

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Изучение фотолиза тиосульфата ($S_2O_3^{*2-}$) в водной среде, выполненное с использованием стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза, показало сложную кинетику в области 375 нм, в которой могут поглощать сразу несколько различных ион-радикалов. В отсутствие растворенного кислорода такими радикалами могут быть следующие соединения: $S_2O_3^{*2-}$, $S_4O_6^{*3-}$, S^{*2-} и SO_3^{*2-} . В присутствии растворенного кислорода для объяснения кинетики промежуточного поглощения в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу должен быть добавлен еще ряд возможных ион-радикалов: SO_2^{*2-} , SO_5^{*2-} и $S_2O_5^{*2-}$. Оценены коэффициенты экстинкции для всех предложенных промежуточных серосодержащих ион-радикалов.

В целях идентификации короткоживущих ион-радикалов и сопоставления наблюдаемых экспериментально спектров поглощения были выполнены квантово-химические расчеты геометрического и электронного строения следующих возможных радикалов: $S_2O_3^{*2-}$, $S_2O_5^{*2-}$, $S_4O_6^{*3-}$. Было использовано два пакета программ ORCA 4.2.1 и Gaussian 16. Для выявления метода, наилучшим образом воспроизводящего спектры поглощения, использовались два различных подхода – TD-DFT и CASSCF. Рассмотрены наиболее часто используемые функционалы: BP86, B3LYP, CAMB3LYP, M06 и WB97X-D3 вместе с базисным набором def2-TZVP и 6-311G++(d,p). LR-CPCM был включен во все расчеты для учета неявной модели растворителя - вода. Показано, что среди всех функционалов наилучшее согласие с экспериментально наблюдаемыми спектрами эталонных радикалов достигается в WB97X-D3. В данном подходе были рассчитаны линии поглощения и их интенсивности для ион-радикалов: $S_2O_3^{*2-}$, $S_2O_5^{*2-}$, $(S_2O_3)_2^{*3-}$, $(S_3O_3)^{2-} \dots SO_3^{*2-}$. Была предложена новая интерпретация кинетики промежуточного поглощения в области 375 нм.

2. Тема работы

Фотохимия тиосульфата и тетраионата в воде, квантово-химическое моделирование их вероятных радикалов.

3. Состав коллектива

1. Егоров Николай Борисович, к.х.н., доцент, Отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Томский политехнический университет, руководитель
2. Глебов Евгений Михайлович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, исполнитель
3. Федун Роман Геннадиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фотоники, Факультет естественных наук, Новосибирский государственный университет, Институт химической кинетики и горения СО РАН, исполнитель
4. Поздняков Иван Павлович, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фотоники, Факультет естественных наук, Новосибирский государственный университет, Институт химической кинетики и горения СО РАН, исполнитель

4. Информация о гранте

РФФИ 20-33-90217, "Разработка физико-химических основ фотохимического способа получения коллоидного гептасульфида рения, пригодного для радиоизотопной диагностики", 01.09.2020 - 01.09.2022, Отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Томский политехнический университет, руководитель – Егоров Николай Борисович.

5. Постановка задачи

5.1. Постановка задачи

В данной работе проводилось квантово-химическое исследование фотохимии тиосульфата и тетратионата в воде, а также их вероятных радикалов, возникающих в результате фотолиза. Предварительная часть работы состояла в проведении квантово-химических расчетов ионов $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и ион-радикалов SO_3^{*-} , SO_4^{*-} в качестве эталонных соединений с целью выявления наиболее оптимального метода расчета для воспроизведения спектров поглощения серосодержащих ионов и ион-радикалов. Основная часть заключалась в определении геометрического и электронного строения вероятных ион-радикалов: $S_2O_3^{*-}$, $S_2O_5^{*-}$, $S_4O_6^{*3-}$, а также предсказание их оптических спектров поглощения.

5.2. Современное состояние проблемы

Фотохимическое применение тиосульфата может представлять интерес для систем фотохимического расщепления сероводорода на водород и серу [1], а также в качестве добавки для фотогальванических солнечных элементов [2]. Недавно были предложены способы фотохимического синтеза тиоперренатов на основе тиосульфатов [3], интерес к соединениям которых постоянно возрастает [4-6]. Кроме того, важную роль в фотохимическом распаде $S_2O_3^{2-}$ в присутствии ClO_2^- играют реакции свободных серосодержащих радикалов, образующихся в процессе фотолиза аниона $S_2O_3^{2-}$ [7, 8]. Несмотря на возможные применения, фотохимия $S_2O_3^{2-}$ изучена не полностью. Несколько старых работ по фотохимии [9-12] и импульсному радиолизу [13, 14] дали частично противоречивые результаты. При этом в литературе практически отсутствуют ссылки на квантово-химические расчеты ионов, как тиосульфата, так и тетратионата, так же как и их ион-радикалов.

Основными продуктами фотодегградации $S_2O_3^{2-}$ являются элементарная сера S_8 , сульфитные и сульфатные анионы, тетратионат $S_4O_6^{2-}$ и сероводород [9, 10, 15, 16]. Следует также отметить, что термическое разложение тиосульфата натрия в водно-кислых растворах является способом получения гидрофильных зольей серы (так называемых зольей Раффэ) [17-19], состоящих из элементарной серы S_n ($n = 6 - 14$, в основном S_8), сероводород, диоксид серы и длинноцепочечные политионаты, образующие мицеллы, в которых растворены молекулы S_n [18]. Очевидно, что разнообразие конечных продуктов фотодегградации является результатом взаимодействия промежуточных серосодержащих ион-радикалов, количество которых в реакциях фотолиза может исчисляться десятками. Поэтому выявление новых тиорадикалов, предсказание их структурных особенностей и оптических свойств является актуальной задачей, предварительное решение которой легко получить квантово-химическими методами.

