

Химия

УДК 547.279

Л.С. ГАБРИЕЛЯН

**AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ  
ПЕРХЛОРАТА И НИТРАТА ЛИТИЯ**

*Ab initio* квантово-химическим методом исследованы перхлорат- и нитрат-анионы, а также ионные пары  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Li}^+\text{NO}_3^-$ . Расчет геометрии и колебательных частот для свободных анионов, а также моно-, би- и тридентатных структур ионных пар проведен в базисах RHF/6-31+G(d) и B3LYP/6-31+G(d). Показано, что образование ионных пар бидентатной структуры предпочтительно как в случае перхлората лития, так и в случае нитрата лития.

**Введение.** Исследование неводных растворов солей лития представляет интерес для развития литиевых источников тока. Очень много работ посвящено изучению растворов солей лития в некоторых апротонных растворителях, используемых в литиевых батареях высокоэнергетической плотности [1–13]. Ранее нами с помощью методов  $^1\text{H}$  ЯМР, УФ-спектроскопии, спектроскопии диэлектрической релаксации, измерений электропроводности и вязкости были изучены сольватационные свойства хлорида, нитрата и перхлората лития в растворах диметилсульфоксида (ДМСО) и диэтилсульфоксида (ДЭСО) [7–10].

Для более глубокого понимания строения и физико-химических процессов, происходящих в этих растворах, наряду с экспериментальными широко используются также и теоретические методы [11–14].

Колебательная спектроскопия интенсивно применяется для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий в растворах. Ассоциация в растворе при образовании ионных пар или сольватационных комплексов вызывает изменения в частотах нормальных колебательных мод, интенсивностях и формах полос поглощения.

Расчет колебательных частот методами *ab initio* находит все большее применение в различных областях химии [15–17]. В частности квантово-химические методы дают возможность проследить связь между структурными и спектральными характеристиками объектов.

В данной работе оптимизированы геометрии и рассчитаны колебательные спектры свободных нитрат- и перхлорат-анионов, а также их ионных пар с литием. Было выявлено, что образование ионных пар бидентатной структуры более предпочтительно по сравнению с моно- и тридентатной структурами.

**Методика расчета.** Расчеты анионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , а также ионных пар  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Li}^+\text{NO}_3^-$  были выполнены с использованием квантово-химической программы Gaussian 98 [18]. Z-матрица вышеперечисленных соединений создавалась в программе HyperChem 6.0, а в Molekel Main Window осуществлялась визуализация рассчитанных структур.

Расчеты проведены в базисах RHF/6-31+G(d) и B3LYP/6-31+G(d). Ключевые слова RHF/6-31+G(d) и B3LYP/6-31+G(d) означают, что они были выполнены ограниченным методом Хартри-Фока и гибридным методом DFT (Density Functional Theory) в поляризованном базисе 6-31+G(d). В поляризованном базисе 6-31+G(d) для описания орбиталей остова используются 6 примитивных гауссовых функций, 3 и 1 функция – для валентных s- и p-орбиталей, а также набор из шести d-функций [19, 20].

Методы расчета, основанные на теории функционала плотности (DFT), сравнительно точно предсказывают молекулярные структуры, колебательные частоты и энергии реакций [17]. Здесь учитывается также энергия электронной корреляции. Из гибридных методов DFT [18] наиболее часто применяется B3LYP. Название последнего означает, что трехпараметрический функционал плотности включает корреляционный обменный градиент Беке, корреляционный функционал Воско, Вилка и Нусара [17, 18].

После оптимизации геометрии были рассчитаны колебательные спектры (колебательные частоты, ИК- и Раман-интенсивности).

Колебательный анализ в Gaussian включает несколько стадий. Перед тем как приступить к расчету частот, программа выполняет следующие шаги.

1. Рассчитывает и диагонализует масс-весовую матрицу Гесса.
2. Определяет основные оси инерции.
3. Переводит координаты в рамки трансформации и вращения.
4. Затем программа приступает к расчету частот [15].

