

ВОДНЫЕ КЛАСТЕРЫ: СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

А.В. Карговский

Выполнен численный расчет структур и колебательных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния малых структурных фрагментов воды на основе решения молекулярного уравнения Шредингера методом *X3LYP* в базисе *aug-cc-pVQZ*. Обсуждаются спектральные особенности и эволюция свойств водородных связей в кластерах с увеличением размера. Полученные результаты могут быть использованы для расчетов воды методом молекулярной динамики.

Введение

Вода играет важную роль во многих физических, химических и биологических системах. Ее молекулы образуют сильно полярные водородные связи, обуславливая ее аномальные физические и химические свойства. Исследование нейтральных водных кластеров может дать описание на молекулярном уровне свойств жидкой воды. Современные *ab initio* квантово-химические методы и спектроскопия высокого разрешения значительно преуспели в описании таких структур. В последние годы появился ряд работ по теоретическому исследованию колебательных спектров малых кластеров. В [1,2] авторы использовали *ab initio* метод молекулярных орбиталей теории самосогласованного поля Хартри – Фока *HF* [3] в базисе *4-31G* для предсказания в гармоническом приближении частот и интенсивностей инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-5,8}$. В серии схожих исследований [4–6] были определены колебательные спектры ($n = 5 - 9$) с использованием теории *HF* в базисах *6-311G(d)* и *6-311G(d,p)*. В работах [7–12] можно найти ИК- и КР-спектры некоторых кластеров, полученные на разных уровнях теории (*MP2* и *MP4* – теория возмущений Меллера – Плессе 2 и 4-го порядков [3], *BLYP* [13], *B3LYP* [14], *BVWN* [13]). В [15] выполнен расчет структур и частот колебаний избранных наноккомплексов $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-10}$ в рамках функционала *X3LYP* [16] в базисе *aug-cc-pVTZ(-f)*. Прогресс в развитии теоретических моделей и вычислительной техники делает возможным более точный расчет кластеров. В настоящей работе предпринята попытка анализа адекватности различных теоретических методов, включая недавно предложенные, применительно к малым водородно-связанным структурам. Выполнен более точный расчет колебательных ИК- и КР-спектров широкого круга кластеров.

1. Метод расчета

Общая схема расчета такова. Для каждого водного кластера сначала находится геометрическая конфигурация, отвечающая минимуму энергии. Затем в этой конфигурации вычисляются частоты колебательных мод, ИК-интенсивности и полные КР-активности.

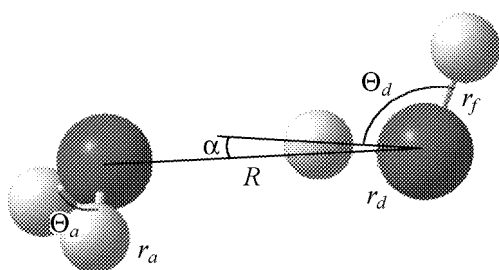


Рис. 1. Геометрическая конфигурация основного состояния димера воды

Стационарное молекулярное уравнение Шредингера рассматривалось в приближении Борна – Оппенгеймера. Уравнение Шредингера для электронной подсистемы решалось в рамках теории функционала плотности (ТФП) [13]. Для того чтобы выбрать метод расчета, наиболее подходящий для водных кластеров,

нами были проведены тестовые вычисления для димера воды (рис. 1). Этот объект, с одной стороны, является достаточно простым, а с другой – проявляет все свойства водных кластеров, являясь простейшим из них. Всего было протестировано 22 различных функционала ТФП (в базе *aug-cc-pVQZ*), а также методы учета электронной корреляции теории возмущений Меллера – Плессе связанных кластеров (в базе *aug-cc-pVDZ*) и методы полного базисного набора. Некоторые из них представлены в табл. 1 и 2. В таблицах жирным шрифтом выделены значения параметров, отличающихся от экспериментальных или рассчитанных методом *CCSD(T)(FULL)*¹ в базе *IO275* [17] не более чем на 0.006 Å и 0.5°; 20 см⁻¹ для внутримолекулярных колебательных мод и 10 см⁻¹ для межмолекулярных.

