

Н.А. Зверева, Ш.Ш. Набиев, Ю.Н. Пономарев

ЭНЕРГИИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ $S_0 \rightarrow S_1$ НИЖНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

*Томский государственный университет
Сибирский физико-технический институт, г. Томск
РНИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 22.06.99 г.

Представлены расчеты энергии вертикальных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ в комплексах с водородной связью, которые могут образовываться в атмосфере при взаимодействии молекул воды между собой или с другими водородсодержащими молекулами. В рассмотренных комплексах энергия возбуждения локализуется на O–H-связи одной из молекул H_2O . Это приводит к сохранению ридберговского характера перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и фотодиссоциационного типа полосы поглощения, соответствующей данному переходу, как и для мономера воды.

Взаимодействие молекул в комплексе приводит к сдвигу максимума полос поглощения $(H_2O \dots HF)_n$, $n = 1 - 4$, и $(H_2O)_n$, $n = 2 - 6$, комплексов в «голубую» область относительно аналогичных полос поглощения мономера воды и их уширению.

Оценки показывают, что этот сдвиг для комплексов $(H_2O)_n$, $n = 2 - 6$, составляет от 5566 (димер) до 7259 cm^{-1} (кластер), а для комплексов $(H_2O \dots HF)_n$ ($n = 1, 3, 4$ -олигомерная структура) от 6211 ($n = 1$) до 7582 ($n = 4$) и 8550 cm^{-1} ($n = 2$ -циклическая структура).

1. Введение

Вертикальные переходы $S_0 \rightarrow S_1$ в комплексах с водородной связью могут образовываться в атмосфере при взаимодействии молекул H_2O между собой или молекул H_2O с другими водородсодержащими молекулами, например такими, как HF, являющимися одним из наиболее экологически опасных компонентов в выбросах ряда промышленных предприятий.

Молекулярные комплексы $(H_2O)_n$ представляют интерес для анализа процессов ослабления оптической радиации в атмосфере, в том числе в облаках. В частности, вклад таких оптически активных комплексов в наблюдаемое экспериментально аномальное ослабление оптической радиации облаками [1] строго не оценен.

Комплексы типа $(H_2O)_n(HF)_m$ могут возникать и существовать в шлейфах промышленных предприятий. Молекулы HF образуются практически на всех стадиях взаимодействия гексафторида урана и продуктов его гидролиза в выбросах предприятий ядерного топливного цикла. Эти молекулы при взаимодействии с атмосферным водяным паром могут образовывать устойчивый газофазный комплекс (гидрат) $HF \dots H_2O$, а также слабосвязанные нежесткие молекулярные комплексы донорно-акцепторного типа $(HF)_n \dots (H_2O)_m$ с несколькими типами движений большой амплитуды (ДБА) [2–4]. Полосы поглощения таких комплексов могут быть использованы для дистанционного анализа состава и мощности выбросов предприятий ядерного топливного цикла или других предприятий, выбрасывающих в атмосферу химически активные соединения фтора.

Комплексы типа $(H_2O)_n$, $(HF)_m$, $(H_2O)_n(HF)_m$ интересны также с точки зрения фундаментальной спектроскопии. Детальное изучение эффектов структурной нежесткости (особенно для молекул и молекулярных комплексов с несколькими типами ДБА) стимулирует развитие нового направления в спектроскопии молекул, слабосвязанных

комплексов и обеспечивает получение новых данных для развития и уточнения ряда положений молекулярной и химической физики, теории реакционной способности, термодинамики и комплексообразования и др. [4].

