

УДК 539.194

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ ИОНОВ

 Na_2Cl^+ , NaCl_2^- , Na_3Cl_2^+ И Na_2Cl_3^-

© 2007 Т.П. Погребная*, А.М. Погребной, Л.С. Кудин

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 5 апреля 2007 г.*

Неэмпирическими методами с учетом корреляции электронов рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и термодинамические характеристики ионов, существующих в насыщенных парах над хлоридом натрия: Na_2Cl^+ , NaCl_2^- , Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- . Трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , согласно расчетам, имеют линейную равновесную конфигурацию симметрии $D_{\infty h}$. Пятиатомные ионы могут существовать в форме трех изомеров: линейного симметрии $D_{\infty h}$, плоского циклического симметрии C_{2v} и бипирамидальной симметрии D_{3h} . Показано, что при температурах ~ 1000 К пятиатомные ионы Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- присутствуют в паре преимущественно в форме линейных изомеров. Вычислены энергия и энтальпия ионно-молекулярных реакций с участием перечисленных ионов. Определена энтальпия образования ионов $\Delta_f H^0(0 \text{ К})$: 230 ± 2 (Na_2Cl^+), -96 ± 4 (Na_3Cl_2^+), -616 ± 2 (NaCl_2^-) и -935 ± 4 кДж/моль (Na_2Cl_3^-).

Ключевые слова: ионы в парах над хлоридом натрия, неэмпирический расчет, геометрическая конфигурация, изомеры, геометрические параметры, колебательные спектры, ионно-молекулярные реакции, энтальпия образования ионов.

В масс-спектрометрических исследованиях [1, 2] в парах над галогенидами щелочных металлов зарегистрированы ионы типа M_2X^+ , MX_2^- , M_3X_2^+ и M_2X_3^- , где М — щелочной металл, Х — галоген. Экспериментальные данные о строении и спектрах таких ионов отсутствуют. Ранее были выполнены неэмпирические исследования строения и свойств ионов, существующих в парах над фторидами лития [3] и натрия [4]. Целью данной работы является определение характеристик ионов Na_2Cl^+ , NaCl_2^- , Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- , а именно: геометрических параметров, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК спектрах, а также энергии и энтальпии диссоциации перечисленных ионов с отрывом молекулы NaCl.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены по программе GAMESS [5] (версия PC GAMESS [6]). Используются следующие неэмпирические методы: теории функционала электронной плотности с функционалом Беке—Ли—Янга—Парра B3LYP5 (DFT), теории возмущений Меллера—Плессе второго (MP2) и четвертого порядка (MP4), а также метод конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений (CISD) и с учетом поправки на квартичные возбуждения

* E-mail: pgamtp@mail.ru

Характеристики ионов Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , рассчитанные в разных теоретических приближениях

Свойство	$\text{Na}_2\text{Cl}^+, D_{\infty h}$			$\text{NaCl}_2^-, D_{\infty h}$		
	DFT	MP2	CISD	DFT	MP2	CISD
R_e	2,487	2,481	2,483	2,512	2,484	2,490
$-E^*$	784,620021	783,553242	783,565861	1082,813169	1081,489550	1081,513732
$\omega_1 (\Sigma_g^+)$	222	231	230	178	192	191
$\omega_2 (\Sigma_u^+)$	325	333	334	338	369	365
$\omega_3 (\Pi_u)$	57	45	51	83	88	88
A_2	109	110	110	91	89	90
A_3	128	135	137	94	99	102
ΔE	199,4	203,1	199,6*	211,5	224,8	212,3*
$-\Delta \epsilon$	1,8	1,7	1,8	2,0	2,2	2,2

*Расчет в приближении CISD + Q.

П р и м е ч а н и е. Приведены равновесные межъядерные расстояния R_e (Na–Cl) в Å; полная энергия E в ат. ед.; частоты нормальных колебаний ω_i в см^{-1} ; интенсивность полос в ИК спектрах A_i в км/моль ; энергия реакций диссоциации ионов с отрывом молекулы NaCl ΔE в кДж/моль ; поправка на энергию нулевых колебаний $\Delta \epsilon$ в кДж/моль .