Таблица 1
Геометрические свойства димера воды (см. рис. 1)

Метод	$R, \text{Å}$	$r_d, \text{Å}$	$r_f, \text{Å}$	$r_a, \text{Å}$	$\theta_d, ^\circ$	$\theta_a, ^\circ$	$\alpha, ^\circ$
LDA функционалы							
<i>SVWN</i> [13]	2.713	0.987	0.967	0.97	105.7	105.6	6.9
GGA функционалы							
<i>BLYP</i>	2.948	0.979	0.969	0.971	104.9	104.9	5.4
<i>GLYP</i> [13]	2.979	0.977	0.968	0.970	104.8	104.9	5.1
<i>XLYP</i> [16]	2.954	0.978	0.969	0.971	104.9	104.9	5.6
гибридные функционалы							
<i>B3LYP</i>	2.919	0.968	0.959	0.961	105.4	105.5	5.2
<i>HCTH</i> [13]	3.052	0.965	0.958	0.960	104.7	104.7	5.5
<i>MPW1PW91</i> [13]	2.902	0.965	0.956	0.958	105.2	105.4	5.1
<i>PBE0</i> [13]	2.89	0.966	0.957	0.958	105.2	105.3	5.3
<i>X3LYP</i>	2.908	0.968	0.959	0.961	105.5	105.6	5.3
корреляционные методы							
<i>MP2</i>	2.917	0.973	0.965	0.967	104.3	104.2	5.8
<i>MP3</i> ¹	2.931	0.967	0.961	0.962	104.6	104.6	5.3
<i>MP4</i>	2.922	0.973	0.966	0.968	104.3	104.2	5.9
<i>CCSD</i> ¹	2.944	0.970	0.963	0.965	104.5	104.4	5.5
<i>CCSD(T)</i> ¹	2.925	0.972	0.966	0.967	104.3	104.2	5.8
<i>CCSD(T)(FULL)</i> ¹	2.912	0.964	0.957	0.958	104.8	104.9	5.5

¹Методы теории возмущений 3-го порядка и теории связанных кластеров [3].

Таблица 2

Колебательные частоты (см^{-1}) димера воды в гармоническом приближении

Метод	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	ω_{10}	ω_{11}	ω_{12}
LDA функционалы												
<i>SVWN</i>	3820	3806	3717	3431	1576	1550	779	455	266	193	165	151
GGA функционалы												
<i>BLYP</i>	3760	3739	3662	3540	1615	1597	611	357	186	157	155	127
<i>GLYP</i>	3778	3757	3680	3561	1619	1601	602	354	185	166	142	124
<i>XLYP</i>	3758	3737	3661	3545	1617	1600	605	353	184	154	153	127
гибридные функционалы												
<i>B3LYP</i>	3901	3882	3802	3690	1649	1629	624	360	189	158	157	131
<i>HCTH</i>	3895	3875	3787	3710	1637	1622	547	317	158	140	122	119
<i>MPW1PW91</i>	3963	3943	3862	3734	1660	1640	637	370	190	160	158	131
<i>PBE0</i>	3960	3941	3859	3729	1656	1635	642	373	194	160	160	134
<i>X3LYP</i>	3900	3880	3799	3704	1661	1647	631	363	191	161	156	131
корреляционные методы												
<i>MP2</i>	3925	3904	3796	3704	1643	1624	639	358	184	151	148	127
<i>MP3</i>	3973	3956	3869	3801	1676	1656	624	350	181	146	145	128
<i>MP4</i>	3893	3872	3774	3698	1651	1632	631	356	186	148	143	128
<i>CCSD</i>	3929	3911	3818	3759	1669	1651	615	346	178	144	142	127
<i>CCSD(T)</i>	3896	3876	3783	3713	1658	1639	629	356	186	148	143	129
<i>CCSD(T)(FULL)</i>	3934	3914	3827	3750	1686	1661	640	369	191	158	154	131
эксперимент	3899	3881	3797	3718	1669	1653						

