

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БИ- И ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СОСТАВЕ АТМОСФЕРЫ

На основе метода DFT-D/ROB3LYP/6-311G** рассчитаны равновесные геометрии малых газовых составляющих вида H_2O-M ; $2H_2O-M$; H_3O^+-M ; $H_3O^+-H_2O-M$ где $M - N_2, O_2, CO_2, NO_2, SO_2, H_2S$; оценена их устойчивость. Рассчитаны и проанализированы колебательные спектры комплексов в равновесном состоянии.

Ключевые слова: ион гидроксония, малые газовые составляющие атмосферы (МГС), колебательный спектр.

В последние годы много внимания уделяется проблемам изменения климата Земли и разрушения озонового слоя, а также поиску методов минимизации отрицательного воздействия индустрии и сельского хозяйства на окружающую среду. Известно, что загрязнение атмосферы городских и промышленных центров связано с протеканием фотохимических реакций, в которых происходит укрупнение частиц смога за счет коагуляции индивидуальных молекул и межмолекулярных комплексов [1]. Малые газовые составляющие атмосферы (МГС) участвует в процессах формирования радиационного и гидрологического режимов, конденсации тяжелых металлов, неорганических и органических газов и паров. Для определения содержания и химического состава выбросов в масштабе реального времени используют методы дистанционного лазерного зондирования, требующие, в свою очередь, детальной информации о колебательных спектрах компонент выброса в условиях их активного взаимодействия с парами воды и атмосферными газами [2].

Целью данной работы является определение структуры, устойчивости, а также исследование колебательных спектров межмолекулярных комплексов H_2O-M ; $2H_2O-M$; H_3O^+-M ; $H_3O^+-H_2O-M$ с атмосферными газами методами *ab initio*. Поскольку экспериментальное исследование электронных и физико-химических свойств малых газовых составляющих атмосферы, входящих в состав атмосферных аэрозолей, затруднено, вследствие малой устойчивости этих компонент, квантово-химическое исследование комплексов воды с кислородом, азотом и оксидами неметаллов, наиболее часто присутствующих в атмосфере, представляется важной и актуальной задачей.

Оптимизация естественных геометрических переменных и расчет колебательных спектров исследуемых комплексов H_2O-M ; $2H_2O-M$; H_3O^+-M ; $H_3O^+-H_2O-M$ проведены методом функционала плотности DFT-D с комбинированным обменно-корреляционным потенциалом ROB3LYP в базисе 6-311G**. Для расчета колебательных спектров всех межмолекулярных комплексов использовались функции, полученные в равновесных состояниях комплексов. Выбор метода, функционала и базиса, обоснован совпадением экспериментальных и расчетных величин геометрических характеристик и колебательных частот индивидуальных молекул H_2O ; N_2 , O_2 , CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2S , что позволяет считать адекватными данные представленные для межмолекулярных комплексов.

Согласно расчетам, атомы в бимолекулярных комплексах H_2O-M и H_3O^+-M , за исключением H_2O-O_2 и H_2O-CO_2 не лежат в одной плоскости (рис.1).

Молекулярный комплекс H_2O-O_2 с одним из основных компонентов атмосферы O_2 , как и ожидалось, оказался наименее связанным. Рассчитанная прочность связи составляет $De(H_2O-O_2) = 0,06$ эВ, что хорошо согласуется с результатами [2], где $De(H_2O-O_2) = 0,04$ эВ. Примечательно, что оксид серы, обладающий способностью участвовать в образовании аэрозолей и кислотных дождей, образует, согласно расчетам, один из наиболее прочных межмолекулярных комплексов с водой или с ионом гидроксония, где энергия диссоциации двух водородных связей $De(H_2O-SO_2) = 0,36$ эВ, $De(H_3O^+-SO_2) = 1,10$ эВ. Длины связей и величины валентных углов молекул в комплексах изменяются не более, чем $\approx 0,02$ Е, $\approx 1^\circ$ по сравнению с индивидуальными молекулами. Прочность межмолекулярных свя-

зей остальных бимолекулярных комплексов находится в интервале приведенных значений.

