ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2007. Том 48 *Приложение* *S86 – S100*

УДК 541.127

ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С ПРОТОНАМИ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ ФРЕОНОВ И ПРОПАНА

© 2007 **А.В. Тулуб*, К.В. Симон**

Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 21 февраля 2007 г.

Выполнены неэмпирические расчеты наиболее вероятных путей распада молекулярных ионов фреонов $[CF_3Cl]^+$, $[CF_2Cl_2]^+$, $[CFCl_3]^+$, $[CCl_4]^+$ и из числа углеводородов — $[C_3H_8]^+$, образующихся при столкновении нейтральных молекул с протонами с энергией порядка 10 кэВ. Рассчитанные сечения поверхностей потенциальной энергии на качественном уровне сопоставлены с вероятностью появления различных ионных осколков в экспериментах по фрагментации. Обсуждается роль динамики переноса заряда между протоном и молекулой.

Ключевые слова: строение молекулярных ионов, явление фрагментации, фреоны и углеводороды, поверхности потенциальной энергии, неэмпирические расчеты и их сравнительная характеристика.

ВВЕДЕНИЕ

Явление фрагментации молекул наблюдается при взаимодействии молекул с ионными пучками, импульсными лазерными источниками света, при столкновениях с электронами, позитронами и заряженными μ-мезонами. Регистрируемые в эксперименте масс-спектры ионных фрагментов зависят от параметров взаимодействия с внешними полями, в первую очередь — от характерных значений энергии. Так, в случае столкновения с ионами больших энергий преобладают процессы ионизации, при меньших значениях энергии — процесс захвата электронов пролетающим ионом, в результате которого молекулярный катион испытывает распад с образованием с той или иной вероятностью различных ионных осколков. В экспериментах по фрагментации молекул ионными пучками используются как однозарядные ионы, в первую очередь это протон, так и самые различные многозарядные ионы, это He^{2+}, литиеподобные ионы углерода и кислорода C^{3+}, O^{5+}, ионы аргона Ar^{6+} и др. Существенно многозарядные ионы, такие как Xe^{25+}, способны создать весьма сильные электрические поля. В случае многозарядных ионов возможны каналы реакции с отрывом двух или большего числа электронов, что существенно усложняет теоретический анализ процесса. Наиболее простым является процесс фрагментации молекул протонами с энергиями в области нескольких килоэлектронвольт, так как здесь открывается единственный канал реакции — захват одного электрона, вероятность образования отрицательного иона водорода пренебрежимо мала. Время пролета протоном расстояния, соизмеримого с эффективными размерами молекулы, при энергиях порядка 10 кэВ составляет величину порядка 10^{-15}—10^{-16} с. Увеличение энергии протонов до величин порядка 1 МэВ позволяет на порядок уменьшить это время. Вероятности появления различных ионных осколков указывают на закономерности разрыва химических связей, что существенно и для выбора наиболее характерных сечений многомерной поверхности потенциальной энергии при квантовохимическом ее расчете. Это и является основной задачей данной работы. Вероятность ионизации

* E-mail: Tulub@NK7099.spb.edu

зависит, разумеется, от энергии протонов, но эта зависимость плавная, вероятности же появления различных ионных осколков относительно стабильны.

В качестве примеров молекулярных структур выбраны фреоны, из числа углеводородов — молекула пропана. С этими молекулами связан ряд весьма существенных физико-химических процессов, представляющих интерес и в прикладных исследованиях. Фреоны нашли разнообразное применение в технике и привлекают внимание также в связи с химическими реакциями под воздействием солнечного излучения и солнечного ветра в стратосфере. В процессе их фрагментации освободившиеся атомы хлора вызывают ряд последующих реакций, которые инициируют разрушение озонового слоя Земли. Подобные же процессы возможны под воздействием ионов гелия He^{2+}, в значительной степени определяющих ионные потоки космического излучения. Имитация солнечного ветра, включая сюда и процессы столкновения с электронами, осуществима в лабораторных условиях, большое количество исследований посвящено процессам фотодиссоциации и ионизации фреонов. Обзор экспериментальных данных о фреоне-12 (CF_2Cl_2) приведен, в частности, в [1] вместе с моделью процесса. Существенной особенностью фрагментации иона $[CF_2Cl_2]^+$ является выброс нейтрального хлора, наиболее тяжелого атома в этой системе. Ниже рассмотрены катионы фреонов $[CF_3Cl]^+$, $[CF_2Cl_2]^+$, $[CFCl_3]^+$, $[CCl_4]^+$ с целью установления единообразия первичного процесса их фрагментации в случае протонного удара — элиминирование атома хлора, предварительные данные приведены в [2].

Фрагментации молекул углеводородов уделялось в литературе большое внимание: начиная с середины шестидесятых годов были систематизированы данные по вероятностям образования различных осколков для большого числа соединений. Интерес к углеводородам вызван как задачами технической физики, так и прикладными исследованиями, включая медицину (упомянем протонную терапию). Вероятность образования определенного канала распада оказывается зависящей от геометрии молекулы, т.е. имеет место изомерный эффект, что удалось продемонстрировать в недавнее время на примере молекулярных ионов C_3H_4 [3] и далее для ионов бутана (n-C_4H_{10}) и изобутана (i-C_4H_{10}) [4, 5]. В случае электронного удара изомерный эффект был хорошо известен ранее. Ниже рассматриваются, как и в случае фреонов, наиболее характерные сечения поверхности потенциальной энергии на примере молекулы пропана с целью установления связи между вероятностью образования осколков и структурой молекулы. При ионизации молекулы пропана C_3H_8 возникающий начальный запас энергии позволяет реализовать различные каналы фрагментации. Если принять за число 100 интенсивность главного пика иона $[C_2H_5]^+$ в спектре ионных осколков при протонной фрагментации пропана, то интенсивности пиков остальных ионов составляют: $[C_2H_4]^+$ 59, $[C_2H_3]^+$ 42 и $[C_3H_7]^+$ 23. Примем в этой связи, что первичными химическими реакциями являются:

$$1)\ [C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3,$$

$$2)\ [C_3H_8]^+ \rightarrow [C_3H_7]^+ + H,$$

$$3)\ [C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_4]^+ + CH_4\ .$$

Четкой корреляции между энергией разрыва отдельной химической связи и вероятностью возникновения соответствующего иона не просматривается. Так, в рассмотренном примере наибольший энергетический эффект будет в реакции 3), а наиболее интенсивный пик характерен для реакции 1). Ниже рассматриваются особенности строения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль пути реакции с целью объяснения этого явления, наиболее полно представлены данные по реакции 3).

Явление фрагментации требует изучения динамики процесса, но и статическая картина, представленная характерными сечениями ППЭ, говорит о многом. При расчете ППЭ ниже предполагается, что молекулярный терм иона выбран в соответствии с предположением о захвате электрона налетающим протоном с последней занятой орбитали нейтральной молекулы.

