



УДК 54.12
ББК 24.5

УСТОЙЧИВЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ ВОДЫ¹

Н.Г. Лебедев

Проведено исследование геометрического и электронного строения димера воды, находящегося в основном и возбужденном состояниях, с помощью квантово-химических полуэмпирических методов MNDO, AM1, PM3, RM1 и неэмпирических (*ab initio*) методов Хартри – Фока с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G*, 6-31++G**. Получены количественные результаты, описывающие геометрию, дипольный момент, энергии верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей, удельную энергию и энергию связи димера воды.

Ключевые слова: димер воды, квантовая химия, электронное строение

Введение

Представления о том, что жидкости вовсе не являются бесструктурными субстанциями, сформировались в 30-е гг. прошлого столетия, когда стало очевидным, что непрерывная модель жидкого состояния, не делающая различий между газом и жидкостью, не в состоянии описать многие (в частности, критические) явления. Рентгеноструктурные исследования жидкостей, начавшиеся в это же время, показали, что в жидкостях существует некоторый порядок, заключающийся в том, что ближайшее окружение каждой молекулы напоминает, хотя и более рыхлую и подвижную, упаковку в кристаллах. Таким образом, возникает представление о ближнем структурном порядке в жидкостях. Такое понимание структуры справедливо даже для газов, которые (особенно плотные газы) тоже могут характеризоваться неким ближним порядком [1; 4; 6].

Все физические свойства воды объясняются строением ее молекулы и электронным строением атома кислорода. Шесть электронов на внешнем энергетическом уровне выступают как два неспаренных электрона, способных образовывать у-связь с атомом водорода, и две неподделенные пары электронов, образующих два отрицательно заряженных центра [там же].

В работе проведено исследование геометрического и электронного строения молекулы воды и молекулы димера воды, находящегося в основном и возбужденном состояниях. Для этого использованы квантово-химические полуэмпирические методы MNDO, AM1, PM3, RM1 и неэмпирические (*ab initio*) методы Хартри – Фока с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G*, 6-31++G** [2; 5].

Структурная модель и электронное строение молекулы воды

Молекула воды представляет собой маленький диполь, содержащий положительный и отрицательный заряды на полюсах. Около ядер водорода имеется недостаток электронной плотности, а на противоположной стороне молекулы, около ядра кислорода, наблюдается избыток электронной плотности. Именно такая структура и определяет полярность молекулы воды. Если со-

единить прямыми линиями эпицентры положительных и отрицательных зарядов, получится объемная геометрическая фигура – правильный тетраэдр. Благодаря наличию дипольного момента каждая молекула воды образует водородную связь с четырьмя соседними молекулами, составляя ажурный сетчатый каркас в молекуле льда. Однако в жидком состоянии вода – неупорядоченная жидкость; эти водородные связи – спонтанные, короткоживущие, быстро рвутся и образуются вновь. Все это приводит к неоднородности в структуре воды [1; 4; 6].

Воду можно рассматривать как оксид водорода или как гидрид кислорода. Атомы водорода и кислорода в молекуле воды расположены в углах равнобедренного треугольника с длиной связи О-Н 0,957 нм. Валентный угол Н-О-Н составляет $104^{\circ}27'$ (рис. 1) [1; 4; 6].

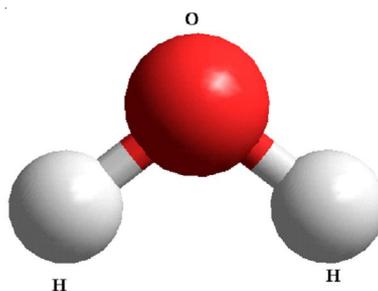


Рис. 1. Модель структуры молекулы воды

В работе проведено исследование геометрического и электронного строения молекулы воды, находящегося в основном состоянии. Проведены расчеты параметров равновесной геометрии, дипольного момента P , энергий верхней занятой ($E_{\text{ВЗМО}}$) и нижней вакантной ($E_{\text{НВМО}}$) молекулярных орбиталей, границы ультрафиолетового поглощения E^s , колебательных частот инфракрасного спектров и удельной энергии $E_{\text{уд}}$ молекулы воды. Оптимальная геометрия найдена методом сопряженных градиентов Полака-Рибейры с использованием функционалов энергии квантово-химических методов [3].