Например, прочность связи H_2O-NO_2 в комплексе молекулы воды с оксидом азота, который участвует в реакциях каталитического связывания атмосферного озона H_2O-NO_2 равна $De(H_2O-NO_2) = 0,09$ эВ, при этом искажается геометрия молекулы NO_2 : уменьшается валентный угол, укорачивается длина связь N–O не задействованная в образовании межмолекулярного комплекса (рис. 1).

Прочность межмолекулярной связи в комплексах с ионом гидроксония H_3O^+-M возрастает на порядок. Например, в наименее связанном комплексе $H_3O^+-N_2$ $De(H_3O^+-N_2) = 0,56$ эВ, а наиболее связанном, $De(H_3O^+-H_2S) = 1,54$ эВ. Для всех комплексов, в составе которых содержится H_3O^+ характерно уменьшение длины водородной связи и уменьшение величин валентных углов НОН иона гидроксония, не участвующих в межмолекулярном взаимодействии.

В комплексе $H_3O^+-SO_2$ величины валентных углов изменяются иначе – уменьшается

угол задействованный в образовании водородной связи.

Предполагают, что существование тримолекулярных комплексов в газовой фазе маловероятно. Проведенные расчеты показывают понижение полной энергии от 0,44 до 0,94 эВ при образовании тримолекулярных комплексов $2H_2O-M$ и $H_3O^+-H_2O-M$, по сравнению с суммой энергий молекул, входящих в состав комплекса (рис. 2), что свидетельствует о возможности образования таких газовых компонент в атмосфере. В работе представлены наиболее устойчивые конформации.

Следует отметить, что образование комплексов $2H_2O-M$ и $H_3O^+-H_2O-M$ приводит к структурным изменениям мономеров, а именно. Происходит удлинение связи O–H молекул воды, участвующих в образовании водородной связи на 0,01 ч 0,02 Е и увеличение длил связей O–H иона гидроксония, при чем $R(OH)(H_3O^+-H_2O) > R(OH)(H_3O^+-M) \sim 0,036$ ч 0,152 Е, где наименьшее различие длин связей наблюдается для наиболее устойчивого комплекса H_3O^+-

