

© Баб'юк Д.П.<sup>1</sup>, Корховіц Я.<sup>2</sup>, 2014<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна<sup>2</sup>Ягелонський університет, Краків, Польща**AB INITIO РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ПЕРЕХІДНИХ СТАНІВ ДЛЯ СИСТЕМИ  $H_2Cl$** 

Методами  $MRCI+Q$  та  $UCCSD(T)$  розраховано параметри перехідних станів в триатомній системі  $H_2Cl$ . Дані одержані в базисах  $aug-cc-pVnZ$  з  $n=D, T, Q, 5, 6$  екстраполювались на повний базисний набір. Встановлено, що висоти потенціальних бар'єрів нижчі від відомих в літературі даних для такої системи.

**Ключові слова:** поверхня потенціальної енергії,  $H_2Cl$ , метод  $MRCI+Q$ , метод  $UCCSD(T)$ .

Детальне вивчення динаміки хімічних реакцій для конкретної системи потребує в першу чергу адіабатичної поверхні потенціальної енергії (ППЕ). Головна трудність тут – це вимога високої точності ППЕ не лише для області перехідного стану, але й на відстанях, де проявляються далеко діючі Ван-дер-ваальсові сили. Для відносно малих систем з легкими атомами такі ППЕ розраховано для багатьох різноманітних комбінацій трьох і чотирьох атомів [1]. Включення атомів третього і вищих періодів періодичної системи представляє складнішу розрахункову задачу. Однак для цих систем також існує ряд робіт, де отримано глобальну ППЕ [2]. Прогрес в обчислювальній техніці робить можливим підвищення точності розрахунків. Тому вдосконалення наявних ППЕ дозволить вирішити деякі розбіжності між теоретичними і експериментальними результатами для таких систем.

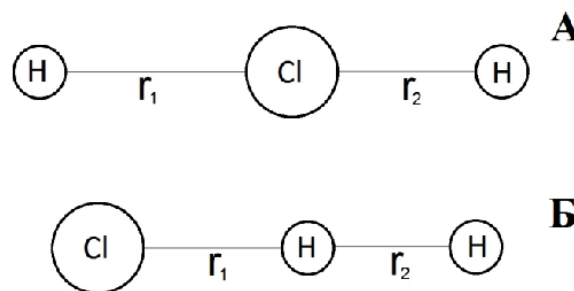
Мета цієї роботи полягає в *ab initio* розрахунках перехідного стану при різних конфігураціях атомів для триатомної системи  $H_2Cl$ . Раніше динаміка реакцій у такій системі розраховувалася нами [3] з використанням ППЕ BW2 роботи [4]. Для її розрахунку використовувався метод мультиреференсної конфігураційної взаємодії ( $MRCI+Q$ ) з використанням базисів  $aug-cc-pV5Z$  для атомів Гідрогену та  $aug-cc-pVQZ$  атомів Хлору. Було встановлено, що висота потенціального бар'єру повільно сходиться з ростом базису, а тому одержану в такий спосіб ППЕ названо авторами BW1, трансформовано шляхом масштабованої зовнішньої кореляції в ППЕ BW2.

У нашій роботі ми не користуємось цією технікою, а проводимо послідовні розрахунки від нижчого до вищого базису з подальшою екстраполяцією на повний базисний набір

(CBS) [5]. Крім того, в цій роботі розрахунки проводитимуться як аналогічним до роботи [4] методом  $MRCI+Q$ , так і методом зв'язаних кластерів ( $UCCSD(T)$ ). Останній метод характеризується вищою точністю і меншою затратою комп'ютерних ресурсів.