2. Методика и результаты расчетов

Конкретные системы, рассматриваемые в данной работе, представляют собой кластеры водяного пара $(H_2O)_n$, где $n = 2 - 6$, комплексы $(HF \dots H_2O)_n$ при $1 \leq n \leq 4$. Возбужденные электронные состояния S_1 таких комплексов получают при возбуждении электрона с дважды занятой молекулярной орбитали Φ_n на первую свободную орбиталь Φ_v (при комбинировании с соответствующей спиновой функцией). Характер этих орбиталей определяет природу электронного возбужденного состояния и тип электронного перехода. Комплекс при этом рассматривается как супермолекула. О характере электронного термина, на который осуществляется переход, можно судить по перераспределению электронной плотности и сечению поверхности потенциальной энергии электронного возбужденного состояния. Энергия вертикального перехода $S_0 \rightarrow S_1$ рассчитывалась как разность полных энергий $E(S_0)$ и $E(S_1)$, определяемых двумя методами: самосогласованного поля (ССП) и ограниченного Хартри–Фока (ОХФ) для открытых оболочек [5–8].

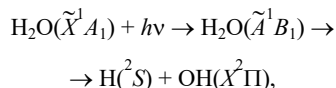
Оптимальная геометрия каждого комплекса определялась по методу BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shano) [9] с использованием базиса 6–31G* и пакета программ MONSTERGAUSS [10].

3. Результаты и их обсуждение

Полученные значения энергий возбуждения ϵ для переходов $S_0 \rightarrow S_1$ комплексов $(H_2O)_n$ и $(H_2O \dots HF)_n$ приведены в табл. 1. Энергия возбуждения для рассматриваемых комплексов локализована на одной из связей молекул воды, вхо-

дящей в их состав. Этот факт следует из анализа перераспределения электронной плотности. Растяжение связи ОН молекулы H_2O , на которой локализовано возбуждение, указывает на диссоциационный характер электронного термина $E(S_1)$.

Фотодиссоциационный характер состояния \tilde{A}^1B_1 , определяющий первую полосу поглощения мономера воды ($\lambda \sim 165$ нм)



достаточно хорошо известен [14].

Таблица 1

Энергии ϵ вертикальных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ комплексов $(H_2O)_n$ и $(H_2O...HF)_n$ (ОХФ, базис 4-31G)

n	$\epsilon, (H_2O)_n, \text{эВ}$	n	$\epsilon, (H_2O...HF)_n, \text{эВ}$
1	7,8(мономер)		
2	8,35(димер)	1	8,57(димер)
3	8,4(цикл.)		
4	8,7(цикл.)	2	8,86(цикл.)
5	8,63(цикл.)	3	8,64(полимер)
6	8,51(цикл.)	4	8,74(полимер)

В рассматриваемых в данной работе комплексах сохраняется ридберговская природа электронного состояния S_1 , тип электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ можно определить как $\pi \rightarrow \sigma^*$.

В табл. 2 приведены некоторые физико-химические свойства комплекса $H_2O...HF$ и энергии электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ мономеров HF и H_2O (с учетом энергии нулевых колебаний) в сравнении с данными работ [11–14].

Таблица 2

Физико-химические свойства $H_2O...HF$ комплекса и ϵ для мономеров HF и H_2O

$R_{OH}, \text{Å}$	$D_e, \text{ккал/моль}$	Валентный угол (H...OF), град	$\epsilon, HF, \text{эВ}$	$\epsilon, H_2O, \text{эВ}$
2,71 ¹¹	9,29 ¹¹	—	$\sim 10,4^{14}$	7,4 ¹⁴
2,72 ¹²	9,1 ¹²	—	—	—
2,65 ¹³	10,2 ¹³	4,5 ¹³	—	—
2,72*	9,55*	3,7*	$\sim 10^*$	7,6*

* Собственный расчет.

Данные этой таблицы свидетельствуют о хорошем согласии полученных результатов с экспериментальными и расчетными данными других авторов [11–14].

При электронном переходе $S_0 \rightarrow S_1$ для рассматриваемых комплексов наблюдается смещение максимума полосы поглощения в высокочастотную область относительно поглощения мономера воды (рис. 1), что свидетельствует об ослаблении водородной связи [15].