(CISD + Q). Электронные оболочки атомов натрия и хлора описаны базисными наборами Маклина—Чандлера ($12s9p$)/[$6s5p$], дополненными поляризационными функциями d -типа, а также диффузными функциями s - и p -типа на обоих атомах [5]. В расчетах методами MP2, MP4, CISD и CISD + Q были заморожены $1s$ -орбитали Na и $1s, 2s, 2p$ -орбитали Cl. Оптимизация геометрических параметров ионов и расчеты частот колебаний в гармоническом приближении выполнены методами, реализованными в программе GAMESS.

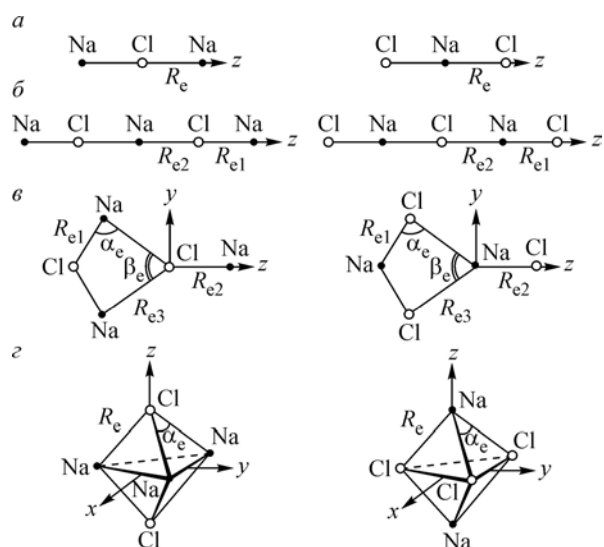
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- . В табл. 1 представлены результаты расчетов характеристик трехатомных ионов Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , полученных в приближениях DFT, MP2 и CISD. Согласно расчетам во всех использованных теоретических приближениях, равновесной конфигурацией обоих ионов является линейная конфигурация симметрии $D_{\infty h}$ (см. рисунок). Величины межъядерных расстояний и частот колебаний, полученные в приближении MP2, наилучшим образом согласуются с результатами расчетов методом CISD. Метод DFT дает завышенные значения межъядерных расстояний и заниженные значения частот колебаний по сравнению с методом CISD. Однако эти отличия не являются существенными и не превышают $0,02$ Å для R_e и $\sim 10\%$ для ω_i . Сравним характеристики положительного иона Na_2Cl^+ и отрицательного иона NaCl_2^- . По данным расчетов методом CISD, величины R_e у отрицательного иона на $0,007$ Å больше, и соответственно частота валентного симметричного колебания ω_1 в отрицательном ионе немного ниже, чем в положительном. Вместе с тем частоты антисимметричного валентного колебания ω_2 и деформационного колебания ω_3 в отрицательном ионе выше, чем в положительном.

Рассчитаны энергии диссоциации ΔE ионов с отрывом молекулы NaCl:



Геометрические конфигурации трехатомных ионов Na_2Cl^+ и NaCl_2^- симметрии $D_{\infty h}$ (а) и пятиатомных ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- симметрии $D_{\infty h}$ (б), C_{2v} (в), D_{3h} (г)



Значения ΔE , полученные методом DFT, практически совпадают с результатами расчетов в приближении CISD + Q. В то же время метод MP2 дает более высокие величины ΔE по сравнению с методом CISD + Q. Однако, как было показано ранее [4, 7], результаты расчета CISD + Q не могут служить здесь критерием надежности величин ΔE ввиду размерной несогласованности метода CISD + Q. Поэтому величины энергий ионно-молекулярных реакций были уточнены в расчетах методом MP4 (см. ниже). Тем не менее, анализ величин ΔE , приведенных в табл. 1, показывает, что отрицательный ион более устойчив к распаду, чем положительный. Так, по данным расчетов методом MP2, величина ΔE для иона NaCl_2^- больше на ~ 20 кДж/моль, чем для иона Na_2Cl^+ .

Поправку на энергию нулевых колебаний рассчитывали по формуле

$$\Delta \varepsilon = 1/2hc(\Sigma \omega_{i \text{ прод}} - \Sigma \omega_{i \text{ исх}}), \quad (3)$$

где $\Sigma \omega_{i \text{ прод}}$, $\Sigma \omega_{i \text{ исх}}$ — сумма частот колебаний продуктов и исходных веществ реакции соответственно. Значения $\Delta \varepsilon$ для реакций (1) и (2) приведены в табл. 1. Согласно расчетам, во всех приближениях эта величина оказалась небольшой и равной ~ 2 кДж/моль для обеих реакций.

Таким образом, характеристики трехатомных ионов, полученные в разных теоретических приближениях, показывают, что методы DFT и MP2 вполне пригодны для определения геометрических параметров и частот колебаний. Далее в расчетах свойств пятиатомных ионов, где оптимизация геометрических параметров и расчет частот методом CISD требует чрезмерно больших компьютерных ресурсов, мы использовали методы DFT и MP2.

Пятиатомные ионы Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- . Для пятиатомных ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- было рассмотрено несколько геометрических конфигураций ядер: линейная симметрии $D_{\infty h}$, плоская циклическая симметрии C_{2v} и бипирамидальная симметрии D_{3h} (см. рисунок). Для каждой конфигурации были оптимизированы геометрические параметры, рассчитаны частоты нормальных колебаний и интенсивности полос в ИК спектрах. Результаты расчетов параметров ионов с линейной конфигурацией симметрии $D_{\infty h}$, циклической симметрии C_{2v} и бипирамидальной симметрии D_{3h} представлены в табл. 2, 3 и 4 соответственно.

Согласно расчетам, линейная структура является изомером (все частоты действительны). Значения равновесных межъядерных расстояний, как терминальных, так и мостиковых, в положительном и отрицательном ионах соответственно близки друг другу (см. табл. 2). Так, по данным MP2 расчетов, терминальные расстояния R_{e1} равны 2,452 и 2,454 Å, а мостиковые расстояния R_{e2} равны 2,524 и 2,521 Å в ионах Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- соответственно. Частоты колебаний отрицательного иона Na_2Cl_3^- (за исключением двух валентных частот ω_2 и ω_4) оказались выше, чем у положительного. Так, частоты деформационных колебаний ω_5 (Π_g) и ω_6 (Π_u) иона Na_2Cl_3^- приблизительно вдвое превышают соответствующие частоты колебаний иона Na_3Cl_2^+ . Интен-

Характеристики ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- , имеющих линейную конфигурацию симметрии $D_{\infty h}$

Свойство	Na_3Cl_2^+		Na_2Cl_3^-	
	DFT	MP2	DFT	MP2
R_{e1}	2,456	2,452	2,474	2,454
R_{e2}	2,543	2,524	2,547	2,521
$-E^*$	1407,173476	1405,311004	1705,368304	1703,249467
$\omega_1 (\Sigma_g^+)$	321	327	337	360
$\omega_2 (\Sigma_g^+)$	118	122	109	116
$\omega_3 (\Sigma_u^+)$	341	354	351	375
$\omega_4 (\Sigma_u^+)$	258	269	213	224
$\omega_5 (\Pi_g)$	50	39	83	90
$\omega_6 (\Pi_u)$	92	96	163	184
$\omega_7 (\Pi_u)$	23	22	26	25
A_3	202	194	183	178
A_4	4	10	1	1
A_6	157	149	141	148
A_7	49	72	30	32

*В приближении CISD + Q рассчитана полная энергия ионов при геометрических параметрах, полученных методом MP2: $E = -1405,328596$ ат. ед. (Na_3Cl_2^+) и $E = -1703,275234$ ат. ед. (Na_2Cl_3^-).

П р и м е ч а н и е. Приведены равновесные межъядерные расстояния R_{e1} и R_{e2} в Å (см. рисунок); полная энергия E в ат. ед.; частоты нормальных колебаний ω_i в см^{-1} ; интенсивность полос в ИК спектрах A_i в км/моль .

сивности полос в ИК спектрах ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- близки для колебаний одинакового типа. У обоих ионов наиболее интенсивными в ИК спектрах являются колебания двух типов: валентные колебания $\omega_3 (\Sigma_u^+)$ и деформационные колебания $\omega_6 (\Pi_u)$.

