



УДК 544.169

Изомеры димера из молекул воды

Даринский Б.М., Селеменев В.Ф., Флягина Е.М.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.09.2013 г.

Аннотация

Рассмотрены возможные равновесные расположения двух молекул воды, удовлетворяющие условиям симметрии. Рассчитаны энергии димеров и одного из переходных состояний. Построен клеточный комплекс для димеров воды, отражающий маршрут оптимальных перестроек димеров.

Ключевые слова: димеры, молекулярные орбитали, равновесные и седловые конфигурации, клеточный комплекс

Possible equilibrium configurations of water dimers, that satisfy symmetry conditions, are considered. Energy of water dimers and one of the transition state are calculated. Cell complex for water dimers, that represent route of optimal rearrangement of water dimers, are built.

Keywords: dimers, molecular orbitals, equilibrium and saddle-point configurations, cell complex

Введение

Вода выходит по ряду своих физических свойств из круга других жидкостей, в частности, по теплоёмкости, в разы превосходящей теплоёмкости других жидкостей, и относительно невысокой вязкости [1-3]. Целью настоящей работы является выяснение природы аномально большой теплоёмкости и малой вязкости на основе рассмотрения специфики взаимодействия между молекулами воды. Причина такой ситуации лежит в специфике взаимодействия между молекулами и молекулярном строении жидкости. Для установления этой специфики не обязательно рассматривать многомoleкулярные системы, так как ее можно увидеть на простейших молекулярных кластерах, а именно, димерах.

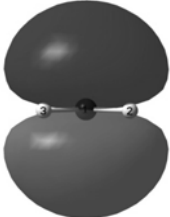
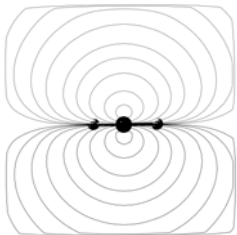
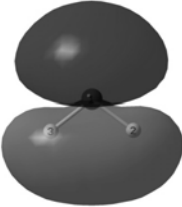
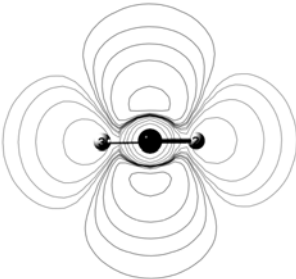
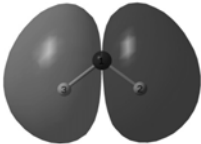
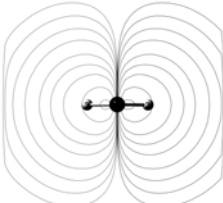
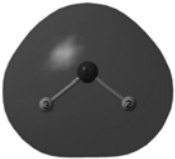
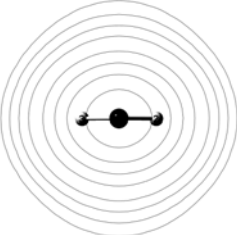
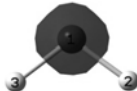
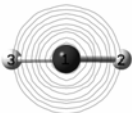
Эксперимент

Строение изолированной молекулы воды исследовалось экспериментально и теоретически с помощью компьютерного моделирования и в настоящее время хорошо известно. Молекула воды имеет симметрию C_{2v} . Можно считать, что из десяти электронов в образовании химической связи доминируют шесть, образующих три трёхцентровых орбитали. Одна из них представляет собой линейную комбинацию валентной s-орбитали кислорода и двух s-орбиталей атомов водорода (№2 в табл. 1). Две другие молекулярные орбитали являются линейными комбинациями p-орбиталей кислорода и s-орбиталей водорода (№3 и №4 в табл. 1).

Орбиталь №5 представляет собой p-орбиталь кислорода, ориентированную перпендикулярно плоскости молекулы. На этой орбитали располагаются два электрона с противоположными спинами и образуют неподелённую пару. Нахождение орбиталей и их энергий было проведено в настоящей работе с помощью компьютерных вычислений методом RHF в базисе 6-31G(d).