1. E. Borgarello, J. Desilvestro, M. Grätzel, E. Pellizetti, Photoreduction of Thiosulfate in Semiconductor Dispersions. *Helv. Chim. Acta.* 66 (1983) 1827-1834. <https://doi.org/10.1002/hlca.19830660622>.
2. H. Rahal, R. Kihal, A.M. Affoune, S. Rahal, Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells. *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 421-427. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.023>.
3. N.B. Egorov, D.V. Guseva, E.A. Isaeva, O.S. Tolkachev, Photochemical Synthesis of Thioperrhenates. *High. Energy. Chem.* 54 (2020) 69-71. DOI: 10.1134/S0018143920010051.
4. G.R. Helz, M.K. Dolor. What regulates rhenium deposition in euxinic basins? *Chem. Geol.* 304–305 (2012) 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.02.011>.
5. M.A. Ryashentseva, Rhenium-containing catalysts in reactions of organic compounds. *Russ. Chem. Rev.* 67 (1998) 157-177. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1998v067n02ABEH000390>.

6. B.M. Manuilov, A.V. Ermakov, Preparation and Properties of Nanocolloidal Rhenium Sulfide Solution for Lymphoscintigraphic Methods of Micrometastase Examination. *Appl. Biochem. Microbiol.* 53 (2017) 823-826. <https://doi.org/10.1134/S000368381708004X>.
7. A.K. Horvath, I. Nagypal, Kinetics and Mechanism of the Reaction between Thiosulfate and Chlorine Dioxide. *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 7267-7272. <https://doi.org/10.1021/jp981714n>.
8. A.K. Horvath, I. Nagypal, I.R. Epstein, Oscillatory Photochemical Decomposition of Tetrathionate Ion. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10956-10957. <https://doi.org/10.1021/ja0269441>.
9. R. Sperling, A. Treinin, Charge-Transfer-to-Solvent Spectra of Polyvalent Anions. II. The Electronic Spectrum of S₂O₃²⁻. *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 897-903. <https://doi.org/10.1021/j100786a035>.
10. L. Dogliotti, E. Hayon, Flash Photolysis Study of Sulfite, Thiocyanate, and Thiosulfate Ions in Solution. *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1800-1807. <https://doi.org/10.1021/j100851a073>.
11. D. Behar, R.W. Fessenden, An Investigation of Radicals Produced in the Photolysis of Thiosulfate Solutions by Electron Spin Resonance. *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2752-2755. <https://doi.org/10.1021/j100687a007>.
12. M.C. Sauer, Jr., R.A. Crowell, I.A. Shkrob, Electron Photodetachment from Aqueous Anions. 1. Quantum Yields for Generation of Hydrated Electron by 193 and 248 nm Laser Photoexcitation of Miscellaneous Inorganic Anions. *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 5490-5502. <https://doi.org/10.1021/jp049722t>.
13. M. Shöneshöfer, Pulsradiolytische untersuchung über das S₄O₆³⁻ - radikal als zwischenprodukt der thiosulfatoxidation und tetrathionatreduktion. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 5 (1973) 375-386. [https://doi.org/10.1016/0020-7055\(73\)90063-6](https://doi.org/10.1016/0020-7055(73)90063-6).
14. R. Mehnert, O. Brede, I. Janovsky, Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Thiosulphate. *Radiat. Phys. Chem.* 23 (1984) 463-468. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(84\)90138-9](https://doi.org/10.1016/0146-5724(84)90138-9).
15. N. Ahmad, F. Ahmad, I. Khan, A. Daud Khan, Studies on the Oxidative Removal of Sodium Thiosulfate from Aqueous Solution. *Arab. J. Sci. Eng.*, 40 (2015) 289-293. DOI 10.1007/s13369-014-1473-0.
16. L. Kong, X. Hu, X. Peng, X. Wang, Specific H₂S Release from Thiosulfate Promoted by UV Irradiation for Removal of Arsenic and Heavy Metals from Strongly Acidic Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 54 (2020) 14076-14084. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c05166>.
17. R.E. Davis, Displacement Reactions at the Sulfur Atom. I. An Interpretation of the Decomposition of Acidified Thiosulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3565-3569. <https://doi.org/10.1021/ja01547a018>.
18. R. Steudel, T. Gobel, G. Holdt, The Molecular Composition of Hydrophilic Sulfur Sols Prepared by Acid Decomposition of Thiosulfate [1]. *Z. Naturforsch.* 43b (1988) 203-218. <https://doi.org/10.1515/znb-1988-0212>.
19. R. Steudel, Aqueous Sulfur Sols. In: *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I*. *Top. Curr. Chem.* 231 (2003) 135-154. DOI 10.1007/b12113.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения серосодержащих ионов и ион-радикалов проводились с использованием двух пакетов программ ORCA 4.2.1 [1] и Gaussian 16 [2]. Программное обеспечение ChemCraft использовалось для визуализации результатов вычисления [3]. Был рассмотрен ряд наиболее часто используемых функционалов B3LYP [4,5], CAMB3LYP [6] и WB97X-D3 [7] вместе с базисом def2-TZVP [8] в ORCA и стандартным базисом 6-311G++(d,p) в Gaussian. Дополнительно в ORCA использовался функционал B2PLYP совместно с базисом def2-TZVP/C [9]. Оптимизация геометрии соединений в основном синглетном состоянии для ионов и дублетном для ион-радикалов проводилась в рамках ограниченного (R-) и неограниченного (U-) DFT подходов. Сетка DFT, критерии сходимости для процедуры самосогласования и для оптимизации геометрии были установлены «по умолчанию». В расчетах не применялись ограничения по симметрии.