Исходя из этих данных, можно сделать вывод о том, что LDA и GGA функционалы неудовлетворительно описывают водородное связывание в $(\text{H}_2\text{O})_2$. Хуже всех оказались функционалы ТФП *VSXC* [13], *BBIK* [18], *mPWBIK* [18] - они вообще не имеют минимума энергии, отвечающего транспланарной конфигурации основного состояния. Все гибридные функционалы дают вполне адекватные значения длин валентных связей и углов, но, за исключением функционала *X3LYP* [16], они неверно определяют расстояние О-О. Корреляционные методы систематически переоценивают длины связей. С расчетом частот колебаний в гармоническом приближении лучше всех справились методы *B3LYP*, *X3LYP* и *CCSD(T)*. Таким образом, гибридный обменно-корреляционный функционал *X3LYP* лучше всех исследованных методов описывает водный димер. Наш вывод подтверждается литературными данными - так точность *X3LYP* в определении термодинамических свойств набора молекул *G2* [19] лучше, чем у любого другого ТФП функционала. *X3LYP* является расширением функционала *B3LYP* [14] с нелокальной градиентной поправкой в виде линейной комбинации обменных функционалов *B88* [20] и *PW91* [21]:

$$E_{XC}^{X3LYP} = a_0 E_x^{exact} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^X + a_c E_c^{VWN} + (1 - a_c) E_c^{LYP},$$

$$\Delta E_x^X = E_x^{LDA} - \int F^X(s) \rho^{4/3} dr, \quad s = \frac{|\nabla \rho|}{(24\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}},$$

$$F^X(s) = a_{x1} F^{B88}(s) + (1 - a_{x1}) F^{PW91}(s),$$

$$[a_0, a_x, a_{x1}, a_c] = [0.218, 0.709, 0.765, 0.129].$$

Таким образом, для расчета характеристик и оптических спектров водных кластеров предпочтительным представляется использование ТФП и функционала *X3LYP* по сравнению с корреляционными методами, как более быстрого и сравнимого по точности.

Все расчеты выполнены с помощью частично модифицированных квантово-химических пакетов *GAMESS(US)* [22] и *PC GAMESS* [23] с параметрами по умолчанию, если не указано обратное. Оптимизация геометрии кластеров выполнена со следующими параметрами: максимальный градиент $1.0 \cdot 10^{-4}$ хартри/бор, rms градиента $6.0 \cdot 10^{-5}$ хартри/бор, максимальное смещение ядер $1.0 \cdot 10^{-3}$ бор, и rms смещения ядер $6.0 \cdot 10^{-4}$ бор. При численном интегрировании использовалась сетка, включающая на каждый атом 99 радиальных оболочек с 974 угловыми точками на каждую [24].

В вычислениях использовались базисы *aug-cc-pVTZ* (72 базисных функций на молекулу воды) и *aug-cc-pVQZ* (117 функций). Гессиан рассчитывался полуаналитически: вычисленные аналитически первые производные энергии дифференцировались численно [25]. Также в расчет был принят ангармонизм колебаний [26]. Процедура вычисления КР-активностей в рамках ТФП с использованием нелокальных функционалов описана в [27].

2. Результаты и обсуждение

Были рассчитаны структуры, ИК- и КР-спектры 35 водных кластеров: ди-, три-, тетра-, двух изомеров пента-, шести конфигураций гекса-, восьми гепта-, четырнадцати изомеров окта-, нона- и декамера (рис. 2). Часть начальных структур $n = 6, 9 - 10$ была взята из [15], $n = 8$ [28]. Эти конфигурации отвечают глобальным и наиболее глубоким локальным минимумам энергии [28, 29]. Характерные размеры кластеров варьируются в пределах 3-9 Å.

Известно, что отвечающие глобальному минимуму энергии структуры водных кластеров $n = 3 - 5$ циклические, в то время как при $n > 5$ более энергетически выгодными являются трехмерные конфигурации [29]. Предполагалось [11, 29], что глобальному минимуму энергии гексамера отвечает *prism*-изомер. Однако мы получили, что основное состояние циклического изомера лежит ниже на 1.1 ккал/моль, нежели основное состояние *prism*-изомера. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее стабильными изомерами $(\text{H}_2\text{O})_6$ являются так называемые *cyclic* и *book*, что согласуется с экспериментами в пара-водородных матрицах [30]. Глобальному минимуму гептамера соответствует изомер H_1 , что согласуется с результатами работы [12]. Для октамера воды наиболее предпочтительны кубические конфигурации D_{2d} и S_4 , то же самое дают метод *MP2* и недавние расчеты по методу *G3* (теория Gaussian-3 [3]), а также эксперименты в пучках [31].