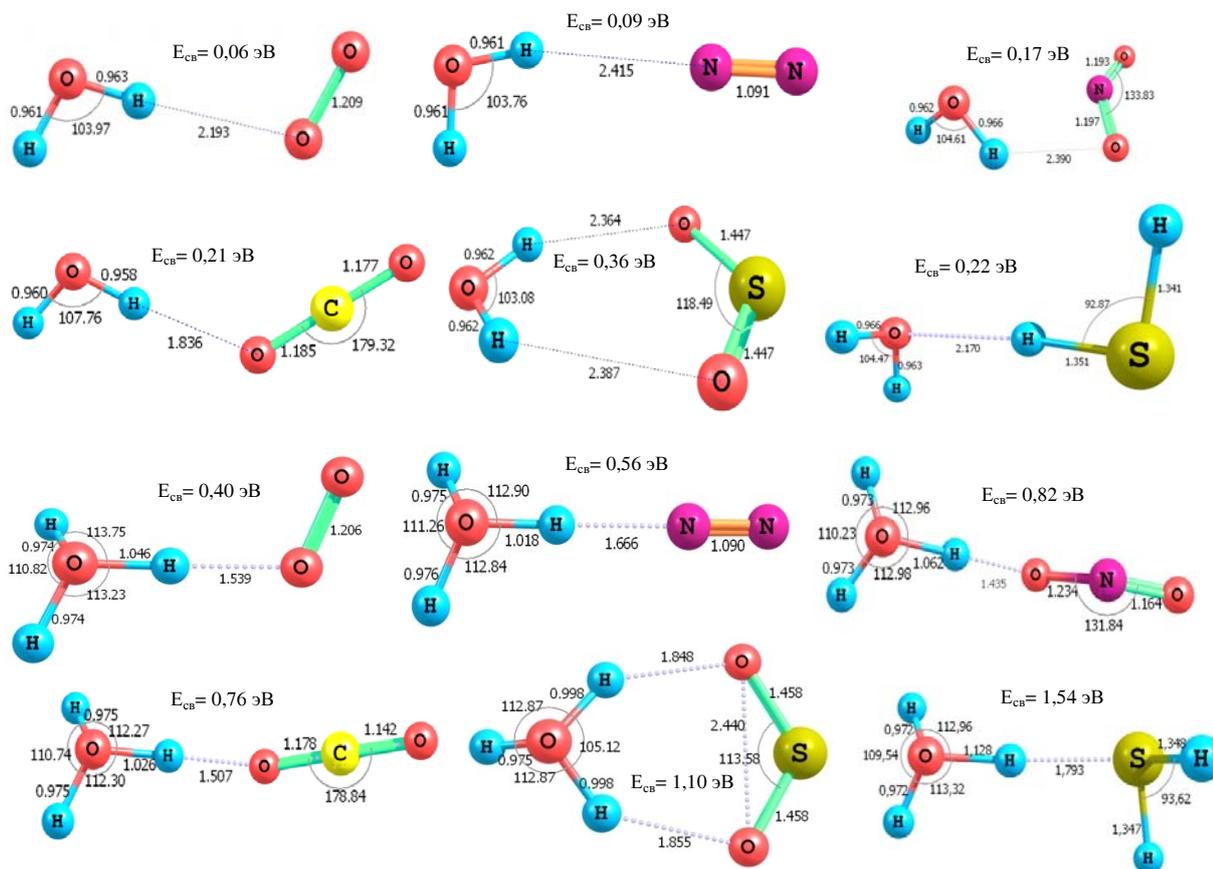


Рисунок 1. Геометрическая структура и энергия связей бимолекулярных комплексов H_2O-M и H_3O^+-M , $M = N_2, O_2, CO_2, NO_2, SO_2, H_2S$. Длины связей приведены в ангстремах Е, углы в градусах.

H_2O-H_2S , а наибольшее соответствует слабосвязанному комплексу $H_3O^+-H_2O-O_2$.

Расчеты показывают, что в тримолекулярных комплексах, где димер воды или ион $O_2H_5^+$ связан с одной из молекул атмосферных газов, значительно увеличивается прочность связи H_2O-H_2O и $H_3O^+-H_2O$ по сравнению с бимолекулярными комплексами. Согласно нашим рас-

четам энергия диссоциации связи (H_2O-H_2O) димера воды равна 0,28 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими данными (0,21 ч 0,26 эВ) [3]. Прочность связи ($H_2O - H_2O$) в тримолекулярных комплексах $2H_2O-M$ составляет 0,35 ч 0,76 эВ. Устойчивость комплекса $O_2H_5^+$ во много раз $D_e(H_3O^+ - H_2O) = 1,39$ эВ (132 КДж/моль [4]) превосходит проч-