Компьютерное вычисление равновесных димеров воды проводилось рядом исследователей. В настоящей работе проведены аналогичные вычисления различных изомеров димера воды, классифицированных на основе их точечной симметрии, а также указаны маршруты оптимальной перестройки на основе представлений о клеточных комплексах [4].

Таблица 1. Орбитали молекулы воды

вид МО	Контур	Энергия, эВ
№5 		-13.538014779 0.162825022
№4 		-15.496880138 -0.291134373
№3 		-19.21924582 -0.152457262
№2 		-36.461602214 -0.044110217
№1 		-559.48380684 0.037962619

Выбор возможных димеров проводился с выполнением условия связывания атомов водорода с атомом кислорода соседней молекулы. Такое расположение атомов, по данным других авторов, наиболее типично в структуре жидкой воды [1].

Димер, имеющий наибольшую энергию связи, представлен на рис.1.

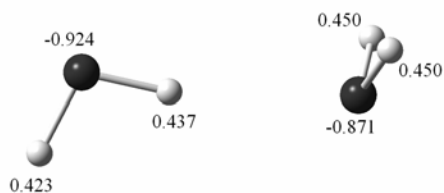
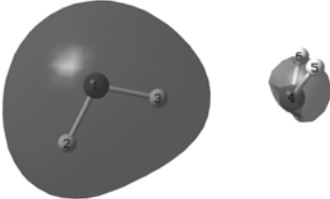
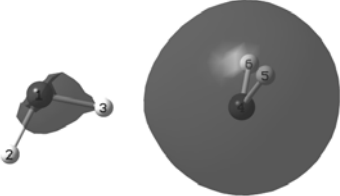




Рис. 1. Конфигурация димера, имеющего наибольшую энергию связи

Он имеет симметрию C_s . Цифры около каждого атома показывают его эффективный заряд. Для установления характера химической связи между молекулами воды в этом димере проведём его орбитальный анализ. Совокупность орбиталей представлена в табл. 2.

Таблица 2. Орбитали димера, изображённого на рис. 1

<p>№10</p>	<p>-12.802371583 эВ</p>
<p>№9</p>	<p>-14.110832954 эВ</p>
<p>№8</p>	<p>-14.935933479 эВ</p>
<p>№7</p>	<p>-16.34896117 эВ</p>
<p>№6</p>	<p>-18.612686276 эВ</p>
<p>№5</p>	<p>-19.978262625 эВ</p>

<p style="text-align: center;">№4</p> 	-35.697342398 эВ
<p style="text-align: center;">№3</p> 	-37.269972247 эВ
<p style="text-align: center;">№2</p> 	-558.632615321 эВ
<p style="text-align: center;">№1</p> 	-560.29703574 эВ

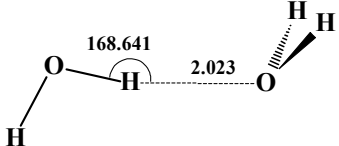
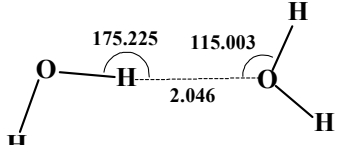
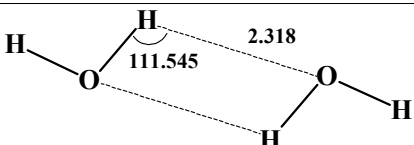
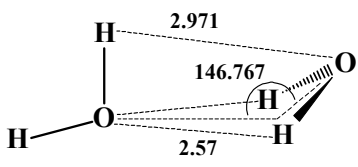
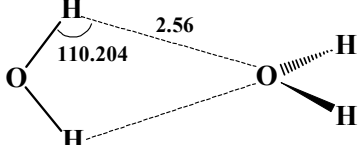
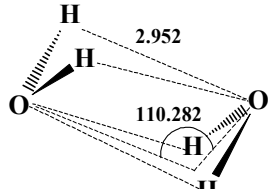
Сопоставление орбиталей димера с орбиталями молекулы воды показывает, что совокупность орбиталей димера распадается на пять пар орбиталей, при этом каждая пара получается из одинаковых орбиталей молекул воды по схеме:

$$1 \rightarrow (1,2), 2 \rightarrow (3,4), 3 \rightarrow (5,6), 4 \rightarrow (7,8), 5 \rightarrow (9,10)$$

