

Анализ межмолекулярных крутильных колебаний в димере воды.

И.А. Мартынов¹, Л.А. Богданова¹, Н.Д. Карасев¹.

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

С появлением вычислительных машин, стало возможно решить проблему поглощения излучения в атмосфере с помощью современных численных методов. Как известно, основная доля поглощаемого излучения в ближнем инфракрасном диапазоне вблизи линии $\nu = 3520 \text{ см}^{-1}$ (2.84 мкм) [1] приходится на димеры воды, поэтому важно знать распределение их концентрации в зависимости от температуры и давления паров воды в атмосфере. Цель нашей работы – анализ межмолекулярных крутильных колебаний в димере воды.

Для вычисления концентрации необходимо рассчитать статистические суммы димеров воды. Можно показать, что сумма по состояниям в простейшем случае – произведение 4 составляющих: поступательной, вращательной, колебательной и электронной [2]. Основная трудность заключается в корректном подсчете статистической суммы межмолекулярных колебаний [3]. Согласно [3], характеристические температуры межмолекулярных колебаний равны $\theta_{DT} = 126.6\text{K}$ $\theta_{AW} = 148.1\text{K}$ $\theta_{AT} = 155.3\text{K}$ $\theta_{OOS} = 205.7\text{K}$ $\theta_{IPB} = 437.3\text{K}$ $\theta_{OPB} = 752.4\text{K}$, моды этих колебаний представлены на рис 1. Поскольку при нормальных условиях колебательные степени свободы DT (Donor Torsion), AW (Acceptor Wag), AT (Acceptor Torsion) возбуждены, было выдвинуто предположение, что крутильные колебания могут перейти в свободное вращение, однако квантово-химический расчет с помощью программы «Gamess» [4], проведенный в базисе функций aug-cc-pVDZ и методом MP2 [5] показал, что потенциальные барьеры вращения для мод DT, AW, AT высоки по сравнению с тепловой энергией при нормальных условиях атмосферы.

Параллельно был произведен расчет суммы по состояниям для трёх случаев заторможенного вращения (DT, AW, AT) по приближенному методу Питцера [2]. Несмотря на то, что анализ потенциальной энергии показал, что вращения не будет, результаты расчета статистических сумм могут быть применены к случаю метастабильного димера, в котором наличие заторможенного вращения практически не вызывает вопросов.

Литература

1. *L'Escuyer T.* Water dimer atmospheric absorption. Dalhousie university Halifax, Nova Scotia, 1997
2. *Годнев И.Н.*, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. – Государственное Издательство Техничко-Теоритической Литературы, Москва 1956. – 419 с.
3. *М. Ю. Третьяков, М. А. Кошелев, Е. А. Серов, В. В. Паршин, Т. А. Одинцова, Г. М. Бубнов* Димер воды и атмосферный континуум. - Успехи Физических Наук. - Ноябрь – 2014 –Т. 184 - № 11
4. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/>
5. *К. Lammertsma, B.V. Prased* // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – p. 2348-2351.
6. *Кларк Дж., Макчасни М.* Динамика реальных газов. - М.:Мир, 1967 г. – 554 с.

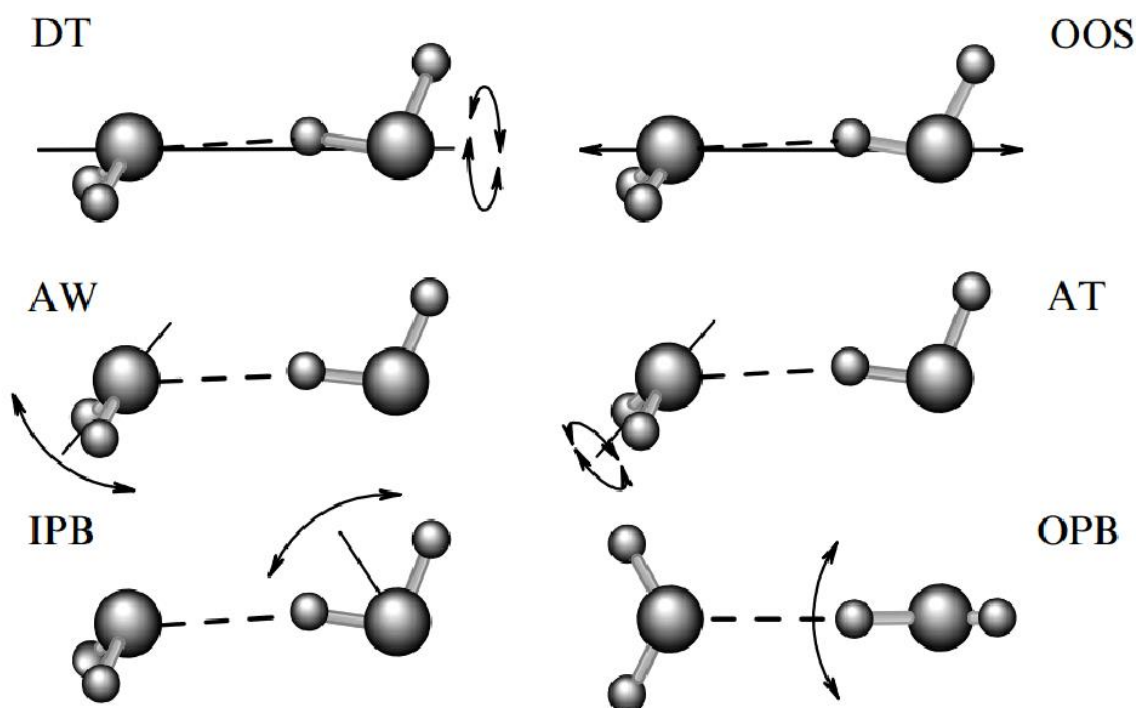


Рис.1 Шесть нормальных колебательных межмолекулярных мод димера воды. DT (Donor Torsion) – скручивание донора; OOS (O-O Stretch) – растяжение O-O связи; AW (Acceptor Wag) – качание акцептора; AT (Acceptor Torsion) – скручивание акцептора; IPB (In Plane Bend) – изгиб водородной связи в плоскости симметрии димера; OPB (Out of Plane Bend) – изгиб водородной связи перпендикулярно плоскости симметрии.