Проследим изменение свойств водородных связей с ростом размера кластера. Заметим, что, начиная с пентамера, отдельные Н-связи имеют разную топологию, и поэтому было бы некорректно сравнивать их геометрические и энергетические свойства между собой. В циклических кластерах все водородные связи эквивалентны, а значит, на их примере анализ эволюции связи будет более корректным.

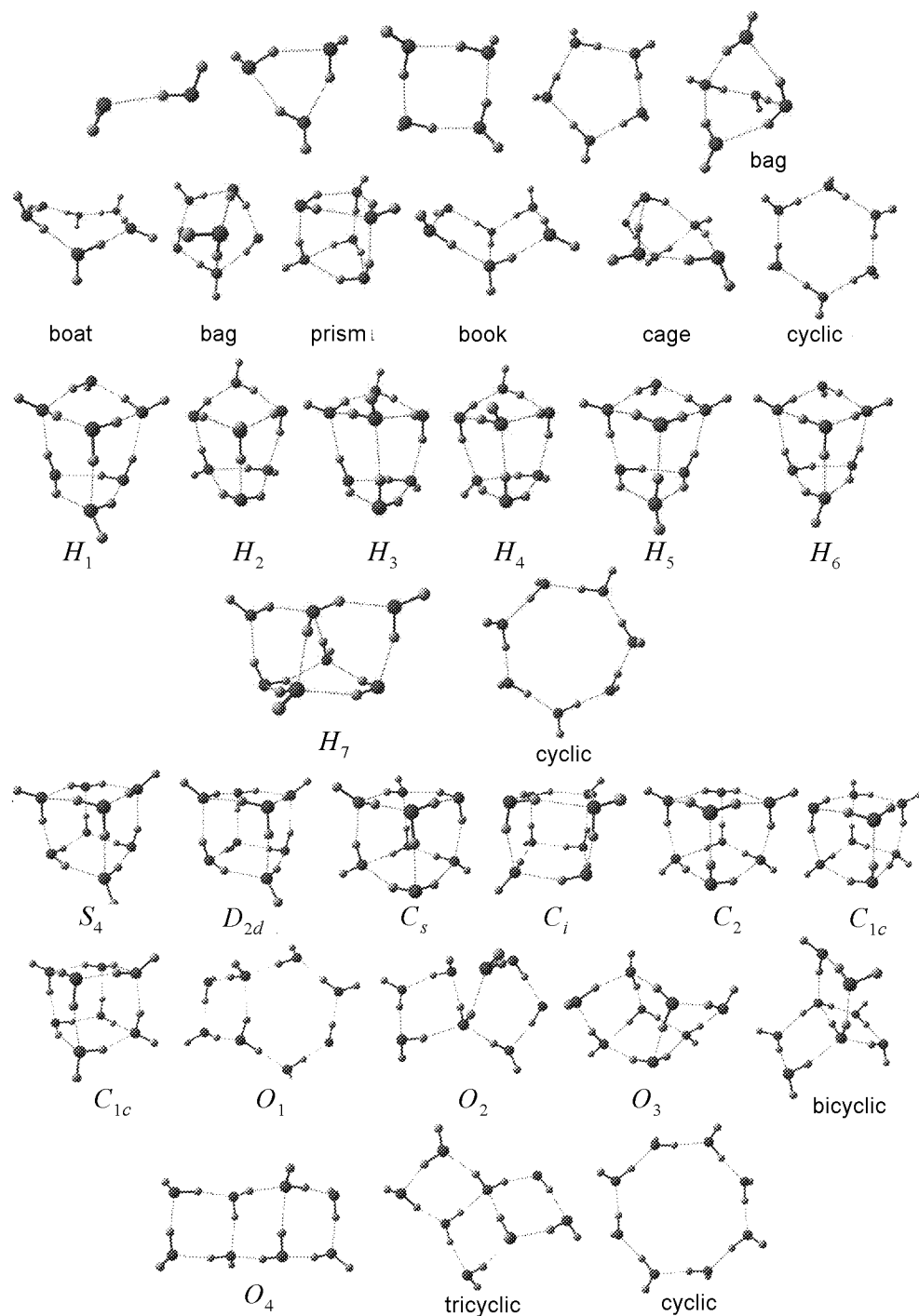


Рис. 2. Геометрические структуры малых водных кластеров

Из рис. 3 видно, что с увеличением размера кластера длина водородной связи уменьшается, что ведет к ее усилению. Этот факт отражает рост по модулю энергии связи (от димера к пентамеру энергия связи возрастает в 6 раз). Однако эти зависимости имеют тенденцию к некоторому насыщению. Следовательно, энергия связи, отнесенная к числу Н-связей в кластере, с некоторого номера начинает