Значения длины связи $R(\text{O-H})$ и валентного угла Н-О-Н в молекуле воды, находящейся в равновесном состоянии, дипольного момента P и колебательных частот представлены в таблице 1. Значения энергий верхней занятой $E_{\text{ВЗМО}}$ и нижней вакантной $E_{\text{НВМО}}$ молекулярных орбиталей, границы ультрафиолетового поглощения E^s и удельной энергии $E_{\text{уд}}$ молекулы воды представлены в таблице 2. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [1].

Таблица 1

Геометрические, дипольные и колебательные характеристики молекулы воды

Метод	$R(\text{O-H}), \text{Å}$	$\angle \text{H-O-H}, ^{\circ}$	$P, \text{Дб}$	Колебательные частоты, см^{-1}		
				1	2	3
MNDO	0,944	107,01	0,88	1 959	4 043	4 077
AM1	0,962	103,65	1,09	1 886	3 501	3 580
PM3	0,952	107,91	0,97	1 744	3 865	3 986
RM1	0,958	103,28	1,91	1 789	3 383	3 480
STO-3G	0,989	100,02	1,71	2 170	4 139	4 390
6-31G**	0,948	105,58	2,19	1 826	4 057	4 174
6-31++G**	0,943	107,07	2,23	1 729	4 145	4 267
Эксперим. [1]	0,957	104,27	1,82	1 595	3 567	3 756

Как следует из таблицы 1, лучшие геометрические параметры для длины связи и валентного угла и дипольного момента дает полуэмпирический метод RM1. Погрешность расчета составляет 0,1; 0,96 и 4,9 % соответственно. Для частот колебательного спектра наиболее близкие к эксперименту значения результаты получаются с помощью методов AM1, PM3 и RM1. Погрешность расчета по сравнению с экспериментом составляет 15,4; 1,9; 4,9; 8,5; 7,7; 5,8; 10,8; 5,4; 7,9 % соответственно.

Энергетические характеристики молекулы воды

Метод	$E_{ВЗМО}, \text{эВ}$	$E_{НВМО}, \text{эВ}$	$E_{уд}, \text{эВ}$	$E^s, \text{эВ}$
MNDO	-12,2	5,4	-351,3	7,5
AM1	-12,5	4,4	-348,6	6,7
PM3	-12,3	4,1	-324,9	5,9
RM1	-12,2	4,1	-345,6	12,7
STO-3G	-10,7	15,3	-2 039,9	12,5
6-31G**	-13,6	6,0	-2 068,2	10,1
6-31++G**	-13,9	1,2	-2 068,8	8,8
Эксперим. [1]	-12,6	—	—	—

Среди неэмпирических методов квантовой химии наилучшее согласие с экспериментом получено с помощью базиса 6-31G**.

Геометрическое и электронное строение димера воды в основном состоянии

Но поскольку оба водородных атома расположены по одну сторону от атома кислорода, электрические заряды в ней рассредоточиваются. Молекула воды полярная, что является причиной особого взаимодействия между разными ее молекулами. Атомы водорода в молекуле воды, имея частичный положительный заряд, взаимодействуют с электронами атомов кислорода соседних молекул. Водородная связь объединяет молекулы воды в своеобразные полимеры пространственного строения. В водяном паре присутствует около 1 % димеров воды. Расстояние между атомами кислорода – 0,3 нм [1; 4; 6].

На рисунке 2 изображена линейная конфигурация двух взаимодействующих молекул воды в газовой фазе. Равновесное расстояние O-H-водородной связи равно 1,78 Е, а энергия разрыва водородной связи составляет примерно 5,5 ккал/моль⁻¹, что на порядок меньше энергии ковалентных связей и на порядок больше энергии дисперсионных взаимодействий [1; 4; 6].

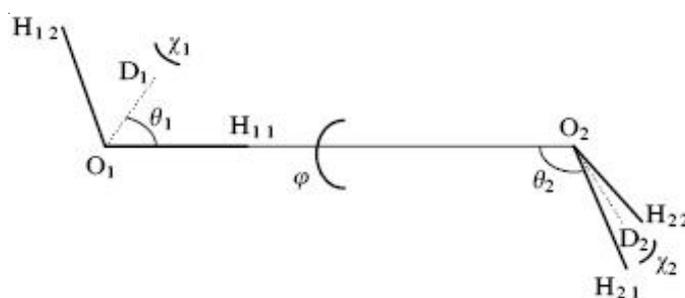


Рис. 2. Линейная конфигурация димера воды. Пять углов ($\theta_1, \theta_2, \chi_1, \chi_2, \varphi$) определяют относительную ориентацию между двумя молекулами. Здесь $r = 2,75 \text{ Е}$; $\theta_1 = 57^\circ$; $\theta_2 = 135^\circ$; $\varphi = 180^\circ$; $\chi_1 = 90^\circ$; $\chi_2 = 0^\circ$