На основе оптимизированного геометрического строения в соответствующем электронном состоянии рассматриваемых соединений были выполнены одноточечные расчеты TD-DFT для получения энергий вертикальных электронных переходов. В качестве сравнения электронные переходы CIS и CASSCF были рассчитаны на основе оптимизированного строения, полученного в рамках Хартри-Фоковского подхода. В CASSCF было рассмотрено несколько различных активных пространств: (2,4), (4,4), (4,6), (6,6) – для ионов и (3,4), (3,6), (5,6), (5,8) – для ион-радикалов. Дополнительно в ORCA были рассчитаны спектры поглощения с учетом усреднения по всем рассматриваемым состояниям SA-CASSCF, а также выполнялись расчеты спектров поглощения с учетом MP2 коррекции. LR-CPCM [10–12] был включен во все расчеты для учета неявной модели растворителя - вода.

1. F. Neese, WIREs Rev. Comput. Mol. Sci. 8 (2018), e1327.
2. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
3. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com>.
4. A.D. Becke, Phys. Rev. A At. Mol. Opt. Phys. 38 (1988) 3098–3100.
5. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 37 (1988) 785–789.
6. T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51–57.
7. Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao, J.-D. Chai, J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 263–272.
8. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297–3305.
9. A. Hellweg, C. Hattig, S. Hofener, W. Klopper, Theor. Chem. Acc. 117 (2007) 587–597.
10. V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 107 (1997) 3210–3221.
11. M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, J. Chem. Phys. 117 (2002) 43–54.
12. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105 (2005) 2999–3094.

5.4. Полученные результаты

Экспериментальные спектры поглощения серосодержащих ионов $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и ион-радикалов $SO_3^{\cdot-}$, $SO_4^{\cdot-}$ сравнивались с результатами квантово-химических расчетов, выполненных для целого ряда методов, основанных на теории функционала плотности (DFT) и многоконфигурационном взаимодействии (CASSCF). Поскольку наблюдаемые спектры поглощения для этих соединений включают широкий диапазон длин волн и характеризуются явно выделенными максимумами, то данные соединения были выбраны в качестве эталонных.

Сначала расчеты выполнялись в программном пакете ORCA 4.2.1. Было рассмотрено несколько чистых и гибридных функционалов (BP86, WB97X-D3, B3LYP, CAM-B3LYP, B2PLYP, M06) совместно с базисом def2-TZVP. Дополнительно были получены результаты для спектров поглощения на основе CASSCF и CIS подходов. К сожалению ни в одном из рассмотренных методов не удалось воспроизвести все особенности выбранных соединений. Основная проблема состояла в

воспроизведении отношения сил осцилляторов для ионов $S_2O_3^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$. Все методы, за исключением TD-DFT подхода с функционалом WB97X-D3, показали 100-кратное занижение силы осциллятора для иона $S_2O_3^{2-}$ относительно $S_4O_6^{2-}$. При этом в эксперименте наблюдается лишь двукратная разница в коэффициентах экстинкции. Другая проблема возникла при моделировании спектра ион-радикала $SO_4^{\bullet-}$. Рассчитанные линии переходов оказались значительно сдвинуты (150 нм) в синюю область относительно экспериментально наблюдаемых максимумов.

Поэтому на следующем этапе расчеты выполнялись в программном пакете Gaussian 16. Здесь также был рассмотрен ряд указанных выше функционалов. Однако для функционала B2PLYP в Gaussian 16 не реализован подход TD-DFT, позволяющий рассчитывать энергии вертикальных переходов и их силы осцилляторов. Вместо него был использован функционал B3PW91, который является модификацией функционала B3LYP. Дополнительно были рассчитаны энергии вертикальных переходов на основе подходов CASSCF и CIS. Во всех расчетах в Gaussian 16 использовался стандартный базис 6-311G++(d,p).

По-видимому, вследствие учета диффузных функций (++) на всех атомах, удалось улучшить воспроизведение сил осцилляторов для иона $S_2O_3^{2-}$. При этом в рамках теории функционала плотности для функционалов WB97X-D3 и CAM-B3LYP удалось (с точностью ± 20 нм) воспроизвести положения максимумов спектров поглощения всех эталонных соединений. Моделирование спектров в ORCA также показало, что расчеты WB97X-D3/def2-TZVP оказались наилучшими для соединений $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и $SO_3^{\bullet-}$. Таким образом, для предсказания спектров серосодержащих ионов и ион-радикалов наилучшим является функционал WB97X-D3 в комбинации с базисом 6-311G++(d,p), включающим в себя диффузные функции. В качестве дополнительного теста в функционале WB97X-D3 были выполнены расчеты расширенного ряда серосодержащих ионов и ион-радикалов, для которых известны коэффициенты экстинкции и положения основных максимумов. Экспериментальные данные спектров поглощения с коэффициентами экстинкции и длинами волн основных максимумов [1], также как и результаты расчетов длин волн и сил осцилляторов первых четырех главных линий сгруппированы в таблице 1.

