



УДК 54.12  
ББК 24.5

## AB INITIO РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ДИМЕРА ВОДЫ<sup>1</sup>

Н.Г. Лебедев

Проведен квантово-химический неэмпирический расчет профиля поверхности потенциальной энергии водородной связи молекулы димера воды, находящейся в основном и возбужденных состояниях, с помощью метода Хартри – Фока с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G\*, 6-31++G\*\*. Показано, что во всех выбранных методах *ab initio* существует минимум потенциала, соответствующий основному состоянию молекулы димера воды. Показано, что для димера в возбужденном состоянии существует два минимума потенциала водородной связи, разделенных переходным состоянием.

**Ключевые слова:** димер воды, квантовая химия, водородная связь.

### Введение

Рентгеноструктурные исследования жидкостей показали, что в них 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; 5; 7].

В молекуле воды оба водородных атома расположены по одну сторону от атома кислорода, поэтому электрические заряды в ней пространственно 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 [там же].

На рисунке 1 изображена линейная конфигурация двух взаимодействующих молекул воды в газовой фазе.

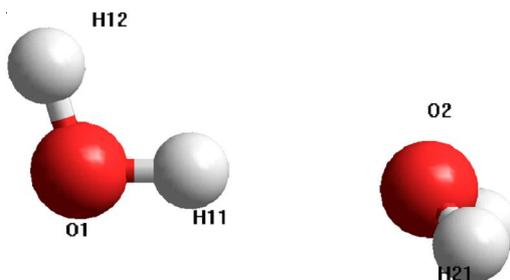


Рис. 1. Структура димера воды

Равновесное расстояние О-Н водородной связи равно 1,78 Е, а энергия разрыва водородной связи составляет примерно 5,5 ккал/моль<sup>-1</sup>, что на порядок меньше энергии ковалентных связей и на порядок больше энергии дисперсионных взаимодействий [1; 5; 7].

### Потенциал водородной связи димера воды в основном состоянии

Для изучения особенностей геометрического и электронного строения молекулы димера воды необходим расчет потенциала водородной связи, благодаря которой молекула существует в устойчивом состоянии.

Потенциальная кривая  $E(x)$  какой-либо реакции ( $x$  – координата реакции – известная или предполагаемая) может быть рассчитана последовательным вычислением полной энергии  $E$  реагирующей системы как функции геометрических параметров вдоль координаты реакции (см. рис. 2). Теплота реакции  $Q$  вычисляется как разность энергий основных состояний продуктов реакции  $E_0'$  и реагентов  $E_0$ . Энергия активации прямой реакции  $E_a$  вычисляется как разность энергий основного состояния активированного комплекса (переходного состояния)  $E_0^\ddagger$  и реагентов  $E_0$ . Энергия активации  $E_a'$  обратной реакции – разность энергий основного состояния активированного комплекса и продуктов реакции  $E_0'$ .

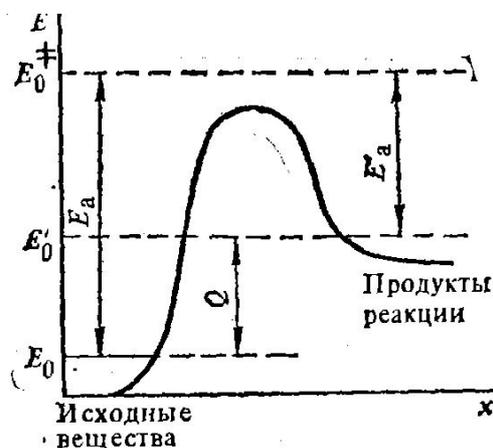


Рис. 2. Потенциальная кривая  $E(x)$  химической реакции:  
 $x$  – координата реакции – известная или полагаемая [8]

Потенциал водородной связи молекулы димера воды рассчитывался с помощью неэмпирических методов квантовой химии – метода Хартри – Фока – с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G\*\*, 6-31++G\*\* [2; 6].

Для построения профиля поверхности потенциальной энергии  $E(x)$  в качестве координаты реакции  $x$  использовалось межатомное расстояние  $R(O_1-H_{11})$  (см. рис. 1). Расчет полной энергии  $E(x)$  молекулы димера проводился путем пошагового изменения координаты реакции  $x = R(O_1-H_{11})$  в пределах от 0,5 до 2,9 Е с шагом  $\Delta x$  0,1 Е. Профили поверхностей потенциальной энергии водородной связи показаны на рисунках 3 и 4 [3; 4].