Проведено исследование геометрического и электронного строения молекулы димера воды, находящегося в основном состоянии. Рассчитаны параметры геометрии, дипольный момент, энергии верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей, удельная энергия $E_{уд}$ и энергия связи ΔE молекулы димера воды. Равновесная геометрия димера воды найдена методом сопряженных градиентов Полака-Рибейры с использованием функционалов энергии квантово-химических методов [3].

В таблице 3 представлены геометрические параметры димера воды: длина связи в молекуле воды $R(O_1-H_{11})$, длина водородной связи $R(H_{11}-O_2)$, расстояние между атомами кислорода $R(O_1-O_2)$ и угол водородной связи $\angle O_1-H_{11}-O_2$. Из таблицы 3 видно, что наилучшее совпадение с экспериментальными данными дают полуэмпирический метод PM3 и неэмпирический метод STO-3G.

Таблица 3

Геометрические характеристики димера воды в основном состоянии

Метод	$R(O_1-H_{11}), \text{ \AA}$	$R(H_{11}-O_2), \text{ \AA}$	$R(O_1-O_2), \text{ \AA}$	$\angle O_1-H_{11}-O_2, ^\circ$
MNDO	0,94	3,35	4,3	171,9
AM1	0,96	2,09	3,05	175,5
PM3	0,96	1,81	2,77	176,3
RM1	0,96	2,52	2,99	110,7
STO-3G	0,99	1,75	2,74	179,6
6-31G**	0,95	2,00	2,96	174,8
6-31++G**	0,95	2,04	2,99	175,3
Эксперим. [1; 4]	0,957	1,78	–	180

Результаты расчета удельных энергий, дипольных моментов энергии верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярных орбиталей димера воды представлены в таблице 4. Как видно из таблицы 4, значения энергий верхней занятой молекулярной орбитали $E_{\text{ВЗМО}}$ увеличиваются, а нижней вакантной молекулярной орбитали $E_{\text{НВМО}}$ уменьшаются при образовании димера воды. Это свидетельствует об увеличении реакционной способности молекулы димера воды по сравнению с мономером.

Таблица 4

Электронно-энергетические характеристики димера воды в основном состоянии

Метод	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{св}}, \text{ эВ}$	$E, \text{ эВ}$	$P, \text{ Дб}$	$DE, \text{ ккал/моль}$
MNDO	-11,9	5,2	-351,4	7,6	2,52	-0,9
AM1	-12,2	4,1	-348,6	6,9	2,9	-4,9
PM3	-11,7	3,4	-325,0	6,1	1,8	-3,5
RM1	-11,7	3,6	-345,6	6,4	3,9	-2,9
STO-3G	-9,5	14,7	-2039,9	12,8	2,2	-5,9
6-31G**	-12,8	5,2	-2068,4	10,4	2,01	-5,8
6-31++G**	-13,1	0,9	-2068,9	9,1	3,1	-5,2
Эксперим. [4]	–	–	–	–	–	-5,5

Верхняя занятая молекулярная орбиталь димера сформирована электронами валентных оболочек атомов кислорода молекул воды, входящих в димер. Вклады каждой молекулы в эту орбиталь равнозначны, что свидетельствует о равновероятном нахождении электронов на каждой молекуле воды. Другими словами, в стационарном состоянии, соответствующем ВЗМО, электроны могут перемещаться от одной молекулы к другой.

Согласно квантово-химическим расчетам удельная энергия димера в целом оказывается больше по абсолютной величине, чем энергия молекулы. Это свидетельствует об энергетически более выгодном состоянии димера по сравнению с мономером.

Значение дипольного момента для димера сильно разнится с дипольным моментом молекулы в зависимости от использованного метода квантовой химии. Как показали результаты исследования молекулы воды, полуэмпирический метод RM1 дает наилучшее согласие с экспериментом.

Энергия связи DE димера воды наилучшим образом воспроизводится неэмпирическими методами 6-31G**, 6-31++G** по сравнению с экспериментальным значением.