#### **Обсуждение результатов.**

1. *Перхлорат ион.* Первым шагом нашей работы являлось изучение влияния уровня базиса на результаты вычислений. Результаты длин связей и энергий для оптимизированных структур  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$  приведены в табл. 1 (O' – кислород, координированный с  $\text{Li}^+$ , O – кислород, не координированный с  $\text{Li}^+$ ). Как видно из приведенных данных, расчеты в минимальном базисе 3-21G дают нереальные результаты по сравнению с литературными экспериментальными данными (длина связи  $\text{Cl}-\text{O} \approx 1.47 \text{ \AA}$ ). Применение расширенных базисов с учетом поляризационных и диффузных функций (RHF/6-31+G(d) и B3LYP/6-31+G(d)) позво-

ляет достаточно точно описать реальную систему. С учетом вышесказанного в дальнейших расчетах минимальный базис 3-21G не использовался.

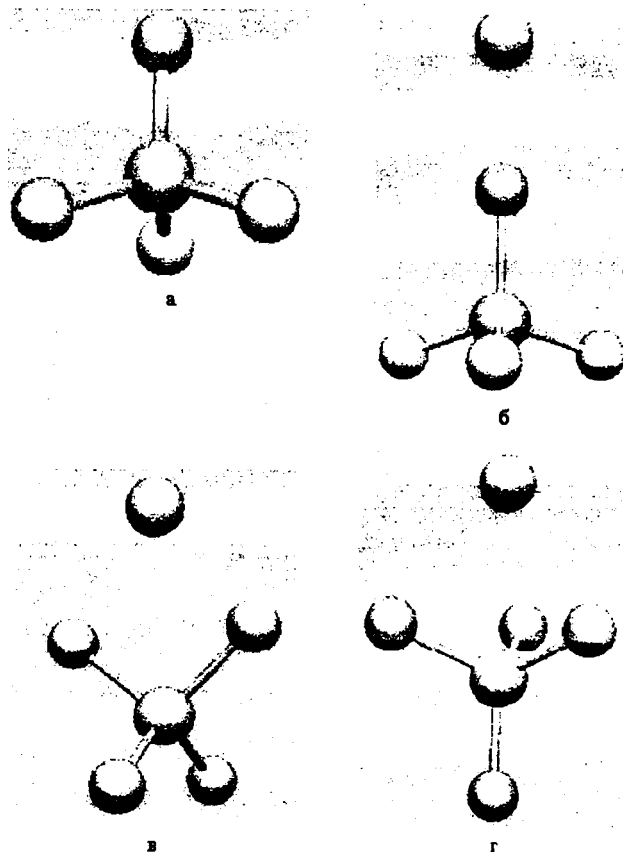


Рис. 1. Оптимизированные структуры аниона  $\text{ClO}_4^-$  (а), монодентатной (б), бидентатной (в) и тридентатной (г) ионных пар  $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ .

Таблица 1

Оптимизированные геометрии (длины связей, Å, валентные углы, град.) и энергии (кДж/моль) для аниона  $\text{ClO}_4^-$  и координационных структур  $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$  (I – монодентатная, II – бидентатная, III – тридентатная)

Структура	Cl-O	Cl-O'	Li-O'	O'-Cl-O'	O-Cl-O	Полная энергия
RHF/6-31+G(d)						
$\text{ClO}_4^-*$	1.452				105.9	-1991689.04
$\text{LiClO}_4$ (I)	1.430	1.4951	1.680	106.8	112.0	-2011201.43
$\text{LiClO}_4$ (II)	1.421	1.485	1.8845	101.5	112.9	-2011263.13
$\text{LiClO}_4$ (III)	1.414	1.465	2.156	113.8	-	-2011217.93
B3LYP/6-31+G(d)						
$\text{ClO}_4^-$	1.506				109.5	-1997561.30
$\text{LiClO}_4$ (I)	1.478	1.567	1.672	106.8	112.0	-2017209.29
$\text{LiClO}_4$ (II)	1.469	1.550	1.879	101.0	113.2	-2017276.00
$\text{LiClO}_4$ (III)	1.467	1.523	2.150	114.1	-	-2017236.15

\* При расчете в базисе 3-21G длина связи Cl-O равна 1.851 Å.