Как следует из рисунков, во всех выбранных методах *ab initio* существует минимум потенциала, соответствующий основному состоянию молекулы димера воды. Второй минимум, соответствующий состоянию, когда атом  $H_{11}$  оказывается связанным с атомом кислорода  $O_2$ , на кривых отсутствует. В методах 6-31G\*\*, 6-31++G\*\*, включающих диффузные и поляризационные базисные наборы, наблюдается своеобразное «плато» на расстоянии  $H_{11}-O_2$ , равном в среднем 0,95 Е. Поиск минимума энергии в данной точке приводит к несходимости процесса минимизации функционала энергии.

Как показали результаты квантово-химических неэмпирических расчетов, поиск переходного состояния, которому соответствует максимум на потенциальной кривой, приводит к раз-

рушению системы. Образуется комплекс  $\text{HO}\dots\text{H}_3\text{O}$ , в котором атомы кислорода разделены на расстояние свыше 6 Е.

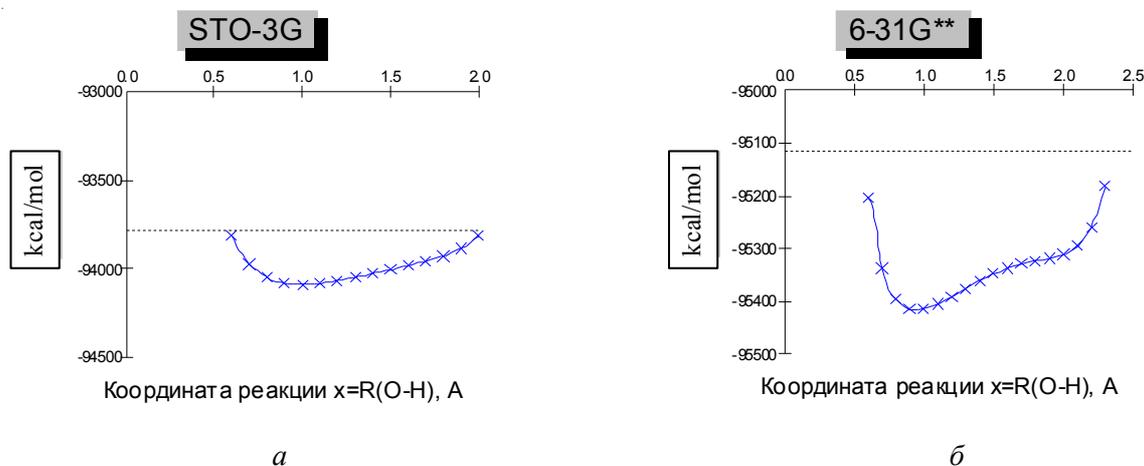


Рис. 3. Профиль поверхности потенциальной энергии водородной связи димера воды, рассчитанный методом STO-3G (а) и 6-31G\*\* (б)

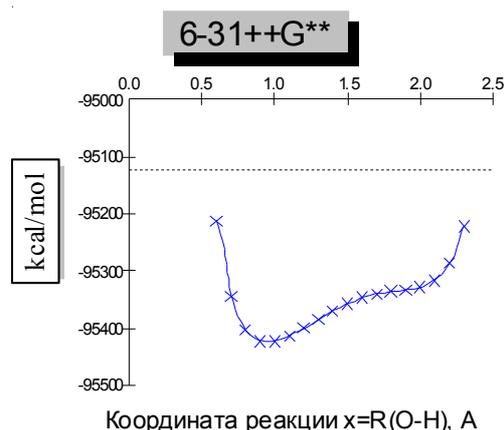


Рис. 4. Профиль поверхности потенциальной энергии водородной связи димера воды, рассчитанный методом 6-31++G\*\*

### Потенциал водородной связи димера воды в возбужденном состоянии

Проведен расчет профиля поверхности потенциальной энергии  $E(x)$  водородной связи положительно заряженной молекулы димера воды путем пошагового изменения координаты реакции  $x = R(\text{O}_1-\text{H}_{11})$  в пределах от 0,5 до 2,4 Е с шагом  $\Delta x = 0,1$  Е. Профили поверхностей потенциальной энергии водородной связи показаны на рисунках 5 и 6 [3; 4].