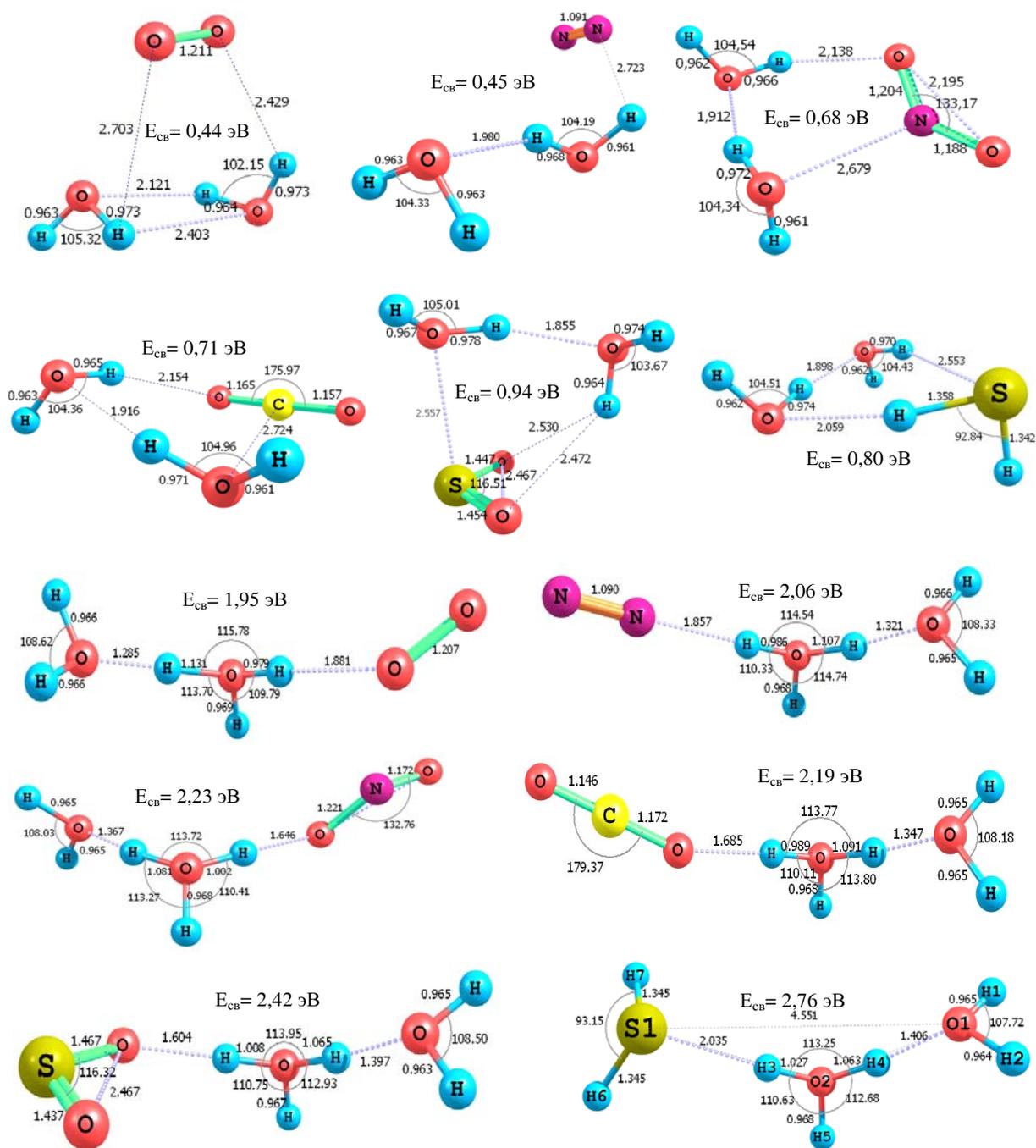


Рисунок 2. Геометрическая структура и энергия связи тримолекулярных комплексов $2H_2O-M$ и $H_3O^+-H_2O-M$, $M - N_2, O_2, CO_2, NO_2, SO_2, H_2S$. Длины связей приведены в ангстремах, E , углы в градусах.

ность водного димера. Такая же тенденция наблюдается для тримолекулярных комплексов, содержащих в своем составе H_3O^+ De ($H_3O^+ - H_2O$)($O_2H_5^+ - M$) = 1,42 ч 1,83 эВ.

Спектроскопическими методами образование межмолекулярных комплексов может быть зарегистрировано при помощи внутримолекулярных колебаний их компонент [2].

Таблица 1. Колебательные частоты в би- и тримолекулярных комплексах.