Свободный анион  $\text{ClO}_4^-$ , как показано на рис. 1, а, имеет тетраэдрическую структуру и обладает симметрией  $T_d$ . При расчете геометрии и энергии ионных пар  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$  рассматривались три возможные конфигурации: монодентатная, бидентатная и тридентатная (б, в, г).

В зависимости от конфигурации изменяется тип симметрии аниона. Это обусловлено тем, что при моно- и тридентатной координациях одна из его связей  $\text{Cl}-\text{O}$  становится неравноценной остальным и симметрия аниона понижается до  $C_{3v}$ . При бидентатной координации две связи  $\text{Cl}-\text{O}$  становятся неравноценными двум другим и симметрия аниона понижается до  $C_{2v}$ .

Координация приводит к удлинению связи  $\text{Cl}-\text{O}'$  и уменьшению длины связи  $\text{Cl}-\text{O}$  по сравнению со свободным перхлорат-анионом в следующем ряду: монодентатная > бидентатная > тридентатная. Подобная тенденция обусловлена частичным переносом несвязанных электронов р-орбитали кислорода на свободную s-орбиталь катиона лития.

Результаты расчетов показывают, что полная энергия бидентатной структуры несколько ниже энергий моно- и тридентатных структур (табл. 1).

Таблица 2

Рассчитанные атомные заряды и дипольный момент (Д) для свободных анионов и ионных пар

Структура	RHF/6-31+G(d)					B3LYP/6-31+G(d)				
	O	O'	Cl	Li	дипольный момент	O	O'	Cl	Li	дипольный момент
$\text{ClO}_4^-$	-0.73894		1.955573		0.0033	-0.58800		1.351988		0.1850
$\text{LiClO}_4$ (I)	-0.64905	-0.72575	1.936032	0.736796	11.370	-0.48151	-0.55371	1.331754	0.666329	10.6612
$\text{LiClO}_4$ (II)	-0.59878	-0.73042	2.010418	0.648068	7.7062	-0.42555	-0.54929	1.378890	0.570804	7.0090
$\text{LiClO}_4$ (III)	-0.55547	-0.64794	1.832749	0.666550	7.0611	-0.39434	-0.43510	1.100107	0.599519	6.4425
	O	O'	N	Li	дипольный момент	O	O'	N	Li	дипольный момент
$\text{NO}_3^-$	-0.45126		0.353482		0.00110	-0.31576		-0.05262		0.0826
$\text{LiNO}_3$ (I)	-0.32178	-0.29793	0.264371	0.677119	10.3994	-0.1939	-0.12158	-0.09893	0.608315	9.9028
$\text{LiNO}_3$ (II)	-0.26733	-0.36077	0.330845	0.658082	7.0257	-0.16207	-0.21845	0.018718	0.580271	6.7820

В табл. 2 приведены рассчитанные атомные заряды, а также дипольный момент для перхлорат-аниона и ионных пар  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ .

После оптимизации геометрий были рассчитаны колебательные частоты вышеперечисленных структур с использованием теорий Хартри-Фока и функционала плотности, сделаны отнесения этих частот.

Свободный перхлорат-анион имеет девять колебательных частот, разделенных между четырьмя нормальными колебаниями: полносимметричным валентным, симметричным деформационным, антисимметричным трижды вырожденным валентным и деформационным. Из них в

ИК-спектре активны только два колебания: трижды вырожденные антисимметричные валентные и деформационные (табл. 3).

Таблица 3

Рассчитанные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) для свободного перхлорат-аниона и ионной пары  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$  (I, II, III)

