

Государственный комитет Российской Федерации
по высшему образованию
Удмуртский государственный университет

**Комплексообразование и электрохимические
процессы в поликомпонентных системах**

Межвузовский сборник научных трудов

Ижевск
Издательство Удмуртского университета
1996

УДК 539.142

И.Б.ШИРОБОКОВ, А.В.ТИМОФЕЕВ, М.А.ПЛЕТНЕВ

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск

ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА CNDO/2 ДЛЯ РАСЧЕТА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ВОДЫ

Проведены расчеты молекулы воды и ее димера методом CNDO/2. Показано, что данный метод правильно передает строение одиночной молекулы воды и строение димера. Показана ограниченность данного метода для расчета парного межмолекулярного взаимодействия для систем из большого числа молекул на примере расчета структуры жидкой воды.

Статистическая теория жидкостей, в отличие от более простых решетчатых и структурных теорий, не использует предположений о структуре жидких тел. С помощью ее методов, использующих в качестве параметров лишь параметры межмолекулярного взаимодействия, возможен расчет как термодинамических, так и структурных характеристик жидкостей, которые имеют особенно большое значение при моделировании, например воды и водных растворов. В статистических методах моделирования (метод Монте Карло (ММК), метод молекулярной динамики), широко применяемых в этой области, обычно используются модельные аналитические потенциалы взаимодействия молекул типа потенциала Леннарда-Джонса [1]. В тех же случаях, когда для изучаемой системы неизвестен вид межмолекулярного взаимодействия можно воспользоваться квантово-механическими методами, при этом структура и свойства

жидкости выводятся из электронных свойств составляющих ее молекул.

Целью данной работы является изучение применимости полупирического метода CNDO/2 для расчета межмолекулярного взаимодействия при моделировании воды ММК и сравнении результатов расчета с экспериментальными, а также вычисленными с применением аналитического потенциала.

Работа состоит из трех частей. В первой части производится расчет изолированной молекулы воды методом CNDO/2, во - второй - димера, в третьей - ММК ансамбля из 125 и 1000 молекул воды. По результатам расчета строились функции радиального распределения (ФРР), которые сравнивались с аналогичными функциями из литературы и полученными ранее аналогичными методами для 216 молекул воды с применением аналитического потенциала.

Одиночная молекула воды

Во всех расчетах использовались следующие электронные конфигурации атомов: О ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$), Н ($1s^1$); заряд на атоме кислорода +8, на атомах водорода +1.

Расчет геометрических характеристик и электронного строения одиночной молекулы воды проводился по нескольким направлениям:

1. В целях получения оптимальной геометрической конфигурации молекулы были изучены зависимости полной энергии

молекулы от длины связей O—H (вариант а) и угла H—O—H (вариант б) при фиксировании одного из указанных параметров и изменении второго. В качестве исходной конфигурации использовали геометрические характеристики, представленные в [1,2]. Полученные потенциальные диаграммы представлены на рис 1 и 2, а характеристики молекулы представлены в таблице 1.

Таблица 1

Геометрические и энергетические характеристики молекулы воды

Расчет	Угол H—O—H	R_{OH}	$-E$, эВ	$+q(H)$	$-q(O)$
Литература [1,2]	104.523	0.9572	2080.6	0.135	0.270
Расчет 1а	104.523	1.0144	1409.0	—	—
Расчет 1б	113.777	0.9572	1406.0	—	—
Расчет 2а	113.78	1.014	1414.15	0.086	0.172
Расчет 2б	112.30	1.016	1414.6	0.084	0.168

2. Для проверки возможности существования конфигурации молекулы, которой отвечает более устойчивое состояние (с меньшей энергией), чем в конфигурации полученной выше, нами была исследована система, состоящая из двух атомов водорода и одного атома кислорода, помещенных в кубическую ячейку с длиной ребра

10 Å. Начальное положение атомов задавалось произвольно. На ячейку были наложены периодические граничные условия. Для поиска глобального минимума системы применяли:

а) метод Монте-Карло. В этом случае максимальный сдвиг каждого атома вдоль осей координат составлял 0.15 Å.

б) метод Девидона-Флетчера-Пауэлла поиска минимума функции нескольких переменных.