Как следует из результатов расчета, положительно заряженный димер воды имеет устойчивое геометрическое строение комплекса  $\text{HO}\dots\text{H}-\text{OH}_2^+$ . Как следует из рисунков, во всех выбранных методах *ab initio* существует минимум потенциала, соответствующий основному состоянию положительно заряженной молекулы димера воды. Поиск второго минимума энергии приводит к несходимости процесса минимизации функционала энергии.

Как показали результаты квантово-химических неэмпирических расчетов, поиск переходного состояния, которому соответствует максимум на потенциальной кривой, приводит к разрушению системы.

Введение в базис диффузных и поляризационных орбиталей для атомов кислорода и водорода в методах 6-31G\*\* и 6-31++G\*\* не приводит к каким-либо принципиальным отличиям ре-

зультатов по сравнению с методом STO-3G. Качественно потенциал водородной связи положительно заряженного димера не изменился.

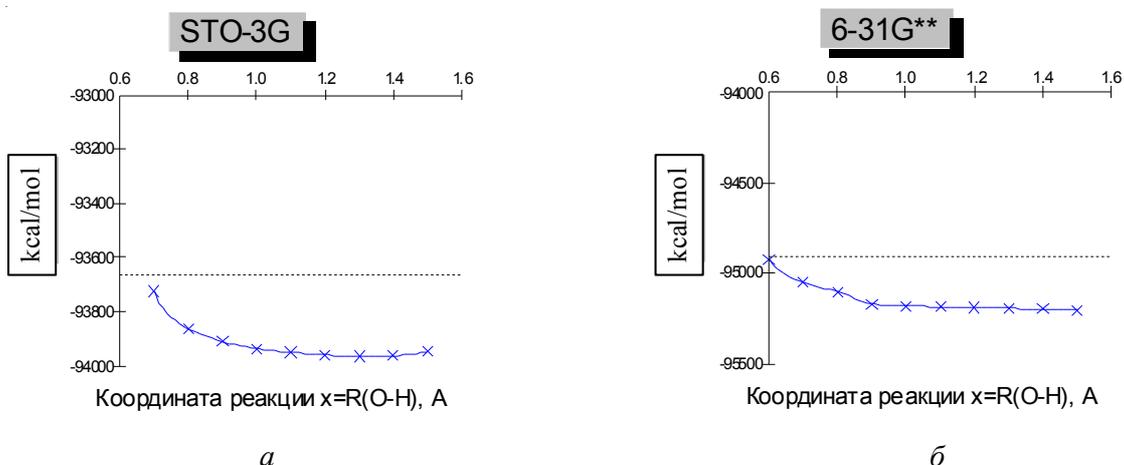


Рис. 5. Профиль поверхности потенциальной энергии водородной связи положительно заряженного димера, рассчитанный методом STO-3G (а) и 6-31G\*\* (б)

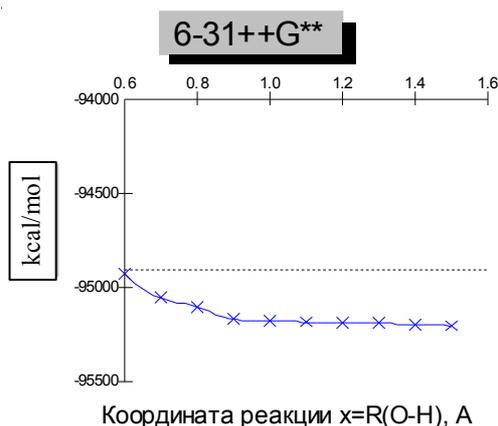


Рис. 6. Профиль поверхности потенциальной энергии водородной связи положительно заряженного димера, рассчитанный методом 6-31++G\*\*

Проведен расчет профиля поверхности потенциальной энергии  $E(x)$  водородной связи отрицательно заряженной молекулы димера воды путем пошагового изменения координаты реакции  $x = R(O_1-H_{11})$  в пределах от 0,5 до 2,4 Е с шагом  $\Delta x = 0,1$  Е. Профили поверхности потенциальной энергии водородной связи показаны на рисунке 7.