МЕТОД РАСЧЕТА

Все квантовохимические расчеты нейтральных молекул и путей распада их катионных продуктов были выполнены с помощью программы GAMESS [6] в атомных базисах 6-31G(*d*) для фреонов и 6-31G(*d*, *p*) для пропана. Для фреонов нами был использован метод полного наложения конфигураций в ограниченном активном пространстве (CASCI). Использовали активное пространство из десяти орбиталей, которое включает 6 занятых и 4 вакантные орбитали для CCl_4, $CFCl_3$, и CF_3Cl или 5 занятых и 5 вакантных для CF_2Cl_2. В качестве генератора молекулярных орбиталей (МО) для нейтральных молекул с заполненными оболочками использовали ограниченный метод Хартри—Фока (RHF). Ионизированные молекулы фреонов имеют открытую оболочку, в этом случае использовали молекулярные орбитали многоконфигурационного метода самосогласованного поля (МКССП) с усреднением МО по нескольким состояниям с весами. Число конфигураций в процедуре МКССП зависит от верхних занятых МО молекулы фреона и выбиралось с тем расчетом, чтобы передать два терма $^2A'$ и как минимум один терм $^2A''$ при уходе атома хлора. Усреднение по указанным термам с одинаковыми весами дает возможность получить одинаковые энергии трех нижних корней в методе наложения конфигураций (КВ), соответствующих продуктам с тремя возможными проекциями орбитального момента на уходящем нейтральном атоме Cl (терм ^2P_u). Реальное число конфигураций МКССП составляет 3 для CF_2Cl_2 и CF_3Cl, 5 для $CFCl_3$, 6 для CCl_4 и равно числу активных орбиталей для МКССП. Количество конфигураций в процедуре CASCI с десятью активными орбиталями не превышало 28 000. Следует иметь в виду, что для процедуры CASCI полученные в расчете МКССП молекулярные орбитали (дважды занятые остовные и виртуальные) должны быть канонизированы по алгоритму программы GAMESS.

Пути распада ионизированных молекул фреонов рассчитаны с использованием частичной оптимизации геометрии: удлиняется одна из связей C—Cl, а остальные параметры оптимизируются по нижнему корню в методе КВ неградиентным методом. Симметрия иона полагается фиксированной по группе C_S вдоль всего пути реакции. В ходе сканирования пути реакции элиминирования хлора весовые коэффициенты в процедуре МКССП сохранялись постоянными. При этом в функционал энергии оказались включенными в случае молекулярных катионов $[CCl_4]^+$ и $[CFCl_3]^+$ на первый взгляд ″ненужные″ состояния $^2A''$, соответствующие маловероятному распределению зарядов: $[CCl_3]^{2+} + Cl^-$ и $[CFCl_2]^{2+} + Cl^-$ на диссоциативном пределе. Эти состояния $^2A''$ необходимы в исходной симметричной геометрии, чтобы правильно передать симметрию верхних занятых МО рассматриваемых катионов: ($7t_2$, $2t_1$) для $[CCl_4]^+$ и ($9e$, $10e$, $2a_2$) для $[CFCl_3]^+$. Однако включение их с большими весовыми коэффициентами может привести к завышенным энергиям диссоциативных пределов $[CCl_3]^+ + Cl$ и $[CFCl_2]^+ + Cl$ и, следовательно, заниженным эффектам реакций элиминирования хлора. Очень малые весовые коэффициенты могут создать проблемы со сходимостью процесса самосогласования в процедуре МКССП на начальных расстояниях *r*(C—Cl) из-за перестановок близких по энергии состояний, по которым проводится усреднение. Мы остановились на весовых коэффициентах 0,2, 0,2, 0,2, 0,15, 0,15, 0,1 для $[CCl_4]^+$ и 0,25, 0,25, 0,25, 0,12, 0,12 для $[CFCl_3]^+$, более правильный подход состоит в постепенном уменьшении весов ″ненужных″ состояний $^2A''$ при увеличении расстояния *r*(C—Cl) с равенством нулю на диссоциативном пределе.

В случае катионов $[CF_2Cl_2]^+$ и $[CF_3Cl]^+$ проблем с ″ненужными″ состояниями $^2A''$ не возникает. Верхние занятые МО катиона $[CF_3Cl]^+$ имеют симметрию ($10a_1$, $7e$), что дает правильный набор (два состояния $^2A'$ и одно состояние $^2A''$) при ограничении на подгруппу C_S. В случае иона $[CF_2Cl_2]^+$ неприводимые представления группы симметрии C_{2v} одномерные и можно легко набрать нужный набор состояний, взяв в методе МКССП орбитали ($12a_1$, $3a_2$, $8b_1$). Далее проводится усреднение по трем состояниям с весами 0,33, 0,33, 0,33 на всем пути реакции.

В расчете путей распада иона $[C_3H_8]^+$ использовали многоконфигурационный метод самосогласованного поля CASSCF. Нам, однако, не удалось подобрать одно активное пространство, пригодное для описания всех возможных путей распада иона $[C_3H_8]^+$. Поэтому для каждого пути распада использовали свое активное пространство в зависимости от разрывающейся химической связи, как показано в табл. 1. Все расчеты выполнены без жесткой фиксации симметрии

молекулы и МО, так как вдоль некоторых каналов распада, обладающих симметрией C_S, активное пространство меняет свою структуру: некоторые МО, преобразующиеся по какому-либо неприводимому представлению, выходят из активного пространства, а другие (дважды занятые или виртуальные) в него входят. Это, по всей видимости, обычная ситуация для молекулы, обладающей большим количеством ковалентных связей. В табл. 1 использованные активные пространства обозначены в виде CASSCF(N, M), где N — число активных электронов, а M — число активных МО, которое содержит необходимое количество занятых орбиталей для размещения N электронов и соответствующее количество вакантных. Более подробно выбор активных пространств описан в статье [7].

Таблица 1

Использованные активные пространства при расчете путей распада иона $[C_3H_8]^+$

Канал распада	Метод
$[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$	CASSCF(19,12)
$[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_3H_7]_t^+ + H$	CASSCF(19,12)
$[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_3H_7]_c^+ + H$	CASSCF(7,8)
$[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_4]^+ + CH_4$	CASSCF(9,8)

В табл. 1 катион $[C_3H_7]_t^+$ получается при уходе атома водорода из терминальной группы CH_3, а $[C_3H_7]_c^+$ ($H_3C—C^+H—CH_3$) — из центральной группы CH_2. В расчетах путей всех процессов, кроме последнего, использовали частичную оптимизацию геометрии: удлиняли соответствующую связь, а остальные параметры оптимизировали. Для расчета пути реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_4]^+ + CH_4$ использовался алгоритм IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) программы GAMESS.

ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ ФРЕОНОВ

Результаты расчетов нейтральных молекул фреонов представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, метод RHF+CASCI в базисе 6-31G(d) удовлетворительно передает длины связей C—Cl. Связи C—F во всех случаях получаются короче. С вполне приемлемой точностью получаются значения потенциалов ионизации. Интересно отметить несколько необычное значение заряда на углероде в случае CCl_4, что в значительной степени связано с тем, что последняя занятая орбиталь (ВЗМО) построена в основном из 3p-орбиталей хлора. Также можно указать на плохое совпадение рассчитанных по электронной плотности метода CASCI дипольных моментов и дипольных моментов, вычисленных в приближении точечных зарядов на основе зарядов атомов по Малликену. Следует иметь ввиду приближенный характер анализа заселенностей по Малликену и неприменимость приближения точечного заряда для атома в молекуле.

Таблица 2

Характеристики нейтральных молекул фреонов, рассчитанные методом CASCI*

Молекула фреона	Оптимальная геометрия, Å, град.	Эксперим. геометрия, Å, град. [8]	Рассчит. дипольн. момент, Д	Заряды по Малликену	Рассчит. *IP*, эВ	Экспер. *IP*, эВ
CCl_4	r(CCl) = 1,769	r(CCl) = 1,767	0,00	q(C) = –0,36 q(Cl) = +0,09	11,92	11,47 [8]
$CFCl_3$	r(CF) = 1,322 r(CCl) = 1,759 α(FCCl) = 107,9	r(CF) = 1,362 r(CCl) = 1,754 α(FCCl) = 107,9	0,46	q(C) = +0,09 q(F) = –0,29 q(Cl) = +0,07	11,84	11,77 [8]
CF_2Cl_2	r(CF) = 1,309 r(CCl) = 1,761 α(FCF) = 107,4 α(ClCCl) = 112,1	r(CF) = 1,345 r(CCl) = 1,744 α(FCF) = 106,14 α(ClCCl) = 112,33	0,42	q(C) = +0,50 q(F) = –0,29 q(Cl) = +0,04	11,85	11,84 [12]
CF_3Cl	r(CF) = 1,309 r(CCl) = 1,772 α(FCCl) = 109,6	r(CF) = 1,325 r(CCl) = 1,752 α(FCCl) = 110,3	0,21	q(C) = +0,90 q(F) = –0,30 q(Cl) = +0,01	12,18	12,6 [8]

* Полные энергии CCl_4, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 и CF_3Cl составляют в атомных единицах –1875,751341; –1515,719440; –1155,700151; –795,681849.

