

Нгуен Ван Бо, Р. В. Цышевский, Г. М. Храпковский

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ, КАТИОН- И АНИОН-РАДИКАЛОВ НИТРОБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, катион радикал, анион радикал, нитробензол, геометрические параметры, заряды на атомах, дипольный момент, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону.

С использованием методов квантовой химии проведен расчет геометрических параметров, зарядов на атомах в молекуле, в катион- и анион- радикалах нитробензола и значения дипольного момента, потенциала ионизации и энергии сродства к электрону нитробензола.

Keywords: quantum-chemical calculations, nitrobenzene radical cation, nitrobenzene radical anion, geometrical parameters, atomic charges, dipole moment, ionization potential, electron affinity.

Using the methods of quantum chemistry were obtained geometrical parameters, atomic charges of neutral molecule, ionized nitrobenzene and dipole moment, ionization potential and electron affinity of nitrobenzene.

Введение

Исследование влияния молекулярной структуры на реакцию способность нейтральных и ионизированных молекул представляет значительный научный и практический интерес [1-4]. Современные квантово-химические методы, эффективно используются для изучения геометрической и электронной структур молекул взрывчатых веществ, а также влияния этих характеристик на их реакцию способность. Наибольшую популярность среди исследователей приобрели гибридные методы теории функционала плотности, позволяющие с достаточно высокой надежностью изучать механизмы реакций нейтральных молекул с сравнительно небольшими затратами вычислительных ресурсов и машинного времени, что является несомненным преимуществом по сравнению с неэмпирическими методами [5,6]. В этой работе на основе использования современных квантово-химических методов мы изучили геометрию и электронную структуру нейтральной молекулы, катион- и анион-радикалов нитробензола.

1. Расчетные методы

Структуры и заряды на атомах нейтральной молекулы, катион- и анион-радикалов нитробензола (НБ) изучались с использованием современных квантово-химических методов: HF [7,8], MP2 [9], ВРЕРВЕ [10,11], PW91PW91 [12], OLYP [13,14], B3LYP [15,16], BHandHLYP [17-19] и M06 [20], дважды гибридные — B2PLYP [21] и MPW2PLYP [22] методы теории функционала плотности (DFT) [23,24]. Также был проведен расчет с использованием DFT метода wB97XD [25,26], учитывающего дисперсионное взаимодействие. Все результаты были получены с базисным набором 6-311+g(3df,p). Во всех случаях расчеты проводились в программе Gaussian 09 [16].

2. Результаты и обсуждение

Нитробензол (НБ) является простейшим представителем класса ароматических С-нитросоединений, к которому принадлежат такие известные взрывчатые вещества как 2,4,6-

тринитротолуол (TNT) и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота).

Равновесная структура нейтральной молекулы НБ представлена на рис 1. Расчетные и экспериментальные значения длин связей и валентных углов приведены в таблице 1.

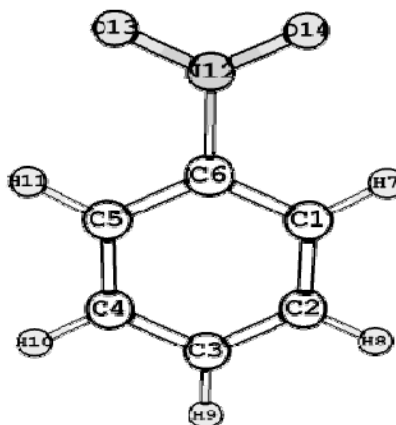


Рис. 1 - Равновесная структура молекулы нитробензола

Расчетные данные табл. 1 указывают на то, что геометрические параметры нейтральной молекулы НБ, предсказанные разными квантово-химическими методами находятся в хорошем согласии между собой и с экспериментом. Следует отметить, что эти результаты согласуются с расчетными данными работы Николаевой [27], в которой изучение проводилось с использованием метода B3LYP/6-31g(d). Хорошее согласие расчета с экспериментом наблюдается и для дипольного момента (Табл.2). Наилучшие результаты достигаются при использовании негибридных методов функционала плотности ВРЕРВЕ, PW91PW91 и OLYP. В целом следует отметить, что гибридные, дважды гибридные методы теории функционала плотности незначительно завышают значения дипольного момента в НБ. Хуже всего с экспериментом согласуются результаты методов HF, MP2, mPW2PLYP и B2PLYP.