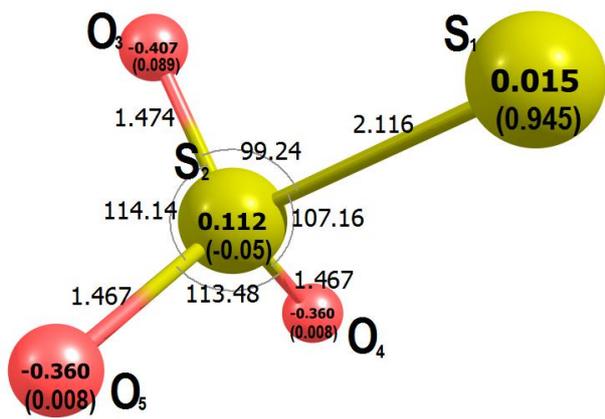
Таблица 1. Спектральные и фотохимические данные серосодержащих ионов и ион-радикалов. l_{\max} – длина волны максимума спектра поглощения, ϵ_{\max} – коэффициент экстинкции, $l_{(1-4)c}$ и f_{osc} – длины волн и силы осцилляторов, рассчитанные методом WB97X-D3/6-311G++(d,p), E_0 – полная энергия.

N	Mol.	l_{\max} , nm	ϵ_{\max} , $M^{-1}cm^{-1}$	l_{1c} , nm	f_{osc}	l_{2c} , nm	f_{osc}	l_{3c} , nm	f_{osc}	l_{4c} , nm	f_{osc}	E_0 , eV
1	$SO_2^{\bullet-}$	365[1]	$\sim 6 \cdot 10^2$	335	0.004	291	0.064	266	0.012	247	0.020	-14932.16
	$SOO^{\bullet-}$	250[2,3]	$1.77 \cdot 10^3$	544	0.076	231	0.096	218	0.268			-14929.09
b	$SO_3^{\bullet-}$	255[1]	$1.15 \cdot 10^3$	355	0.024	274	0.054	181	0.085			-16978.54
		250[2,3]	$1.38 \cdot 10^3$									
3	$SO_4^{\bullet-}$	450	$1.1 \cdot 10^3$	452	0.060	352	0.006	323	0.036	181	0.056	-19024.47
4	$SO_5^{\bullet-}$	< 250[1]		278	0.001	244	0.036	186	0.059			-20253.28
		260[2,3]	$1.06 \cdot 10^3$									
5	$S_2O_2^{\bullet-}$	280[1]	$6.3 \cdot 10^3$	640	0.019	362	0.004	324	0.046	270	0.034	-25767.25
	$OSSO^{\bullet-}$			860	0.065	261	0.045	245	0.014	222	0.086	-25766.60
	$OSOS^{\bullet-}$			515	0.036	246	0.173	230	0.137			-25766.41

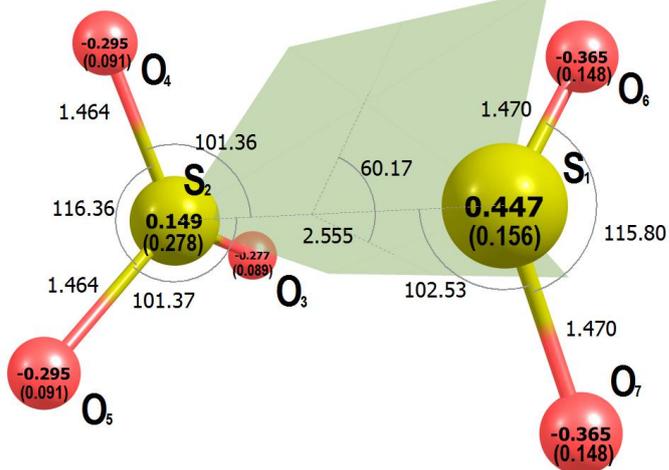
6	$S_2O_3^{*-}$	380[1]	$1.7 \cdot 10^3$	338	0.034	263	0.004	184	0.041			-27813.76
7	SO_3^{2-}	< 185[1]	$\sim 10^4$	230	0.294	225	0.146	194	0.096	188	0.196	-16982.58
8	SO_4^{2-}	175[1]	$3 \cdot 10^2$	172	0.099	152	0.721					-19030.28
9	$S_2O_3^{2-}$	215[1]	$\sim 2 \cdot 10^3$	259	0.024	230	0.202	187	0.280			-27818.94
10	$S_2O_4^{2-}$	317[1]	$8.3 \cdot 10^3$	325	0.227	273	0.025	255	0.250	231	0.144	-29864.54
11	$S_2O_5^{2-}$	255[1]	$\sim 4 \cdot 10^3$	266	0.281	210	0.083	196	0.112			-31911.76
12	$S_2O_8^{2-}$	< 200[1] 215[4]	$0.22 \cdot 10^3$	173	0.013	168	0.021	155	0.060			-38050.16
12	$S_4O_6^{2-}$	216[1]	$7.6 \cdot 10^3$	253	0.017	219	0.463	210	0.051	168	0.857	-55630.05

Результаты расчетов показывают, что для большинства представленных в таблице 1 ионов и ион-радикалов можно с хорошей степенью совпадения соотнести наблюдаемые длины волн максимумов поглощения с рассчитанными линиями, характеризующимися максимальными силами осцилляторов. Тем не менее, следует отметить, что есть несколько соединений (SO_2^{*-} , $S_2O_2^{*-}$, SO_3^{2-}), максимумы которых, по литературным данным [1], могут отличаться от рассчитанных максимальных линий на ± 60 нм. Более поздние эксперименты [2, 3] дают максимум поглощения для SO_2^{*-} в области 250 нм, что лучше согласуется с результатами расчетов. Проблема несоответствия результатов расчетов и эксперимента для $S_2O_2^{*-}$, возможно, обусловлена тем, что у данного ион-радикала могут быть изомеры. В таблице представлены результаты расчетов двух таких изомеров ($OSSO^{*-}$, $OSOS^{*-}$), для которых наблюдается лучшее соответствие экспериментального максимума поглощения с максимальными спектральными линиями. Однако их полные энергии значительно выше, чем энергия $S_2O_2^{*-}$. Соответственно, их время жизни должно быть меньше чем у основного изомера. Но поскольку почти все ион-радикалы являются короткоживущими соединениями, довольно сложно определить какой из изомеров может проявляться в эксперименте.

