

УДК 541.124

О. М. Хоменко

Черкаський державний технологічний університет,
кафедра екології
бульв. Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна
homenko@uh.net

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК КОРЕЛЯЦІЙНОЇ ДІАГРАМИ СТАНІВ У РЕАКЦІЇ ФОТОДИСОЦІАЦІЇ АНІОНУ ClO^-

На основі результатів розрахунку методом *ab initio* в базисі TZV одержано криві потенціальної енергії для основного та ряду збуджених станів ClO^- -аніону в ході реакції розкладу, що корелюють з нижніми межами дисоціації. Передбачено синглет-триплетний неадіабатичний перехід з дисоціацією основного $X^1\Sigma^+$ стану до нижньої межі $\text{O}(^3P)+\text{Cl}(^1S)$. Показано, що основний синглетний стан $X^1\Sigma^+$ є переддисоціативним і метастабільним для верхніх коливальних рівнів.

Ключові слова: синглет-триплетний перехід, спин-орбітальна взаємодія, фотодисоціація, коливально-збуджені рівні.

Вступ

Хімії та фотохімії галогенвмісних сполук за останні роки приділено велику увагу через їхню участь у фотокаталітичному циклі розпаду молекули озону [1]. Зокрема монооксиди галогенів і їхні іони відіграють важливу роль як ефективні катализатори процесу розпаду O_3 у стратосфері [2]. У зв'язку з цим ряд робіт присвячено дослідженню спектральних властивостей і фотохімії цих сполук [3, 4]. Проте розрахунків потенціальних кривих для різних електронно-збуджених станів аніонів галогенвмісних кислот та впливу спінових ефектів на механізм фотодисоціації даних часток раніше не проводилось.

В даній роботі проведено квантово-хімічний розрахунок кривих потенціальної енергії для основного та ряду збуджених станів саме для аніону ClO^- .

Метод розрахунку

Розрахунок основного $X^1\Sigma^+$ і ряду збуджених станів аніона ClO^- проведено методом *ab initio* за програмою GAMESS [5] з використанням базисного набору TZV [6]. Спочатку проводився розрахунок основного синглетного $X^1\Sigma^+$ стану аніону на основі методу Хартрі-Фока для замкнених оболонки. Одержані молекулярні орбіталі (МО) основного терму надалі використовувались в розрахунках конфігураційної взаємодії (КВ) для знаходження енергій ряду синглетних і триплетних збуджених станів. В методі Хартрі-Фока електронна конфігурація аніона ClO^- при рівноважній геометрії основного стану може бути представлена у вигляді

$$X^1\Sigma^+ = (\text{ост})^{16}(2\pi)^4(7\sigma)^2(3\pi)^4 \quad (1)$$

Причому в орбіталі остову входять шість σ МО і дві π МО. Необхідно відзначити, що орбіталі остову були неактивними у всіх розрахунках КВ. Інші три зайнятих (дві π МО, одна σ МО) та чотири вільні молекулярні орбіталі (дві σ МО, дві π МО) включено в активний простір для розрахунку КВ (10 електронів на 9 орбіталях). В розрахунок враховано всі одно-, дво-, трьох- і чотирьох — кратні збудження між цими зайнятими і вакантними орбіталями. Розрахунки КВ виконано при різних міжатомних відстанях в області $R_{\text{O,Cl}} = 1,6 - 5 \text{ \AA}$. Виключення нижчих за енергією зайнятих валентних орбіталей практично не впливає на результати розрахунків спектральних характеристик, тому розрахунки збуджених станів аніона ClO⁻ виконані у вище описаному активному просторі.

Результати та їх обговорення

Кореляційну діаграму станів для основного та ряду електронно-збуджених станів іону ClO⁻ в процесі дисоціації, що розрахована методом *ab initio* в базисі TZV, представлено на рисунку.

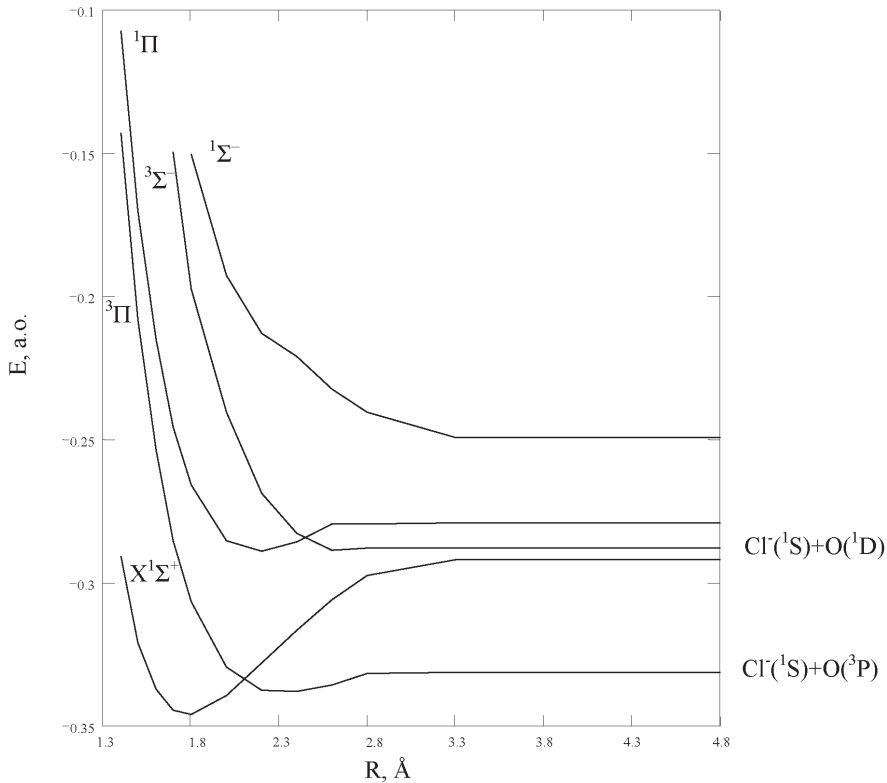


Рис. Криві потенціальної енергії для основного та ряду збуджених станів аніона ClO⁻ уздовж координати реакції дисоціації

Примітка. До значень енергії необхідно додати $-534,00 \text{ a.u.}$

Як можна побачити з рисунку, криві потенціальної енергії триплетного $^3\Pi$ стану та синглетних $^1\Sigma^-$ і $^1\Pi$ і триплетного $^3\Sigma^-$ термів, що корелюють відповідно з продуктами $Cl(^1S)+O(^3P)$ і $Cl(^1S)+O(^1D)$, є відштовхувальними термами. Серед станів, що адіабатично дисоціюють до межі $Cl(^1S)+O(^1D)$, тільки $X^1\Sigma^+$ є зв'язуючим термом, що узгоджується з експериментальними підтвердженнями того, що основний стан $X^1\Sigma^+$ аніонів галогенвмісних кислот є сильно зв'язуючим [3, 7].

Результати експерименту по визначенню величини поперечного перерізу фотодисоціації аніону ClO^- [4] показують, що при 4400 Å в продуктах розпаду виявлено частки Cl^- , а не O^- . Таким чином, іон ClO^- може фотодисоціювати до меж $Cl(^1S)+O(^3P)$ чи $Cl(^1S)+O(^1D)$. Якщо енергія верхнього збудженого стану вища, ніж межа $Cl(^1S)+O(^1D)$, то ClO^- іони можуть дисоціювати і до продуктів $Cl(^1S)+O(^1D)$ при перетині потенціальних кривих, і до продуктів $Cl(^1S)+O(^3P)$ в результаті спин-забороненої переддисоціації через $^3\Pi$ терм. Але необхідно відзначити, якщо верхній стан має енергію нижчу, ніж межа $Cl(^1S)+O(^1D)$, то дисоціація аніона ClO^- буде енергетично можливою тільки до нижчих продуктів розпаду $Cl(^1S)+O(^3P)$. Механізм даного процесу фоторозпаду можливий тільки за умови досить сильної спин-орбітальної взаємодії (COB) між основним $^1\Sigma^+$ і нижчим збудженим триплетним $^3\Pi$ станом ClO^- . З метою передбачення даного явища нами проведено розрахунок матричного елемента оператора COB між основним $^1\Sigma^+$ і нижчим $^3\Pi$ термами в області перетину їхніх потенціальних кривих ($r=2$ Å на рисунку).