Электронное строение заряженных димеров воды

Проведено исследование геометрического и электронного строения заряженных молекул димера воды. В качестве заряженных димеров исследовались положительные и отрицательные ионы. Равновесная геометрия димера найдена методом сопряженных градиентов Полака-Рибейры с использованием функционалов энергии квантово-химических методов. В качестве исходной использована геометрия основного состояния димера [3].

В таблице 5 представлены геометрические параметры положительного иона димера воды, полученные полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии: длина связи в молеку-

ле воды, длина водородной связи, расстояние между атомами кислорода и угол водородной связи. Из таблицы 5 видно, что практически все полуэмпирические и неэмпирические методы показывают образование энергетически устойчивого комплекса вида $H_3O...OH$ (рис. 3, а). Другими словами, происходит отрыв атома водорода и его перемещение к атому кислорода другой молекулы.

Таблица 5

Геометрические и энергетические характеристики положительного иона димера воды

Метод	$R(O_1-H_{11}), \text{ \AA}$	$R(H_{11}-O_2), \text{ \AA}$	$R(O_1-O_2), \text{ \AA}$	$\angle O_1-H_{11}-O_2, ^\circ$	$E_{ВЗМО}, \text{ эВ}$	$E_{НВМО}, \text{ эВ}$
MNDO	2,97	0,96	3,1	88,7	-17,6	-4,6
AM1	2,12	1,01	2,32	88,3	-18,7	-5,3
PM3	1,66	1,01	2,65	165,2	-19,3	-5,7
RM1	1,24	1,14	2,39	176,2	-20,1	-4,9
STO-3G	1,27	1,10	2,37	178,4	-20,6	5,3
6-31G**	1,48	1,06	2,47	153,6	-21,9	-1,6
6-31++G**	1,58	1,00	2,57	174,2	-21,8	-3,8

В таблице 6 представлены геометрические параметры отрицательного иона димера воды, полученные полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии. Из таблицы 6 видно, что практически все полуэмпирические и неэмпирические методы показывают удлинение одной из связей О-Н до значения 1,3 Э и образование энергетически устойчивого комплекса вида $H_2O...OH...H$ (рис. 3, б).

Таблица 6

Геометрические и энергетические характеристики отрицательного иона димера воды

Метод	$R(O_1-H_{11}), \text{ \AA}$	$R(H_{11}-O_2), \text{ \AA}$	$R(O_1-O_2), \text{ \AA}$	$\angle O_1-H_{11}-O_2, ^\circ$	$E_{ВЗМО}, \text{ эВ}$	$E_{НВМО}, \text{ эВ}$
MNDO	0,95	3,27	3,98	134,0	1,0	9,2
AM1	0,97	1,99	2,52	111,9	0,1	10,9
PM3	1,00	1,70	2,61	149,0	-1,6	10,0
RM1	1,10	1,31	2,41	172,8	-0,2	11,5
STO-3G	1,1	1,26	2,36	177,7	1,7	25,4
6-31G**	1,01	1,60	2,59	167,7	-2,8	12,1
6-31++G**	0,95	1,99	2,93	166,4	0,7	4,6

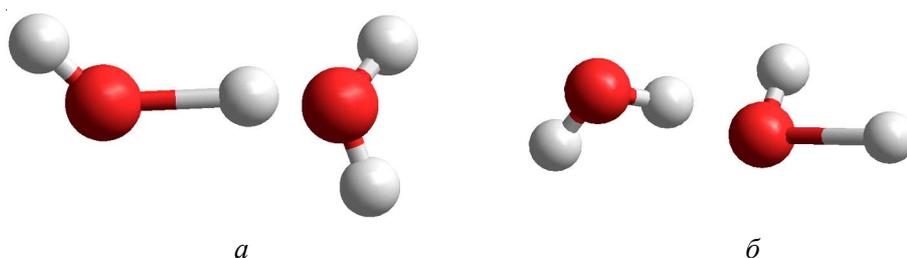


Рис. 3. Структуры положительно заряженного (а) и отрицательно заряженного (б) иона димера воды, рассчитанного с помощью метода *ab initio* 6-31++G**

Электронное строение возбужденных состояний димеров воды

Проведено исследование геометрического и электронного строения молекулы димера воды, находящегося в возбужденном состоянии. Изучено электронное строение димера воды в возбужденных состояниях с мультиплетностью $\chi = 3; 5$. Проведены расчеты параметров геометрии, энергий верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей димера воды. Равновесная геометрия димера воды в возбужденном состоянии найдена методом сопряженных градиентов Полака-Рибейры с использованием функционалов энергии квантово-химических методов. В качестве исходной использована геометрия основного состояния димера [3].