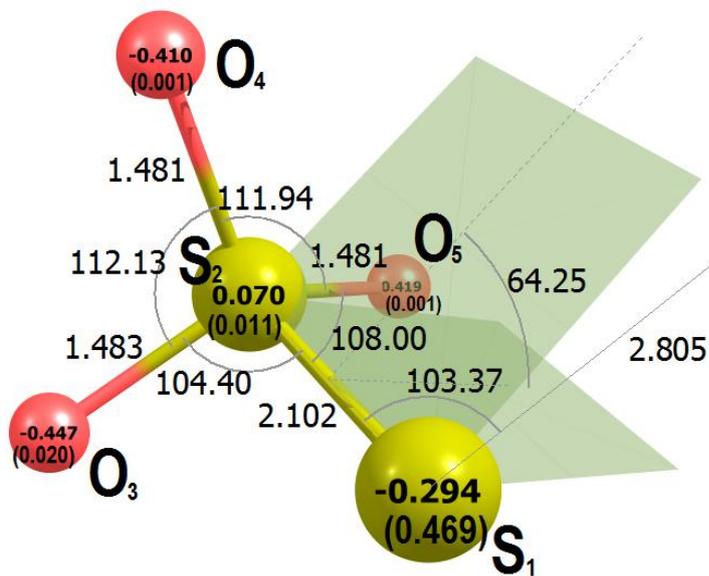
Кинетическая схема, предложенная в работе [5] с целью воспроизведения сигнала лазерного импульсного фотолиза ионов $S_2O_3^{2-}$, потребовала включения редко встречающихся короткоживущих ион-радикалов $S_2O_3^{*-}$ и $S_4O_6^{*3-}$, а также радикала $S_2O_5^{*-}$, существование которого ранее не предполагалось. В работе [5] для данных радикалов были оценены максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции. Поскольку все три полосы поглощения этих ион-радикалов перекрываются между собой, то остаются вопросы в достоверности подобной оценки. Поэтому на основе предварительно выбранного квантово-химического метода были проведены расчеты геометрического и электронного строения данных ион-радикалов (Рис. 1). Затем для полученного оптимального геометрического строения, в рамках выбранного метода 6-311G++(d,p)/WB97X-D3/PCM(Water), были рассчитаны их оптические спектры поглощения (Рис. 2).



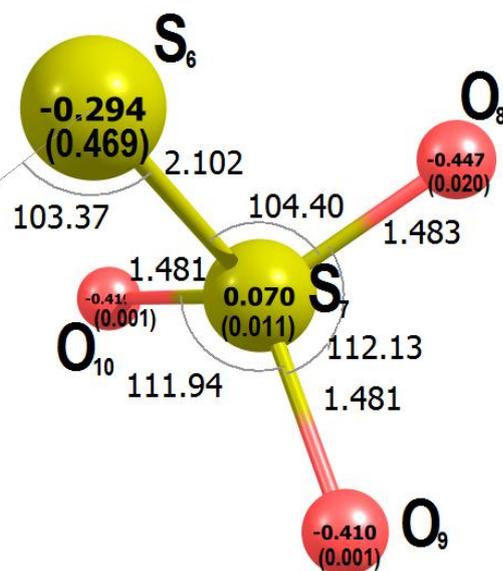
A) $E_0 = -27813.76$ эВ, $D = 3.70$ дБ.



B) $E_0 = -31906.77$ эВ, $D = 2.85$ дБ, $O_3-S_2-S_1-O_6$ – торсионный угол.



C) $E_0 = -55633.20$ эВ, $D = 2.51$ дБ, $O_5-S_2-S_1-S_6$ – торсионный угол.



