

Введение Исследование влияния молекулярной структуры на реакционную 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 реакционную 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], B3P86 [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 C-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 B3P86, 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 PBEPPBE 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 PBEPPBE 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 PBEPPBE, PW91PW91, OLYP, WB97XD и M06 - отрицательный заряд. Присоединение электрона к нейтральной молекуле НБ приводит к образованию анион-радикала нитробензола (АНБ). Равновесная структура, геометрические параметры и заряды на атомах в АНБ 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)ad Ip(k) (EA)ver (EA)ad 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 PBEPPBE 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 малликовских 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 PBEPPBE -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
PBE/PBE 0.107 0.107 0.107 0.151 -0.104 -0.405 -0.405 PW91/PW91 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 С6-С1 С6-Н12 Н12-О13 С1-Н7 С1-С6-С5 HF 1.412 1.367 1.266 1.071 118.9 MP2 1.393 1.379 1.268 1.083 118.9 PBE/PBE 1.422 1.400 1.285 1.090 118.8 PW91/PW91 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 С6-С1-С2 С1-С2-С3 С2-С3-С4 С6-Н12-О13 О13-Н12-О14 HF 120.1 121.0 119.0 119.0 122.0 MP2 119.8 122.0 117.7 118.8 122.3 PBE/PBE 120.0 121.4 118.3 118.9 122.2 PW91/PW91 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 С6-С1 по сравнению с нейтральной молекулой на 0.034 Å; при этом длина связи С6-Н12 и валентные углы С1-С6-С5, С2-С3-С4 и О13-Н12-О14 уменьшаются соответственно на 0.097 Å и 3.9, 2.2 и 2.90. 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 (EAv) (табл. 2) рассчитывались по формуле (1) $E_{Av} = E_{tot}(M^{\bullet-}) - E_{tot}(Meq)$, (1) где $E_{tot}(Meq)$ - полная электронная энергия молекулы в равновесном состоянии, $E_{tot}(M^{\bullet-})$ - полная электронная энергия анион-радикала, геометрическая структура, которого отвечает равновесной конфигурации молекулы Meq во всех случаях больше нуля. Оценки адиабатического сродства к электрону EAad рассчитывались по формуле (2) $EA_{ad} = E_{tot}(Meq^{\bullet-}) + ZPE(Meq^{\bullet-}) - E_{tot}(Meq) - ZPE(Meq)$, (2) где $E_{tot}(Meq^{\bullet-})$ и $E_{tot}(Meq)$ - значения полной электронной энергии анион-радикала и нейтральной исходной молекулы в их равновесных

конфигурациях, ZPE(Meq•-) и ZPE(Meq) - 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
HF	-0.336	-0.188	-0.365	-0.188	-0.336	1.570	0.169	MP2
MP2	-0.613	0.086	-0.609	0.086	-0.613	1.858	0.171	PBEPBE
PBEPBE	-0.262	-0.132	-0.417	-0.132	-0.262	1.120	0.128	PW91PW91
PW91PW91	-0.256	-0.144	-0.389	-0.144	-0.256	1.120	0.127	OLYP
OLYP	-0.346	-0.074	-0.402	-0.074	-0.346	1.600	0.073	B3LYP
B3LYP	-0.218	-0.159	-0.407	-0.159	-0.218	0.943	0.157	BHandHLYP
BHandHLYP	-0.308	-0.129	-0.434	-0.129	-0.308	1.188	0.168	WB97XD
WB97XD	-0.329	-0.132	-0.422	-0.132	-0.329	1.084	0.166	MPW2PLYP
MPW2PLYP	-0.355	-0.093	-0.443	-0.093	-0.355	1.283	0.165	B2PLYP
B2PLYP	-0.340	-0.094	-0.453	-0.094	-0.340	1.243	0.166	m06
m06	0.169	-0.363	-0.256	-0.363	0.169	-0.177	0.240	H8
H8	0.095	0.103	0.095	0.169	-0.057	-0.865	-0.865	MP2
MP2	0.082	0.108	0.082	0.171	-0.087	-0.861	-0.861	PBEPBE
PBEPBE	0.063	0.075	0.063	0.128	-0.284	-0.544	-0.544	PW91PW91
PW91PW91	0.056	0.070	0.056	0.127	-0.378	-0.494	-0.494	OLYP
OLYP	0.003	0.024	0.003	0.073	-0.340	-0.597	-0.597	B3LYP
B3LYP	0.090	0.099	0.090	0.157	-0.221	-0.577	-0.577	BHandHLYP
BHandHLYP	0.097	0.106	0.097	0.168	-0.154	-0.682	-0.682	WB97XD
WB97XD	0.100	0.107	0.100	0.166	-0.154	-0.613	-0.613	MPW2PLYP
MPW2PLYP	0.091	0.102	0.091	0.165	-0.188	-0.684	-0.684	B2PLYP
B2PLYP	0.093	0.105	0.093	0.166	-0.169	-0.688	-0.688	m06
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_{ад}), 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 C6 и на атомах водорода H7, H9 и H11. 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 C2, C4, O13 и O14. Исключение составляют данные, полученные методами MP2 и M06. Метод MP2 предсказывает уменьшение отрицательного заряда на атомах углерода C2 и C4 и увеличение заряда на атоме углерода C6, тогда как по данным метода HF в КРНБ наблюдается возникновение положительного заряда на атомах углерода C1, C5 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, PBEPBE, 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 C6-N12-O13, O13-N12-O14 и двугранного угла между NO2-группой и плоскостью кольца. При этом, наблюдается незначительное уменьшение длины связи N12-O13. Для остальных параметров по данным методов HF, BHandHLYP, wB97XD, mPW2PLYP, B2PLYP и M06 (соответственно структура а)) наблюдаются увеличение длин связи C1-C6, C6-N12 и углов C6-C1-C2, C1-C2-C3, O13-N12-O14 и уменьшение углов C1-C6-C5, C2-C3-C4, C6-N12-O13. По данным методов MP2, PBEPPBE, PW91PW91, OLYP и B3LYP (структура б)), наоборот, наблюдаются уменьшение длин связи C1-C6, C6-N12 и углов C6-C1-C2, C1-C2-C3, O13-N12-O14 и увеличение углов C1-C6-C5, C2-C3-C4, C6-N12-O13. 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-N7	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
PBEPPBE	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

Методы	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
PBEPPBE	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 C1, C3, C5, N12 и O13 значительно уменьшается по сравнению с нейтральной молекулой НБ. Особенно, значительный положительный заряд возникает на атомах C2, C4 и N12 (за исключением методов BHandHLYP и M06) и увеличивается на атомах C6, H7, H8, H9, H10, H11. Значения вертикального потенциала ионизации (IP_v) были рассчитаны на основе выражения (3): $IP_v = E_{tot}(M^{\bullet+}) - E_{tot}(Meq)$, (3) где $E_{tot}(HMeq)$ - полная электронная энергия нейтральной молекулы в равновесном состоянии, $E_{tot}(M^{\bullet+})$ - полная электронная энергия катион-радикала, геометрическая структура которого отвечает равновесной конфигурации нейтральной молекулы. Оценки адиабатического потенциала ионизации IP_{ad} рассчитывались по формуле (4) $IP_{ad} = E_{tot}(Meq^{\bullet+}) - E_{tot}(Meq)$, (4) где $E_{tot}(Meq^{\bullet+})$ - 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 IPad все методы с удовлетворительной точностью передают значения IPad. 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 малликеновских зарядов на атомах в НБ КР (е. э.) Методы C1 C2 C3 C4 C5 C6 H7

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	0.192	0.188	0.192	0.237	0.310	-0.638	-0.638
H9	0.170	0.205	0.205	0.170	0.351	-0.347	-0.347
H10	0.157	0.160	0.157	0.170	0.211	-0.304	-0.304
H11	0.146	0.149	0.146	0.160	0.178	-0.291	-0.290
N12	0.109	0.115	0.109	0.118	0.302	-0.423	-0.423
O13	0.189	0.192	0.188	0.202	0.232	-0.327	-0.343
O14	0.203	0.195	0.203	0.242	0.113	-0.465	-0.465
HF	0.182	0.174	0.178	0.222	-0.041	-0.357	-0.354
MP2	0.196	0.189	0.196	0.236	0.051	-0.451	-0.451
PBEPBE	0.200	0.193	0.200	0.240	0.050	-0.445	-0.445
PW91PW91	0.213	0.202	0.214	0.278	-0.045	-0.304	-0.305

Оценки потенциала ионизации, полученные с использованием теоремы Купманса (IPK) и использованием DFT методов достаточно плохо согласуются с экспериментом (Табл.2). Наиболее надежные расчетные оценки IPK 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.