Таблица 1 - Расчетные значения геометрических параметров нейтральной молекулы нитробензола (длины связей в Å, углы в градусах)

Методы	C6-C1	C6-N12	N12-O13	C1-H7	C1-C6-C5
HF	1.378	1.464	1.185	1.071	122.4
MP2	1.389	1.471	1.227	1.084	122.8
PBEPBE	1.394	1.483	1.232	1.09	122.3
PW91PW91	1.393	1.481	1.232	1.088	122.3
OLYP	1.395	1.488	1.228	1.085	121.9
B3LYP	1.388	1.477	1.221	1.081	122.3
BHandHLYP	1.378	1.461	1.201	1.073	122.4
WB97XD	1.383	1.474	1.212	1.081	122.4
MPW2PLYP	1.386	1.471	1.221	1.079	122.5
B2PLYP	1.388	1.474	1.226	1.081	122.5
M06	1.381	1.475	1.211	1.083	122.4
Эксп. [28]	1.399	1.486	1.223	1.093	123.4
	C6-C1-C2	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C6-N12-O13	O13-N12-O14
HF	118.5	120.1	120.4	117.6	124.8
MP2	118.1	120.6	119.9	117.5	124.9
PBEPBE	118.5	120.2	120.3	117.5	125
PW91PW91	118.5	120.2	120.3	117.5	124.9
OLYP	118.7	120.3	120.1	117.6	124.9
B3LYP	118.5	120.2	120.3	117.7	124.7
BHandHLYP	118.5	120.2	120.4	117.6	124.8
WB97XD	118.4	120.2	120.3	117.6	124.8
MPW2PLYP	118.4	120.3	120.2	117.6	124.8
B2PLYP	118.4	120.3	120.2	117.6	124.8
M06	118.5	120.1	120.4	117.5	125
Эксп. [28]	117.7	120.5	120.2	117.3	125.3

Данные по зарядам на атомах в молекуле НБ (таб. 3), полученные с использованием различных теоретических методов также находятся в хорошем согласии друг с другом. По данным расчетов в молекуле НБ отрицательный заряд в основном локализован на атомах углерода C1, C3, C5, O13 и O14. Также имеется небольшой отрицательный заряд, сосредоточенный на атомах углерода C2 и C4, величина которого составляет всего несколько сотых единиц заряда электрона. Наибольший положительный заряд по этим данным локализован на атомах водорода H7, H8, H9, H10 и H11. На атоме азота N12 по данным методов HF, MP2, BHandHLYP и B2PLYP тоже наблюдается незначительный положительный заряд, а согласно методам PBEPBE, PW91PW91, OLYP, WB97XD и M06 – отрицательный заряд.

Присоединение электрона к нейтральной молекуле НБ приводит к образованию анион-радикала нитробензола (АРНБ). Равновесная структура, геометрические параметры и заряды на атомах в АРНБ представлены на рис 2 и в таб. 4 и 5, соответственно.

Таблица 2 - Расчетные и экспериментальные значения дипольного момента (в дебаях), потенциала ионизации и энергии сродства к электрону НБ (эВ)

Метод	D	(IP) _{ver}	(IP) _{ад}	Ip(k)	(EA) _{ver}	(EA) _{ад}
HF	4.906	10.72	8.54	10.08	0.10	-0.73
MP2	5.160	11.17	10.55	10.07	0.65	0.36
PBEPBE	4.533	10.34	9.42	6.84	-0.84	-1.19
PW91PW91	4.569	10.40	9.48	6.91	-0.91	-1.26
OLYP	4.512	9.66	9.20	6.69	-0.61	-0.96
B3LYP	4.703	10.01	9.75	7.93	-0.83	-1.25
BHandHLYP	4.768	9.89	9.70	8.98	-0.58	-1.09
WB97XD	4.586	11.00	9.87	9.92	-0.64	-1.10
MPW2PLYP	4.903	9.63	9.45	8.97	-0.60	-0.98
B2PLYP	4.913	9.59	9.41	8.85	-0.59	-0.95
M06	4.601	10.00	9.83	8.19	-0.78	-1.19
Эксп. [28]	4.220	9.86±0.080	9.94±0.080	---	----	-----

Таблица 3 - Значения маллиkenовских зарядов на атомах в НБ (е. э.)