Первая цифра показывает номер орбитали молекулы воды, в скобках указаны номера орбиталей димера. Доминирующими мотивами генетического механизма образования молекулярных орбиталей димера являются формирование связывающих и антисвязывающих орбиталей димера из однотипных орбиталей молекулы воды и сохранение отдельных молекулярных орбиталей в димере (орбитали димера 1,2). В правой колонке табл. 1 показаны энергии орбиталей молекулы воды (верхняя цифра). Нижняя цифра представляет собой разность между суммарной энергией двух орбиталей димера и удвоенной энергией орбитали молекулы воды, генетически связанной с этими орбиталями. Последние цифры показывают, что при образовании димера из двух молекул воды энергии первой и пятой пар орбиталей увеличиваются. Это означает, что эти орбитали не способствуют образованию димера. Орбитали №2, №3, №4 приводят к понижению энергии системы и обеспечивают стабильность конфигурации димера. Из трёх связывающих орбиталей наименьшую энергию имеет орбиталь №7, которая, таким образом, доминирует в образовании димера. Из табл. 2 видно, что эта орбиталь получается из молекулярных орбиталей №4. При этом один s-электрон из правой молекулы (табл. 2) переносится на левую молекулу, которая становится отрицательно заряженной. Как известно, такой перенос заряда характерен для ионного типа химической связи, поэтому следует полагать, что доминирующей связью димера как продукта соединения двух молекул воды, является ионная связь. Отметим, что из этой картины следует, что две одинаковых молекулы могут быть донорами или акцепторами электрона в зависимости от их взаимного расположения.

Полная совокупность димеров воды, имеющих какой-либо элемент точечной группы симметрии, представлена в виде таблицы 3.

Таблица 3. Стабильные изомеры димера воды

№1		-4136.945805565 C_s
№2		-4136.914047144 C_s
№3		-4136.888335096 C_{2h}
№4		-4136.878307697 C_s
№5		-4136.87695529 C_{2v}
№6		-4136.810760848 C_{2h}

В правом столбце таблицы указаны энергии связи (эВ), полученные в результате компьютерных вычислений, и симметрия димера. Рассчитанные частоты колебаний атомов в каждом димере вещественны, что означает, что все представленные в таблице димеры находятся в локально устойчивом равновесном состоянии.

Обсуждение результатов

Перестройка конфигураций, возникающая при тепловом движении, происходит с преодолением потенциальных барьеров. Наименьший из них достигается в седловых конфигурациях, для которых характерно, что одна из собственных частот колебаний оказывается мнимой. Каждая такая седловая конфигурация разделяет две метастабильные. Полная совокупность равновесных и седловых конфигураций может быть представлена в виде клеточного комплекса, отражающего наиболее вероятные маршруты перестройки димера. Представление о клеточном комплексе было сформулировано в [4] и успешно использовалось для других систем [5-7]. Для численного определения строения и характеристик клеточного комплекса димера были проведены вычисления энергии седловых конфигураций путём поточечного вычисления энергии и спектра частот вблизи седловых конфигураций димера. Полученный комплекс изображен на рисунке 2.

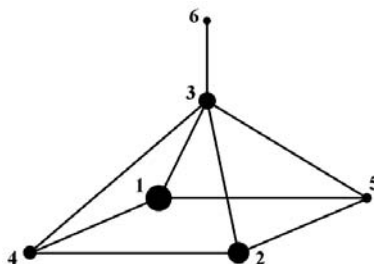


Рис. 2. Клеточный комплекс для совокупности димеров воды

Кружками на этом рисунке изображены метастабильные состояния димера, причем, их размер отражает энергию связи димера. Большому радиусу кружка соответствует более низкое значение энергии димера. Каждой линии на рисунке 2 соответствует седловая конфигурация димера. Седловые конфигурации (1-4) и (1-5), а также их волновые функции ниже показаны в качестве примера.