RHF	B3LYP	отнесе- ния	RHF	B3LYP	отнесе- ния	RHF	B3LYP	отнесе- ния	RHF	B3LYP	отнесе- ния			
$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_4^-$		(I)	(I)		(II)	(II)		(III)	(III)				
1) 1148.9	994	$\nu_a(\text{ClO}_4)$	1231.1	1094.4	$\nu_a(\text{ClO}_4)$	1272.0	1131.6	$\nu_a(\text{ClO}_2)$	1288.9	1144.1	$\nu_a(\text{ClO}_4)$			
1148.4	993		1231.0	1094.1		1198.6	1050.7		$\nu_s(\text{ClO}_2)$	1111.3		949.4	$\nu_a(\text{ClO}_3)$	
1147.9 (380)*	992 (350)		1118.7	944.0		$\nu_s(\text{ClO}_4)$	1054.9		873.4	$\nu_a(\text{ClO}_2)$		1111.1	949.2	
2) 957.5 (0)	819.2 (0)	$\nu_s(\text{ClO}_4)$	1035.8	911.3	$\nu_s(\text{ClO}_4)$	942.4	783.5	$\nu_s(\text{ClO}_2)$	958.7	812.8	$\nu_s(\text{ClO}_2)$			
3) 659.0	549.7	$\delta_a(\text{ClO}_4)$	748.5	668.9	$\nu_s(\text{LiO}')$	715.6	618.5	$\nu_s(\text{LiO}')$ $\delta_a(\text{ClO}_3)$	691.4	590.6	$\delta_a(\text{ClO}_4)$			
659.0	549.4		655.7	544.8		$\delta_a(\text{ClO}_4)$	655.7		550.3	$\delta\text{ClO}_2$		653.9	542.9	$\delta_a(\text{ClO}_4)$
659.0 (43)	549.1 (20)		655.7	544.1			645.0		537.5	$\gamma(\text{ClO}_2)$		653.9	542.5	
4) 474.1	392.2	$\delta_s(\text{ClO}_4)$	549.3	479.8	$\delta\text{LiO}'\text{Cl}$	601.6	566.4	$\nu_s(\text{LiO}')$	479.1	475.9	$\nu_s\text{LiClO}$			
474.1	392.2		470.2	386.5	$\delta_s(\text{ClO}_4)$	481.8	414.1		$\delta_s(\text{ClO}_4)$	476.0		394.4	$\delta_s(\text{ClO}_4)$	
(0)	(0)		470.2	386.0		444.8	360.2	$\text{ClO}_2$ твист	476.0	394.2				
			-97.8	-86.27	$\text{Li O}_2\text{Cl}$ торс.	386.1	387.7	$\delta\text{LiO}'\text{Cl}$	-148.7	-128.8	$\text{Li O}_2\text{Cl}$ торс.			
			-97.8	-86.32		152.1	142.4	$\text{Li O}_2\text{Cl}$ торс.	-148.7	-131.8				

\* В скобках указаны ИК-интенсивности в  $\text{км/моль}$

Два других колебания активны в Раман-спектре. Понижение симметрии при моно- и тридентатной координациях приводит к возрастанию числа частот в спектре до шести, а при бидентатной – до девяти. Сравнение частот рассчитанных структур (табл. 3) показывает, что в ИК-спектрах моно- и тридентатных структур в низкочастотной области имеются отрицательные частоты. Это свидетельствует о том, что данные структуры мнимые и нестабильны по сравнению с бидентатной. При сравнении видно, что частоты, рассчитанные методом Хартри–Фока, находятся в более высокочастотной области, чем частоты, рассчитанные при помощи теории функционала плотности. Это может быть обусловлено тем, что в теории функционала плотности в выражении энергии включается также энергия электронной корреляции, тогда как в теории Хартри–Фока электронная корреляция не учитывается.

2. *Нитрат ион.* На рис. 2 представлены оптимизированные структуры свободного нитрат-иона и ионных пар  $\text{Li}^+\text{NO}_3^-$ . Нитрат-ион представляет собой плоский равносторонний треугольник и имеет симметрию  $D_{3h}$ . При моно- и бидентатной координациях аниона  $\text{NO}_3^-$  с катионом лития одна из связей N–O становится неравноценной двум другим и сим-

метрия аниона понижается до  $C_{2v}$  (табл. 4). В табл. 2 приведены рассчитанные атомные заряды, а также дипольный момент вышеуказанных структур.