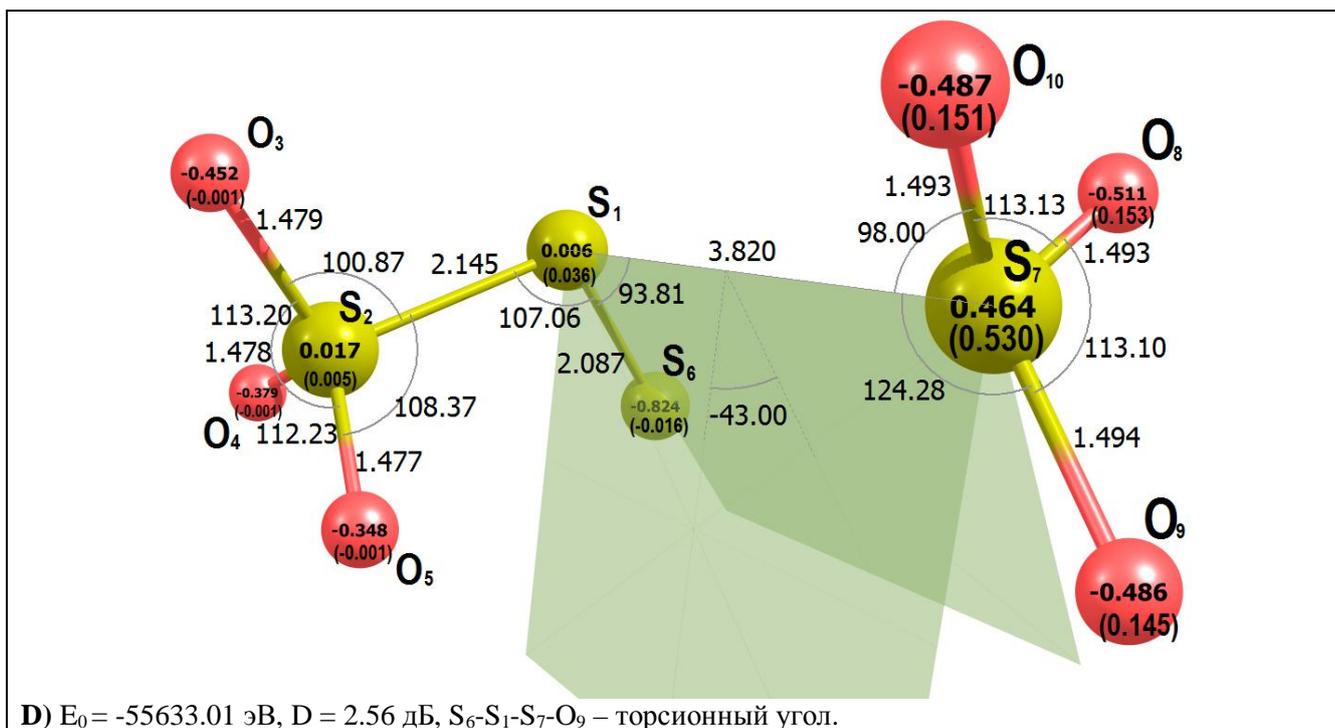


Рисунок 1. Геометрическое и электронное строение ион-радикалов: А) $S_2O_3^{*-}$, В) $S_2O_5^{*-}$, С) $S_4O_6^{*3-}$ - симметричная конфигурация, D) $S_4O_6^{*3-}$ - асимметричная конфигурация. Результаты расчетов: 6-311G++(d,p)/WB97X-D3/PCM(Water). Длины связей даны в ангстремах, валентные и торсионные углы в градусах. Заряды указаны на атомах. Значения в скобках показывают спиновую населенность. Полная энергия, E_0 ; дипольный момент, D .

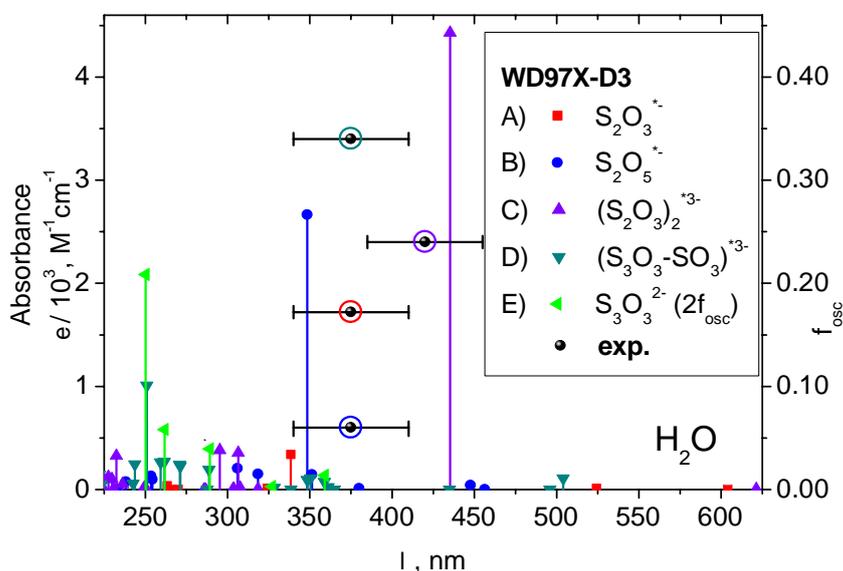


Рисунок 2. Спектры поглощения ион-радикалов: А) $S_2O_3^{*-}$, В) $S_2O_5^{*-}$, С) $S_4O_6^{*3-}$ - симметричная конфигурация, D) $S_4O_6^{*3-}$ - асимметричная конфигурация и иона: Е) $S_3O_3^{2-}$ - результаты расчетов: WB97X-D3/6-311G++(d,p)/PCM(Water). Черные точки - результаты эксперимента, полученные на основе аппроксимации кинетики для сигнала промежуточного поглощения в эксперименте по лазерному импульсному фотолузу [5].

Следует обратить внимание на геометрическое и электронное строение ион-радикалов $S_2O_5^{*-}$ и $S_4O_6^{*3-}$, представленных на рисунке 2. Видно, что ион-радикалы состоят из двух частей, при этом радикал $S_4O_6^{*3-}$ имеет две конфигурации – симметричную $(S_2O_3)_2^{*3-}$ и асимметричную $(S_3O_3^{2-} \dots SO_3^{*-})$. Части молекул отделены друг от друга достаточно большим расстоянием ($> 2.5 \text{ \AA}$). При этом составные части радикалов $S_2O_5^{*-}$ и $(S_2O_3)_2^{*3-}$ имеют смешанную обобщенную волновую функцию. Это подтверждается значениями зарядов и спиновой населенности на атомах. Анализ спиновой населенности для каждой из частей обоих ион-радикалов показывает, что неспаренный электрон распределен почти равномерно (50/50) между обеими частями радикалов. Поэтому данные части нельзя рассматривать как отдельные ионы или ион-радикалы.

Следует отметить, что формирование подобных квази-комплексов обусловлено влиянием сольватации. Как показывают расчеты в вакууме, в процессе оптимизации обе отрицательно заряженные части ион-радикалов в результате кулоновского взаимодействия стремятся отдалиться друг от друга на максимальное расстояние. Однако электронная конфигурация частей радикалов описывается обобщенной волновой функцией вплоть до расстояния $\sim 10 \text{ \AA}$. Вероятно, с этим связано длительное время жизни подобных систем, что позволяет детектировать их спектры поглощения в экспериментах с микросекундным временным разрешением.

Действительно рисунок 2 показывает, что в подобных обобщенных системах спектры поглощения отличаются от суммы спектров изолированных частей данных радикалов. Например, максимальная спектральная линия ион-радикала $S_2O_5^{*-}$ наблюдается на длине волны 349 нм, что довольно близко к экспериментальному значению 375 нм. Однако это заметно отличается от результатов расчета для максимальных спектральных линий ион-радикалов SO_2^{*-} (291 нм) и SO_3^{*-} (273 нм). Еще более заметной является разница в значениях их сил осцилляторов, для обобщенного ион-радикала $S_2O_5^{*-}$ сила осциллятора в 5 раз больше, чем у отдельных ион-радикалов SO_2^{*-} и SO_3^{*-} (Таблица 1). Следует также отметить, что сила осциллятора радикала $S_2O_5^{*-}$ существенно больше, чем сила осциллятора радикала $S_2O_3^{*-}$. При этом они оба характеризуются близкими значениями длин волн. В работе [5] оба радикала поглощают в области 375 нм и большой коэффициент экстинкции был назначен поглощению радикала $S_2O_3^{*-}$. Результаты расчетов показывают противоположную картину. Учитывая, что метод 6-311G++(d,p)/WB97X-D3/PCM(Water) продемонстрировал хорошее воспроизведение отношений интенсивности поглощения в паре ионов $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, следует ожидать, что большим коэффициентом экстинкции в паре ион-радикалов $S_2O_5^{*-}/S_2O_3^{*-}$ характеризуется обобщенный радикал $S_2O_5^{*-}$.

Анион-радикал $S_2O_5^{*-}$ был введен в кинетическую схему статьи [5] для того, чтобы объяснить быстрый спад промежуточного поглощения в кинетике на 375 нм при фотолизе $S_2O_3^{2-}$ в присутствии кислорода. Ниже прилагается слегка модифицированный Рис. 11b из статьи [5] с качественным объяснением наблюдаемой кинетики. Например, во временном диапазоне 2 – 8 мкс виден рост промежуточного поглощения в обескислороженном растворе и его спад – в присутствии кислорода. Быстрая (почти диффузионно-контролируемая) реакция $S_2O_3^{*-} + O_2 \text{ \textcircled{R}} S_2O_5^{*-}$ в присутствии кислорода (синяя линия на Рис.11b) должна была объяснить отсутствие медленной нарастающего поглощения, характерного для реакции $S_2O_3^{*-} + S_2O_3^{2-} \text{ \textcircled{R}} S_4O_6^{*3-}$ в аргоне (зеленая линия на Рис.11b).

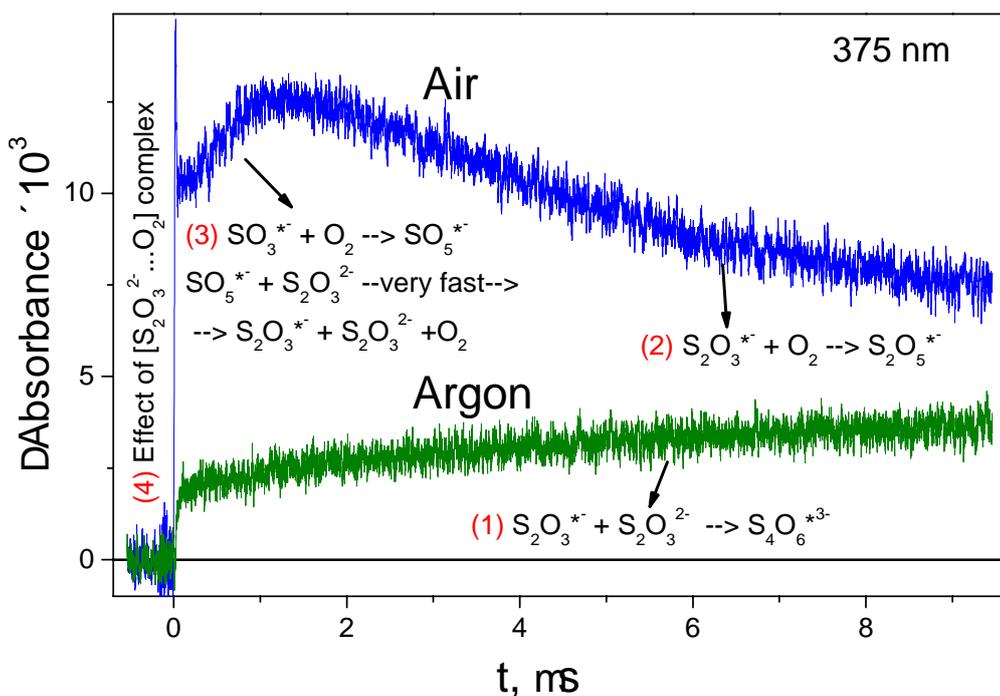
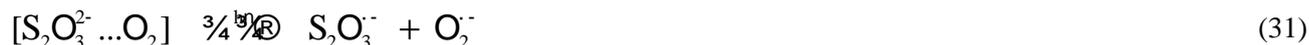


Рисунок 11b из статьи [5]. Лазерный импульсный фотолиз $S_2O_3^{2-}$ в H_2O в воздушно-насыщенном и обескислороженном растворах. Возбуждение на 266 нм, регистрация на 375 нм. Концентрации тиосульфата и энергии возбуждающего импульса одинаковы (0.02 М $Na_2S_2O_3$ и 3.5 мДж/импульс). Приведены основные реакции, отвечающие за четыре особенности кинетических кривых.

Так что необходимость сохранить используемую в работе [5] парадигму не позволяет поменять только относительное значение коэффициентов экстинкции двух радикалов. Надо менять что-то еще. Например, добавить еще один потенциальный канал фотолиза Ван-дер-Ваальсова комплекса (***) в дополнение к двум каналам, упомянутым в статье (уравнения 31, 32). Более того – сделать его основным в кислородсодержащей среде.



Однако для изменения предложенной ранее кинетики, помимо квантово-химических расчетов, необходимы большие основания, учитывая, что никаких доказательств существования столкновительного комплекса $[S_2O_3^{2-} \dots O_2]$ нет. Столкновительный комплекс понадобился, чтобы объяснить рост начального выхода $S_2O_3^*$ в присутствии кислорода (Рис. 11b), и других аргументов в его пользу не имеется.

Не менее интересная картина, полученная в результате квантово-химических расчетов, наблюдается для радикала $S_4O_6^{*3-}$, здесь с равной вероятностью оказались возможны две конфигурации: $(S_2O_3)_2^{*3-}$ (Рис. 1C) и $S_3O_3^{2-} \dots SO_3^*$ (Рис. 1D). На рисунке указаны значения их полных энергий, которые отличаются всего на 0.2 эВ, при этом симметричная конфигурация немного выгоднее. В литературе существует спорная ситуация, непонятно на какой длине волны поглощает ион-радикал $S_4O_6^{*3-}$. Различные авторы наблюдали поглощение, как на длине волны 375 нм, так и на длине волны 420 нм [6]. Результаты расчетов показали, что симметричная конфигурация $(S_2O_3)_2^{*3-}$ имеет максимальную линию поглощения на 427 нм (Рис.2) и для нее характерна очень большая сила осциллятора. При этом спектр поглощения такой системы не является суммой спектров поглощения изолированных иона $S_2O_3^{2-}$ и ион-радикала $S_2O_3^*$. Хотя в области 230 и 300 нм присутствуют линии

поглощения с относительно небольшими значениями сил осцилляторов, которые похожи на спектральные линии отдельных молекул $S_2O_3^{2-}$ и $S_2O_3^{*-}$. Результаты расчетов в вакууме показывают, что на расстоянии, превышающем 10 Å, обобщенная электронная конфигурация переключается в электронную конфигурацию изолированных анионов.

С другой стороны, радикал ($S_3O_3^{2-} \dots SO_3^{*-}$) характеризуется довольно большим расстоянием (> 3.8 Å) между своими двумя несимметричными частями, и его электронная конфигурация сразу соответствует конфигурациям двух отдельных молекул $S_3O_3^{2-}$ и SO_3^{*-} . Так же как и в предыдущих случаях, комплекс остается квазистабильным за счет сольватации. В вакууме в результате кулоновского взаимодействия обе молекулы разлетаются. На рисунке 2 представлены спектры поглощения данного квази-комплекса, а также спектр иона $S_3O_3^{2-}$. Видно, что спектральные линии комплекса являются суммой линий иона $S_3O_3^{2-}$ и ион-радикала SO_3^{*-} . При этом оба изолированных аниона имеют линию поглощения, близкую к 350 нм, однако силы осцилляторов для данных переходов существенно меньше, чем у симметричной конфигурации $(S_2O_3)_2^{*3-}$. Сложно определить насколько хорошо метод воспроизводит соотношение сил осцилляторов для различных ион-радикалов. Однако наличие двух «стабильных» конфигураций для ион-радикала $S_4O_6^{*3-}$, которые характеризуются различными линиями поглощения, позволяют объяснить различия наблюдаемых спектров поглощения этого ион-радикала в ряде литературных данных.

Вывод. Квантово-химические расчеты продемонстрировали качественное согласие с экспериментальными данными. Говорить о количественном согласии пока преждевременно. Возможно, что эксперименты по фотолизу тетратионата $S_4O_6^{2-}$ окажутся более простыми в интерпретации, поскольку ожидается единственный канал фотолиза – распад на два радикала.

1. E. Hayon, A. Treinin, and J. Wilf, *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1972), p. 47-57.
2. P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027-1284.
3. R.E. Huie, C.L. Clifton, N. Alstein, *Radiat. Phys. Chem.* 33 (1989) 361-370.
4. K.L. Ivanov, E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, Yu.V. Ivanov, V.P. Grivin, N.M. Bazhin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 133 (2000) 99–104.
5. E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, E.A. Isaeva, N.B. Egorov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 427 (2022), 113818.
6. T.N. Das, R.E. Huie, P. Neta. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, p. 3581-3588.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью данной работы. Оно позволило интерпретировать экспериментальные данные и выявить наиболее оптимальные методы для воспроизведения экспериментальных спектров серосодержащих ионов и ион-радикалов. Позволило более точно идентифицировать неизвестные ион-радикалы, для которых в эксперименте наблюдалось сильное перекрытие полос спектров поглощения. Не менее важным является возможность прогнозирования ожидаемых результатов. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью и переходить к использованию более ресурсоемких современных методов расчета. Осуществление квантово-химических расчетов, результаты которых представлены выше, в дорогостоящем программном пакете Gaussian 16 является важным вкладом ИВЦ НГУ в получение достоверных научных результатов.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. R. G. Fedunov, I. P. Pozdnyakov, E. A. Isaeva, I. I. Zherin, N. B. Egorov, and E. M. Glebov*, Sulfur-Containing Radical Anions Formed by Photolysis of Thiosulfate: Quantum-Chemical Analysis. *J. Phys. Chem. A*, 2023, 127, 21, 4704–4714. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c02082>