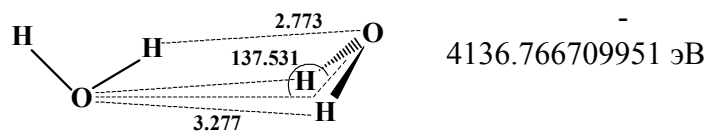
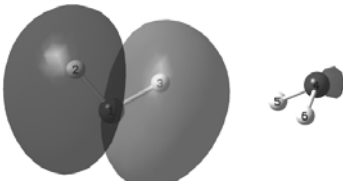
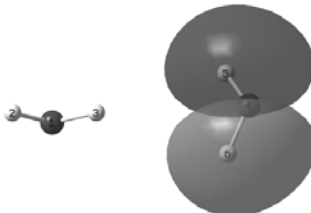
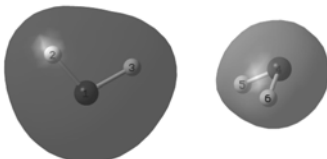
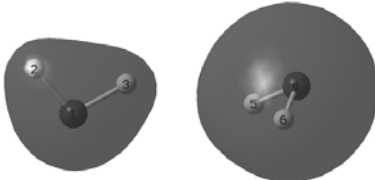




Рис. 3. Седловая конфигурация димера (1-4)

Таблица 4. Орбитали димера, изображённого на рис. 3

<p>№10</p>	-13.801096870 эВ
<p>№9</p>	-13.862278647 эВ
<p>№8</p>	-15.735686479 эВ
<p>№7</p>	-15.85740953 эВ

<p style="text-align: center;">№6</p> 	-19.507867955 эВ
<p style="text-align: center;">№5</p> 	-19.548622273 эВ
<p style="text-align: center;">№4</p> 	-36.716500613 эВ
<p style="text-align: center;">№3</p> 	-36.816522630 эВ
<p style="text-align: center;">№2</p> 	-559.737934068 эВ
<p style="text-align: center;">№1</p> 	-559.84770212 эВ

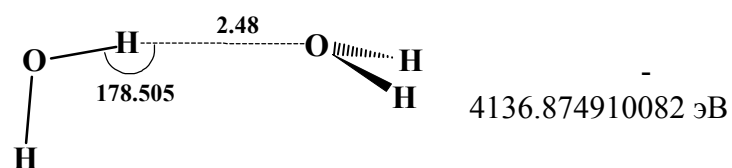
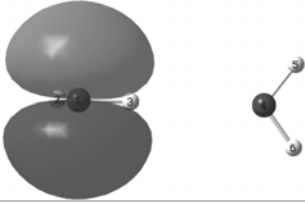
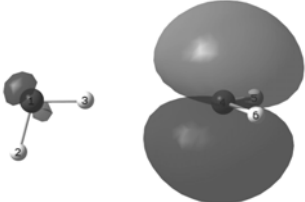
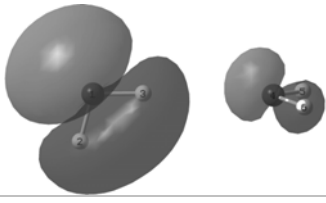
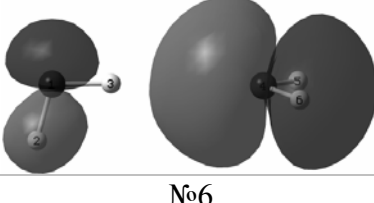
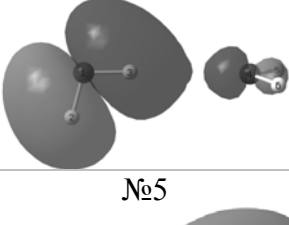
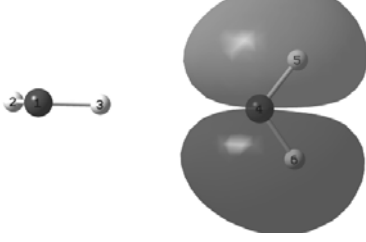
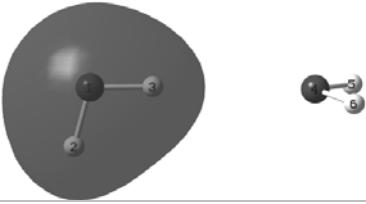
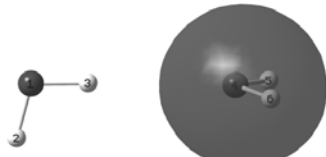