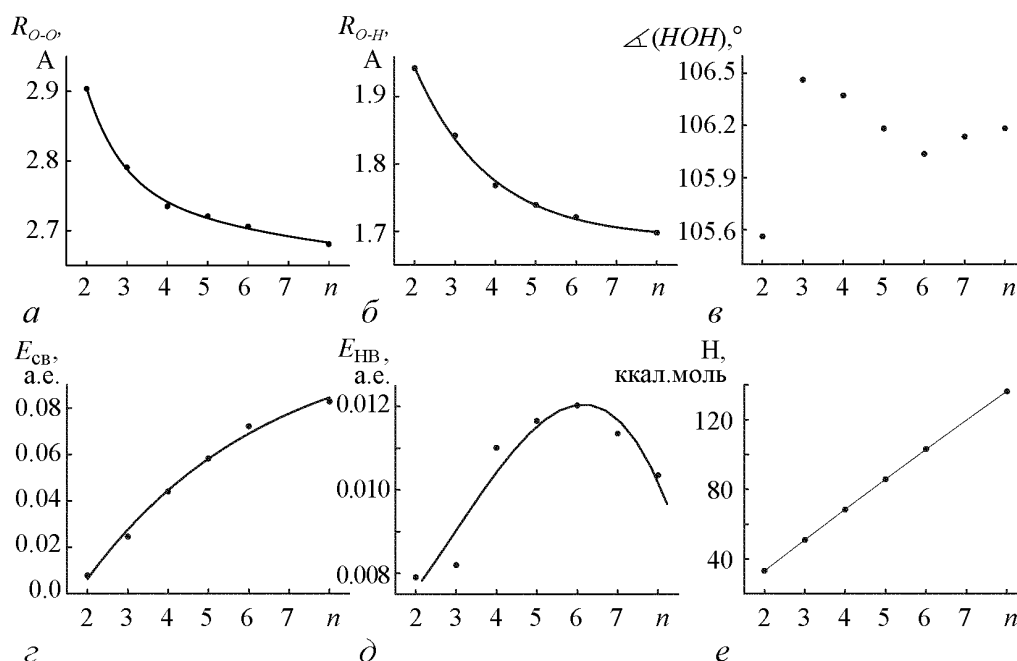


Рис. 3. Зависимость расстояния между атомами, образующими Н-связь, валентного угла, модуля энергии связи и энтальпии от размера кластера

уменьшаться по абсолютному значению. Максимум энергии водородной связи приходится на гексамер. Также значения валентных углов молекулы воды выходят на уровень 106.2° .

На рис. 4 приведены колебательные ИК- и КР-спектры тримера, *cage*-гексамера и D_{2d} октамера. В спектрах кластеров можно выделить три характерных области:

- (1) до 1000 см^{-1} межмолекулярные колебания кластеров: трансляционные (самые низкочастотные), либрационные и их комбинации;
- (2) 1600 см^{-1} деформационные колебания;
- (3) $3000 - 3750\text{ см}^{-1}$ валентные колебания.

В большинстве случаев интенсивность валентной полосы значительно больше деформационных и валентных колебаний. Последние активны только в ИК-спектрах. В отличие от КР- в ИК-спектрах мало интенсивны антисимметричные колебания молекулы ОН, атом водорода которой не участвует в образовании Н-связи. Интенсивность симметричных (ω_1) мод больше антисимметричных (ω_3). Для полосы ω_3 частота больше в том случае, когда молекула является двойным донором протона в Н-связи, нежели одиночным. Напротив, в случае полосы ω_1 частота симметричных колебаний выше для молекул одиночных доноров связи. Сдвиг частот колебаний за счет ангармонизма для валентных колебаний достигает 180 см^{-1} . В [32] нами исследовалась точность расчетов методом *X3LYP* в базисе *aug-cc-pVQZ* спектров путем сравнения с экспериментами по ИК-спектроскопии водных кластеров известного размера. Не останавливаясь подробно на этой работе, отметим, что точность определения частот составляет порядка 15 см^{-1} .

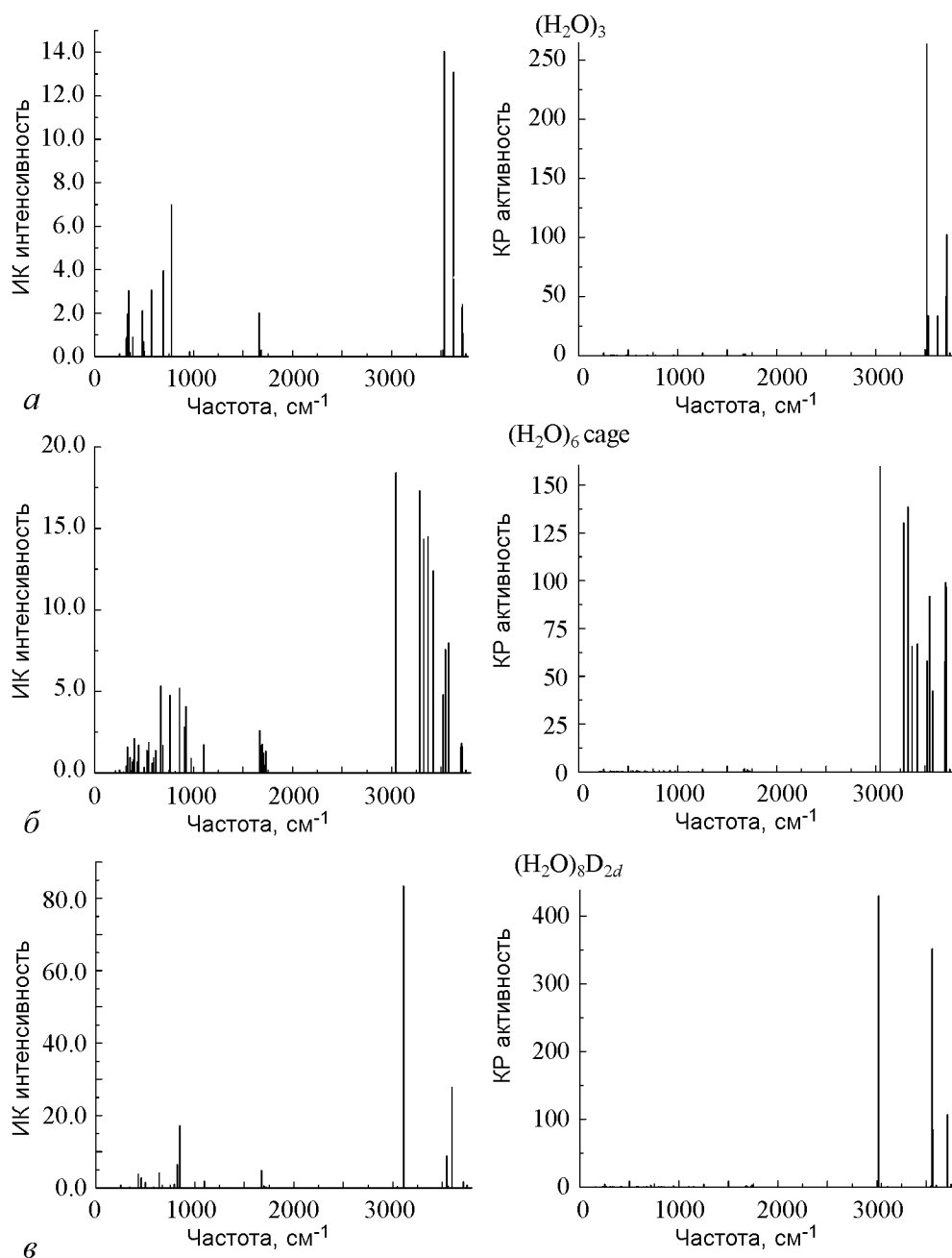


Рис. 4. Колебательные спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния малых водных кластеров. Значения ИК-интенсивностей приведены в $\text{Д}^2/\text{а.е.м.}\text{\AA}^2$, КР-активности в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

Заключение

На основании решения молекулярного уравнения Шредингера рассчитаны геометрические структуры, отвечающие минимумам энергии, для 35 кластеров, состоящих из 2-10 молекул. С увеличением размера кластеров длины водородных связей уменьшаются, и энергия связи растет. Энергия связи, отнесенная к числу ВС в кластере, проходит через максимум в гексамере. Получены частоты колебаний с учетом ангармонизма, ИК- и КР-спектры кластеров воды. Спектры КР для кластеров

$n = 7 - 10$ (и спектры ИК некоторых из них) были получены впервые. Наряду с этим были уточнены (по сравнению с работами других авторов) спектры и остальных кластеров. Насколько нам известно, такой точный квантовый расчет спектров КР широкого круга малых водных кластеров выполнен был впервые.