В таблице 7 представлены геометрические параметры димера воды, находящегося в возбужденном состоянии с мультиплетностью $\chi = 3$: длина связи в молекуле воды $R(O_1-H_{11})$, длина водородной связи $R(H_{11}-O_2)$, расстояние между атомами кислорода $R(O_1-O_2)$ и угол водородной связи $\angle O_1-H_{11}-O_2$. Как видно из анализа геометрических параметров, практически все использованные неэмпирические методы квантовой химии (за исключением 6-31G**) показывают разрушение структуры димера (рис. 4, а), то есть образование комплекса $H_2O \dots OH$ с отрывом одного атома водорода. Все использованные полуэмпирические методы сохраняют структуру димера с удлинением двух О-Н связей до 1,1 Е в одной из молекул воды (рис. 4, б).

Таблица 7

Геометрические характеристики димера воды, находящегося в возбужденном состоянии с мультиплетностью $\chi = 3$

Метод	$R(O_1-H_{11})$, Е	$R(H_{11}-O_2)$, Е	$R(O_1-O_2)$, Е	$\angle O_1-H_{11}-O_2, ^\circ$	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НВМО}$, эВ
MNDO	0,94	3,67	4,25	122,0	-8,3	-0,8
AM1	0,96	2,17	3,12	165,9	-7,8	-1,24
PM3	0,96	1,8	2,79	172,0	-8,3	-1,7
RM1	0,96	2,64	3,12	111,7	-8,2	-1,2
STO-3G	1,01	1,77	2,78	176,6	-8,8	8,6
6-31G**	0,95	2,11	3,05	167,1	-13,3	2,7
6-31++G**	0,96	1,98	2,94	180,0	-13,2	0,8

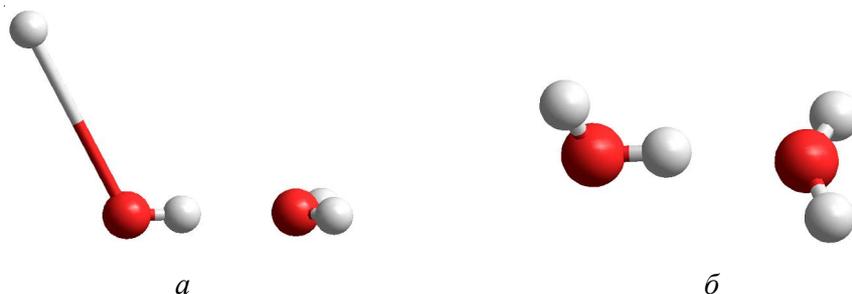


Рис. 4. Структура димера воды с мультиплетностью $\chi = 3$, рассчитанная методом *ab initio* 6-31++G** (а) и MNDO/PM3 (б)

В таблице 8 представлены геометрические параметры димера воды, находящегося в возбужденном состоянии с мультиплетностью $\chi = 5$: длина связи в молекуле воды $R(O_1-H_{11})$, длина водородной связи $R(H_{11}-O_2)$, расстояние между атомами кислорода $R(O_1-O_2)$ и угол водородной связи $\angle O_1-H_{11}-O_2$. Как видно из анализа геометрических параметров, все использованные неэмпирические методы квантовой химии показывают разрушение структуры димера (рис. 5, а), то есть образование комплекса $HO \dots OH$ с отрывом двух атомов водорода от каждой молекулы. Все использованные полуэмпирические методы сохраняют структуру димера с удлинением двух О-Н связей до 1,1 Е в обеих молекулах воды (рис. 5, б).

Таблица 8

Геометрические характеристики димера воды, находящегося в возбужденном состоянии с мультиплетностью $\chi = 5$

Метод	$R(O_1-H_{11})$, Е	$R(H_{11}-O_2)$, Е	$R(O_1-O_2)$, Е	$\angle O_1-H_{11}-O_2, ^\circ$	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НВМО}$, эВ
MNDO	0,94	3,67	4,25	122,0	-8,3	-0,8
AM1	1,05	2,40	3,4	163,1	-7,4	-1,0
PM3	0,95	1,83	2,78	172,6	-8,4	-1,9
RM1	1,05	2,77	3,02	66,3	-7,5	-0,8
STO-3G	1,01	1,89	2,9	174,3	-10,8	8,2
6-31G**	0,96	2,14	3,08	166,1	-13,3	2,1
6-31++G**	0,96	2,14	3,10	176,0	-13,3	0,3