Матричні елементи оператора COB між основним синглетним $X^1\Sigma^+$ і нижчим збудженим триплетним $^3\Pi$ станами в області, що близька до перетину кривих потенціальної енергії цих станів (рис.), розраховані методом ab initio за програмою GAMESS [5]. Результати розрахунку наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Значення матричних елементів оператора COB між $^1\Sigma^+$ і $^3\Pi$ станами в області, що близька до S-T перетину

R, Å	Оператор COB	Значення матричних елементів оператора COB, см ⁻¹
2,0	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	155,0446
2,2	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	162,8518
2,3	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	164,4531
2,4	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	164,9805

Значення табл. 1 вказують на те, що спін-орбітальна взаємодія між основним синглетним $^1\Sigma^+$ і нижчим збудженим триплетним $^3\Pi$ станами в області S-T перетину відповідних термів характеризується значною величиною. Достатня оцінка COB вказує на ймовірність синглет-триплетного неадіабатичного переходу $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$, що призводить до дисоціації основного стану аніону ClO⁻ за нижчим каналом розпаду, який пов'язаний з продуктами O(3P)+Cl(1S). Такий механізм дисоціації аніонів галогенвмісних кислот підтверджує метастабільний характер даних іонів.

З метою обґрунтування переддисоціативного характеру іону ClO⁻ проведено розрахунок енергій та заселень коливально-збуджених рівнів основного терму аніону, що розміщені в області перетину з потенціальною кривою триплетного $^3\Pi$ терму, як при кімнатній, так і при температурі згорання хлорвмісних вуглеводнів. Результати розрахунків у порівнянні з експериментом наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Розраховані енергії та заселення коливально-збуджених рівнів основного стану аніону ClO⁻ в області перетину з $^3\Pi$ термом

Розрахунок ^a з використанням експериментальних значень ω_e і $\omega_e \chi_e$		Розрахунок з використанням значень ω_e і $\omega_e \chi_e$, які одержано методом КВ			
Енергії коливально-збуджених рівнів, см ⁻¹	Заселення коливально-збуджених рівнів		Енергії коливально-збуджених рівнів, см ⁻¹	Заселення коливально-збуджених рівнів	
	T=298K	T=2000K		T=298K	T=2000K
E ₀ =397,06			E ₀ =493,396		
E ₁ =1185,456	0,7274	0,9537	E ₁ =1470,670	0,6739	0,9429
E ₂ =1965,204	0,5309	0,9116	E ₂ =2435,254	0,4565	0,8897
E ₃ =2737,206	0,3887	0,8687	E ₃ =3387,148	0,3108	0,8402
E ₄ =3501,164	0,2855	0,8296	E ₄ =4326,352	0,2127	0,7940
E ₅ =4257,076	0,2104	0,7927	E ₅ =5252,865	0,1463	0,7509

Примітка. а — експериментальні дані з роботи [8]

З даних табл. 2 можна зробити висновок, що при кімнатних температурах аніон ClO⁻ не переддисоціює, оскільки верхні коливальні рівні мають невеликі числа заселень, а в полум'ї згорання вуглеводнів наші передбачення реалізуються. Отже, молекула аніона ClO⁻ має деякий метастабільний характер, який раніше не враховувався.

Враховуючи важливість S-T переходів у спектрі і реакційній здатності молекули озону [9, 10], а також можливої участі триплетних станів у процесах розпаду молекул NOCl і NOBr [11–13], можна відзначити, що дослідження фотохімії триплетних станів є необхідним при розгляді механізмів фотодисоціації молекул галогенвмісних сполук, а також у фотокаталітичному циклі розкладу молекули озону.