Таблица 3

Характеристики ионизированных молекул фреонов, рассчитанные методом CASCI *в геометрии нейтральных молекул*

Молекулярный катион	Терм	Энергия, ат. ед.	Заряд по Малликену
$[CCl_4]^+$	$^2T_1$	–1875,313200	q(C) –0,50 q(Cl) +0,38
$[CFCl_3]^+$	$^2A_2$	–1515,284308	q(C) –0,02 q(F) –0,24 q(Cl) +0,42
$[CF_2Cl_2]^+$	$^2B_1$	–1155,264622	q(C) +0,45 q(F) –0,23 q(Cl) +0,51
$[CF_3Cl]^+$	^2E	–795,234143	q(C) +0,91 q(F) –0,23 q(Cl) +0,79

В табл. 3 приведены основные электронные характеристики ионизированных молекул. Заряды по Малликену весьма заметно зависят от выбранного базиса, в особенности для расширенных базисов, в более "скромных" базисах это не столь существенно. В данном случае важен характер изменения заряда при переходе от нейтральной молекулы к катиону и общий ход изменения заряда как функции длины связи C—Cl.

Примечательно, что в результате ионизации атом хлора приобретает существенный положительный заряд, что должно указывать на нестабильность рассматриваемых молекулярных катионов относительно реакции элиминирования атома Cl. Из сопоставления данных табл. 2 и 3 вытекает, что в случае катионов $[CCl_4]^+$ и $[CFCl_3]^+$ заряд на центральном атоме углерода при ионизации становится более отрицательным, чем в нейтральных молекулах. Это частично можно объяснить тем, что ионизация происходит с ВЗМО $2t_1$ в случае CCl_4 и $2a_2$ для $CFCl_3$. Орбитали оболочки $2t_1$ в молекуле CCl_4 построены целиком из $3p$-функций атомов хлора, и поэтому при сохранении симметрии T_d положительный заряд в результате ионизации полностью распределяется по окружению из атомов хлора, не затрагивая центральный атом углерода. Такая же ситуация и с ВЗМО $2a_2$ в молекуле $CFCl_3$.

Рассчитанные сечения поверхностей потенциальной энергии вдоль пути реакции представлены на рис. 1, где в качестве реперной точки взята энергия ионизированных молекул фреонов. Зависимость заряда уходящего атома хлора от расстояния r(C—Cl) показана на рис. 2. В целом, заряд на уходящем атоме хлора практически равен нулю при r(C—Cl) > 4 Å. Потенциальная кривая распада катиона $[CF_2Cl_2]^+$ на рис. 1 имеет небольшой локальный максимум при r(C—Cl) 4,63 Å, а зависимость заряда имеет отчетливый локальный максимум при r(C—Cl) 4,83 Å.

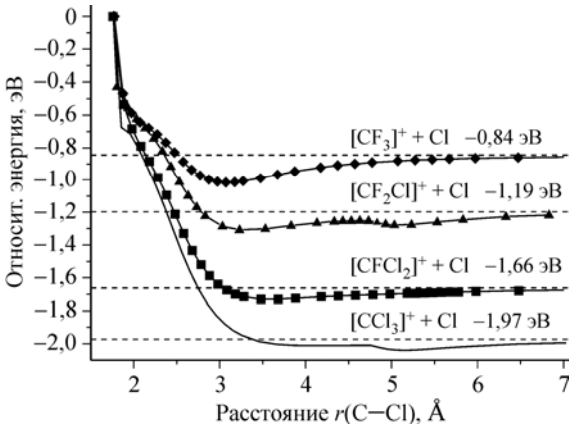


Рис. 1. Зависимость энергии вдоль пути распада однократно ионизированных молекул фреонов (по нижнему корню в методе КВ)

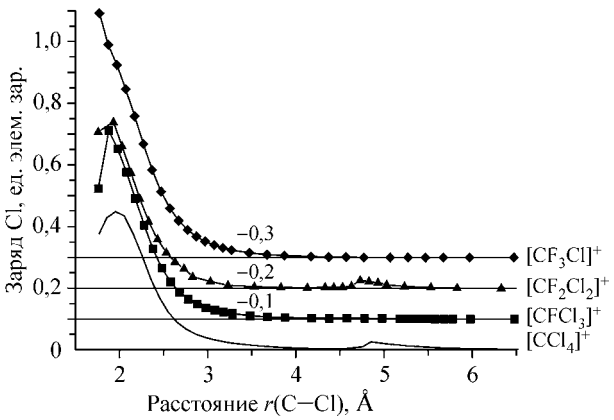


Рис. 2. Зависимость заряда уходящего атома хлора от расстояния r(C—Cl). Кривые для $[CFCl_3]^+$, $[CF_2Cl_2]^+$, $[CF_3Cl]^+$ надо сдвинуть соответственно на 0,1, 0,2 и 0,3 ед. вниз

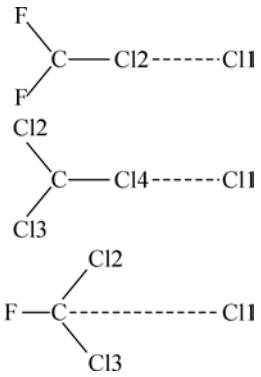


Рис. 3. Разворот катионов $[CF_2Cl]^+$, $[CCl_3]^+$ и $[CFCl_2]^+$ относительно уходящего атома хлора

В ходе частичной оптимизации геометрии было выяснено, что при расстоянии r(C—Cl) 4,83 Å происходит разворот плоского катиона $[CF_2Cl]^+$ относительно уходящего нейтрального атома хлора, так что катион $[CF_2Cl]^+$ обращается остающимся атомом хлора в сторону уходящего (рис. 3). Таким образом, небольшой локальный максимум на потенциальной кривой предшествует развороту, а некоторое увеличение заряда уходящего хлора приходится как раз на расстояние, при котором происходит разворот.

Подобный же разворот происходит и при расчете пути распада катиона $[CCl_4]^+$ (см. рис. 3), с чем также связан всплеск на кривой зависимости заряда при r(C—Cl) 4,86 Å. При расчете пути распада катиона $[CFCl_3]^+$ плоский катион $[CFCl_2]^+$ разворачивается обоими остающимися атомами хлора в сторону уходящего, как это показано на рис. 3. Однако в точке разворота при r(C—Cl) 5,18 Å никаких особенностей на кривых нет. Таким образом, в ходе элиминирования хлора сохраняется тенденция к сохранению химической связи Cl—Cl. В отличие от всех остальных катионов при расчете пути распада $[CF_3Cl]^+$ никаких разворотов катиона $[CF_3]^+$ относительно уходящего нейтрального атома хлора не происходит. На всем пути реакции приблизительно сохраняется симметрия C_{3v}, небольшие отклонения от этой симметрии имеют место только в начале пути, что может быть истолковано как проявление эффекта Яна—Теллера.