**Постановка задачі**

Будемо розглядати лінійне розташування трьох атомів у системі  $H_2Cl$ . Саме за таких конфігурацій реалізується мінімальна висота потенціального бар'єра. Можливі два типи конфігурацій, які позначатимемо літерами А та Б (рис.1). Конфігурація А веде до реакції заміщення, конфігурація Б – до реакції відщеплення. Перехідний стан (TS – конфігурація із сідлоподібною точкою на ППЕ) для конфігурації А реалізується при симетричному



**Рис.1.** Лінійні конфігурації триатомної системи  $H_2Cl$ , які представляють перехідні стани для реакцій заміщення (А) та відщеплення (Б)

розташуванні атомів Н відносно атома Cl. Тому оптимізація цього стану проходить простіше, оскільки накладаються дві обмежувальні умови – замороження кута  $H-Cl-H$  до  $180^\circ$  та рівності  $r_1 = r_2$ . Пошук перехідного стану для конфігурації Б відбувається лише за обмежувальної умови  $\angle Cl-H-H=180^\circ$ . Висота потенціального бар'єра  $E_{barr}$  для конфігурації А шукається як

$$E_{barr} = E_{TS} - (E_{HCl} - E_H), \quad (1)$$

де  $E_{TS}$  – енергія перехідного стану H-Cl-H,  $E_{HCl}$  – рівноважна енергія молекули HCl,  $E_H$  – енергія одиничного атома H. Маючи  $E_{HCl}$ , можна знайти також енергію дисоціації HCl, як  $D_e = E_H + E_{Cl} - E_{HCl}$ . Цей параметр разом із рівноважною відстанню  $r_{eq}$  для молекули HCl можна порівнювати з літературними експериментальними даними. Узгодження останніх свідчатиме про ступінь точності розрахунків.

Для конфігурації Б аналог формули (1) буде

$$E_{barr} = E_{TS} - (E_{H_2} - E_{Cl}), \quad (2)$$

де  $E_{TS}$  – енергія перехідного стану Cl-H-H,  $E_{H_2}$  – рівноважна енергія молекули H<sub>2</sub>,  $E_{Cl}$  – енергія одиничного атома Cl. Енергія дисоціації молекули H<sub>2</sub> буде  $D_e = 2E_H - E_{H_2}$ .

### Розрахункова частина

Усі розрахунки проводилися з використанням програмного пакета Molpro2012 [6] на комп'ютерному ресурсі PGrid [7]. При цьому однакові завдання виконувалися незалежно двома методами: MRCI+Q та UCCSD(T). У першому випадку первинні орбіталі добувалися методом CASSCF шляхом усереднення трьох найнижчих станів, два з яких симетрії A', а один – A''.

У другому – початкові орбіталі знаходилися методом HF. Базисний набір aug-cc-pVnZ поступово розширювався збільшенням дзета експоненти (n=D, T, Q, 5, 6). Такий підхід дозволяє екстрапольовати результати до повного базисного набору CBS, використовуючи формулу [5]

$$E(\infty) = E(n) - Be^{-(n-1)} - Ce^{-(n-1)^2}, \quad (3)$$

де  $n$  – номер базису (2, 3, 4, 5, 6 для n=D, T, Q, 5, 6 відповідно),  $E(\infty)$  екстрапольоване значення в граничному випадку CBS,  $B$  і  $C$  – постійні. Така екстраполяція може проводитись не лише для енергій, але й для геометричних параметрів за умови їх монотонної зміни з ростом базису. У рівнянні (1) є 3 невідомі параметри  $E(\infty)$ ,  $A$ ,  $B$ . Для

їх однозначного визначення потрібно лише 3 значення  $E(n)$ . Екстраполяція проводилась для двох випадків з  $n=T, Q, 5$  (CBS\*) та  $n=Q, 5, 6$  (CBS\*\*). З двох значень CBS\* і CBS\*\* отримували середнє арифметичне, позначене CBS (див. табл.1-3).

### Обговорення результатів

У табл.1 наведено дані розрахунку, одержані для конфігурації А методом MRCI+Q. Цей випадок цікавий тим, що він містить і результати роботи [4], згідно з якою (випадок немасштабованої ППЕ BW1) висота бар'єра складає  $E_{barr}=18.46$  ккал/моль при відстанях  $r_1=r_2=2.800$  ат.од., а енергія дисоціації HCl  $D_e=106.29$  ккал/моль і рівноважна відстань  $r_{eq}=2.411$  ат.од. У цій роботі використовувався базис для Гідрогену aug-cc-pV5Z, а для Хлору – aug-cc-pVQZ без  $h$ -функцій. Тому ці результати мали б узгоджуватися з нашими, якщо вони знаходяться в інтервалі між результатами базисів aug-cc-pVQZ та aug-cc-pV5Z. З табл.1 видно, що цей факт має місце.