Отметим, что ранее [8] нами были проведены расчеты свойств ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- с использованием менее широких базисов, не включающих диффузные функции на атомах Na и Cl. По данным [8], линейная структура симметрии $D_{\infty h}$ оказалась неустойчивой к изгибу фрагмента Na—Cl—Na у обоих ионов. Минимуму на поверхности потенциальной энергии отвечала Z-образная конфигурация симметрии C_{2h} у иона Na_3Cl_2^+ и V-образная конфигурация симметрии C_{2v} у иона Na_2Cl_3^- . Расчеты, выполненные в настоящей работе с расширенным набором базисных функций, не подтверждают полученный ранее вывод о неустойчивости линейной конфигурации пятиатомных ионов. Кроме того, дополнение базиса диффузными функциями приводит к заметному увеличению (на 15—50 %) теоретических значений частот деформационных колебаний. Следовательно, учет диффузных функций важен для определения геометрической структуры и частот колебаний рассматриваемых ионов.

Циклическая структура симметрии C_{2v} также отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) обоих ионов, но по энергии лежит выше, чем линейная. Относительная энергия циклического изомера $h_1 = E(C_{2v}) - E(D_{\infty h})$ составила 0,9 и 11,4 кДж/моль (Na_3Cl_2^+) и

Т а б л и ц а 3

Характеристики ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- , имеющих циклическую конфигурацию симметрии C_{2v}

Свойство	Na_3Cl_2^+		Na_2Cl_3^-	
	DFT	MP2	DFT	MP2
R_{e1}	2,496	2,479	2,485	2,465
R_{e2}	2,514	2,508	2,529	2,502
R_{e3}	2,757	2,709	2,834	2,744
α_c	96,4	95,3	77,5	78,6
β_c	78,5	80,0	93,2	94,0
$-E^*$	1407,169119	1405,310660	1705,359509	1703,244079
h_1	11,4	0,9	23,1	14,1
$\omega_1 (A_1)$	291 (48)	310 (54)	281 (39)	309 (48)
$\omega_2 (A_1)$	273 (59)	291 (85)	263 (72)	282 (69)
$\omega_3 (A_1)$	159 (19)	177 (16)	121 (22)	137 (15)
$\omega_4 (A_1)$	103 (5)	111 (5)	100 (3)	102 (6)
$\omega_5 (B_1)$	90 (79)	91 (84)	110 (61)	115 (62)
$\omega_6 (B_1)$	32 (0)	30 (1)	44 (5)	42 (7)
$\omega_7 (B_2)$	278 (89)	293 (61)	317 (70)	333 (70)
$\omega_8 (B_2)$	134 (50)	160 (53)	120 (41)	152 (40)
$\omega_9 (B_2)$	54 (7)	59 (7)	60 (2)	61 (4)
μ_c	14,0	14,2	11,0	11,5

*В приближении CISD + Q рассчитана полная энергия ионов при геометрических параметрах, полученных методом MP2: $E = -1405,327626$ ат. ед. (Na_3Cl_2^+) и $E = -1703,269285$ ат. ед. (Na_2Cl_3^-). Относительная энергия циклических изомеров h_1 равна 2,5 (Na_3Cl_2^+) и 15,6 кДж/моль (Na_2Cl_3^-).

П р и м е ч а н и е. Приведены геометрические параметры R_c в Å, α_c и β_c в град. (см. рисунок); полная энергия E в ат. ед.; относительная энергия циклических изомеров $h_1 = E(C_{2v}) - E(D_{3h})$ в кДж/моль; частоты нормальных колебаний ω_i в см^{-1} ; дипольный момент μ_c в D. В скобках рядом с величинами частот колебаний указана интенсивность полос в ИК спектрах в км/моль .

14,1 и 23,1 кДж/моль (Na_2Cl_3^-) по данным расчетов в приближениях MP2 и DFT соответственно (см. табл. 3). С целью уточнения величин h_1 были рассчитаны полные энергии ионов в приближении CISD + Q при геометрических параметрах, оптимизированных методом MP2 (эти энергии даны в примечаниях к табл. 2 и 3). В приближении CISD + Q получены следующие величины относительных энергий: 2,5 (Na_3Cl_2^+) и 15,6 кДж/моль (Na_2Cl_3^-). Видно, что величины h_1 , вычисленные методом MP2, ближе к результатам расчета CISD + Q, чем величины, вычисленные методом DFT. Таким образом, циклический изомер не является основным как для иона Na_3Cl_2^+ , так и для иона Na_2Cl_3^- .

В табл. 4 представлены характеристики пятиатомных ионов бипирамидальной структуры симметрии D_{3h} . Согласно расчетам, эта структура соответствует минимуму на ППЭ обоих ионов. У положительного иона Na_3Cl_2^+ , по данным MP2 расчета, бипирамидальная структура лежит ниже по энергии, чем линейная на $h_2 = -6,4$ кДж/моль. В то же время, по данным расчета DFT, бипирамидальная структура лежит выше по энергии, чем линейная, на 6,4 кДж/моль. Уточнение относительной энергии изомера симметрии D_{3h} в приближении CISD + Q дает вели-

Характеристики ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- , имеющих бипирамидальную конфигурацию симметрии D_{3h}

Свойство	Na_3Cl_2^+		Na_2Cl_3^-	
	DFT	MP2	DFT	MP2
R_e	2,656	2,626	2,670	2,626
α_e	81,9	82,0	96,7	96,1
$-E^*$	1407,171053	1405,313426	1705,359435	1703,247605
h_2	6,4	-6,4	23,3	4,9
$\omega_1 (A_1')$	251	267	250	271
$\omega_2 (A_1')$	157	162	164	170
$\omega_3 (A_2'')$	226	242	187	203
$\omega_4 (E')$	214	218	223	249
$\omega_5 (E')$	116	117	101	104
$\omega_6 (E'')$	159	171	148	172
A_3	121	123	93	101
A_4	183	196	214	210
A_5	44	44	19	25

*В приближении CISD + Q рассчитана полная энергия ионов при геометрических параметрах, полученных методом MP2: $E = -1405,330184$ ат. ед. (Na_3Cl_2^+) и $E = -1703,272519$ ат. ед. (Na_2Cl_3^-). Относительная энергия бипирамидальных изомеров h_2 равна $-4,2$ (Na_3Cl_2^+) и $7,1$ кДж/моль (Na_2Cl_3^-).

П р и м е ч а н и е. Приведены геометрические параметры R_e (Na—Cl) в Å, α_e в град. (см. рисунок); полная энергия E в ат. ед.; относительная энергия бипирамидальных изомеров $h_2 = E(D_{3h}) - E(D_{\infty h})$ в кДж/моль; частоты нормальных колебаний ω_i в см^{-1} ; интенсивность полос в ИК спектрах A_i в $\text{км}/\text{моль}$.

чину $h_2 = -4,2$ кДж/моль для иона Na_3Cl_2^+ (см. примечание к табл. 4), т.е. подтверждает вывод, полученный в расчете MP2, о большей энергетической устойчивости бипирамидальной структуры иона Na_3Cl_2^+ по сравнению с линейной. У отрицательного иона Na_2Cl_3^- , согласно расчетам во всех приближениях, конфигурация симметрии D_{3h} имеет более высокую энергию, чем линейная.

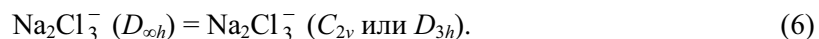
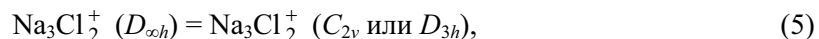
В бипирамидальных изомерах расстояния $R_e(\text{Na—Cl})$ одинаковы в положительном и в отрицательном ионах (расчет методом MP2), а валентные углы при вершинах различны: у положительного иона этот угол острый $\alpha_e(\text{Na—Cl—Na}) = 82^\circ$, а у отрицательного — тупой $\alpha_e(\text{Cl—Na—Cl}) = 96^\circ$. Следовательно, бипирамида у иона Na_3Cl_2^+ несколько вытянута вдоль оси z , а у иона Na_2Cl_3^- , наоборот, сплюснута.

Таким образом, согласно выполненным расчетам, наиболее низкой по энергии геометрической конфигурацией у положительного иона Na_3Cl_2^+ является бипирамидальная структура симметрии D_{3h} , а у отрицательного иона Na_2Cl_3^- — линейная симметрии $D_{\infty h}$.

Чтобы сделать окончательный вывод об основном изомере пятиатомного положительного или отрицательного иона в равновесном паре, необходимо ввести поправку на энергию нулевых колебаний, а также учесть влияние энтропийного фактора. С этой целью были проведены термодинамические расчеты относительного содержания изомеров в равновесном паре над хлоридом натрия. Использовали формулу

$$\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = -RT \ln(p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}) + T \Delta_r \Phi^0(T), \quad (4)$$

где $p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$ — отношение давления ионов с симметрией C_{2v} или D_{3h} к давлению ионов с линейной геометрической конфигурацией симметрии $D_{\infty h}$; $\Delta_r\Phi^0(T)$ — изменение приведенной энергии Гиббса реакции изомеризации



Энтальпии реакций изомеризации $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ получены на основе относительных энергий изомеров h_1 и h_2 , найденных методом CISD + Q, и поправки на энергию нулевых колебаний $\Delta\varepsilon$: $\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = h_1 + \Delta\varepsilon$ (для ионов симметрии C_{2v}) и $\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = h_2 + \Delta\varepsilon$ (для ионов симметрии D_{3h}). Значения приведенной энергии Гиббса рассчитаны в приближении "жесткий ротатор — гармонический осциллятор" по молекулярным постоянным, полученным методом MP2. Результаты расчетов величин относительных давлений $p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$ изомерных форм для температур 800—1200 К, соответствующих масс-спектрометрическому эксперименту, представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что в равновесном паре преобладают линейные изомеры как для положительных, так и для отрицательных пятиатомных ионов. Несмотря на бóльшую энергетическую устойчивость изомера бипирамидальной конфигурации иона Na_3Cl_2^+ , содержание этого изомера в парах оказалось незначительным: всего ~0,5 % от количества линейного изомера. Это обусловлено доминирующим влиянием энтропийного фактора, поскольку величина относительной энергии бипирамидального изомера h_2 невелика. Существенное уменьшение энтропии, а следовательно, и существенное уменьшение приведенной энергии Гиббса $\Delta_r\Phi^0(T)$ в реакции изомеризации становится преобладающим над энергетическим фактором, что и приводит к пренебрежимо малому содержанию бипирамидального изомера иона $\text{Na}_3\text{Cl}_2^\ddagger$ в равновесном паре.

Для циклического изомера наблюдается уменьшение $\Delta_r\Phi^0(T)$ в случае положительного иона и увеличение в случае отрицательного иона. Последнее обстоятельство приводит к тому, что содержание изомеров циклической формы для ионов Na_2Cl_3^- становится весьма существенным и при 1000 К составляет ~50 % от количества линейного изомера.

С ростом температуры относительное содержание изомеров изменяется слабо, за исключением циклического изомера иона Na_2Cl_3^- : доля этого изомера возрастает от 36 % при 800 К до 65 % при 1200 К.

Т а б л и ц а 5

Относительное содержание изомерных форм ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^-

Реакция изомеризации	$\Delta_r H^0(0 \text{ K})$, кДж/моль	T , К	$\Delta_r\Phi^0(T)$, Дж/моль·К	$p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$
$\text{Na}_3\text{Cl}_2^+ (D_{\infty h}) = \text{Na}_3\text{Cl}_2^+ (C_{2v})$	3,364	800	-12,919	0,127
		1000	-14,048	0,123
		1200	-14,940	0,118
$\text{Na}_3\text{Cl}_2^+ (D_{\infty h}) = \text{Na}_3\text{Cl}_2^+ (D_{3h})$	-2,386	800	-46,587	0,0053
		1000	-47,962	0,0042
		1200	-49,017	0,0035
$\text{Na}_2\text{Cl}_3^- (D_{\infty h}) = \text{Na}_2\text{Cl}_3^- (C_{2v})$	14,782	800	10,082	0,364
		1000	9,339	0,520
		1200	8,707	0,648
$\text{Na}_2\text{Cl}_3^- (D_{\infty h}) = \text{Na}_2\text{Cl}_3^- (D_{3h})$	7,256	800	-20,826	0,027
		1000	-21,813	0,030
		1200	-22,608	0,032

Т а б л и ц а 6

Энергии и энтальпии реакций диссоциации, энтальпии образования ионов, полученные в приближении MP4, и литературные данные, кДж/моль

Реакция	ΔE	ΔE_c^b	$\Delta_r H^0(0\text{ K})$		$\Delta_r H^0(0\text{ K})^a$	
			Наши данные ^б	Литературные данные	Наши данные	Литературные данные
$\text{Na}_2\text{Cl}^+ = \text{Na}^+ + \text{NaCl}$	204	195	193 ± 2	$188 \pm 6 [1]^r$ $192 \pm 4 [1]^d$	230 ± 2	$235 \pm 6^r [1]$ $231 \pm 4^d [1]$ $223 \pm 16^c [11]$ $229^* [2]$
$\text{NaCl}_2^- = \text{Cl}^- + \text{NaCl}$	226	209	207 ± 2		-616 ± 2	$-604^* [2]$
$\text{Na}_3\text{Cl}_2^+ = \text{Na}_2\text{Cl}^+ + \text{NaCl}$	161	148	146 ± 4		-96 ± 4	$-100^* [2]$
$\text{Na}_2\text{Cl}_3^- = \text{NaCl}_2^- + \text{NaCl}$	166	141	137 ± 4		-935 ± 4	$-932^* [2]$

^a Энтальпия образования иона, приведенного в левой части уравнения реакции.

^б Погрешности теоретических значений энтальпий ионно-молекулярных реакций оценены нами путем сопоставления величин ΔE , рассчитанных в приближениях MP2 и MP4.

^в ΔE_c — энергия ионно-молекулярных реакций, рассчитанная с учетом ОСПБ.

^г Результат обработки экспериментальных данных [1] по методике второго закона термодинамики.

^д Результат обработки экспериментальных данных [1] по методике третьего закона термодинамики.

^е Получено методом электронного удара.

^ж Оценка, основанная на расчете по ионной модели.

Энтальпия ионно-молекулярных реакций и энтальпия образования ионов. Для определения энтальпии ионно-молекулярных реакций были проведены расчеты величин ΔE в приближении многочастичной теории возмущений четвертого порядка с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений (метод MP4). Полные энергии исходных веществ и продуктов реакции были вычислены при геометрических параметрах, полученных методом CISD для трехатомных ионов (см. табл. 1) и методом MP2 для пятиатомных ионов (см. табл. 2). Для пятиатомных ионов расчет энергии реакций проводили для линейных изомеров, поскольку (как было показано выше) именно они преобладают в равновесном паре. В расчетах была учтена ошибка суперпозиции базисных наборов (ОСПБ) методом противовеса [9] по схеме, предложенной Соломоником с сотр. [7].

В табл. 6 представлены результаты расчетов энергии реакций диссоциации, полученные как без учета, так и с учетом ОСПБ (величины ΔE и ΔE_c соответственно). Компенсационная поправка к энергии диссоциации ионов, представляющая собой разность величин ΔE и ΔE_c , составила 9 (Na_2Cl^+), 13 (Na_3Cl_2^+), 17 (NaCl_2^-) и 25 кДж/моль (Na_2Cl_3^-), т.е. поправка для отрицательных ионов почти вдвое больше, чем для положительных.

Энтальпия реакций $\Delta_r H^0(0\text{ K})$ вычислена с использованием величин энергии нулевых колебаний $\Delta \epsilon$ по частотам, рассчитанным методом CISD для трехатомных ионов (см. табл. 1) и методом MP2 для пятиатомных ионов (см. табл. 2):

$$\Delta_r H^0(0\text{ K}) = \Delta E_c + \Delta \epsilon.$$

Сопоставим значения энтальпии реакций отрыва молекулы NaCl для положительных и отрицательных ионов. Энтальпия диссоциации положительного трехатомного иона Na_2Cl^+ на 15 кДж/моль меньше, чем у отрицательного иона NaCl_2^- , а энтальпия диссоциации иона Na_3Cl_2^+ на 9 кДж/моль больше, чем у иона Na_2Cl_3^- . Трехатомные ионы энергетически более стабильны, чем пятиатомные: величины $\Delta_r H^0(0\text{ K})$ у иона Na_2Cl^+ на 53 кДж/моль больше, чем у