Методы	C1	C2	C3	C4	C5	C6	H7
HF	-0.451	-0.016	-0.425	-0.016	-0.451	1.654	0.188
MP2	-0.546	0.085	-0.508	0.085	-0.546	1.751	0.193
PBEPBE	-0.315	-0.037	-0.326	-0.037	-0.315	1.319	0.151
PW91PW91	-0.356	-0.031	-0.313	-0.031	-0.356	1.441	0.143
OLYP	-0.444	0.043	-0.312	0.043	-0.444	1.833	0.098
B3LYP	-0.266	-0.072	-0.335	-0.072	-0.266	1.115	0.180
BHandHLYP	-0.34	-0.043	-0.381	-0.043	-0.34	1.287	0.189
WB97XD	-0.371	-0.056	-0.353	-0.056	-0.371	1.313	0.179
MPW2PLYP	-0.385	-0.018	-0.387	-0.018	-0.385	1.400	0.184
B2PLYP	-0.359	-0.027	-0.389	-0.027	-0.359	1.337	0.187
m06	-0.116	-0.163	-0.330	-0.163	-0.116	0.609	0.239
	H8	H9	H10	H11	N12	O13	O14
HF	0.134	0.135	0.134	0.188	0.282	-0.677	-0.677
MP2	0.131	0.140	0.131	0.193	0.132	-0.621	-0.621
PBEPBE	0.107	0.107	0.107	0.151	-0.104	-0.405	-0.405
PW91PW91	0.096	0.096	0.096	0.143	-0.194	-0.366	-0.366
OLYP	0.050	0.054	0.050	0.098	-0.053	-0.508	-0.508
B3LYP	0.136	0.135	0.136	0.180	-0.05	-0.410	-0.410
BHandHLYP	0.141	0.141	0.141	0.189	0.077	-0.509	-0.509
WB97XD	0.133	0.132	0.133	0.179	-0.052	-0.405	-0.405
MPW2PLYP	0.134	0.135	0.134	0.184	0.016	-0.496	-0.496
B2PLYP	0.138	0.139	0.138	0.187	0.023	-0.494	-0.494
m06	0.178	0.177	0.178	0.239	-0.004	-0.364	-0.364

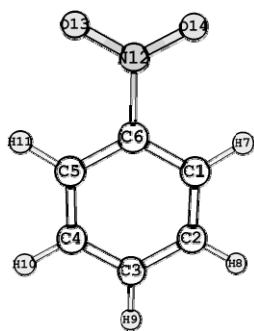


Рис. 2 - Равновесная структура АРНБ

Таблица 4 - Расчетные значения длин связей и валентных углов в АРНБ (длины связей в Å, углы в градусах)

методы	C6-C1	C6-N12	N12-O13	C1-H7	C1-C6-C5
HF	1.412	1.367	1.266	1.071	118.9
MP2	1.393	1.379	1.268	1.083	118.9
PBEPBE	1.422	1.400	1.285	1.090	118.8
PW91PW91	1.420	1.398	1.285	1.089	118.9
OLYP	1.423	1.403	1.280	1.085	118.4
B3LYP	1.415	1.390	1.281	1.081	118.7
BHandHLYP	1.404	1.374	1.266	1.073	118.8
WB97XD	1.412	1.383	1.272	1.081	118.8
MPW2PLYP	1.412	1.384	1.278	1.079	119.0
B2PLYP	1.414	1.387	1.281	1.081	119.0
m06	1.410	1.386	1.266	1.084	118.8
	C6-C1-C2	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C6-N12-O13	O13-N12-O14
HF	120.1	121.0	119.0	119.0	122.0
MP2	119.8	122.0	117.7	118.8	122.3
PBEPBE	120.0	121.4	118.3	118.9	122.2
PW91PW91	120.0	121.4	118.4	118.9	122.2
OLYP	120.2	121.5	118.2	119.0	122.1
B3LYP	120.0	121.4	118.4	119.0	122.0
BHandHLYP	120.0	121.3	118.6	118.9	122.1
WB97XD	120.0	121.4	118.5	119.0	122.0
MPW2PLYP	119.9	121.5	118.4	118.9	122.2
B2PLYP	119.9	121.5	118.4	118.9	122.2
m06	120.0	121.4	118.4	119.0	122.1