Із підвищенням базису, енергія дисоціації зростає, наближаючись до експериментального значення в 107.36 ккал/моль [8]. Зокрема, для найвищого можливого базису вона складає 107.09 ккал/моль, а якщо проводити екстраполяцію, то отримуємо значення в 107.26 ккал/моль, яке лише на 0.09% відрізняється від експериментального. Що стосується висоти потенціального бар'єра, то вона спадає, але навіть екстрапольоване значення не досягає величини одержаної в роботі [4] шляхом масштабування поверхні BW1 у поверхню BW2. Отже, можна зробити висновок, що метод MRCI+Q має обмежені можливості щодо цієї системи, оскільки підвищення базису не веде до поліпшення результату. Аналогічний результат одержується і для випадку конфігурації Б (дані тут не наводяться).

Цікаве порівняння результатів, отриманих методом зв'язаних кластерів. Спочатку проаналізуємо конфігурацію А.

Таблиця 1

Результати розрахунків для конфігурації А методом MRCI+Q у різних базисах

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z	CBS*	CBS**	CBS
Рівноважна відстань молекули HCl, ат.од.	2.444	2.419	2.416	2.413	2.413	2.411	2.413	2.412
Енергія дисоціації молекули HCl, ккал/моль	100.81	104.70	106.29	106.96	107.09	107.34	107.18	107.26
Висота потенціального бар'єра E <sub>barr</sub> , ккал/моль	20.81	19.19	18.69	18.35	18.29	18.15	18.24	18.20
Геометрія перехідного стану (r <sub>1</sub> =r <sub>2</sub> )								
r <sub>1</sub> , ат.од.	2.851	2.814	2.806	2.799	2.797	2.795	2.796	2.796

Таблиця 2

Результати розрахунків для конфігурації А методом UCCSD(T) у різних базисах

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z	CBS*	CBS**	CBS
Рівноважна відстань молекули HCl, ат.од.	2.442	2.417	2.414	2.412	2.412	2.411	2.412	2.412
Енергія дисоціації молекули HCl, ккал/моль	100.89	104.94	106.37	107.04	107.18	107.43	107.26	107.34
Висота потенціального бар'єра E <sub>barr</sub> , ккал/моль	20.69	18.82	18.20	17.83	17.76	17.61	17.71	17.66
Геометрія перехідного стану (r <sub>1</sub> =r <sub>2</sub> )								
r <sub>1</sub> , ат.од.	2.848	2.811	2.804	2.797	2.796	2.793	2.795	2.794

Екстрапольоване на CBS значення енергії дисоціації 107.34 ккал/моль лише на 0.02% менше за експериментальне. Це вказує на те, що і висота бар'єра повинна бути близькою до істинного значення. У роботі [4] через незадовільний збіг результатів MRCI+Q зниження висоти досягалося масштабуванням, у ході якого одержано E<sub>barr</sub>=17.89 ккал/моль. Як видно з табл.2, одержане методом зв'язаних кластерів екстрапольоване значення висоти ще менше і складає E<sub>barr</sub>=17.66 ккал/моль.

Для конфігурації Б параметри, отримані з масштабованої ППЕ BW2, складають: енергія дисоціації H<sub>2</sub> – 109.67 ккал/моль, висота бар'єра – 7.61 ккал/моль [4]. Експеримен-

тальна величина енергії дисоціації 109.47 ккал/моль, що дає 0.18% відносної похибки. Наші розрахунки, як видно з табл.3, дають 109.43 ккал/моль, що відрізняє від експериментального лише на 0.04%. На жаль, поки не існує прямих експериментальних методів визначення висоти потенціального бар'єра, тому розраховані значення можна порівнювати лише між собою. У нашому випадку його висота нижча від висоти в BW2 на 2.15%. Про можливість нижчої висоти, ніж у ППЕ BW2, припускалося на підставі аналізу результатів дослідження реакційної динаміки в роботі [9].

