

## ИНТЕРМЕДИАТЫ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ $\text{Sc} + \text{O}_2$ : КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Методами DFT и CASSCF исследованы интермедиаты реакции газофазного окисления атомов скандия молекулярным кислородом. Выявлены неизвестные ранее электронно-возбужденные состояния диоксида  $\text{OScO}$  и пероксокомплекса скандия  $\text{Sc}(\text{O}_2)$ . Показано, что среди рассчитанных состояний интермедиата  $\text{Sc}(\text{O}_2)$ , возбужденные состояния с энергией возбуждения 3,16 – 3,46 эВ могут быть отнесены к супероксокомплексам, остальные, с энергией возбуждения менее 3,0 эВ к пероксокомплексам. Детальные расчеты методом MCQDPT2 с поправками на спин-орбитальное взаимодействие (SOC) и суперпозиционную ошибку базисного набора (BSSE) предполагают возможность образования Ван-дер-Ваальсового комплекса  $\text{Sc}-\text{O}_2$  с энергией диссоциации 26,4 см<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** ППЭ, возбужденные оксокомплексы селена, синглетный кислород, спин-орбитальное взаимодействие, Ван-дер-Ваальса комплексы

### Введение

Исследования реакции взаимодействия  $\text{Sc} + \text{O}_2$  и возникающих продуктов окисления многочисленны [1–6]. Газофазная реакция  $\text{Sc} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ScO} + \text{O}$  в молекулярных пучках идет с незначительным активационным барьером [4]. Чертихин с соавторами, используя технику матричной изоляции, показали, что в продуктах окисления содержатся также молекулы диоксида  $\text{OScO}$  и оксокомплекса  $\text{Sc}(\text{O}_2)$  [1]. Ву и Вонг, исходя из данных фотоэлектронной спектроскопии, измерили энергии первых трех возбужденных состояний  $\text{OScO}$  [2]. Квантово-химические расчеты предполагают возможность образования в основном электронном состоянии двух изомеров  $\text{ScO}_2$  – изогнутой молекулы  $\text{OScO}$  и оксокомплекса  $\text{Sc}(\text{O}_2)$  симметрии  $C_{2v}$  [1], [3]. Линейная структура  $\text{ScOO}$ , рассчитанная теоретически [5, 6], не обнаружена в ИК-спектрах [1] и фотоэлектронных спектрах [2].

В литературе отсутствуют данные о кривых сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) возбужденных состояний реакции  $\text{Sc} + \text{O}_2$ . Оценка устойчивости  $\text{ScOO}$  и вычисление активационного барьера изомеризации  $\text{Sc}(\text{O}_2) - \text{OScO}$  ранее не проводились.

### Методы расчета

Все расчеты выполнены в программных комплексах US-GAMESS [7] и GAMESS Firefly [8] в базисе 6-311++G(2d). Данный базис широко используется при квантовохимических расчетах молекул, в том числе содержащих атомы d-элементов. Выбор подходящего метода основывался на сравнении экспериментальных

и теоретических значений геометрической структуры, энергий диссоциации диоксида скандия, активационного барьера газофазной реакции  $\text{Sc} + \text{O}_2 \rightarrow$  продукты, фундаментальной частоты связи O-O в оксокомплексе  $\text{Sc}(\text{O}_2)$ .

Энергии барьеров активации рассчитывались как разность полных энергий минимума электронного состояния и седловой точкой, образованной в результате пересечения с другим состоянием или расположенной на поверхности одного адиабатического терма. Эффективные заряды для атомов O ( $Z_{\text{эфф}} = 5.3$ ) и Sc ( $Z_{\text{эфф}} = 9.5$ ) при расчетах эффектов СОВ подбирались исходя из экспериментальных значений энергий СОВ этих атомов. Молекулярные орбитали, оптимизированные методом SA-CASSCF, с усреднением по состояниям  ${}^3X$  ( ${}^3Y_g^-$ ), a ( ${}^1D_g$ ), a' ( ${}^1D'_g$ ) молекулы  $\text{O}_2$  и  ${}^2X$  ( ${}^2D_J$ ), a ( ${}^4F_J$ ) атома Sc использовались для расчетов моментов электрических дипольных переходов между состояниями со спином  $S = 1/2, 3/2, 5/2$  и соответствующих излучательных коэффициентов Эйнштейна с учетом спин-орбитального взаимодействия.

### Обсуждение результатов

Диоксид скандия  $\text{OScO}$  ( $C_{2v}$ ). Методы функционала плотности при расчете  $D_e$  ( $\text{OScO} > \text{Sc} + \text{O}_2$ ), дают небольшие расхождения с экспериментальным значением. Энергии возбужденных состояний, рассчитанные методом DFT/UB3LYP, хорошо согласуются с экспериментом и мало отличаются от значений, полученных с использованием TDDFT/UB3LYP, поэтому расчеты в приближении DFT/UB3LYP должны адекватно описывать

расположение электронных термов и области пересечения термов диоксида и пероксокомплекса (рис. 1).

Рассчитанные электронные энергии низколежащих состояний  ${}^2A_1$ ,  ${}^2B_1$ ,  ${}^2A_2$ , в целом, согласуются с результатами измерений Ву и Вонга [2]. Состояния  $2^2B_2$  и  $2^2A_1$  имеют энергии 1,33 – 1,47 эВ и 1,65 – 2,06 эВ, соответственно. Энергии первых 27 возбужденных электронных уровней OScO, рассчитанные методом TD-DFT, составляют менее 5 эВ.

Оксокомплексы Sc(O<sub>2</sub>), ScOO. Оксокомплекс скандия в основном состоянии  ${}^2A_1$ , согласно расчетам, имеет длины связей R(O-O) в пределах 1,85 – 1,88 Е и R(Sc-O) в пределах 1,48 – 1,55 Е. Данное состояние  ${}^2A_1$  можно отнести к пероксокомплексу или пероксиду скандия, поскольку комплексы со значением поглощения  $\nu_{O-O}$  в интервале 800 – 930 см<sup>-1</sup> принято относить к пероксидам [9].

Относительно основного терма диоксида состояние  $X^2A_1$  Sc(O<sub>2</sub>) обладает запасом энергии 0,53 – 1,60 эВ. Методы функционала плотности, при расчете значения адиабатической энергии перехода OScO ( $X^2B_2$ ) – Sc(O<sub>2</sub>) ( $X^2A_1$ ), обладают меньшим разбросом, в отличие от методов CASSCF. На наш взгляд значение 1,38 эВ, предсказанное методом B3LYP, вызывает наибольшее доверие.

Возбужденные состояния пероксида скандия  $2^2A_2$ ,  $3^2A_2$ ,  $2^2B_2$  можно отнести к супероксокомплексам, поскольку рассчитанные значения  $\nu_{O-O}$  лежат в интервале 1209 – 1253 см<sup>-1</sup> и значительно выше значений  $\nu_{O-O}$  для основного  $X^2A_1$  и низколежащих  ${}^2A_2$ ,  ${}^2B_1$  состояний (884 – 1013 см<sup>-1</sup>), которые могут быть отнесены к пероксокомплексам.

Рассчитанные энергии активационных барьеров образования пероксокомплекса по реакции Sc + O<sub>2</sub> > Sc(O<sub>2</sub>) и изомеризации пероксида в диоксид по реакции Sc(O<sub>2</sub>) > OScO приведены в таблице 1. Оба барьера образуются в результате пересечения адиабатических термов (рис. 1).

Оксокомплекс скандия ScOO не имеет минимума в основном состоянии согласно расче-

там методами DFT и SA-CASSCF. Увеличение значения угла Sc–O–O, при фиксированных R(Sc–O) и R(O–O), сопровождается непрерывным увеличением энергии пероксокомплекса в состояниях  ${}^2A_1$ ,  ${}^2B_1$ ,  ${}^2A_2$ ,  $2^2A_2$ ,  $3^2A_2$  и свидетельствует об отсутствии минимумов состояний ScOO, рассчитанных в работах [5], [6].

Ван-дер-Ваальсов комплекс Sc–O<sub>2</sub>. Наличие активационного барьера реакции Sc + O<sub>2</sub> > Sc(O<sub>2</sub>) свидетельствует о возможности радиационной активации кислорода в Ван-дер-Ваальсовых столкновительных комплексах. Подобные процессы в столкновительных комплексах O<sub>2</sub> с атомами инертных газов [10], [11], селена [12–14], марганца [15] обсуждались в работах [10–15].

Отталкивательные адиабатические термы радикальной пары Sc–O<sub>2</sub> при более тесном контакте согласно методу CASSCF пересекаются с адиабатическими состояниями переноса заряда (СПЗ), соответствующие оксокомплексам Sc(O<sub>2</sub>). Переходное состояние, образованное пересечением основного состояния радикальной пары Sc(<sup>2</sup>D)–O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>X) состоянием переноса заряда  ${}^4A_2$  (СПЗ Sc<sup>+</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), имеет полную энергию -909,5150 а.е. и межъядерные расстояния R(Sc-O) = 3,1 Е, R(Sc-O) = 4,2 Е. Ван-дер-Ваальсов комплекс Sc–O<sub>2</sub>,<sup>2</sup> рассчитанный методом MCQDPT2 имеет минимум при R(Sc–O1) = 5,0 Е, R(Sc–O2) = 6,1 Е с энергией диссоциации D<sub>e</sub> = 26,4 см<sup>-1</sup>.

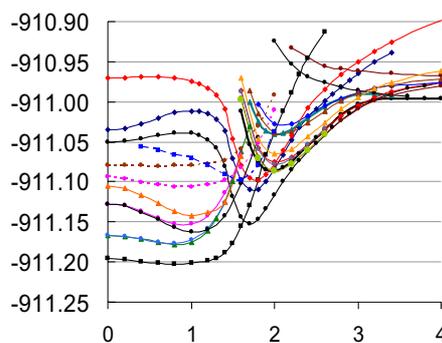


Рисунок 1. Сечения ППЭ диоксида и оксокомплексов скандия симметрии C<sub>2v</sub>. Расстояние R(O-O) оптимизировано для каждой точки R(Sc-O<sub>2</sub>)

Таблица 1. Активационные барьеры (E<sub>a</sub>) реакций образования пероксокомплекса скандия Sc + O<sub>2</sub> > Sc(O<sub>2</sub>) и изомеризации Sc(O<sub>2</sub>) > OScO, рассчитанные разными методами

Реакция	Эксп. [9]	CASSCF, [6]	SA-CASSCF (11/12)	B3PW91	B3LYP
Sc + O <sub>2</sub> → Sc(O <sub>2</sub> )	0.10	0.19	0.14	0	0
Sc(O <sub>2</sub> ) → OScO	–	–	0.63	0.61	0.55

Энергия диссоциации  $\text{Sc}-\text{O}_2$ , рассчитанная без учета суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) и эффектов спин-орбитального взаимодействия (SOC) составляет  $65,8 \text{ см}^{-1}$ . Значение суперпозиционной ошибки базисного набора, рассчитанной по теории возмущений для одноэлектронной волновой функции ROHF/MP2 в точке минимума равно  $24,4 \text{ см}^{-1}$ . Вследствие энергетического сжатия спин-орбитальных подуровней J атома скандия при сближении с молекулой  $\text{O}_2$  в результате эффектов SOC основное состояние  ${}^2\text{D}_{5/2}$  в точке минимума имеет энергию  $15 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с энергией диссоциационного предела радикальной пары  $\text{Sc}-\text{O}_2$  ( ${}^2\text{D}_{5/2}-{}^3\text{X}$ ). Таким образом, суммарная поправка в энергии (BSSE + SOC)  $24,4 + 15 = 39,4 \text{ см}^{-1}$  учтена при расчете энергии диссоциации  $\text{D}_e = 65,8 - 39,4 = 26,4 \text{ см}^{-1}$ .

Электрические дипольные моменты радиационных переходов  $b-X$ ,  $a-X$ ,  $b-a$  при контакте  $\text{O}_2$  с атомом скандия экспоненциально возрастают (рис. 2, кривые 1, 2, 3). Данные переходы в столкновительном комплексе прояв-

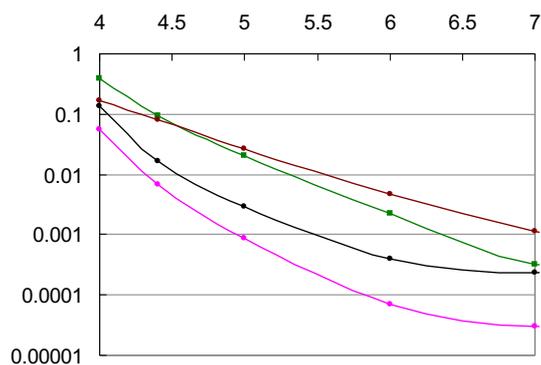


Рисунок 2. Электрические дипольные моменты радиационных переходов: 1)  $b-X$ , 2)  $a-X$ , 3)  $b-a$ , 4)  ${}^4\text{F}(\text{Sc}) \cdot {}^3\text{Y}_g^+(\text{O}_2) - \text{X}^2\text{D}(\text{Sc}) \cdot {}^3\text{Y}_g^+(\text{O}_2)$  в столкновительном комплексе  $\text{Sc}-\text{O}_2$

ляются в результате спин-орбитального смешивания состояний триплет-дублетной радикальной пары  ${}^2\text{A}[\text{X}^3\text{Y}_g^-(\text{O}_2) - \text{X}^2\text{D}_j(\text{Sc})]$  с дублетными состояниями  ${}^2[\text{b}^1\text{Y}_g^+(\text{O}_2) - \text{X}^2\text{D}_j(\text{Sc})]$ . Запрещенный переход в атоме скандия  $\text{X}^2\text{D}_j - \text{a}^4\text{F}_j$  также становится разрешенным при столкновении с  $\text{O}_2$  (рис. 2, кривая 4).

28.08.13

#### Список литературы:

- Chertihin G.V., Andrews L., Rosi M., Bauschlicher C.W. Reactions of Laser-Ablated Scandium Atoms with Dioxygen. Infrared Spectra of  $\text{ScO}$ ,  $\text{OScO}$ ,  $(\text{O}_2)\text{ScO}$ ,  $(\text{ScO})_2$ , and  $\text{Sc}(\text{O}_2)_2$  in Solid Argon // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101 (48). – P. 9085-9091.
- Wu H., Wang L.-S. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102. – P. 9129-9135.
- Kim K.H., Lee Y.S., Kim D. et al. Theoretical Study of the Gas Phase  $\text{Sc} + (\text{NO}, \text{O}_2) @ \text{ScO} + (\text{N}, \text{O})$  Reactions // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 9600-9605.
- Ritter D., Weisshaar J. C. Kinetics of neutral transition-metal atoms in the gas phase: oxidation of scandium( $\text{a}^2\text{D}$ ), titanium( $\text{a}^3\text{F}$ ), and vanadium( $\text{a}^4\text{F}$ ) by nitric oxide, oxygen, and nitrous oxide // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 4907-4913.
- Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. Systematic Study of Oxo, Peroxo, and Superoxo Isomers of 3d-Metal Dioxides and Their Anions // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 11961-11971.
- Uzunova E.L., Mikosch H., Nikolov G.St. Electronic structure of oxide, peroxide, and superoxide clusters of the 3d elements: A comparative density functional study // J. Chem. Phys. – 2008. – V. 128. – P. 094307.
- Schmidt M.W. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347.
- Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G // <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- Gong Yu, Mingfei Z., Andrews L. Spectroscopic and Theoretical Studies of Transition Metal Oxides and Dioxygen Complexes // Chem. Rev. – 2009. – V. 109 (5). – P. 6765-6808.
- Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. // J. of Mol. Struct. (Theochem). – 1993. – 284. – P.1.
- Minaev B.F., Kobzev G.I. // J. Spectrochimica Acta. Part A – 2003. 59, N 14. – P. 3387.
- Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. Электронные и спиновые свойства возбужденных интермедиатов  $\text{Se}-\text{O}_2$  // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84 (7). – С. 1324-1332.
- Кобзев Г.И., Урваев Д.Г., Давыдов К.С., Заика Ю.В. Исследование фотохимических процессов в реакции  $\text{Se} + \text{O}_2 @ \text{SeO}_2$  методами квантовой химии с учетом спин-орбитального взаимодействия // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53 (1). – С. 18-33.
- Кобзев Г.И., Урваев Д.Г., Давыдов К.С., Заика Ю.В. Эффекты спин-орбитального взаимодействия в газофазной реакции  $\text{Se} + \text{O}_2$  // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57 (11). – С. 1562-1575.
- Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. Природа связывания и активация молекулярного кислорода в комплексе  $\text{Mn}-\text{O}_2$  // Журн. структурной химии – 2006. – 47. – Т. 4. – С. 628-635.

Сведения об авторах:

**Урваев Денис Геннадьевич**, учебный мастер кафедры химии Оренбургского государственного университета

**Кобзев Геннадий Игоревич**, профессор кафедры химии Оренбургского государственного университета, доктор химических наук, доцент  
460018, г. Оренбург, проспект Победы, д.13, ауд. 3420, тел. (3532) 372485,  
e-mail: him@mail.osu.ru, denis-1983@list.ru