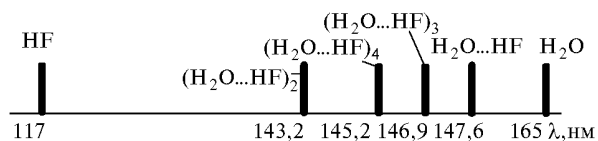


Рис. 1. Относительное положение максимумов полос поглощения комплексов $(H_2O...HF)_n$

Действительно, рассчитанные энергии связи D_e для димера воды [16] и димера $H_2O...HF$ в электронном состоянии S_1 имеют значения 2 и 1,6 ккал/моль соответственно. Энергии связи D_0 для основного состояния S_0 димеров $(H_2O)_2$ и $(H_2O...HF)_2$ равны 5,5 и 9,55 ккал/моль. Смещение чисто электронного перехода, по Пиментелу [15], определяется разностью энергий связи в основном и возбужденном состояниях (D_e^0 и D_e^*): $\Delta v = v_{\text{компл}} - v_{\text{мономер}} = D_e^0 - D_e^*$. Смещение максимума полосы поглощения зависит не только от разности D_e^0 и D_e^* , но и от величины франк-кондоновских энергий ω_e , так как при поглощении частоты ν система попадает в некоторую точку верхней потенциальной поверхности, которой соответствует неравновесное значение ω_e потенциальной энергии. Для димера воды $\omega_e = 12,5$ ккал/моль, для $H_2O...HF - \omega_e = 3,77$ ккал/моль и соответственно для димера $(H_2O)_2 \Delta v_e = 0,65$ эВ и $\Delta v_{\text{max}} = D_e^0 - D_e^* + \omega_e = 0,69$ эВ, а для димера $(H_2O...HF)_2$ имеем $\Delta v_e = 0,77$ эВ и $\Delta v_{\text{max}} = 0,5$ эВ. Смещение частот Δv попадает в интервал 0,65–0,69 эВ для димера воды и 0,5–0,77 эВ для $H_2O...HF$. Для комплексов $(H_2O...HF)_n, n = 1 - 4$, наибольший сдвиг Δv_e наблюдается для циклической структуры $(H_2O...HF)_2$ с $D_e^0 = -14,68$ ккал/моль, а именно $\Delta v_e = 1,06$ эВ. Для олигомерных структур $(H_2O...HF)_3, (H_2O...HF)_4$ с $D_e^0 = -7,59$ ккал/моль и $D_e^0 = -8,39$ ккал/моль соответствующие значения Δv_e равны 0,84 и 0,94 эВ. Оптимальная геометрия комплексов $(H_2O)_n, n = 2 - 6$, представлена в работах [16, 17], оптимальная геометрия комплексов $(H_2O...HF)_n, n = 1 - 4$, на рис. 2–4 и в табл. 3–6.

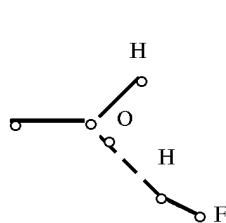


Рис. 2

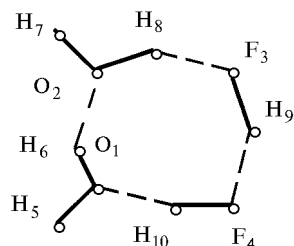


Рис. 3. Геометрическая структура $(H_2O...HF)_2$ -комплекса

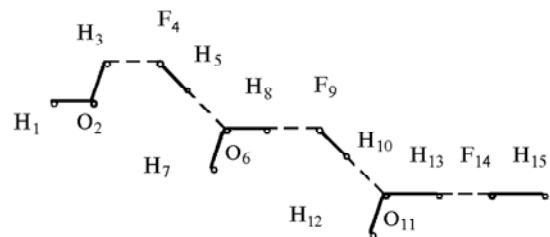


Рис. 4. Геометрическая структура $(H_2O...HF)_3$ -комплекса

Таблица 3

Геометрия комплекса $H_2O...HF$

Длины связей, Å	Валентные углы, град	Торсионные углы, град
R(OH) 0,949	НОН 106,4	РН...ОН 88,2
R(H...O) 1,805	РН...О 172,9	—
R(FH) 0,921	Н...ОН 125,0	—
R(FO) 2,720		