Рис. 4. Седловая конфигурация димера (1-5)

Сравнение орбиталей исходной конфигурации димера и седловой конфигурации показывает, что орбитали для разных энергий претерпевают различные изменения. Наиболее высокоэнергетические десятая и девятая орбитали, а также орбитали № 1-5 меняются мало по сравнению с восьмой, седьмой и шестой орбиталями. Поэтому для седловой конфигурации димера характерно частичное разрушение химической связи, различное для разных орбиталей. Более детальная картина изменения орбиталей в процессе перехода из стабильного состояния в седловое должна быть получена на основе рассмотрения траектории перехода, что планируется для дальнейших исследований.

Таблица 5. Орбитали димера, изображённого на рис. 4

<p>№10</p> 	-12.88765060 эВ
<p>№9</p> 	-14.09374273 эВ
<p>№8</p> 	-14.82750238 эВ
<p>№7</p> 	-16.12757184 эВ
<p>№6</p> 	-18.56686626 эВ
<p>№5</p> 	-19.75210128 эВ
<p>№4</p> 	-35.78836016 эВ

<p style="text-align: center;">№3</p> 	-37.00362656 эВ
<p style="text-align: center;">№2</p> 	-558.78616106 эВ
<p style="text-align: center;">№1</p> 	-560.05156718 эВ

Заключение

Наличие большого количества метастабильных конфигураций, различающихся энергией, может быть причиной высокой теплоёмкости воды и относительно низкой вязкости. Изменение температуры приводит к изменению структуры воды с образованием большого количества метастабильных состояний с более высокой энергией, на что затрачивается тепловая энергия источника. Для того чтобы определить энергетическую плотность, обусловленную изменением конфигурации молекул воды в макроскопическом образце, и далее, температурную зависимость теплоёмкости необходимо решать многотельную проблему на квантовом и классическом уровнях, что требует специального моделирования и сопоставления результатов с экспериментальными закономерностями.

Аналогичная ситуация складывается для вязкого течения. Под действием внешних напряжений возникает направленная перестройка димеров воды, которая активизируется тепловым движением, при этом число различных перестроек с образованием пластической деформации, совпадающей по направлению с напряжениями, относительно велико. В процессе течения жидкости в конечном итоге переключаются водородные связи, поэтому энергия активации вязкого течения близка к энергии водородных связей.

Список литературы

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Ленинград, Гидрометеиздат, 1975, 280 с.
2. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: МГУ. 184 с.
3. Физические величины. Справочник/А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина и др.; Под ред. И.С. Григорьева и Б.З. Мейлихова. М.; Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
4. Darinskii B.M., Saponov Yu.I., Tsarev S.L. Bifurcations of extremals of Fredholm functionals. // Journal of Mathematical Sciences, 2007, Volume 145, Number 6, p.5311-5453.
5. Darinskii B.M., Saponov Yu.I. Discriminate Sets and Layerings of Bifurcating Solutions of Fredholm Equations. // Journal of Mathematical Sciences. 2005, Vol.126, №4, 1297-1326.

6. Даринский Б.М., Колесникова И.В., Костин Д.В., Сапронов Ю.И. Ветвление экстремалей в точках минимума с однородными особенностями четвертого и шестого порядков. // Вестник ВГУ, сер. Физика, математика, 2008, №1, с. 249-260.

7. Darinskii B.M., Vorotnikov D.A., Zvyagin V.G. Longitudinal normals and existence of acoustic axes in crystals. // Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2009, 10, p.798-809.

Даринский Борис Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Флягина Елена Михайловна – магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Darinskii Boris M. – doctor of physical and mathematical sciences, professor of the department of Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: darinskii@mail.ru

Selemenev Vladimir F. – doctor of chemical sciences, professor, head of the department of Analytical Chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Flyagina Elena M. – student of the department of Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh