

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19

СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КЛАСТЕРОВ

 $\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$

А. В. Шабатина, А. В. Немухин

(кафедра физической химии)

Проведены расчеты равновесных геометрических конфигураций и гармонических частот колебаний систем $(\text{H}_2\text{O})_n$, H_2S , $\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$ неэмпирическими методами квантовой химии с учетом эффектов электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка. Полученные данные показывают, что образование смешанных кластеров сопровождается существенными изменениями в структуре и спектрах комплексов. Получены оценки сдвигов частот валентных колебаний молекулы H_2S при ее внедрении в кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Интересным вопросом в области изучения свойств веществ в конденсированной фазе является изменение параметров молекул в окружении растворителя из-за межмолекулярных сил взаимодействия, в частности вследствие образования водородных связей. Влияние растворителя проявляется в изменении геометрических конфигураций сольватных оболочек и молекулы включения, а также в сдвигах в частотах колебаний молекул внедрения.

Изменения, связанные с включением молекулы H_2S в кластер воды, можно проследить при сравнении свойств систем, содержащих и не содержащих молекулу включения. Изучению кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, содержащих небольшое количество молекул, посвящено много теоретических работ. Ясно, что при увеличении числа молекул в кластере число возможных структур, отвечающих близким энергетическим минимумам энергии, заметно возрастает [1]. В последнее время было установлено [2], что для кластеров воды, содержащих до 5 молекул, минимумом энергии обладают только циклические структуры. Гексамер, по-видимому, является первой системой, отвечающей не только циклической, но и объемным структурам [3], хотя энергии этих конфигураций достаточно близки. Для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n > 6$, кольцевая структура, состоящая из n атомов кислорода, становится невыгодной [2].

В данной работе были исследованы разные системы кластеров воды и молекулы H_2S . Основное внимание уделялось изменению колебательных свойств молекулы H_2S при ее включении в водное окружение, а также влиянию внедренной молекулы на геометрические параметры кластеров воды.

Методы

Расчеты равновесных геометрических конфигураций и гармонических частот колебаний систем $(\text{H}_2\text{O})_n$, H_2S ,

$\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$ выполнены неэмпирическими методами квантовой химии с учетом эффектов электронной корреляции, с помощью программ комплекса GAMESS [4]. Для представления молекулярных орбиталей использован библиотечный базис двухэкспонентного типа DZV с добавлением поляризационных p -функций на атомах водорода и d -функций на тяжелых атомах. Полная оптимизация геометрических параметров выполнена в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2). В качестве исходных конфигураций использованы результаты расчетов в полуэмпирическом приближении методом PM3, имеющим репутацию метода, хорошо оценивающего свойства комплексов с водородными связями.

Гексамер

Оптимизация кольцевой структуры кластера воды позволила получить шестичленное кольцо, состоящее из атомов кислорода (цикл образуется за счет водородных связей O–H...O). Полученное кольцо не является плоским, два атома кислорода выходят из плоскости на 30° в противоположных направлениях.

Расстояние между молекулами кислорода составляет 2.70 \AA . Расстояние между кислородом и водородом в молекулах H_2O имеет два значения (0.99 и 0.96 \AA), которые соответствуют двум типам атомов водорода: участвующим ($\text{H}_{\text{св}}$) и не участвующим ($\text{H}_{\text{нс}}$) в образовании водородной связи. Межмолекулярное расстояние между кислородом и водородом O...H составляет 1.72 \AA . Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [2, 5].

Замена одной молекулы H_2O на молекулу H_2S в кластере из шести молекул воды меняет параметры системы. В целом структура остается такой же, т.е. представляет

собой шестичленное кольцо из атомов кислорода и атома серы с двумя атомами кислорода, выходящими из плоскости в противоположных направлениях (рис. 1). Длины связей О–О увеличиваются (меняются в пределах 2.72–2.75 Å), а длины связей О–Н_{св} становятся короче, что указывает на ослабление водородных связей. Этот факт подтверждается также и увеличением длин связей О...Н, достигающих 1.91 Å. На длину связи кислорода с атомом водорода, не участвующим в межмолекулярном взаимодействии, молекула сероводорода не оказывает заметного влияния.

Расстояние между атомом серы и атомами водорода в невозмущенной молекуле включения составляет 1.33 Å. При включении молекулы сероводорода в кластер воды в последнем, как и в молекуле воды, появляются два типа атомов водорода – связанный и несвязанный. Длина S–H_{св} увеличивается, тогда как S–H_{нс} остается прежней.

Частоты гармонических колебаний свободной молекулы H₂S составляют: 1273 (деформационное), 2823 (валентное симметричное) и 2847 см⁻¹ (валентное антисимметричное). В водном кластере на молекулу H₂S действуют межмолекулярные силы взаимодействия, что приводит к изменениям в колебательном спектре. Вычисленный сдвиг в частотах валентных колебаний составляет +17 см⁻¹ для симметричного колебания и –215 см⁻¹ для асимметричного. Столь заметный красный сдвиг для асимметричного колебания свидетельствует о понижении прочности связи S–H при включении молекулы H₂S в водный кластер.

Октамер

По литературным данным [6], среди наиболее стабильных структур октамера воды можно выделить три объемные структуры. Циклические структуры становятся менее стабильными. Такая же тенденция прослеживается и в данной работе, хотя полученные геометрические структуры не отвечают наиболее стабильным состояниям, описанным в литературе. В наших расчетах оптимизация геометрии начиналась с пространственных структур типа объемной воды, но как для гексамера, так и для октамера мы не получили фрагментов объемной решетки.

В данной работе была получена геометрическая струк-

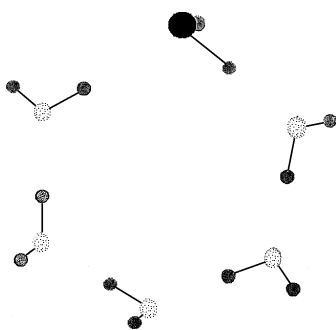


Рис. 1. Кластер H₂S·(H₂O)₅

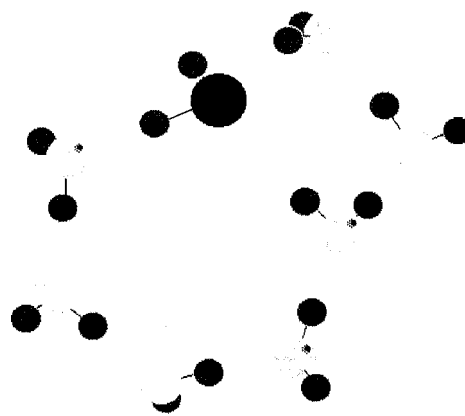


Рис. 2. Кластер H₂S·(H₂O)₇

тура кластера (рис. 2), отвечающая неплоскому шестичленному кольцу, состоящему из атомов кислорода и серы, а также двух молекул воды, координированных около атома серы. Показано, что наиболее стабильным циклом является шестичленный, и дальнейшее увеличение числа молекул воды не приводит к увеличению размеров кольца.

Расстояние между атомами кислорода менялось в пределах от 2.70 до 2.79 Å, длина связи S–O менялась в пределах 3.21–3.47 Å. На молекулы воды, находящиеся в цикле далеко от атома серы, молекула H₂S не оказала заметного влияния, и межъядерные расстояния О–Н_{св} и О–Н_{нс} сохранились такими же, как в гексамере. На близлежащие молекулы воды включение H₂S оказывает влияние, проявляющееся в уменьшении длины связи О–Н_{св} (тем не менее превышающей длину О–Н_{нс}) и в увеличении длины связи S...Н. Эти результаты согласуются с данными, полученными при расчете параметров гексамера: влияние молекулы сероводорода одинаково в различных кластерах воды. По полученным значениям длин связей О...Н можно косвенно судить о величине межмолекулярного взаимодействия. Расстояние S...Н больше расстояния О...Н, следовательно, водородная связь становится слабее при переходе к кластерам, содержащим молекулу H₂S. Параметры внедренной молекулы при переходе к октамеру остаются такими же, т.е. длина связи S–H_{св} составляет 1.35 Å, а длина связи S–H_{нс} составляет 1.33 Å. Последнее значение совпадает с длиной этой связи в невозмущенной молекуле. Окружение атома серы в октамере не такое, как в гексамере, при увеличении числа молекул воды число водородных связей с молекулой сероводорода увеличивается до трех, в то время как в гексамере их две. В обоих случаях в образовании межмолекулярных связей участвует только один атом водорода. Длины связей S...Н в октамере больше, чем в гексамере, откуда следует, что водородная связь становится слабее при увеличении числа межмолекулярных связей.

Взаимодействие с водным окружением в системе $\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$ еще сильнее, чем в гексамере, изменяет частоты валентных колебаний в молекуле H_2S (+23 и -265 см^{-1} для симметричного и асимметричного колебаний соответственно).

Мы надеемся, что результаты, полученные при определении частот колебаний неэмпирическим методом МР2, являются достаточно надежными, в отличие от неправильных результатов, полученных полуэмпирическим приближением РМ3. Из экспериментальных данных известно, что частота валентных колебаний молекулы сероводорода равна $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$. Значение этой частоты, по-

лученное методом МР2, составляет 2800 см^{-1} , а методом РМ3 – 1800 см^{-1} .

Влияние внедренной молекулы H_2S на геометрические параметры водного кластера, проявляющееся в ослаблении системы водородных связей, одинаково в гексамере и в октамере. Геометрические параметры молекулы включения в разных кластерах воды остаются такими же, тогда как окружение H_2S меняется: число водородных связей увеличивается до трех в октамере. Увеличение количества межмолекулярных связей в кластерах $\text{H}_2\text{S}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$, т.е. увеличение n , приводит к более заметным сдвигам в частотах валентных колебаний.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-03-08205).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kistenmacher H., Lie G.C., Popkie H., Clementi E.* // J. Chem. Phys. 1974. **61**. P. 546.
2. *Estrin D.A., Paglieri L., Corongiu G., Clementi E.* // J. Chem. Phys. 1996. **100**. P. 8701.
3. *Vegiri A., Farantos S.C.* // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 4059.
4. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
5. *Jonathon K.G., David C.C.* // J. Chem. Phys. 1996. **100**. P. 18014.
6. *Stillinger F.H., David C.W.* // J. Chem. Phys. 1980. **73**. P. 3384.

Поступила в редакцию 05.12.97