Геометрия (H ₂ O...HF) ₂ комплекса				
Длины связей, Å	Валентные углы, град		Торсионные углы, град	
	R(O ₁ O ₂)	2,769	F ₃ O ₂ O ₁	84,0
R(FO)	2,827	H ₅ O ₁ O ₂	126,0	H ₅ O ₁ O ₂ F ₃
R(F ₃ F ₄)	2,588	H ₆ O ₂ F ₃	92,6	H ₆ O ₂ F ₃ F ₄
R(H ₈ O ₂) _b	0,953	H ₇ O ₂ F ₃	119,6	H ₇ O ₂ F ₃ F ₄
R(H ₆ O ₁) _b	0,958	H ₈ F ₃ F ₄	96,6	H ₈ F ₃ F ₄ O ₁
R(H ₅ O ₁) _f	0,946	H ₉ F ₃ O ₂	98,7	H ₉ F ₃ O ₂ O ₁
R(H ₇ O ₂) _f	0,947	H ₁₀ F ₄ F ₃	102,5	H ₁₀ F ₄ F ₃ O ₂
R(H ₆ ...O ₂)	1,874	—	—	—
R(H ₈ ...F ₃)	1,908	—	—	—
R(H ₉ F ₃)	0,929	—	—	—
R(H ₁₀ F ₄)	0,940	—	—	—

Таблица 5

Геометрия комплекса (H ₂ O...HF) ₃				
Длины связей, Å	Валентные углы, град		Торсионные углы, град	
	R(O ₂ H ₁) _f	0,949	H ₃ O ₂ H ₁	105,0
R(O ₂ H ₃) _b	0,953	H ₇ O ₆ O ₈	107,3	H ₅ F ₄ H ₃ O ₂
R(F ₄ H ₃)	1,994	H ₁₂ O ₁₁ H ₁₃	107,5	O ₆ H ₅ F ₄ H ₃
R(F ₄ H ₅)	0,929	F ₄ H ₃ O ₂	190,8	H ₇ O ₆ F ₄ H ₃
R(H ₆ ...O ₅)	1,724	H ₅ F ₄ H ₃	120,8	H ₈ O ₆ F ₄ H ₃
R(O ₆ H ₇) _f	0,947	H ₇ O ₆ H ₅	127,7	F ₉ O ₆ F ₄ H ₃
R(O ₆ H ₈) _b	0,955	H ₁₀ F ₉ H ₈	131,3	H ₁₀ F ₉ O ₆ F ₄
R(F ₉ ...H ₈)	1,876	H ₁₂ O ₁₁ H ₁₀	129,1	O ₁₁ F ₉ O ₆ F ₄
R(H ₁₀ F ₉)	0,929	H ₁₅ F ₁₄ H ₁₃	139,3	H ₁₂ O ₁₁ F ₉ O ₆
R(O ₁₁ H ₁₀)	1,721	F ₉ H ₈ O ₆	180,0	H ₁₃ O ₁₁ F ₉ O ₆
R(O ₁₁ H ₁₂) _f	0,948	O ₆ H ₅ F ₄	180,0	F ₁₄ O ₁₁ F ₉ O ₆
R(O ₁₁ H ₁₃) _b	0,952	—	—	H ₁₅ O ₁₁ F ₉ O ₆
R(F ₁₄ H ₁₃)	1,989	—	—	—
R(F ₁₄ H ₁₅)	0,914	—	—	—

Таблица 6

Геометрия комплекса (H ₂ O...HF) ₄				
Номер атома	Координаты, Å			
	Атом	X	Y	Z
1	H	0,000	0	0,000
2	O	0,000	0	0,946
3	H	0,919	0	1,192
4	F	2,907	0	1,303
5	H	3,432	0	0,534
6	O	4,421	0	-0,863
7	H	4,140	0	-1,766
8	H	5,376	0	-0,863
9	F	7,234	0	-0,896
10	H	7,790	0	-1,644
11	O	8,821	0	-2,980
12	H	8,600	0	-3,900
13	H	9,773	0	-2,916
14	F	11,650	0	-2,822
15	H	12,274	0	-3,508
16	O	13,446	0	-4,755
17	H	14,381	0	-4,588

N.A. Zvereva, Sh.Sh. Nabiev, Yu.N. Ponomarev. Energies of Vertical Transitions S₀ → S₁ of Low Electronic States of Optical Active Hydrogen Bonding Complexes.