В табл. 4 представлены энергетические характеристики процесса диссоциации катионов фреонов. Разность полных энергий отсчитывают от энергии катиона при геометрии нейтральной молекулы. Энергетический эффект реакции элиминирования атома хлора последовательно уменьшается в ряду соединений от катиона $[CCl_4]^+$ до $[CF_3Cl]^+$, а глубина потенциальной ямы возрастает.

Рассмотрим результаты вычислений. При выяснении механизма фрагментации рассмотренные молекулы представляют интерес ввиду того, что они содержат одни и те же атомы, но в зависимости от соотношения между атомами хлора и фтора в них заметно отличаются вероятности образования различных осколков. Несколько неожиданным выглядит в первичном акте выброс атома хлора, который примерно в 3 раза тяжелее атома фтора. Эти данные находят простое объяснение в рамках выполненных расчетов, в основу которых положено приближение внезапных возмущений, понимаемое как внезапное возмущение зарядового состояния молекулы. В наглядной классической форме изложения: атомы хлора во всех молекулах на начальной стадии процесса приобретают заметные положительные заряды и испытывают сильное кулоновское отталкивание от ионного остова. Практическое отсутствие потенциальной ямы на ППЭ вдоль пути реакции $[CCl_4]^+ \rightarrow [CCl_3]^+ + Cl$ при указанной в табл. 4 начальной энергии системы означает в динамической картине быстрое элиминирование хлора как нейтрального атома, что имеет место ввиду динамического изменения зарядового состояния хлора вдоль пути реакции. Ионы $[CCl_4]^+$ не наблюдались экспериментально. Аналогичная же ситуация имеет место в случае иона $[CFCl_3]^+$.

Таблица 4

Энергетические характеристики процесса диссоциации молекул фреонов

Молекулярный катион	Продукты диссоциации	ΔE, эВ	Глубина минимума, эВ
$[CCl_4]^+$	$[CCl_3]^+(^1A'_1) + Cl(^2P_u)$	1,97	0,07
$[CFCl_3]^+$	$[CFCl_2]^+(^1A_1) + Cl(^2P_u)$	1,66	0,07
$[CF_2Cl_2]^+$	$[CF_2Cl]^+(^1A_1) + Cl(^2P_u)$	1,19	0,11
$[CF_3Cl]^+$	$[CF_3]^+(^1A'_1) + Cl(^2P_u)$	0,84	0,17

Таблица 5

Характеристика катионов $[CF_3Cl]^+$ *и* $[CF_2Cl_2]^+$ *в точке локального минимума* ППЭ, *метод* CASCI

Катион*	Длины связей r в Å, заряды q в приближении Малликена
$[CF_3Cl]^+$	r(C—Cl) = 3,072, r(C—F1) = r(C—F2) = r(C—F3) = 1,217
	q(C) = +1,20, q(Cl) = +0,04, q(F1) = q(F2) = q(F3) = –0,08
	Полная энергия E = –795,271434 ат. ед.
$[CF_2Cl_2]^+$	r(C—Cl1) = 3,231, r(C—Cl2) = 1,605, r(C—F1) = r(C—F2) = 1,233
	q(C) = +0,75, q(Cl1) = +0,02, q(Cl2) = +0,45, q(F1) = q(F2) = –0,11
	Полная энергия E = –1155,312676 ат. ед.

*Катион $[CF_3Cl]^+$ симметричен относительно плоскости (F1—C—Cl), катион $[CF_2Cl_2]^+$ симметричен относительно плоскости (Cl1—C—Cl2).

В отличие от этого ионы $[CF_2Cl_2]^+$ присутствуют в незначительных количествах в экспериментах по протонной фрагментации: 0,5 % от общего числа положительных ионов при энергии протонов 10 кэВ и 0,1 % при энергии протонов 1 МэВ [2]. При фрагментации фреона CF_3Cl ион $[CF_3Cl]^+$ присутствует уже в заметных количествах [13, 14]. В случае фреонов CF_2Cl_2 и CF_3Cl происходит постепенное увеличение глубины потенциальной ямы, согласно приведенной в табл. 4 оценке — от 0,11 до 0,17 эВ. Взятые сами по себе ионы $[CF_2Cl_2]^+$, $[CF_3Cl]^+$ существуют как стабильные соединения, теоретические значения их геометрических параметров приведены в табл. 5, заметно увеличение длин связей в катионах по сравнению с нейтральными формами. Последнее обстоятельство указывает на относительно малую устойчивость катионов, в условиях же эксперимента по фрагментации вероятность найти эти ионы становится совсем незначительной (см. приведенные выше данные). Возникает все же вопрос, каким образом эти ионы образуются, пусть и в малых количествах.

Полный ответ на этот вопрос требует исследования динамики переноса заряда между молекулой фреона и протоном с совместным исследованием динамики движений ядер в молекуле фреона, для чего, заметим, требуется выполненный выше расчет сечений ППЭ. Фрагментация представляет собой сложный процесс, который при достаточно больших значениях энергии протона может быть разделен на две стадии — быструю и медленную. Первая из них связана с осцилляцией электронной плотности между протоном и нейтральной молекулой, что имеет место и при фотодиссоциации; вторая стадия — реакция элиминирования хлора, которая и рассмотрена выше.

Примем во внимание возможность переноса заряда как от молекулы фреона к протону, так и в обратном направлении. Если представить, что, например, ион $[CF_3Cl]^+$ возвращается из ионного состояния в нейтральное, то начавшееся движение иона хлора должно смениться на движение в обратном направлении, динамика движения на ППЭ окажется несколько приторможенной, и кинетическая энергия хлора будет меньше той величины, которая указана на рис. 1 слева от потенциальной ямки. В этих условиях система ″заметит″ локальный минимум на ППЭ. В этой связи еще раз обратим внимание на экспериментальные данные: при уменьшении времени пролета в 10 раз (сравниваются энергии 10 кэВ и 1 МэВ) процентное количество ионов $[CF_2Cl_2]^+$ уменьшилось от 0,5 до 0,1 %, что естественно интерпретировать в терминах уменьшения вероятности переноса заряда. Приближение внезапных возмущений описывает в определенном энергетическом интервале основную характеристику процесса, но, как всякий приближенный метод, требует некоторых уточнений в указанном выше смысле.

Как уже отмечалось, исследования по фрагментации молекул проводятся не только с использованием протонных пучков, но также с помощью многозарядных ионов. Это могут быть, например, ионы Ar^{6+} или даже Xe^{25+} [9]. При взаимодействии молекулы с таким сильным электрическим полем возможен отрыв как одного, так и большего числа электронов. В результате этого возможно образование двухзарядных молекулярных ионов, пути фрагментации которых

также заслуживают изучения. Некоторые двухзарядные молекулярные ионы оказываются устойчивыми, как, например, ион O_2^{2+} [15]. В этой связи нами также были рассмотрены пути фрагментации ионов $[CCl_4]^{2+}$ и $[CF_3Cl]^{2+}$ при движении как по синглетной, так и по триплетной ППЭ. Основным каналом их распада является распад на два заряженных фрагмента, так называемый "кулоновский взрыв":

$$[CCl_4]^{2+} \rightarrow [CCl_3]^{+} + Cl^{+}$$

$$[CF_3Cl]^{2+} \rightarrow [CF_3]^{+} + Cl^{+}.$$

Ион Cl^+ имеет терм либо ^1D_g, либо ^3P_g в зависимости от распада по синглетной или по триплетной поверхности. Энергетические эффекты этих реакций составляют: для $[CCl_4]^{2+}$ ~4,3 эВ в синглете и ~6,2 эВ в триплете; для $[CF_3Cl]^{2+}$ ~10,3 эВ как в синглете, так и в триплете. Нам, однако, не удалось найти каких-либо даже слабо связанных состояний в окрестности исходной геометрии нейтральных молекул. Тем не менее на синглетной поверхности системы $[CCl_3]^+ + Cl^+$ имеется достаточно пологий участок при 2 Å < r(C—Cl) < 3,3 Å, и расчеты показывают принципиальную возможность образования в спектре ионных осколков иона $[CCl_3]^{2+}$ в результате процесса $[CCl_4]^{2+} \rightarrow [CCl_3]^{2+} + Cl$.

ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ПРОПАНА

Нейтральная молекула пропана в конформации с минимальной энергией имеет симметрию C_{2v} (рис. 4). Характеристики нейтральной молекулы C_3H_8 в методе CASSCF представлены в табл. 6. Геометрические характеристики нейтрального пропана могут быть переданы весьма точно в методе DFT, например, в варианте B3LYP с включением поляризующих функций. Однако этот метод, как показано в приложении, приводит к существенным ошибкам при описании процесса диссоциации ионизированной молекулы вдоль пути $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$. В этой связи мы остановились на методе CASSCF.

Терм основного состояния катиона $[C_3H_8]^+$ в стартовой геометрии нейтральной молекулы с симметрией C_{2v} есть $^2B_1$ (меняет знак при отражении в плоскости, перпендикулярной плоскости атомов углерода). Последующая релаксация геометрии с сохранением группы симметрии C_{2v} приводит к точке стационарности на ППЭ с одинаковыми длинами связей C—C. Однако эта структура катиона $[C_3H_8]^+$ является нестабильной и представляет собой точку переходного состояния, что проявляется в мнимой частоте валентного асимметричного колебания B_1, при котором одна группа CH_3 приближается к центральной CH_2, а другая удаляется, как это показано на рис. 5.

Спуск вдоль этой моды с мнимой частотой приводит к точке стационарности с симметрией C_S с различными длинами связей, также приведенными на рис. 5. Более точная информация приведена ниже в табл. 7. Формирование структуры с нарушенной симметрией проверяли также и методом UHF. В этой геометрии молекулярный терм есть $^2A'$, а однократно занятой оказывается натуральная орбиталь $10a'$, которая почти целиком локализована на атомах углерода C1 и C2.

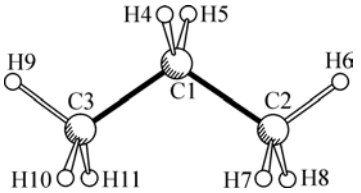


Рис. 4. Нейтральная молекула пропана

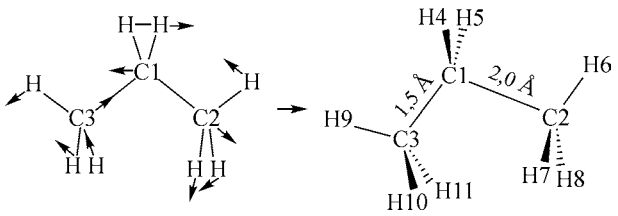


Рис. 5. Валентное асимметричное колебание B_1 и структура катиона $[C_3H_8]^+$

Таблица 6

Характеристики нейтральной молекулы C_3H_8

Параметр	CASSCF(8,8)	CASSCF(20,12)	Экспер. [8]
Полная энергия, ат. ед.	–118,358665	–118,301230	–
Потенциал ионизации, эВ	11,71	11,13	(10,95±0,05)
r(C—C), Å	1,554	1,534	1,532
r(C—H)$_{ср}$, Å	1,091	1,088	1,107
α(C—C—C), град.	112,9	112,1	112
α(H—C—H)$_{ср}$, град.	107,9	107,8	107

Таблица 7

Характеристики катиона $[C_3H_8]^+$ *в геометрии с разными длинами связей*

Параметр	CASSCF(7,8)	CASSCF(19,12)
Полная и относительная* энергия	–117,984138 ат. ед. (–1,519 эВ)	–117,946571 ат. ед. (–1,481 эВ)
Заряд фрагментов	q(C1H4H5) +0,34, q(C2H6H7H8) +0,45, q(C3H9H10H11) +0,21	q(C1H4H5) +0,33, q(C2H6H7H8) +0,42, q(C3H9H10H11) +0,25
r(C1—C2), Å	2,010	2,001
r(C1—C3), Å	1,515	1,498
r(C—H)$_{ср}$, Å	1,085	1,081
α(C2—C1—C3), град.	107,0	106,8

* Начало отсчета относительной энергии — энергия катиона $[C_3H_8]^+$ в стартовой геометрии нейтральной молекулы.

Можно считать, что орбиталь 10a' описывает наиболее слабую и наиболее длинную одноэлектронную связь между атомами C1 и C2.

Таким образом, при уходе группы CH_3 в ходе распада по каналу $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ система естественным образом проходит точку, соответствующую структуре с разными длинами связей. На рис. 6 представлена зависимость относительной энергии вдоль канала реакции, рассчитанная с использованием методов CASSCF и UHF. В качестве реперной энергии взята полная энергия иона $[C_3H_8]^+$ при геометрии нейтральной молекулы. Как видно, на кривой распада метода CASSCF(19, 12) имеется довольно глубокий минимум полной энергии с глубиной около 0,61 эВ, а полный энергетический эффект реакции составляет 0,87 эВ. Потенциальная кривая метода UHF имеет сходный вид с той лишь разницей, что глубина потенциального минимума (структура с разными длинами связей C—C) становится больше, а энергетический эффект реакции — меньше. Схожий вид обоих сечений ППЭ обусловлен преобладанием дублетной хартри-фоковской конфигурации в разложении метода CASSCF. Расчет пути реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ методами UHF+MP2 и UHF/B3LYP представлен в Приложении.

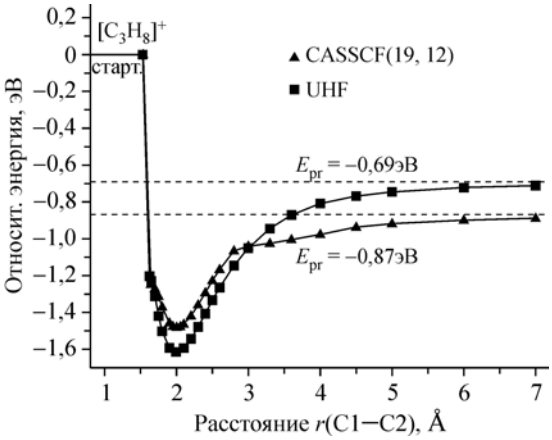


Рис. 6. Зависимость относительной энергии вдоль пути реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$

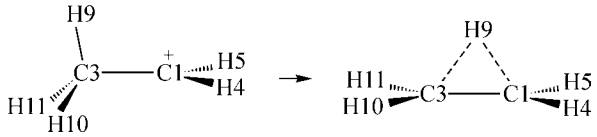


Рис. 7. Перегруппировка катиона $H_3C—C^+H_2$ в протонированный этилен

Важным побочным процессом при уходе группы CH_3 является перегруппировка остающегося катиона $H_3C—C^+H_2$ в протонированный этилен с симметрией C_{2v}, как показано на рис. 7. Эта перегруппировка происходит при r(C1—C2) ≥ 3 Å в расчете методом CASSCF(19, 12). В расчете методом UHF этой перегруппировки не происходит, а обе показанные на рис. 7 структуры имеют близкую полную энергию. Расчет методом CASSCF(16, 10) (E = –78,363717 ат. ед.) дает для протонированного этилена геометрические параметры: r(C—C) 1,402 Å, r(C—$H_м$) 1,298 Å, r(C—$H_т$) 1,077 Å, α(C—C—$H_т$) 120,3°, где $H_м$ — мостиковый атом водорода, а $H_т$ — четыре терминальных атома водорода самого этилена. Фрагмент C_2H_4 в катионе $[C_2H_5]^+$ оказывается почти плоским.

Следует отметить, что в спектре ионных осколков при протонной фрагментации пропана присутствует и сам катион $[C_3H_8]^+$ с высотой пика 27. Катион $[C_3H_8]^+$ устойчив сам по себе в виде структуры с разными длинами связей на рис. 5. То, что он присутствует в заметных количествах в спектре фрагментации, указывает на заторможенную динамику движения группы CH_3 по ППЭ вследствие осцилляции электронной плотности между пролетающим протоном и нейтральной молекулой C_3H_8. Эта ситуация полностью аналогична рассмотренной ранее для молекул CF_3Cl и CF_2Cl_2.

Два возможных пути распада с выделением атома водорода рассматривали, начиная от изображенной на рис. 5 структуры с разными длинами связей:

$$[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_3H_7]^+_т + H9 \text{ — уход терминального атома водорода H9,}$$

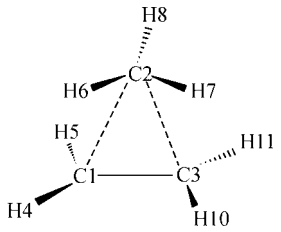
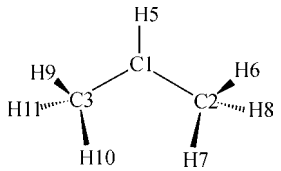
$$[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_3H_7]^+_ц + H4 \text{ — уход центрального атома водорода H4.}$$

Формула $[C_3H_7]^+_т$ обозначает катион, получающийся при уходе терминального атома H9 из группы CH_3 на рис. 5, а $[C_3H_7]^+_ц$ обозначает катион, получающийся при уходе атома водорода H4 из центральной группы CH_2. Некоторые характеристики этих катионов приведены в табл. 8.

Катион $[C_3H_7]^+_т$ по своей структуре подобен протонированному этилену с заменой протона на группу CH_3. Он образуется в результате похожей перегруппировки. В процессе оттягивания

Таблица 8

Характеристики катионов $[C_3H_7]^+$

	$[C_3H_7]^+_т$ Симметрия C_S ($^1A'$) Метод CASSCF(18,11) E = –117,411410 ат. ед. r(C1—C3) = 1,394 Å, r(C1—C2) = r(C3—C2) = 1,835 Å Заряды фрагментов $q(C_2H_4)$ = +0,67, $q(CH_3)$ = +0,33
	$[C_3H_7]^+_ц$ Симметрия C_S ($^1A'$) Метод CASSCF(6,7) E = –117,453570 ат. ед. r(C1—C2) = r(C1—C3) = 1,479 Å

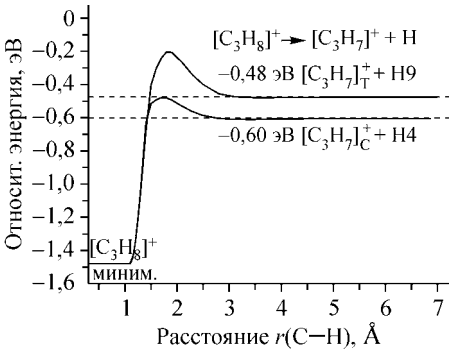


Рис. 8. Зависимость относительной энергии вдоль пути реакций $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_3H_7]^+ + H$

атома водорода H9 угол α(C2—C1—C3) становится все более острым, начиная с 106,7° в равновесной геометрии $[C_3H_8]^+$, и заканчивая 67,7° в конце пути реакции. В отличие от $[C_2H_5]^+$ нет конкретного расстояния r(C3—H9), при котором можно считать перегруппировку законченной. Можно сказать, что угол α(C2—C1—C3) становится меньше 90° при r(C3—H9) > 1,9 Å.

Потенциальные кривые для реакций ухода атомов водорода представлены на рис. 8. Обращает на себя внимание наличие на ППЭ активационных барьеров, большего для терминального атома H9 и меньшего для центрального атома H4. Реакция выброса центрального атома водорода H4 оказывается энергетически более выгодной с эффектом реакции около 0,60 эВ. В начале пути ухода атома H4 длины связей C—C остаются разными, а затем выравниваются при r(C1—H4) ≥ 1,5 Å.

Меньшие энергетические эффекты, чем в случае ухода группы CH_3, и имеющиеся активационные барьеры объясняют меньшую вероятность появления в спектре ионных осколков катиона $[C_3H_7]^+$ по сравнению с $[C_2H_5]^+$. Среди рассчитанных путей ухода атома водорода не рассматривался процесс ухода терминального атома водорода из обособленной группы CH_3 в катионе $[C_3H_8]^+$. Это мог бы быть, например, атом водорода H6. В результате такого процесса скорей всего получится тот же катион $[C_3H_7]^+_T$, и полный эффект реакции будет такой же (0,48 эВ). Однако на начальном этапе реакции необходимо резкое изменение длин связей: одноэлектронная связь C1—C2 должна стать короче, а значительно более прочная связь C1—C3 должна начать удлиняться. Очевидно, это приведет к более высокой энергии переходного состояния, чем при расчете пути ухода атома H9, и такой процесс будет еще менее энергетически выгодным.

Среди образующихся катионных осколков при фрагментации молекулы пропана вторым по значимости оказывается катион $[C_2H_4]^+$. Единственной возможностью его образования в первичном акте является процесс $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_4]^+ + CH_4$ с выделением нейтральной молекулы метана. Рассмотрим два возможных пути такого процесса. В первом случае в составе молекулы метана уходит атом водорода из центральной группы CH_2, во втором — из терминальной группы CH_3.

Строго говоря, на пути реакции по первому каналу имеются 2 промежуточных минимума и 3 точки переходных состояний, поэтому для его расчета необходимо 7 IRC-расчетов (включая спуск со склона ППЭ из стартовой геометрии). Энергии промежуточных минимумов и переходных состояний очень близки и могут быть связаны с используемым в расчетах базисом 6-31G(*d*, *p*). Поэтому в табл. 9 мы приведем лишь наиболее характерные. Реакция начинается со структуры с разными длинами связей: при удлинении одноэлектронной связи группа CH_3 захватывает атом H4 из центральной группы CH_2. Далее начинает уменьшаться угол α(C1—C3—H11) до образования в точке второго промежуточного минимума почти равнобедренного треугольника H11C1C3. Затем происходит разрыв связи H11—C3 и спуск в долину продуктов.

В отличие от первого канала, на пути реакции по второму каналу существует одна хорошо выраженная точка переходного состояния, показанная в табл. 10. Интересен тот факт, что при движении от реагентов к переходному состоянию удлиняется более короткая связь C—C, а более длинная — укорачивается. Далее в составе молекулы метана уходит как раз та группа CH_3, которая была присоединена более короткой связью C—C в структуре с разными длинами связей. Зависимость энергии вдоль обоих каналов реакции показана на рис. 9.

В обоих возможных путях распада катиона $[C_3H_8]^+$ с выделением молекулы метана энергетический эффект составляет ~1,68 эВ. В случае первого канала высоту барьера можно оценить величиной –0,34 эВ относительно энергии в стартовой геометрии, но сам процесс перегруппировки остающегося катиона $[C_2H_4]^+$ оказывается достаточно затрудненным. В случае второго

Таблица 9

Изменение геометрии $[C_3H_8]^+$ *при уходе атома* H4 *в составе молекулы метана* (CASSCF)

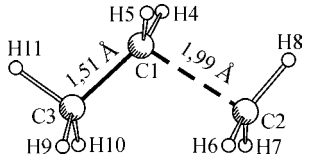
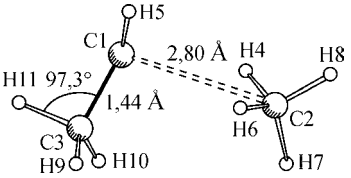
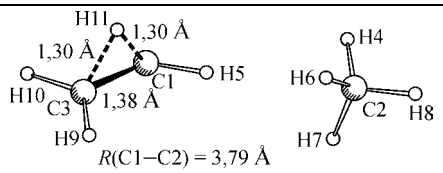
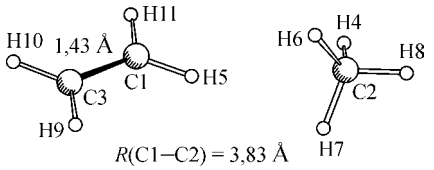
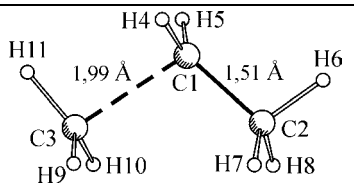
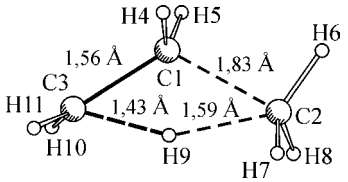
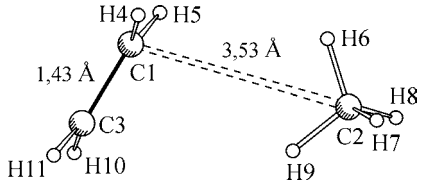
Реагенты, x = 2,53AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –1,64 эВ
Промеж. минимум 1, x = 10,27AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –0,34 эВ
Промеж. минимум 2, x = 15,37AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –0,46 эВ
Продукты, x = 19,75 AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –1,73 эВ

Таблица 10

Изменение геометрии $[C_3H_8]^+$ *при уходе атома* H9 *в составе молекулы метана* (CASSCF)

Реагенты, x = 2,53AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –1,64 эВ
Переходное состояние, x = 10,12AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –0,07 эВ
Продукты x = 20,39 AMU$^{1/2}$·Bohr	 $E_{отн}$ = –1,74 эВ

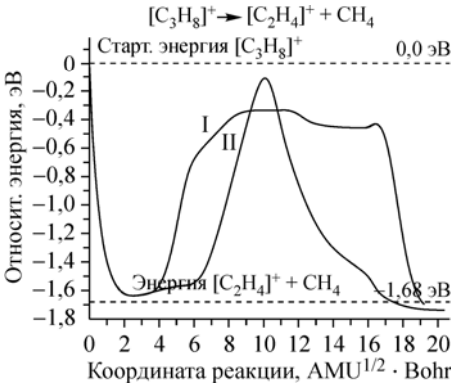


Рис. 9. Зависимость относительной энергии вдоль путей реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_4]^+ + CH_4$

канала барьер выше (0,07 эВ) и гораздо у́же, чем в случае первого канала, и имеется возможность туннелирования. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что канал распада катиона $[C_3H_8]^+$ с выбросом нейтральной молекулы метана имеет наибольший энергетический эффект, превосходящий энергетический эффект с выбросом группы CH_3 почти в 2 раза. Однако в спектре ионных осколков преобладают именно катионы $[C_2H_5]^+$, получающиеся при выбросе группы CH_3. Канал с распадом на $[C_2H_4]^+ + CH_4$ оказывается вторым по значению. Это как раз может быть объяснено наличием на пути реакции значительного энергетического барьера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной задачей теории фрагментации является предсказание вероятности образования тех или иных ионных осколков в ходе столкновения молекулы с ионом в заданном интервале энергии последнего. При малых временах пролета протоном расстояния, соизмеримого с эффективными размерами молекулы, геометрия молекулы не успевает измениться сколько-нибудь существенным образом в отличие от распределения электронной плотности в системе ″протон + нейтральная молекула″, что позволяет принять в качестве исходного нулевого приближения модель внезапных возмущений зарядового состояния молекулы, т.е. рассматривать свойства изолированного катиона и выполнить расчет его наиболее существенных сечений ППЭ. Вместе с тем из соотношения неопределенности ″энергия—время″ $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ ясно, что на начальной стадии процесса фрагментации строгое задание энергии подсистемы, в данном случае молекулярного иона, невозможно, что проявляется, в частности, и в кажущейся противоречивости расчетных и экспериментальных данных. На примере фреонов видно, что при значительном начальном запасе энергии (см. рис. 1) система не имеет шансов ″застрять″ в области локального минимума, наличие же ионов $[CF_3Cl]^+$, $[CF_2Cl_2]^+$ хоть и с малой вероятностью, но все же фиксируется в эксперименте. Наличие неглубоких минимумов на кривых распада $[CF_3Cl]^+$ и $[CF_2Cl_2]^+$ на пути реакции элиминирования атома хлора подтверждает существование этих ионов как стабильных систем.

Было указано, что разрешение этого противоречия состоит в том, что не была принята во внимание в явной форме осцилляция электронной плотности между протоном и молекулой на начальной стадии процесса, который был описан как заторможенная динамика. Напомним также, что с ростом энергии протона вероятность повторного переноса заряда уменьшается, что приводит к уменьшению процентного содержания иона $[CF_2Cl_2]^+$. Детальное рассмотрение этой задачи может быть выполнено в рамках решения нестационарного уравнения Шредингера для модельной системы, так как для многоатомных систем ППЭ многомерна и решение задачи в полном объеме не представляется возможным. Динамическая модель описания начальной стадии процесса является предметом отдельной работы, ее построение основывается на предварительном знании ППЭ, примеры модельных операторов энергии описаны в литературе [11]. Более поздние этапы процесса распада молекулы вполне адекватно описываются в приближении изолированной подсистемы — молекулярного иона и в полном согласии с экспериментом приводят в случае фреонов к выводу, что имеет место элиминирование нейтрального атома хлора. Динамика переноса заряда между протоном и молекулой вызывает некоторое перераспределение энергии между этими подсистемами, и фрагментацию молекул в рамках выбранной модели внезапного возмущения зарядового состояния следует дополнить рассмотрением схем фрагментации возбужденных состояний, что, возможно, и объясняет в случае катиона $[C_3H_8]^+$ появление среди осколков иона $[C_2H_3]^+$. Вторичная ионизация катионов $[C_2H_5]^+$, $[C_3H_7]^+$ и $[C_2H_4]^+$,

которая также могла бы привести к образованию иона $[C_2H_3]^+$, требует значительных энергий в интервале 18,2—20,8 эВ.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим путь реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ с методической целью сравнения результатов различных квантовохимических методов. Вдоль всего пути реакции волновая функция системы остается дублетной и имеет терм $^2A'$. В разложении метода CASSCF(19, 12) на натуральных орбиталях преобладающей является хартри-фоковская конфигурация с весом C_2, близким к 1. Это указывает на принципиальную возможность описания всего пути реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ однодетерминантной волновой функцией и на пригодность для этой цели методов UHF и UHF+MP2. Также из этих соображений представляется уместным и метод UHF/B3LYP, в котором оптимизируется электронная плотность, построенная аналогично методу UHF. Все обсуждаемые ниже расчеты методами UHF+MP2 и UHF/B3LYP выполнены по программе Gaussian-94 [10] в атомном базисе 6-31G(*d*, *p*).