Комплекс	Вид колебаний, ν , cm^{-1}			
	Симметричные	Антисимметричные	Деформационные	Зонтичные
H_2O-N_2	3790,78 (H_2O) 2443,52 (N_2)	3884,48 (H_2O)	1670,18 (H_2O)	–
H_2O-O_2	3824,01 (H_2O) 1638,23 (O_2)	3920,61 (H_2O)	1667,13 (H_2O)	–
H_2O-CO_2	3796,16 (H_2O) 1363,86 (CO_2)	3911,65(H_2O) 2413,79(CO_2)	1656,8 (H_2O)	–
H_2O-NO_2	3795,63(H_2O) 1387,39 (NO_2)	3892,14 (H_2O) 1683,03 (NO_2)	1667,07(H_2O) 764,11 (NO_2)	–
H_2O-SO_2	3809,60 (H_2O) 1153,53 (SO_2)	3904,79 (H_2O) 1333,04 (SO_2)	1656,27 (H_2O)	–
H_2O-H_2S	3721,02 (H_2O) 2624,49 (H_2S)	3827,01 (H_2O) 2710,27 (H_2S)	1665,75 (H_2O) 1237,85 (H_2S)	–
$H_3O^+ -N_2$	3653,25 (H_3O^+) 2460,56 (N_2)	2880,12 (H_3O^+) 3729,53 (H_3O^+)	1714,95 (H_3O^+) 1680,98 (H_3O^+)	986,86
$H_3O^+ -O_2$	3106,69 (H_3O^+) 1625,24 (O_2)	3658,83 (H_3O^+) 3725,68 (H_3O^+)	1689,18 (H_3O^+) 1688,29 (H_3O^+)	968,37
$H_3O^+ -CO_2$	3676,78 (H_3O^+) 1369,33 (CO_2)	2752,46 (H_3O^+) 3745,16 (H_3O^+) 2427,02 (CO_2)	1703,82 (H_3O^+) 1682,01 (H_3O^+) 654,35 (CO_2); 648,48 (CO_2)	1037,07
$H_3O^+ - NO_2$	3682,16 (H_3O^+) 1293,09 (NO_2)	2314,06 (H_3O^+) 3754,23 (H_3O^+)	1735,22 (H_3O^+) 1715,24 (H_3O^+) 1662,37 (H_3O^+) 780,63 (NO_2)	1089,86
$H_3O^+ -SO_2$	3309,93 (H_3O^+) 1132,5 (SO_2)	3684,82 (H_3O^+) 3226,87 (H_3O^+) 1263,28 (SO_2)	1633,81 (H_3O^+) 1712,47 (H_3O^+) 566,7 (SO_2)	1077,77
$H_3O^+ -H_2S$	3688,68 (H_3O^+) 2626,19 (H_2S)	3773,05 (H_3O^+) 2658,83 (H_2S)	1714,4 (H_3O^+) 1580,92 (H_3O^+) 1200,49 (H_2S)	1134,84
$2H_2O-N_2$	3790,90 (H_2O)I 3695,51 (H_2O)II 2441,11 (N_2)	3895,56 (H_2O)I 3856,91 (H_2O)II	1658,14 (H_2O)I 1689,44 (H_2O)II	–
$2H_2O-O_2$	3900,3 (H_2O)I 3866,39 (H_2O)II 1636,31 (O_2)	3792,71 (H_2O)I 3668,93 (H_2O)II	1668,11 (H_2O)I 1690,78 (H_2O)II	–
$2H_2O-CO_2$	3768,88 (H_2O)I 3662,38 (H_2O)II 1361,90 (CO_2)	3890,60(H_2O)I 3847,23 (H_2O)II 2409,56 (CO_2)	1668,89 (H_2O)I 1677,83 (H_2O)II 673,49 (CO_2); 638,16 (CO_2)	–
$2H_2O-NO_2$	3754,43 (H_2O)I 3647,84 (H_2O)II 1375,62 (NO_2)	3888,77(H_2O)I 3837,91(H_2O)II 1681,02 (NO_2)	1666,04 (H_2O)I 1688,15 (H_2O)II 1681,68 (H_2O)I+II	–
$2H_2O-SO_2$	3557,01 (H_2O)II 1148,64 (SO_2)	3846,41 (H_2O)I 3817,35 (H_2O)II 3706,01 (H_2O)I 1315,6 (SO_2)	1669,42 (H_2O)I 1685,12 (H_2O)II	–

Детальное отнесение симметричных, антисимметричных, деформационных и зонтичных колебаний (для комплексов, содержащих в своем составе H_3O^+) представлены в таблице 1.