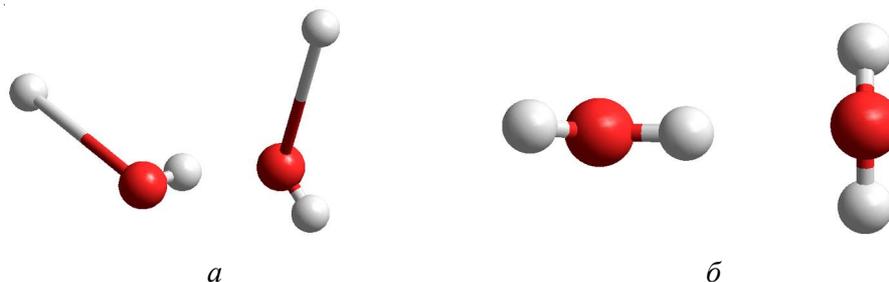


Рис. 5. Структура димера воды с мультиплетностью $\chi = 5$, рассчитанная методами *ab initio* 6-31G** (а) и AM1 (б)

Уровень энергии ВЗМО возбужденного состояния димера, рассчитанный полуэмпирическими методами, оказывается лежащим выше по сравнению с основным состоянием. Это свидетельствует об увеличении реакционной способности возбужденного димера.

Уровень энергии ВЗМО возбужденного состояния димера, рассчитанный неэмпирическими методами, оказывается лежащим ниже по сравнению с основным состоянием. Это является следствием разрушения молекулы и свидетельствует об уменьшении реакционной способности возбужденного димера.

Заключение

1. Проведено исследование геометрического и электронного строения молекулы воды, находящегося в основном состоянии, с помощью квантово-химических полуэмпирических методов и неэмпирических методов Хартри – Фока. Сравнение с экспериментальными данными показало, что наилучшее согласие результатов дает полуэмпирический метод RM1.

2. Проведено исследование димера воды, находящегося в основном и возбужденном состояниях. Получены геометрические и электронные характеристики равновесного состояния димера.

3. Показано, что практически все использованные методы квантовой химии дают образование энергетически устойчивого положительно заряженного комплекса $\text{H}_3\text{O}\dots\text{OH}$ и устойчивого отрицательно заряженного комплекса вида $\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}\dots\text{H}$ с удлинением одной О-Н-связи в одной из молекул воды.

4. Получено, что в случае триплетного состояния димера практически все использованные неэмпирические методы квантовой химии (за исключением 6-31G**) показывают разрушение структуры димера, то есть образование комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}$ с отрывом одного атома водорода. Все использованные полуэмпирические методы сохраняют структуру димера с удлинением двух О-Н связей до 1,1 Е в одной из молекул воды.

5. Получено, что в случае состояния димера с мультиплетностью 5 все использованные неэмпирические методы квантовой химии показывают разрушение структуры димера, то есть образование комплекса $\text{HO}\dots\text{OH}$ с отрывом двух атомов водорода от каждой молекулы. Все использованные полуэмпирические методы сохраняют структуру димера с удлинением двух О-Н связей до 1,1 Е в обеих молекулах воды.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (проект № 02.740.11.5198).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды / Г. Н. Зацепина. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 171 с.

2. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 560 с.
3. Пономарева, Ю. В. Электронное строение и физико-химические свойства планарных кластеров воды : дис. магистра / Ю. В. Пономарева. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – 97 с.
4. Саркисов, Г. Н. Структурные модели воды / Г. Н. Саркисов // УФН. – 2006. – Т. 176, № 8. – С. 833–845.
5. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М. : Мир, 2001. – 519 с.
6. Стехин, А. А. Структурированная вода: нелинейные эффекты / А. А. Стехин, Г. В. Яковлева. – М. : Изд-во ЛКИ, 2008. – 320 с.

THE STABLE GEOMETRY CONFIGS OF THE GROUND AND PERTURBED STATES OF THE WATER DIMER

N.G. Lebedev

The investigation of the geometry and electronic structure of ground and excited states of the water dimer has been carried out by the quantum-chemical semi-empirical MNDO, AM1, PM3, RM1 methods and *ab initio* Hartree – Fock methods with STO-3G, 6-31G*, 6-31++G** basics. The quantitative results describing the geometry, dipole moment, the energies of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals, the specific energy and the cohesion energy have been obtained.

Key words: *water dimer, quantum chemistry, electronic structure.*