Как следует из результатов расчета, отрицательно заряженный димер воды имеет устойчивое геометрическое строение комплекса  $H_2O...OH...H$ . Во всех выбранных методах *ab initio* существует только один минимум потенциала, соответствующий основному состоянию положительно заряженной молекулы димера воды. Второй минимум и переходное состояние в потенциале водородной связи отсутствуют.

Как и в предыдущем случае, введение в базис диффузных и поляризационных орбиталей для атомов кислорода и водорода в методе 6-31G\*\* не приводит к каким-либо принципиальным отличиям результатов по сравнению с методом STO-3G. Качественно потенциал водородной связи отрицательно заряженного димера не изменился.

Проведен расчет профиля поверхности потенциальной энергии  $E(x)$  водородной связи молекулы димера воды, находящейся в возбужденном состоянии с мультиплетностью  $\chi = 3$ , путем поша-

гового изменения координаты реакции  $x = R(O_1-H_{11})$  в пределах от 0,5 до 2,4 Е с шагом  $\Delta x = 0,1$  Е. Потенциалы водородной связи возбужденного димера показаны на рисунке 8.

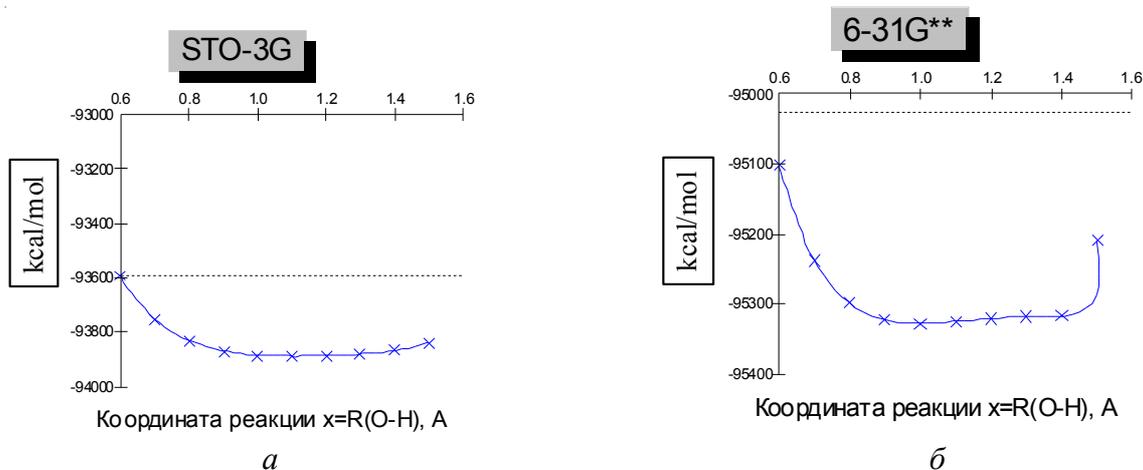


Рис. 7. Профиль поверхности потенциальной энергии водородной связи отрицательно заряженного димера, рассчитанный методом STO-3G (а) и 6-31G\*\* (б)