Расчетные значения в табл. 4 показывают, что присоединение электрона к нейтральной молекуле с последующим образованием АРНБ приводит к незначительно увеличению длины связи C6-C1 по сравнению с нейтральной молекулой на 0.034 Å, при этом длина связи C6-N12 и валентные углы C1-C6-C5, C2-C3-C4 и O13-N12-O14 уменьшаются соответственно на 0.097 Å и 3.9, 2.2 и 2.9°. Остальные геометрические параметры практически не изменяются. Из данных таблицы 3, можно сделать вывод о том, что расчетные значения геометрических

параметров АРНБ также находятся в хорошем согласии друг с другом.

Значения вертикального сродства к электрону (EA_{vert}) (табл. 2) рассчитывались по формуле (1)

$$EA_v = E_{\text{tot}}(M^{\cdot-}) - E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}}), \quad (1)$$

где $E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}})$ – полная электронная энергия молекулы в равновесном состоянии, $E_{\text{tot}}(M^{\cdot-})$ – полная электронная энергия анион-радикала, геометрическая структура, которого отвечает равновесной конфигурации молекулы M_{eq} во всех случаях больше нуля.

Оценки адиабатического сродства к электрону EA_{ad} рассчитывались по формуле (2)

$$EA_{\text{ad}} = E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}}^{\cdot-}) + ZPE(M_{\text{eq}}^{\cdot-}) - E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}}) - ZPE(M_{\text{eq}}), \quad (2)$$

где $E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}}^{\cdot-})$ и $E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}})$ – значения полной электронной энергии анион-радикала и нейтральной исходной молекулы в их равновесных конфигурациях, $ZPE(M_{\text{eq}}^{\cdot-})$ и $ZPE(M_{\text{eq}})$ – энергии нулевых колебаний анион-радикала и нейтральной молекулы.

Таблица 5 - Значения малликовских зарядов на атомах в АРНБ (е. э.)

Методы	C1	C2	C3	C4	C5	C6	H7
HF	-0.336	-0.188	-0.365	-0.188	-0.336	1.570	0.169
MP2	-0.613	0.086	-0.609	0.086	-0.613	1.858	0.171
PBEPBE	-0.262	-0.132	-0.417	-0.132	-0.262	1.120	0.128
PW91PW91	-0.256	-0.144	-0.389	-0.144	-0.256	1.120	0.127
OLYP	-0.346	-0.074	-0.402	-0.074	-0.346	1.600	0.073
B3LYP	-0.218	-0.159	-0.407	-0.159	-0.218	0.943	0.157
BHandHLYP	-0.308	-0.129	-0.434	-0.129	-0.308	1.188	0.168
WB97XD	-0.329	-0.132	-0.422	-0.132	-0.329	1.084	0.166
MPW2PLYP	-0.355	-0.093	-0.443	-0.093	-0.355	1.283	0.165
B2PLYP	-0.340	-0.094	-0.453	-0.094	-0.340	1.243	0.166
m06	0.169	-0.363	-0.256	-0.363	0.169	-0.177	0.240
	H8	H9	H10	H11	N12	O13	O14
HF	0.095	0.103	0.095	0.169	-0.057	-0.865	-0.865
MP2	0.082	0.108	0.082	0.171	-0.087	-0.861	-0.861
PBEPBE	0.063	0.075	0.063	0.128	-0.284	-0.544	-0.544
PW91PW91	0.056	0.070	0.056	0.127	-0.378	-0.494	-0.494
OLYP	0.003	0.024	0.003	0.073	-0.340	-0.597	-0.597
B3LYP	0.090	0.099	0.090	0.157	-0.221	-0.577	-0.577
BHandHLYP	0.097	0.106	0.097	0.168	-0.154	-0.682	-0.682
WB97XD	0.100	0.107	0.100	0.166	-0.154	-0.613	-0.613
MPW2PLYP	0.091	0.102	0.091	0.165	-0.188	-0.684	-0.684
B2PLYP	0.093	0.105	0.093	0.166	-0.169	-0.688	-0.688
m06	0.163	0.157	0.163	0.240	0.189	-0.666	-0.666

Данные табл. 2 показывают, что в хорошем согласии находятся расчетные значения адиабатического сродства к электрону (EA_{ad}), полученные по данным методов, кроме методов HF и MP2.