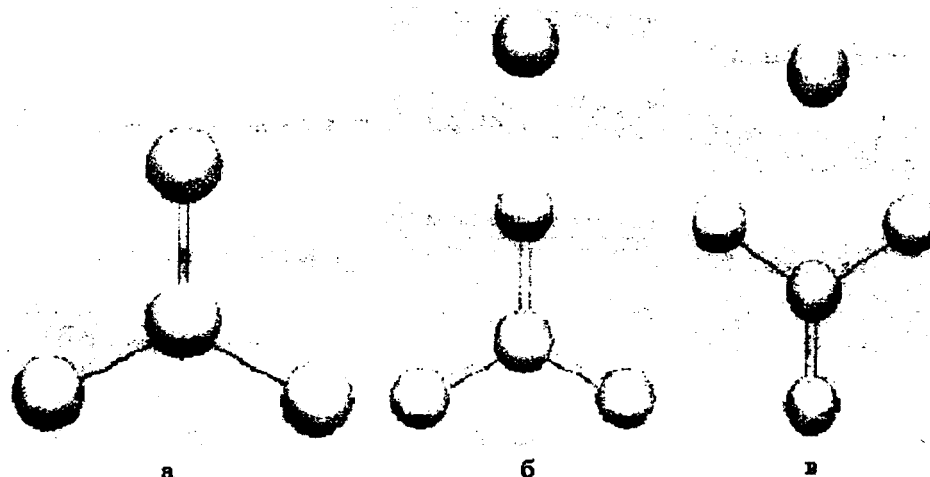


Рис. 2. Оптимизированные структуры аниона  $NO_3^-$  (а), монодентатной (б) и бидентатной (в) ионных пар  $Li^+NO_3^-$ .

После оптимизации геометрии был произведен расчет колебательных частот свободного нитрат-аниона и координационных структур. Результаты расчетов показывают, что полная энергия бидентатной структуры несколько ниже энергии монодентатной, как и в случае перхлората лития, и при монокоординации в колебательном спектре наблюдаются минусовые частоты.

Таблица 4

Оптимизированные геометрии (длины связей, Å, валентные углы, град.) и энергии (кДж/моль) для аниона  $NO_3^-$  и координационных структур  $Li^+NO_3^-$

Структура	N-O	N-O'	Li-O'	O-N-O'	Полная энергия
RHF/6-31+G(d)					
$NO_3^-$	1.227			120	-732352.064
$LiNO_3$ (I)	1.232	1.272	1.650	117.8	-751917.747
$LiNO_3$ (II)	1.177	1.254	1.856	122.6	-751989.983
B3LYP/6-31+G(d)					
$NO_3^-$	1.256			120	-736139.596
$LiNO_3$ (I)	1.198	1.312	1.649	117.5	-755837.148
$LiNO_3$ (II)	1.214	1.293	1.856	122.6	-755909.310

Симметрии аниона  $D_{3h}$  соответствуют четыре нормальных колебания: симметричное валентное, внеплоскостное деформационное, дважды вырожденное антисимметричное валентное и плоскостное деформационное.

Таблица 5

Рассчитанные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) для свободного перхлорат-аниона и ионной пары  $\text{Li}^+\text{NO}_3^-$  (I, II)

	RHF	B3LYP	отнесения	RHF	B3LYP	отнесения	RHF	B3LYP	отнесения
	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$		(I)	(I)		(II)	(II)	
1)	1591.9	1401.5	$\nu_a(\text{NO}_3)$	1753.7	1568.7	$\nu_a(\text{NO}_3)$	1832.1	1609.6	$\nu_a(\text{NO}_3)$
	1591.2	1401.0		1605.5	1351.6		1492.1	1287.6	
2)	1236.9	1069.9	$\nu_s(\text{NO}_3)$	1285.4	1123.7	$\nu_s(\text{NO}_3)$	1193.4	1037.25	$\nu_s(\text{NO}_3)$
3)	975.1	827.3	$\delta_a(\text{NO}_3)$	950.7	818.5	$\delta(\text{NO}_3)$ внепл.	952.6	814.0	$\delta(\text{NO}_3)$ внепл.
	790.0	697.7		891.4	807.0		850.9	762.8	
4)	789.9	697.3	$\delta_s(\text{NO}_3)$	768.4	677.2	$\delta(\text{NO}_3)$ плоск.	787.3	695.0	$\delta(\text{NO}_3)$ плоск.
				634.9	590.8		$\nu(\text{LiO}')$	601.1	
				-39.15	-18.4	Li ON торс.	417.4	414.6	LiON плоск.торс.
				-102.5	-81.2	Li ON торс.	180.5	172.6	LiON внепл.торс.

Из них в ИК-спектре активны последние три. Надо отметить, что частоты, рассчитанные для нитрат-аниона DFT методом, находятся в хорошем соответствии с экспериментально наблюдаемыми частотами ( $1380, 1050, 830$  и  $730\text{см}^{-1}$ ). Понижение симметрии приводит к снятию вырождения, вследствие чего число частот возрастает до шести (табл. 5).

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 14.10.2003

#### ЛИТЕРАТУРА

- Handbook of Batteries, 2-nd ed. / Ed. D. Linden. McGRAW-HILL, 1995.
- Kloss A., Fawcett W.R. – J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, v. 94, № 11, p. 1587–1591.
- Ramana K.V., Singh S. – J. Raman Spectrosc., 1989, v. 20, p. 169–179.
- Chabanel M., Legoff D., Touaj K. – J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, v. 92, № 21, p. 4199–4205.
- Alia J.M., Edwards H.G.M. – Vibr. Spectrosc., 2000, v. 24, p. 185–200.
- Chang S., Schmidt P.P., Severson M.W. – J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 1046–1050.
- Markarian S.A., Stockhausen M. – Z. Phys. Chem., 2000, v. 214, p. 139–147.
- Gabrielian L.S., Markarian S.A. – New Electronic J. Natural Sciences, 2003, v. 1, p. 8–10.
- Галстян А.С., Габриелян Л.С., Амирян А.С., Маркарян Ш.А. – Ученые записки ЕГУ, 2001, т. 196, № 3, с. 3–18.
- Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А. – Ж. физ. химии, 2001, т. 75, № 10, с. 1790–1792.
- Klassen B., Aroca R., Nazri M., Nazri G.A. – J. Phys. Chem. B, 1998, v. 102, № 24, p. 4795–4801.
- Seo J.S., Cheong B.S., Cho H.G. – Spectrochim. Acta Part A, 2002, v. 58, p. 1747–1756.
- Klassen B., Aroca R., Nazri G.A. – J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 9334–9338.
- Wang Y., Nakamura S., Tasaki K., Balbuena P.B. – J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 4408–4421.
- Ochterski J.W. Vibrational analysis in Gaussian, 1999, www.gaussian.com.
- Scott A.P., Radom L. – J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 16502–16513.

17. Wong M.W. – Chem. Phys. Letters., 1996, v. 256, p. 391–399.
18. Frish M.J. et al. Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
19. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990, с. 342.
20. Leach R.A. Molecular modeling. Principles and applications. Longman, 1996, p. 587.

Լ.Ս. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՊԵՐՔԼՈՐԱՏԻ ԵՎ ՆԻՏՐԱՏԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ  
ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ *AB INITIO* ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Պերքլորատ և նիտրատ անիոնները, ինչպես նաև  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$  և  $\text{Li}^+\text{NO}_3^-$  իոնական զույգերը ուսումնասիրվել են *ab initio* քվանտաքիմիական մեթոդով: Ազատ անիոնների ու մոնո-, բի- և տրիդենտատ կառուցվածք ունեցող իոնական զույգերի երկրաչափության և տատանողական հաճախությունների հաշվարկը կատարվել է RHF/6–31+G (d) և B3LYP/6–31+G (d) բազիսներում:

Ցույց է տրվել, որ բիդենտատ կառուցվածք ունեցող իոնական զույգերը նախընտրելի են ինչպես լիթիումի պերքլորատի, այնպես էլ լիթիումի նիտրատի դեպքում:

L. S. GABRIELIAN

*AB INITIO* STUDY OF VIBRATIONAL SPECTRA OF LITHIUM  
PERCHLORATE AND NITRATE

Summary

The perchlorate and nitrate anions, and also ion pairs  $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$  and  $\text{Li}^+\text{NO}_3^-$  have been studied by *ab initio* quantum chemical methods. Calculation of geometry and vibrational frequencies for the free anions and for monodentate, bidentate and tridentate structures of ion pairs has been performed at the RHF/6–31+G (d) and B3LYP/6–31+G (d) levels.