Рассчитанные сечения ППЭ вдоль пути процесса $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ показаны на рис. 1 Приложения. Как отмечалось в основном тексте, метод UHF дает потенциальную кривую, схожую с методом CASSCF(19, 12), хотя энергетический эффект реакции становится меньше и составляет 0,69 эВ. Потенциальная кривая метода UHF+MP2 сильно отличается от двух рассмотренных, давая энергетический эффект реакции, близкий к нулю. Это представляется достаточно странным, если учитывать максимальную вероятность образования ионов $[C_2H_5]^+$ в экспериментах. По всей видимости, степень учета электронной корреляции в виде поправки MP2 очень сильно зависит от валентного расстояния *r*(C1—C2): при больших расстояниях поправка MP2 недооценивает корреляцию, давая завышенную энергию продуктов $[C_2H_5]^+ + CH_3$.

Потенциальная кривая метода UHF/B3LYP в изображенной на рис. 1 области расстояний достаточно хорошо аппроксимирует кривую метода UHF+MP2. При этом стоит обратить внимание на зависимость заряда уходящей группы CH_3 в методе UHF/B3LYP, которая показана на рис. 2 Приложения. В реакции $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ радикал CH_3 получается нейтральным, что отражается в монотонно убывающем до нуля заряде группы CH_3 при *r*(C1—C2) > 1,8 Å. Такая зависимость получается в методах UHF и CASSCF. Однако в методе UHF/B3LYP при больших *r*(C1—C2) заряд уходящей группы CH_3 к нулю не стремится, а остается равным +0,38 ед. элементарного заряда даже при *r*(C1—C2) = 50 Å.

Причину такого поведения заряда в методе UHF/B3LYP можно понять, если проанализировать МО на диссоциативном пределе. В результате диссоциации в дублетном состоянии следовало бы ожидать, что при больших *r*(C1—C2) молекулярные орбитали будут локализованы на одном из получающихся фрагментов, а однократно занятая верхняя орбиталь α-набора должна быть локализована на углероде группы CH_3. В распечатке МО метода UHF/B3LYP при *r*(C1—C2) = 50 Å все 12 нижних орбиталей α- и β-наборов действительно локализованы на ″своих″ фрагментах, кроме 13-й МО 10*a*′ α-набора. Эта орбиталь не является строго локализованной: в ней есть вклады как от атома C2 (*p*-функции) фрагмента CH_3, так и вклады от атомов C1 и H9 фрагмента $[C_2H_5]^+$. Таким образом, эта однократно занятая молекулярная орбиталь описывает не имеющий физического смысла перенос электронной плотности с фрагмента CH_3 на $[C_2H_5]^+$, который приводит к нецелочисленным зарядам на этих фрагментах. Следует отметить, что в методе UHF МО строго локализованы на ″своих″ фрагментах, так же себя ведут и натуральные МО метода CASSCF в данном случае дублетной волновой функции.

Также в этой ситуации метод UHF/B3LYP оказывается не ″size-consistent″: энергия системы $[C_2H_5]^+ + CH_3$ на диссоциативном пределе не равна сумме энергий фрагментов по отдельности. Это показано в таблице. Все другие рассмотренные методы UHF, UHF+MP2 и CASSCF в этой ситуации оказались ″size-consistent″.

Видно, что продукты диссоциации в методе UHF/B3LYP описываются неверно. По всей видимости, метод B3LYP применим только в области расстояний, близких к равновесным.

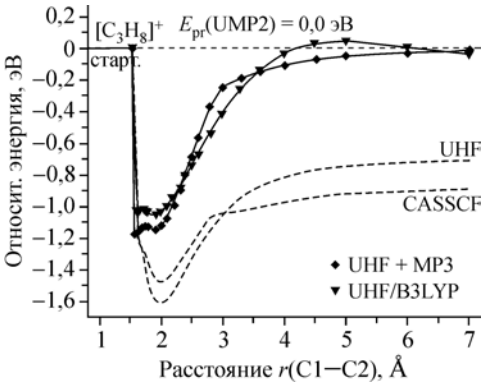


Рис. 1. Рассчитанные пути распада катиона $[C_3H_8]^+$ по основному каналу $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ в различных методах

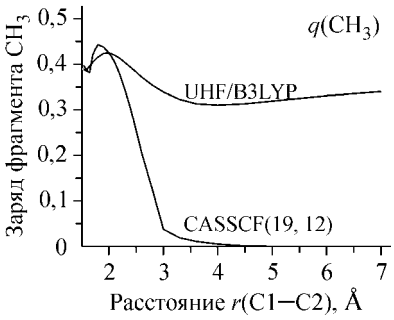


Рис. 2. Зависимость заряда уходящего фрагмента CH_3 вдоль канала $[C_3H_8]^+ \rightarrow [C_2H_5]^+ + CH_3$ в методах UHF/B3LYP и CASSCF

Нарушение "size-consistency" в методе UHF/B3LYP *на диссоциативном пределе* $[C_2H_5]^+ + CH_3$

CASSCF(19,12)		B3LYP	
$[C_2H_5]^+$: CASSCF $[1a_1 1b_1 2a_1 2b_1 1b_2 3a_1 1a_2 4a_1 \mid 3b_1 4b_1]^{16}$	E = –78,363717 ат. ед.	$[C_2H_5]^+$: RHF/B3LYP	E = –78,869023 ат. ед.
CH_3: CASSCF$[2a_1 3a_1]^3$	E = –39,560289 ат. ед.	CH_3: UHF/B3LYP	E = –39,842880 ат. ед.
Сумма	E = –117,924005 ат. ед. или –0,867 эВ	Сумма	E = –118,711903 ат. ед. или +0,389 эВ
$[C_2H_5]^+ + CH_3$: CASSCF(19,12) при r(C1—C2) = 50 Å	E = –117,924012 ат. ед. или –0,868 эВ	$[C_2H_5]^+ + CH_3$: UHF/B3LYP при r(C1—C2) = 50 Å	E = –118,738082 ат. ед. или –0,323 эВ

Также следует отметить отсутствие сходимости при самосогласовании в методе UHF/B3LYP при r(C1—C2) > 6 Å, решение было получено с помощью алгоритма самосогласования SCF=QC программы Gaussian-94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Panov M.N. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2003. – **36**. – P. 1991 – 2000.
2. *Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Panov M.N. et al.* // Abstract of Papers. 24th Internat. Conf. Photonic Electronic and Atomic Collisions / Eds. F.D. Colavecchia, P.D. Fainstein, J. Fiol et al. Rosario, Argentina, 2005.
3. *Scully W.J., Senthil V., Wyer J.A. et al.* // Phys. Rev. – 2005. – A72. – P. 0300701 – 0307004 (R).
4. *Lopes A.P., Bettega M.H.F., Lima M.A.P. et al.* // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. – 2004. – **37**. – P. 997 – 1012.
5. *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А. и др.* // Журн. техн. физ. – 2006. – **76**, вып. 12. – С. 16 – 24.
6. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. – 1993 – **14**. – P. 1347 – 1363.
7. *Тулуб А.В., Симон К.В.* // Оптика и спектроскоп. – 2007. – **102**. – С. 219 – 226.
8. *Lide D.R.* Handbook of Chemistry and Physics / 80th edn. Ed. (Boca Raton, FL: CRC Press), 1999 – 2000.
9. *Schlathölter T., Hoekstra R., Zamith S. et al.* // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **94**, N 23. – P. 3001 – 3004.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A.*, Gaussian-94, Revision D.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
11. *Deineka G.B.* // Int. Journ. Quantum Chem. – 2006. – **106**. – P. 2262 – 2267.
12. *Sheng L., Gao F., Qi H. et al.* // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. – 1997. – **161**. – P. 151.
13. *Mayor E., Velasco A.M., Martin I.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 5699.
14. *Sierra B., Martinez R., Redondo C, Castaño F.* // Intern. J. Mass Spectr. – 2004. – **235**. – P. 223.
15. *Тулуб А.В., Аверьянов А.С., Хайт Ю.Г.* // Оптика и спектроскоп. – 1989. – **67**, № 1 – С. 3 – 6.