В ходе расчета по каждому из методов получились близкие между собой результаты, представленные в таблице 1.

Сравнение с литературными данными показывает в целом удовлетворительное описание геометрии молекулы и несколько заниженные значения энергии и зарядов на атомах водорода и кислорода.

Энергетические характеристики молекулярных орбиталей и вклады атомных орбиталей атомов кислорода и водорода, рассчитанные в данной работе и в сравнении с данными из работы [2], представлены в таблице 2.

Согласно данным квантово-механического расчета, МО молекулы воды имеют вид:

$$\varphi_{2a1} = 0.888 (2sO) + 0.039 (2p_zO) + 0.323 (1sH_a + 1sH_b),$$

$$\varphi_{1b2} = -0.769 (2p_xO) + 0.451 (1sH_a - 1sH_b),$$

$$\varphi_{2a1} = -0.288 (2sO) + 0.823 (2p_zO) + 0.345(1sH_A + 1sH_B),$$

$$\varphi_{1b1} = 1 (2p_yO).$$

Таблица 2

Орбитальные энергии и коэффициенты разложения

МО а.е.		H _b	O				H _a
Расчет	[2]	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s
-1.422	-1.183	0.323	0.888	—	—	0.039	0.323
-0.739	-0.682	-0.451	—	-0.769	—	—	0.451
-0.693	-0.542	0.345	-0.288	—	—	0.823	0.345
-0.653	-0.463	—	—	—	1.000	—	—

Таким образом, расчет геометрических и энергетических характеристик воды методом CNDO/2 показал удовлетворительное согласие с литературными и экспериментальными данными по строению молекулы воды.

Расчет димера $(H_2O)_2$

Исследование димера воды производилось также двумя способами:

1. Методом Монте-Карло, когда одна молекула закреплялась в центре ячейки, а другая свободно перемещалась вокруг нее;

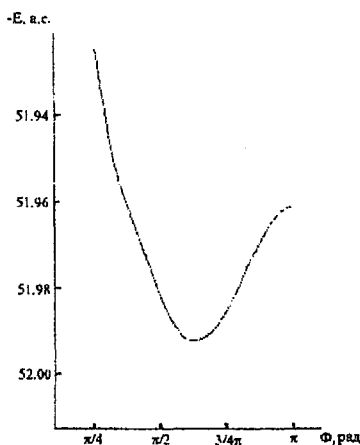
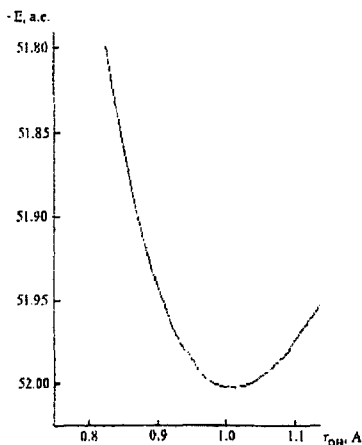


Рис.1. Потенциальная диаграмма изменения длины связей при угле Н-О-Н 104.523°

Рис.2. Потенциальная диаграмма изменения угла Н-О-Н при длине связи 0.9573 Å

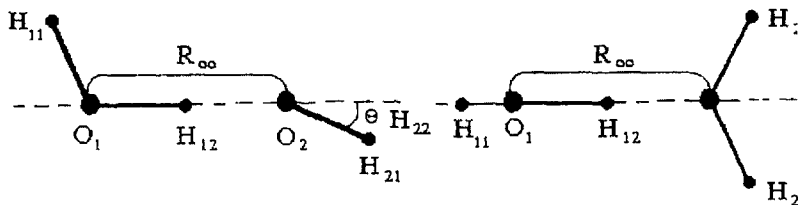
2. Путем получения зависимости полной энергии системы от расстояния между атомами кислорода при сближении молекул в конфигурации, описанной в литературе [3,4].

По результатам расчета строение димера имеет вид, изображенный на рис. 3, а потенциальная диаграмма, отображающая взаимодействие 2-х сближающихся молекул в данной конфигурации, на рис. 4. Получены следующие результаты:

Таблица 3

Расчет димера $(\text{H}_2\text{O})_2$

Данные	$R_{\infty}, \text{\AA}$	φ , град	Еводор.св
Расчет	2.66	30-40	9.29
Литература [3,4,5]	2.7-3.0	50-55	8-29

Рис. 3. Строение димера $(\text{H}_2\text{O})_2$: а - вид сбоку; б - вид сверху

Параметры взаимодействия соответствуют параметрам образования водородной связи. Анализ перераспределения зарядов в димере показывает (рис. 5), что электронная плотность смещается в сторону второй молекулы. Это, видимо, следует рассматривать как образование ионов H_3O^+ и OH^- при разрыве связи O_1H_{12} и образовании H_{12}O_2 .

Таким образом, можно сказать, что метод CNDO/2 довольно точно передает взаимодействие молекул двух молекул воды и образование димера.

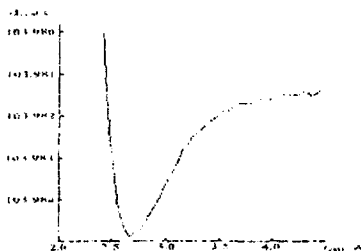


Рис. 4. Потенциальная диаграмма для сближения двух молекул воды

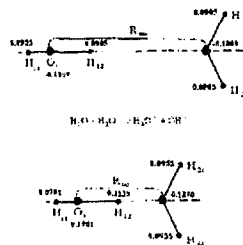


Рис. 5. Перераспределение зарядов: а - две изолированные молекулы; б - при сближении двух молекул воды на оптимальное расстояние

Расчет ансамбля молекул воды

Для расчета использовалась система из 125 и 1000 молекул воды, геометрические характеристики которых были получены выше. Молекулы воды помещались в кубическую ячейку, размер ребра которой выбирался так, чтобы плотность воды совпадала с плотностью жидкой воды при соответствующей температуре. Начало координат совпадало с центром куба, а координатные оси направлены перпендикулярно его граням. Положение молекул воды в пространстве задавалось декартовыми координатами ядер атомов кислорода. В

начальном состоянии все молекулы воды ориентировались вдоль одной из координатных осей. Далее применялся стандартный алгоритм Метрополиса для поиска минимума энергии системы.

Максимальное смещение по каждой оси координат и углы поворота вокруг одной из них составил 0.1 Å и 0.2 рад. Для осуществления наиболее полного моделирования поведения системы на нее накладывались периодические граничные условия. В ходе расчета учитывались размеры атомов, что позволяло предотвратить одновременное местоположение двух молекул воды в одной точке пространства.

Подсчет потенциальной энергии системы осуществляли по формуле

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n u_{i-j}(R_{ij}) ; i=1; j=1,$$

где u_{i-j} - межмолекулярный потенциал взаимодействия вода-вода;

R_{ij} - расстояние между i и j молекулами воды.

При подсчете полной потенциальной энергии частиц системы учитывались только парные взаимодействия. В качестве потенциалов межмолекулярного взаимодействия молекул воды использовали:

а) потенциал Маленкова-Полтева (МП) [6], где потенциальная энергия взаимодействия двух молекул воды рассматривается как сумма атом-атомных потенциалов (O-O; H-H; O-H). Дополнительно на систему накладывался геометрический критерий образования водородной связи: расстояние O-O не более 3 Å и угол 40-50°.

б) для расчета парного межмолекулярного взаимодействия использовали значение энергии взаимодействия двух молекул воды, рассчитанное методом CNDO/2.

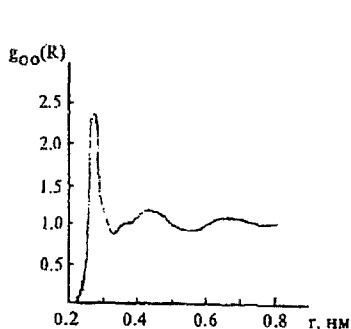


Рис. 6. Функция радиального распределения для молекул жидкой воды (эксперимент) [4]

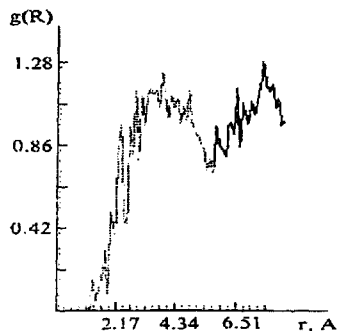


Рис. 7. Функция радиального распределения для молекул воды (число молекул 125; метод CNDO/2)

Вид функций радиального распределения приведен на рис. 6 для реальной воды; рис. 9 - расчет по методу а); рис. 7, 8 - расчет по методу б).

В обоих расчетных методах можно отметить наличие ближнего порядка и сглаживание пиков функций с увеличением расстояния. Расчет по методу б) показывает значительное отклонение вида ФРП от экспериментально полученных и рассчитанных с использованием модельного потенциала.

Различие кривых связано, в основном, с положением и формой первого максимума, который соответствует первой координационной

сфере и значению координационного числа. Основные параметры, характеризующие полученные ФРР, представлены в таблице 4.

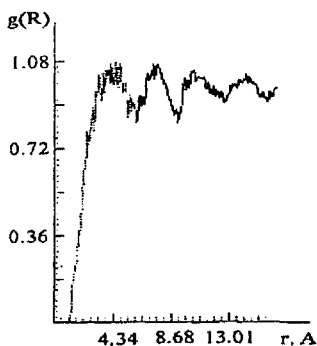


Рис. 8. Функция радиального распределения для молекул воды (число молекул 1000; метод CNDO/2).

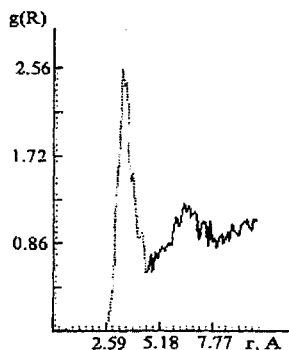


Рис. 9. Функция радиального распределения для молекул воды (число молекул 216; потенциал Полтеева-Маленкова).

Таким образом, применение метода CNDO/2 для расчета парного межмолекулярного взаимодействия для ансамбля молекул не приводит к правильному виду ФРР и позволяет получить лишь качественную картину. Модели с эмпирическими потенциалами лучше согласуются с экспериментом. Это связано с тем, что модельные потенциалы параметризуются специально для того, чтобы воспроизводить свойства жидкости. Полуэмпирические методы же обычно параметризуются под свойства изолированных молекул. При

этом, когда энергия системы представлена в виде суммы парных взаимодействий, может возникнуть большая ошибка, связанная с неучетом коллективного взаимодействия системы как единого целого.

Таблица 4

Расчет	Число молекул	Положение I максимума, <i>nm</i>	Координационное число воды (усред.)
CNDO/2	1000	0.365	11.90
CNDO/2	125	0.375	10.33
Потенциал МП	216	0.325	5.44
Эксперимент [1,4]		0.290	4.4 - 4.6

Выводы

1. Проведены расчеты молекулы воды и ее димера методом CNDO/2. Показано, что данный метод правильно передает строение одиночной молекулы воды и строение димера.

2. Проведены модельные расчеты жидкой воды с использованием потенциала Маленкова-Полтева и расчеты, когда для расчета парного межмолекулярного взаимодействия использовали значение энергии взаимодействия двух молекул воды, рассчитанное методом CNDO/2, показывающее, что в данной параметризации расчет не приводит к согласию с экспериментальной функцией радиального распределения, хотя наблюдается в целом правильная качественная картина.

3. Таким образом, метод CNDO/2 в используемой параметризации удовлетворительно передает свойства изолированных молекул, но малоприменим к использованию его для расчета ансамбля молекул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ергин Ю.В. Магнитные свойства и структура растворов электролитов. М.: Наука, 1983. 184с.
2. Жоголев Д.А., Волков В.Б. Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул. М.: Наука, 1976.
3. Бэкингом Э., Клаверье П., Гейн Г., Шустер П. Межмолекулярное взаимодействие: от двухатомных молекул до биополимеров. М.: Мир, 1981.
4. Симкин Б.Я., Шейхет К.И. Квантово химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 256с.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1977. 280с.
6. Бушуев Ю.Г. Дисс... канд. хим. наук. Иваново, 1990.