Результати розрахунків для конфігурації Б методом UCCSD(T) у різних базисах

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z	CBS*	CBS**	CBS
Рівноважна відстань молекули H <sub>2</sub> , ат.од.	1.439	1.404	1.402	1.401	1.401	1.400	1.401	1.401
Енергія дисоціації молекули H <sub>2</sub> , ккал/моль	104.31	108.55	109.17	109.35	109.41	109.45	109.41	109.43
Висота потенціального бар'єра E <sub>бар'єр</sub> , ккал/моль	8.45	8.52	7.87	7.55	7.54	7.36	7.53	7.45
Геометрія перехідного стану								
r <sub>1</sub> , ат.од.	2.723	2.696	2.701	2.709	2.711	2.714	2.712	2.713
r <sub>2</sub> , ат.од.	1.889	1.880	1.867	1.851	1.848	1.842	1.846	1.844

### Висновок

Розраховано параметри перехідного стану в системі H<sub>2</sub>Cl, використовуючи методи мультитреференсної конфігураційної взаємодії та зв'язаних кластерів. Установлено, що останній метод дає ліпші результати. Це підтверджено порівнянням енергій дисоціації молекул HCl і H<sub>2</sub> з експериментальними значеннями. До того ж метод зв'язаних кластерів швидший і використовує менше пам'яті ніж MRCI+Q. Одержані висоти потенціальних бар'єрів нижчі порівняно з ППЕ BW2. Це впливатиме на динаміку хімічних реакцій за участі двох атомів Гідрогену й одного атома Хлору. Тому є сенс розрахувати поліпшену глобальну ППЕ для такої системи. Однак перешкодою до цього є проблема збіжності в методі зв'язаних кластерів для великих відстаней між атомами. Розв'язком може служити гібридна методика, в якій залучаються різні методи розрахунку залежно від відстаней між атомами з наступним згладжуванням ППЕ.

### Подяка

Ця робота виконана за рахунок стипендіальної програми EMERGE. Автори також вдячні інфраструктурі PL-GRid за наданий доступ до комп'ютерних ресурсів і програмного забезпечення.

### Перелік літератури

- Althorpe S. Quantum scattering calculations on chemical reactions / S. C. Althorpe, D. C. Clary // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2003. – V.54. – P. 494 – 529.
- Jiang B. New ab initio coupled potential energy surfaces for the Br(2P<sub>3/2</sub>, 2P<sub>1/2</sub>) + H<sub>2</sub> reaction / B. Jiang, C. Xie, D. Xie // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 164311.
- Баб'юк Д. П. Исследование в рамках квантового подхода полной реакционной динамики при взаимодействии H + DCl / Д. П. Баб'юк, В. В. Нечипорук // *Химическая физика.* – 2012. – Т. 31, №1. – С. 3 – 6.
- Bian W. Global ab initio potential energy surfaces for the ClH<sub>2</sub> reactive system / W. Bian, H.-J. Werner // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 220 – 229.
- Peterson K. A. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+H<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>+H reaction / K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. – P. 7410 – 7415.
- MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P. J. Knowles et al. <http://www.molpro.net/>
- PL-Grid infrastructure: <http://www.plgrid.pl>
- Multireference configuration interaction calculations for the F(2P)+HCl→HF+Cl(2P) reaction: A correlation scaled ground state (1 2A') potential energy surface / M. P. Deskevich, M. Y. Hayes, K. Takahashi, R. T. Skodje, D. J. Nesbitt // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 224303.
- Gao B. H.-T. Time-dependent quantum dynamics study of the Cl+H<sub>2</sub> reaction / B. H.-T. Gao, K.-L. Han, J.Z.H. Zhang // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – P. 1434 – 1440.

### Summary

Babyuk D.P., Korchowiec Ya.

### ***AB INITIO* COMPUTATION OF TRANSITION STATES PARAMETERS FOR THE H<sub>2</sub>Cl SYSTEM**

The transition states parameters are computed for the H<sub>2</sub>Cl system using the MRCI+Q and UCCSD(T) methods. The obtained with aug-cc-pVnZ basis sets (n=D, T, Q, 5, 6) results were extrapolated to the complete basis set. It is found that the barrier heights are lower than the known in literature values for similar system.

**Keywords:** potential energy surface, H<sub>2</sub>Cl, MRCI+Q, UCCSD(T).