Література

1. Wayne R. P., Poulet G., Biggs P., Burrows J. P., Cox R. A., Crutzen P. J., Hayman G. D., Jenkin M. E., Le Bras G., Moortgat G. K., Platt U., Schindler R. N. Halogen oxides: radicals, sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere // *Atmospheric Environment*. — 1995. — V. 29. — P. 2675–2881.
2. Delmdahl R. R., Gericke K. — H. State resolved detection of Cl, Br, ClO and BrO // *Phys. and Chem. Of the Earth, Part C*. — 2000. — V. 25. — P. 229–234.
3. Haaland P. Electronic structure of FO and its negative ions // *Chem. Phys. Letters*. — 1991. — V. 176. — P. 287–292.
4. Lee L. C., Smith G. P., Moseley J. T., Cosby P. C., Guest J. A. Photodissociation and photodetachment of Cl_2^- , ClO^- , Cl_3^- and BrCl_2^- // *J. Chem. Phys.* — 1979. — V. 70, № 7. — P. 3237–3239.
5. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* — 1993. — V. 14. — P. 1347–1349.
6. Schafer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.* — 1992. — V. 97. — P. 2571–2577.
7. Gilles M. K., Polak M. L., Lineberger W. C. Photoelectron spectroscopy of the halogen oxide anions FO^- , ClO^- , BrO^- , IO^- , OClO^- and OIO^- // *J. Chem. Phys.* — 1992. — V. 96. — P. 8012–8016.
8. Kim S. J., Kim Y. J., Shin C. H., Mhin B. J., Crawford T. D. Potential curves and spectroscopic properties for the ground state of ClO and for the ground and various excited states of ClO^- // *J. Chem. Phys.* — 2002. — V. 117. — P. 9703–9709.
9. Минаев Б. Ф., Козло Е. М. Роль спин — орбитального взаимодействия в процессах синтеза и фотодеструкции озона // *Теоретическая и экспериментальная химия*. — 1997. — Т. 33, № 4. — С. 219–223.
10. Минаев Б. Ф., Козло Е. М. Теоретическое исследование системы полос Вульфа и Чаппюиса в спектре молекулы озона // *Журнал структурной химии*. — 1997. — Т. 38, № 6. — С. 1067–1073.
11. Minaev B. F. The singlet — triplet absorption and photodissociation of the HOCl, HOBr and HOI molecules calculated by the MC SCF quadratic response method // *J. Phys. Chem. A*. — 1999. — V. 103. — P. 7294–7309.
12. Minaev B., Loboda A., Vahtras O., Agren H., Bilan E. Physical properties and spectra of IO, IO^- and HOI species, studied by ab initio methods // *Spectrochimical acta, Oxford Royal chemical society*. — 2002. — V. 58. — P. 1039–1053.
13. Minaev B., Bilan E. Spin — orbit coupling effects in ozone depletion spectroscopy // *Bulletin of the Polish academy of sciences chemistry*. — 2001. — V. 49, № 2. — P. 135–165.

Е. М. Хоменко

Черкаський державний технологічний університет,
кафедра екології
бульв. Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна
homenko@uch.net

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ АНИОНА ClO⁻

Резюме

На основе результатов расчета методом *ab initio* в базисе TZV получены кривые потенциальной энергии для основного и ряда возбужденных состояний ClO⁻-аниона в ходе реакции распада, коррелирующие с нижними пределами диссоциации. На основе результатов расчета предсказан синглет–триплетный неадиабатический переход с диссоциацией основного X¹Σ⁺ состояния к нижнему пределу O(³P)+Cl(¹S). Показано, что основное синглетное состояние X¹Σ⁺ является преддиссоциативным и метастабильным для верхних колебательных уровней.

Ключевые слова: синглет–триплетный переход, спин-орбитальное взаимодействие, фотодиссоциация, колебательно-возбужденные уровни.

E. M. Khomenko

Cherkassy state technological university,
Department of ecology
bulv. Shevchenko, 460, Cherkassy, 18006, Ukraine
homenko@uch.net

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF CORRELATION DIAGRAM STATES IN THE PHOTODISSOCIATION REACTION ClO⁻-ANION

Summary

Potential energy curves of the ground and few excited states of ClO⁻-anion during destruction reaction, which correlate with lowed dissociation limits are obtained on the base calculations results by *ab initio* method in the TZV basis. The singlet — triplet nonadiabatic transition with dissociation ground X¹Σ⁺ state to lowed limit O(³P) + Cl(¹S) is predicted on the base calculations results. The ground singlet X¹Σ⁺ state has predissociative and metastable character for the upper vibrational levels.

Key words: singlet — triplet transition, spin — orbit coupling, photodissociation, vibrational — excited levels.