Характеристические частоты связей молекул в межмолекулярных комплексах, полученные расчетным методом, отличаются от фундаментальных частот связей изолированных молекул не более чем на 50 см^{-1} . Частоты межмолекулярных колебаний, как и следовало ожидать, лежат в области от $43,4 (\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2)$ до $744,8 (2\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2) \text{ см}^{-1}$. Частоты колебаний изолированных молекул согласуются с теоретическими и экспериментальными данными [5, 6], что подтверждает правильность результатов полученных для все исследуемых комплексов.

Частоты, обусловленные валентными колебаниями связи $\text{O}-\text{H}$ в изолированных молекулах воды, согласно расчетам, должны появляться в области 3935 ч 3778 см^{-1} . В межмолекулярных комплексах полосы соответствующих внутримолекулярных колебаний смещаются в низкочастотную область (табл. 1), что подтверждает образование комплексов с водородной связью.

В тримолекулярных комплексах $2\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ и $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{M}$, $\text{M} = \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}$ межмолекулярные частоты связей $\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ возрастают, по сравнению с эквивалентными связями в бимолекулярных комплексах $\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ на $20-100 \text{ см}^{-1}$. Частоты симметричных и антисимметричных колебаний молекулы воды в комплексах $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ изменяются незначительно, в то время как, частоты валентных колебаний

иона гидроксония заметно снижаются по мере увеличения устойчивости комплекса. Заряженные кластеры, содержащие в своем составе ион гидроксония более устойчивы, а значит, способны выступать в качестве атмосферных центров конденсации.

Выводы:

1. Устойчивость бимолекулярных комплексов вида $\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ повышается в ряду $\text{O}_2 < \text{N}_2 < \text{CO}_2 < \text{NO}_2 < \text{SO}_2 < \text{H}_2\text{S}$.
2. При замене в бимолекулярных комплексах молекулы воды на ион гидроксония устойчивость всех комплексов значительно возрастает.
3. Прочность связи $\text{H}_2\text{O}-\text{M}$ в тримолекулярных комплексах с двумя молекулами воды больше, чем в бимолекулярных для соответствующих M .
4. Присутствие третьей молекулы приводит к увеличению прочности связи $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$ в комплексах $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{M}$.
5. Смещение характеристических частот валентных колебаний молекулы воды в низкочастотную область подтверждает возможность образования тримолекулярных комплексов в атмосфере.

Таким образом, тримолекулярные комплексы в газовой фазе могут быть более устойчивы, чем бимолекулярные комплексы их фрагментов и выступать в качестве центров конденсации, сопровождающихся выделением тепла и тем самым влиять на изменение физико-химических параметров атмосферы.

17.11.2013

Список литературы:

1. Кобзев, Г. И. Спиновые эффекты в межмолекулярных кислородных комплексах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.17 / Г. И. Кобзев – Уфа, 2006. – 46 с.
2. Зверева, Н. А. Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы / Н. А. Зверева, Ш. Ш. Набиев, Ю. Н. Пономарев // Ин-т оптики атмосферы СО РАН. – Томск, 2003. – 139 с.
3. Денисов, Г. С. Водородная связь / Г. С. Денисов, Н. Д. Соколов // Химическая энциклопедия. – Москва: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1. – С. 403.
4. Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. – Москва: Мир, 1964. – 462 с.
5. Никольский, Б. П. Справочник химика / Б. П. Никольский. – Москва: Химия, 1966. – Т. 1. – 1063 с.
6. Герцберг, Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – Москва: Мир, 1969. – 772 с.

Сведения об авторах:

Заика Юлия Владимировна, аспирант Оренбургского государственного университета, e-mail: zaika.julia@mail.ru

Кобзев Геннадий Игоревич, профессор кафедры химии

Оренбургского государственного университета, доктор химических наук, доцент

Футтеркнехт Зигмунд, соискатель кафедры химии Оренбургского государственного университета 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3431, e-mail: kobzevgi@mail.ru