По данным всех используемых методов в АРНБ по сравнению с нейтральной молекулой наблюдается увеличение положительных и уменьшение отрицательных зарядов на атомах (табл. 5). Наибольший по величине положительный заряд сосредоточен на атоме углерода С6 и на атомах водорода Н7, Н9 и Н11. В то время по данным расчетов на атоме азота N12 локализован отрицательный заряд, по сравнению с нейтральной молекулой в АРНБ наблюдается увеличение абсолютного значения отрицательного заряда на атомах С2, С4, О13 и О14. Исключение составляют данные, полученные в методами MP2 и M06. Метод MP2 предсказывает уменьшение отрицательного заряда на атомах углерода С2 и С4 и увеличение заряда на атоме углерода С6, тогда как по данным метода HF в КРНМ наблюдается возникновение положительного заряда на атомах углерода С1, С5 и соответствует положительный заряд на атоме азота N12.

Катион-радикал нитробензола (КРНБ) образуется за счет удаления электрона из нейтральной молекулы. Расчетные значения геометрических параметров и зарядов на атомах представлены в табл. 6 и 7 (см. рис.3).

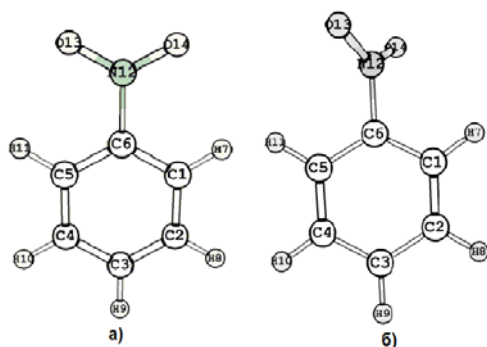


Рис. 3 - Равновесная структура КРНБ: а) по данным методов HF, BHandHLYP, wB97XD, mPW2PLYP, B2PLYP и M06 б) по данным методов MP2, PBE/PBE, PW91PW91, OLYP и B3LYP

Для КРНБ по данным расчетов существует две структуры и этот результат согласует с результатами работы [27]; вторая структура соответствует повороту NO₂-группы относительно плоскости кольца.

Расчетные данные (в табл. 6) показывают, что геометрические параметры КРНБ незначительно изменяются по сравнению с нейтральной молекулой НБ, за исключением валентных углов С6-Н12-О13, О13-Н12-О14 и двугранного угла между NO₂-группой и плоскостью кольца. При этом, наблюдается незначительное уменьшение длины связи N12-О13. Для остальных параметров по данным методов HF, BHandHLYP, wB97XD, mPW2PLYP, B2PLYP и M06 (соответственная структура а)) наблюдаются увеличение длин связи С1-С6, С6-Н12 и углов С6-С1-С2, С1-С2-С3, О13-Н12-О14 и уменьшение углов С1-С6-С5, С2-С3-С4, С6-Н12-О13. По данным методов MP2, PBE/PBE, PW91PW91, OLYP и B3LYP (структура б)), наоборот, наблюдаются уменьшение длин связи С1-С6, С6-Н12 и углов С6-С1-С2, С1-С2-С3, О13-Н12-

О14 и увеличение углов С1-С6-С5, С2-С3-С4, С6-Н12-О13.

Таблица 6 - Расчетные значения длин связей и валентных углов в КРНБ (длины связей в Å, углы в градусах)

Методы	C6-C1	C6-N12	N12-O13	C1-H7	C1-C6-C5
HF	1.374	1.465	1.178	1.074	120.7
MP2	1.403	1.400	1.232	1.087	125.4
PBE/PBE	1.417	1.451	1.227	1.092	124.2
PW91PW91	1.416	1.449	1.227	1.090	124.2
OLYP	1.418	1.459	1.221	1.087	123.9
B3LYP	1.411	1.452	1.218	1.083	124.0
BHandHLYP	1.370	1.470	1.193	1.077	120.9
WB97XD	1.359	1.484	1.205	1.084	121.1
MPW2PLYP	1.378	1.481	1.214	1.083	121.0
B2PLYP	1.380	1.484	1.218	1.084	121.0
M06	1.379	1.488	1.201	1.088	121.1
	C6-C1-C2	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C6-N12-O13	O13-N12-O14
HF	119.3	121.0	118.6	116.2	127.5
MP2	116.3	120.3	121.5	123.1	113.8
PBE/PBE	117.3	119.8	121.6	117.6	124.9
PW91PW91	117.3	119.8	121.6	117.6	124.9
OLYP	117.5	119.9	121.4	117.2	125.6
B3LYP	117.3	119.8	121.7	114.5	127.1
BHandHLYP	119.3	120.9	118.7	116.2	127.7
WB97XD	118.4	121.5	118.9	116.0	127.8
MPW2PLYP	119.2	121.0	118.7	116.1	127.8
B2PLYP	119.2	121.0	118.7	116.1	127.8
M06	119.4	120.7	118.9	116.0	128.1

Анализ данных по зарядам на атомах в КРНБ (табл. 7) показывает, что отрицательный заряд на атомах С1, С3, С5, N12 и О13 значительно уменьшается по сравнению с нейтральной молекулой НБ. Особенно, значительный положительный заряд возникает на атомах С2, С4 и N12 (за исключением методов BHandHLYP и M06) и увеличивается на атомах С6, Н7, Н8, Н9, Н10, Н11.

Значения вертикального потенциала ионизации (IP_v) были рассчитаны на основе выражения (3):

$$IP_v = E_{\text{tot}}(M^{++}) - E_{\text{tot}}(M_{\text{eq}}), \quad (3)$$

где E_{tot}(M_{eq}) – полная электронная энергия нейтральной молекулы в равновесном состоянии, E_{tot}(M⁺⁺) – полная электронная энергия катион-радикала, геометрическая структура которого отвечает равновесной конфигурации нейтральной молекулы.

Оценки адиабатического потенциала ионизации IP_{ad} рассчитывались по формуле (4)

$$IP_{ad} = E_{tot}(M_{eq}^{*+})_k - E_{tot}(M_{eq}), \quad (4)$$

где $E_{tot}(M_{eq}^{*+})_k$ – значения полной электронной энергии катион-радикала в его равновесной конфигурации. Расчетные оценки вертикального и адиабатического потенциала ионизации на ряду с экспериментальным значением приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что большинство методов с удовлетворительной точностью передает значения IP_{ver} и IP_{ad} . Хуже всего расчетные значения согласуются с экспериментом при использовании методов HF, MP2 и WB97XD (на 0.78, 1.23 и 1.06 эВ, соответственно). Для значений IP_{ad} все методы с удовлетворительной точностью передают значения IP_{ad} . Хуже всего расчетные значения согласуются с экспериментом при использовании метода HF. В этом случае различие расчетных и экспериментальных значений составляет 1.32 эВ.

Таблица 7 - Значения маллиkenовских зарядов на атомах в НБ КР (е. э.)

Методы	C1	C2	C3	C4	C5	C6	H7
HF	-0.458	0.106	-0.315	0.106	-0.460	1.940	0.237
MP2	-0.467	0.220	-0.367	1.173	-0.367	0.220	0.180
PBEPBE	-0.051	0.167	-0.321	0.167	-0.051	0.672	0.170
PW91PW91	-0.065	0.166	-0.312	0.167	-0.065	0.751	0.160
OLYP	0.043	0.292	-0.225	0.292	0.043	0.530	0.118
B3LYP	0.041	0.104	-0.313	0.109	0.011	0.515	0.201
BHandHLYP	-0.340	0.058	-0.249	0.058	-0.339	1.545	0.242
WB97XD	-0.422	-0.041	-0.169	0.087	-0.388	1.710	0.218
MPW2PLYP	-0.372	0.072	-0.25	0.072	-0.372	1.649	0.236
B2PLYP	-0.342	0.057	-0.247	0.057	-0.342	1.586	0.240
m06	-0.373	-0.123	-0.009	-0.189	-0.348	1.510	0.279
	H8	H9	H10	H11	N12	O13	O14
HF	0.192	0.188	0.192	0.237	0.310	-0.638	-0.638
MP2	0.170	0.205	0.205	0.170	0.351	-0.347	-0.347
PBEPBE	0.157	0.160	0.157	0.170	0.211	-0.304	-0.304
PW91PW91	0.146	0.149	0.146	0.160	0.178	-0.291	-0.290
OLYP	0.109	0.115	0.109	0.118	0.302	-0.423	-0.423
B3LYP	0.189	0.192	0.188	0.202	0.232	-0.327	-0.343
BHandHLYP	0.203	0.195	0.203	0.242	0.113	-0.465	-0.465
WB97XD	0.182	0.174	0.178	0.222	-0.041	-0.357	-0.354
MPW2PLYP	0.196	0.189	0.196	0.236	0.051	-0.451	-0.451
B2PLYP	0.200	0.193	0.200	0.240	0.050	-0.445	-0.445
m06	0.213	0.202	0.214	0.278	-0.045	-0.304	-0.305

Оценки потенциала ионизации, полученные с использованием теоремы Купманса (IP_K) и использованием DFT методов достаточно плохо согласуются с экспериментом (Табл.2). Наиболее надежные расчетные оценки IP_K были получены при использовании методов MP2, HF и WB97XD.

Таким образом, на основе полученных в работе результатов мы можем сделать вывод, что все используемые квантово-химические методы с высокой

надежностью передают значения длин связей, валентных углов и дипольных моментов в нейтральной молекуле НБ. Данные по геометрии АРНБ и КРНБ, полученные в рамках различных квантово-химических методов также хорошо согласуются между собой. Теоритические оценки адиабатического сродства к электрону находятся в хорошем согласии друг с другом; расчетные значения вертикального и адиабатического потенциала ионизации в большинстве случаев хорошо согласуются с имеющимся экспериментальным значением.

Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

Литература

1. Б. Нгуен Ван, Р.В. Цышевский, Г.М. Храповский, *Вестник казанского технологического университета*, **7**, 7-10 (2012).
2. Б. Нгуен Ван, Р.В. Цышевский, Г.М. Храповский, *Вестник казанского технологического университета*, **7**, 21-25 (2012).
3. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, B. Nguyen Van, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013)
4. R. V. Tsyshevsky, B. Nguen Van, A. G. Shamov, and G. M. Khrapovskii, *Russian Journal of General Chemistry*, **83**, 1823-1839 (2013).
5. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russ. Chem. Rev.*, **78**, 903 (2009).
6. D.D. Sharipov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov and G.M. Khrapkovskii, *Rus. J. Gen. Chem.*, **81**, 2273 (2011).
7. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
8. R. McWeeny and G. Dierksen, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4852 (1968).
9. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 0618-22 (1934).
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-68 (1996).
11. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396 (1997).
12. J. P. Perdew, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig, *Electronic Structure of Solids* (Akademie Verlag, Berlin). Abstracts. Berlin, 1991. P 11.
13. N. C. Handy and A. J. Cohen, *Mol Phys*, **99**, 403-12 (2001).
14. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B*, **37**, 785-789 (1988).
15. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
16. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
17. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **37**, 785-789, (1988).
18. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-52 (1993).
19. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372-77 (1993).
20. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 215-41 (2008).
21. S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **124**, 034108 (2006).
22. T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4398 (2006).
23. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B.864-B71 (1964).
24. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133-A38 (1965).
25. J.D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6615-20 (2008).

26. J.D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 084106 (2008).
27. Е. В. Николаева, Дис. канд. хим. наук, КГТУ, Казань, 2002.

28. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 15b, August 2011, Editor: Russell D. Johnson III.

© **Нгуен Ван Бо** – аспирант кафедры катализа КНИТУ, vanbo2612@yahoo.com; **Р. В. Цышевский** – к.х.н, доцент кафедры катализа КНИТУ, tsyshevskyrv@kstu.ru; **Г. М. Храпковский** – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, khrapkovskii@kstu.ru.

© **Nguyen Van Bo** – graduate student of department of catalysis KNRTU, vanbo2612@yahoo.com; **R. V. Tsyshevsky** – PhD in chemistry, associate professor, department of catalysis KNRTU, tsyshevskyrv@kstu.ru; **G. M. Khrapkovskii** – dr.Sc. in chemistry, professor, department of catalysis KNRTU, khrapkovskii@kstu.ru.