иона Na_3Cl_2^+ ; а у иона NaCl_2^- на 70 кДж/моль больше, чем у иона Na_2Cl_3^- . Отметим, что по данным расчетов для аналогичных ионов фторидов натрия [4] величины энтальпии диссоциации ионов с отрывом молекулы NaF составили: 247 ± 2 кДж/моль (Na_2F^+ и NaF_2^-); 189 ± 4 (Na_3F_2^+) и 188 ± 4 кДж/моль (Na_2F_3^-). Таким образом, у изоэлектронных пар ионов Na_2F^+ и NaF_2^- , Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- энтальпия диссоциации совпадает. Пары ионов Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- не являются изоэлектронными, возможно, этим объясняется различие энергетической стабильности трехатомных ионов Na_2Cl^+ и NaCl_2^- или пятиатомных ионов Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- .

Полученные нами величины энтальпии реакций $\Delta_r H^0$ (0 К) сопоставлены с литературными данными (см. табл. 6). В масс-спектрометрическом исследовании [1] были определены константы равновесия гетерофазной реакции вида (1), где NaCl находится в конденсированном состоянии, и по методике второго закона термодинамики рассчитана энтальпия реакции. Мы провели обработку экспериментальных данных из работы [1] по методике третьего закона термодинамики. Термодинамические функции Na_2Cl^+ рассчитаны по молекулярным постоянным иона, полученным в приближении CISD. Для пересчета энтальпии гетерофазной реакции на газофазную использовали энтальпию сублимации хлорида натрия, а также термодинамические функции и энтальпии образования Na^+ и NaCl из [10]. Повторная обработка экспериментальных данных [1] по второму и третьему законам термодинамики для газофазной реакции (1) дает согласующиеся между собой величины $\Delta_r H^0$ (0 К). Полученная нами по данным неэмпирических расчетов величина энтальпии реакции диссоциации иона Na_2Cl^+ $\Delta_r H^0$ (0 К) = 193 ± 2 кДж/моль хорошо согласуется с результатами обработки экспериментальных данных [1].

На основе вычисленных нами значений энтальпии реакции диссоциации ионов $\Delta_r H^0$ (0 К) была рассчитана энтальпия образования ионов Na_2Cl^+ , NaCl_2^- , Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- (см. табл. 6). Значения энтальпии образования Na^+ , Cl⁻, NaCl взяты из [10]. Вычисленная нами по данным неэмпирических расчетов энтальпия образования иона Na_2Cl^+ $\Delta_r H^0$ (0 К) = 230 ± 2 кДж/моль в пределах погрешностей совпадает с имеющимися литературными данными [1, 2, 11]. Что касается трех других изученных нами ионов, то для них экспериментальные данные отсутствуют. Имеются лишь оценки энтальпии образования ионов M_2X^+ , MX_2^- , M_3X_2^+ и M_2X_3^- для всех галогенидов щелочных металлов, выполненные автором [2] на основе расчетов по ионной модели. Полученные нами величины энтальпии образования ионов NaCl_2^- , Na_3Cl_2^+ и Na_2Cl_3^- в целом хорошо согласуются с приведенными в [2] величинами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шурка W.A.* // J. Chem. Phys. – 1959. – **10**, N 1. – P. 458 – 465.
2. *Гусаров A.B.* Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. – М.: ВНИИПВ, 1986.
3. *Бутман M.Ф., Слизнев B.B., Кудин Л.С.* // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 1. – С. 22 – 28.
4. *Погребная Т.П., Погребной А.М., Кудин Л.С.* // Там же. – 2008. – **82**, N 1.
5. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
6. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
7. *Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А.* // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 3. – С. 218 – 228.
8. *Погребная Т.П., Погребной А.М.* Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: III школа-семинар. Иваново, 14 марта 2007 г. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2007. – С. 168 – 170.
9. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. – 1970. – **19**. – P. 533.
10. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. – 3-е изд. перераб. и расшир. – М.: Наука, 1978–1984.*
11. *Балуев A.B.* Масс-спектрометрическое исследование процессов ионизации хлоридов и метаборатов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970.