The calculations of the vertical transition S₀ → S₁ energies were performed for complexes which can be formed in the atmosphere from interaction between water molecules and other molecules with hydrogen atom (for example, HF molecule). The excitation energy is localized in the OH bond of one of the water molecule, what leads to preservation of Rydberg character of the S₀ → S₁ transition and photodissociation type of absorption band.

Molecules interaction results in maximum absorption band shift of (H₂O)_n, n = 2 – 6, and (H₂O...HF)_n, n = 1 – 4, to the blue region with respect to water monomer and broadening of these absorption bands. It was determined that these shifts for the (H₂O)_n, n = 2 – 6, complexes are 5566 cm⁻¹ (water dimer) and 7259 cm⁻¹ (water cluster), for the (H₂O...HF)_n (n = 1,3,4-oligomer structure) they are 6211 cm⁻¹ (n = 1) – 7582 cm⁻¹ (n = 4) and 8550 cm⁻¹ (n = 2-cyclic structure).

Номер атома	Координаты, Å			
	Атом	X	Y	Z
18	H	13,324	0	-5,700
19	F	13,030	0	-7,671
20	H	13,670	0	-8,389

Выводы

В рассмотренных комплексах энергия возбуждения локализуется на O–H-связи одной из молекул H₂O. Это приводит к сохранению ридберговского характера перехода S₀ → S₁ и фотодиссоциационного типа полосы поглощения, соответствующей данному переходу, как и для мономера воды.

Взаимодействие молекул в комплексе приводит к сдвигу максимума полос поглощения (H₂O...HF)_n, n = 1 – 4, и (H₂O)_n, n = 2 – 6, комплексов в коротковолновую область относительно аналогичных полос поглощения мономера воды, а также их уширению.

Оценки показывают, что упомянутый сдвиг для комплексов (H₂O)_n, n = 2 – 6, составляет от 5566 (димер) до 7259 см⁻¹ (кластер), а для комплексов (H₂O...HF)_n (n = 1,3,4-олигомерная структура) от 6211 (n = 1) до 7582 (n = 4) и 8550 см⁻¹ (n = 2-циклическая структура).

Данная работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 99-05-64564).

- Zdenek S. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 367–371.
- Bunker P.R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7432–7440.
- Стариков В.И., Тютерев В.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.
- Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Изв. АН. Сер. Хим. 1999. N 8.
- Roothaan C.C.J. // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 179–185.
- Hirao K. and Nakatsuji N. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 1457–1462.
- Hirao K. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 3215–3222.
- Carbo R. and Riera J.M. Lecture notes in chemistry. V. 5. A general SCF theory. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- Fletcher R. // Computer J. 1970. V. 13. P. 317.
- Peterson M. and Poirer R. MONSTERGAUSS-90. Department of Chemistry. University of Toronto and Memorial University of Newfoundland. St. John's. Newfoundland.
- Бульчев В.П. // Молекулярная спектроскопия / Под ред. Г.С. Денисова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. Вып. 2. С. 3–10.
- Del Bene J.E. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2874–2881.
- Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. С. 1274.
- Правилон А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992. 350 с.
- Мейстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул / Под ред. Г.А. Григенч. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 206 с.
- Зверева Н.А., Булдаков М.А., Инполютов И.И., Терпугова А.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1993. Т. 36. N 3. С. 11–15.
- Xantheas S.S., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. N 11. P. 8774–8792.