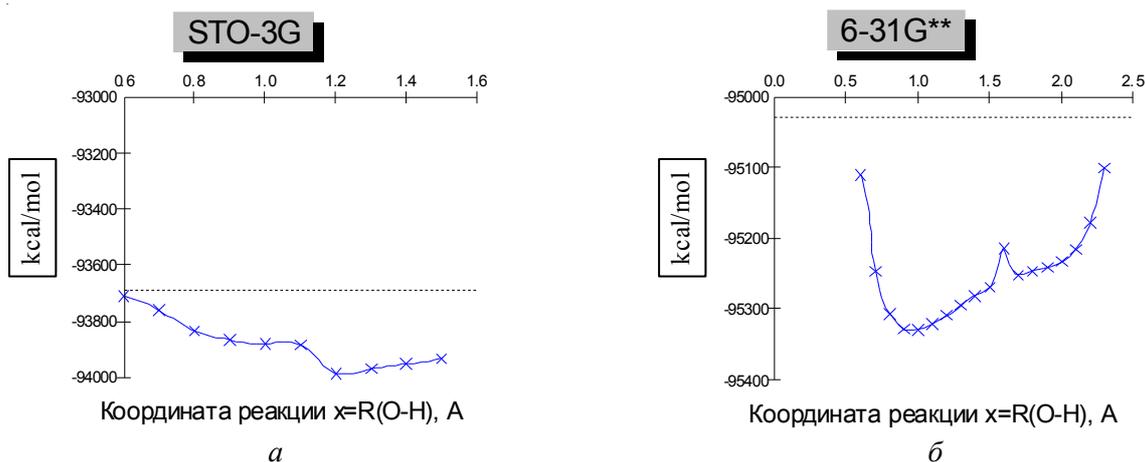


Рис. 8. Профиль поверхности потенциальной энергии водородной связи молекулы димера воды в возбужденном состоянии с мультиплетностью  $\chi = 3$ , рассчитанный методом STO-3G (а) и 6-31G\*\* (б)

Как следует из результатов проведенных квантово-химических расчетов, отрицательно заряженный димер воды имеет устойчивое геометрическое строение комплекса  $H_2O...OH$  с отрывом одного атома водорода. Существует два минимума потенциала на расстояниях 0,9 и 1,7 Е. В потенциале водородной связи также существует переходное состояние с максимумом энергии на расстоянии 1,6 Е.

Введение в базис диффузных и поляризационных орбиталей для атомов кислорода и водорода в методе 6-31G\*\* приводит к качественному и количественному отличию результатов по сравнению с методом STO-3G. На потенциале водородной связи наблюдается максимум и второй минимум.

### Заключение

1. Проведен квантово-химический *ab initio* расчет профиля поверхности потенциальной энергии водородной связи молекулы димера воды, находящейся в основном состоянии, с помо-

щью метода Хартри – Фока с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G\*, 6-31++G\*\*. Показано, что во всех выбранных методах *ab initio* существует минимум потенциала, соответствующий основному состоянию молекулы димера воды. Второй минимум на кривой отсутствует.

2. Проведен квантово-химический *ab initio* расчет профиля поверхности потенциальной энергии водородной связи положительно и отрицательно заряженной молекулы димера воды с помощью метода Хартри – Фока с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G\*, 6-31++G\*\*. Показано, что во всех выбранных методах существует только один минимум потенциала. Переходное состояние отсутствует.

3. Проведен квантово-химический *ab initio* расчет профиля поверхности потенциальной энергии водородной связи молекулы димера воды, находящейся в возбужденном состоянии с мультиплетностью  $\chi = 3$ , с помощью метода Хартри – Фока с использованием базисных наборов STO-3G, 6-31G\*. Показано, что существует два минимума потенциала водородной связи, разделенных переходным состоянием.

### **ПРИМЕЧАНИЕ**

<sup>1</sup> Работа проведена 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. Квантово-химическое исследование электронного строения и структуры кластеров воды : вып. квалификац. работа бакалавра / Ю. В. Пономарева. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2008. – 65 с.
4. Пономарева, Ю. В. Электронное строение и физико-химические свойства планарных кластеров воды : дис. магистра / Ю. В. Пономарева. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – 97 с.
5. Саркисов, Г. Н. Структурные модели воды / Г. Н. Саркисов // УФН. – 2006. – Т. 176, № 8. – С. 833–845.
6. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М. : Мир, 2001. – 519 с.
7. Стехин, А. А. Структурированная вода: нелинейные эффекты / А. А. Стехин, Г. В. Яковлева. – М. : Изд-во ЛКИ, 2008. – 320 с.
8. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высш. шк., 1984. – 463 с.

## **AB INITIO CALCULATIONS OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE OF THE HYDROGEN BINDING OF WATER DIMER**

*N.G. Lebedev*

The quantum chemical calculation of the potential energy surface profile of the hydrogen bond of the water dimer has carried out by *ab initio* Hartree – Fock methods with STO-3G, 6-31G\*, 6-31++G\*\* basics. It has shown there is the potential minimum corresponding to the ground state of the water dimer in all *ab initio* methods. It has shown there are two potential minima of the hydrogen bond of the water dimer separated by the transition.

**Key words:** *water dimer, quantum chemistry, hydrogen bond.*