и ось молекулы кислорода не направлена на молекулу этилена. Для комплексов такой структуры применим недавно предложенный метод измерения энергии ван-дер-ваальсовой связи молекул в комплексах X—O_2 , основанный на измерении карт скоростей атомов кислорода, образующихся при УФ фотодиссоциации комплексов [15].

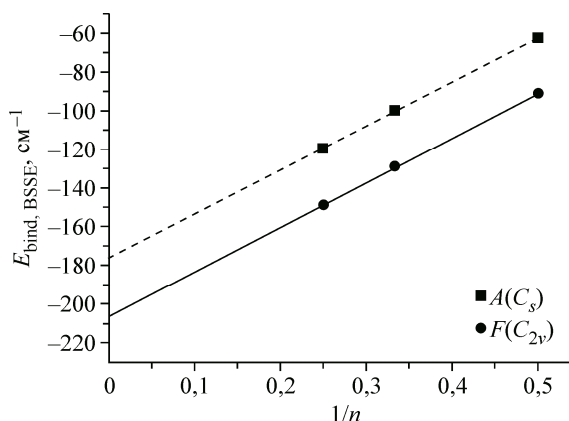
Выводы. Рассчитана структура и энергия связи ван-дер-ваальсова комплекса этилена с кислородом $\text{C}_2\text{H}_4\text{—O}_2$. Для поиска наиболее устойчивой геометрии комплекса был осуществлен перебор начальных геометрий комплекса с дальнейшей их оптимизацией. При этом использовались две схемы расчета, отличающиеся способом учета ошибки суперпозиции базиса. В результате самой стабильной оказалась структура с симметрией C_{2v} , соответствующая расположению молекул кислорода и этилена в одной плоскости с параллельной ориентацией главных осей молекул. Для наиболее стабильных конфигураций рассчитана энергия связи молекул в комплексе. При этом для преодоления ограничения конечности базисного набора были использованы результаты вычислений с базисными наборами aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$), систематически увеличивающимися в размере с ростом n , с последующей экстраполяцией результата к бесконечному n . Для наиболее стабильной структуры рассчитанное таким образом значение энергии связи составило $\approx 206 \text{ см}^{-1}$.

Авторы благодарны за финансовую поддержку этой работы Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 12-03-00170-а).

Авторы также благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН, ресурсы которого были использованы при проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blake A.J., McCoy D.G. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1987. – **38**. – P. 113.
2. Зеликина Г.Я., Берцев В.В., Бурцев А.П., Киселева М.Б. // Опт. и спектр. – 1996. – **81**. – P. 751.
3. Зеликина Г.Я., Киселева М.Б., Бурцев А.П., Берцев В.В. // Опт. и спектр. – 1998. – **85**. – P. 572.
4. Koda S., Sugimoto K. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2003. – **4**. – P. 215.
5. Scurlock R.D., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**. – P. 5493.
6. Trushina A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A., Baklanov A.V. // Chem. Phys. Lett. – 2010. – **485**. – P. 11.



7. Onodera K., Furusawa G., Kojima M., Tsuchiya M., Aihara S., Akaba R., Sakuragi H., Tokumaru K. // *Tetrahedron*. – 1985. – **41**. – P. 2215 и другие работы в данном выпуске.
8. DeBoer G., Young M.A. // *J. Chem. Phys.* – 1997. – **106**. – P. 5468.
9. DeBoer G., Prince A.P., Young M.A. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – **115**. – P. 3112.
10. Giardini Guidoni A., Paladini A., Veneziani M., Naaman R., Di Palma T.M. // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – **154-155**. – P. 186.
11. Parsons B.F., Chandler D.W. // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – **107**. – P. 10544.
12. Baklanov A.V., Bogdanchikov G.A., Vidma K.V., Chestakov D.A., Parker D.H. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **126**, 124316.
13. Vidma K.V., Frederix P.W.J.M., Parker D.H., Baklanov A.V. // *J. Chem. Phys.* – 2012. – **137**, 054305.
14. Baklanov A.V., Bogomolov A.S., Chikishev L.M., Bogdanchikov G.A., Kochubei S.A. // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – **558**. – P. 25.
15. Vidma K.V., Bogdanchikov G.A., Baklanov A.V., Chestakov D.A., Parker D.H. // *J. Chem. Phys.* – 2010. – **133**, 194306.
16. Evans D.F. // *J. Chem. Soc.* – 1960. – P. 1735.
17. Minaev B.F., Kukueva V.V., Ågren H. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – **90**. – P. 1479.
18. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
19. ССКИ СО ПАИ (<http://www.sccc.ru>)
20. Boys S.F., Bernardi F. // *Mol. Phys.* – 1970. – **19**. – P. 553.
21. NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
22. Cramer C.J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. – New York: Wiley, 2004.