Рассчитанные спектры были использованы для интерпретации экспериментов по спонтанному комбинационному рассеянию при импульсном лазерном возбуждении [32], а также могут быть привлечены для объяснения температурной эволюции контура ОН-полосы КР жидкой воды, наблюдаемой с помощью непрерывно излучающих лазеров [33].

Частоты и геометрические характеристики кластеров могут найти применение при разработке и уточнении внутри- и межмолекулярных потенциалов, используемых при моделировании воды методом молекулярной динамики.

Автор выражает благодарность Ю.М. Романовскому за активную поддержку и плодотворные дискуссии. Работа частично финансировалась грантом РФФИ 05-03-32880 и за счет Междисциплинарного проекта МГУ им. М.В. Ломоносова в 2004-2005 гг. Все расчеты выполнены на вычислительных кластерах кафедры ОФ и ВП Физического факультета и НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова.

Библиографический список

1. Honegger E., Leutwyler S. Intramolecular vibrations of small water clusters // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 2582.
2. Knochenmuss R., Leutwyler S. Structures and vibrational spectra of water clusters in the self-consistent-field approximation // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. P. 5233.
3. Jensen F. Introduction to computational chemistry. N.Y.: Wiley-VCH, 1999.
4. Krishnan P.N., Jensen J.O., Burke L.A. Theoretical study of water clusters: hexamer // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 217. P. 311.
5. Jensen J.O., Krishnan P.N., Burke L.A. Theoretical study of water clusters: octamer // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 246. P. 13.
6. Jensen J.O., Krishnan P.N., Burke L.A. Theoretical study of water clusters: nonamers // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 260. P. 499.
7. Xantheas S.S., Dunning T.H. Ab initio studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 - 6$. I. Optimal structures and vibrational spectra // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 8774.
8. Xantheas S.S. Ab initio studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 - 6$. II. Analysis of many-body interactions // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 7523.
9. Xantheas S.S. Ab initio studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 - 6$. III. Comparison of density functional with MP2 results // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 4505.
10. Kim J., Lee J.Y., Lee S., Mhin B.J., Kim K.S. Harmonic vibrational frequencies of the water monomer and dimer: Comparison of various levels of ab initio theory // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 310.

11. *Kim J., Kim K.S.* Structures, binding energies, and spectra of isoenergetic water hexamer clusters: Extensive ab initio studies // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 5886.
12. *Kim J., Majumdar D., Lee H.M., Kim K.S.* Structures and energetics of the water heptamer: Comparison with the water hexamer and octamer // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 9128.
13. *Koch W., Holthausen M.C.* *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* N.Y.: Wiley-VCH, 2001.
14. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648.
15. *Su J.T., Xu X., Goddard III W.A.* Accurate energies and structures for water clusters // *J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108. P. 10518.
16. *Xu X., Goddard III W.A.* The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties // *PNAS* 2004. Vol. 101. P. 2673.
17. *Klopper W., van Duijneveldt de Rijdt J.* Computational determination of equilibrium geometry and dissociation energy of the water dimer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 2227.
18. *Zhao Y., Truhlar D.G.* Benchmark databases for nonbonded interactions and their use to test density functional theory // *J. Chem. Theory Comput.* 2005. Vol. 1. P. 415.
19. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. P. 1063.
20. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. Vol. 38. P. 3098.
21. *Perdew J.P.* Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation // *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. Ziesche P. et al. Berlin: Akademie, 1991. P. 11.
22. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* The general atomic and molecular electronics structure systems // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347.
23. *Granovsky A.A.* PC GAMESS 7.0
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
24. *Лебедев В.И., Скороходов А.Л.* Квадратурные формулы 41, 47, и 53 порядка для сферы // *ДАН. Серия Математика.* 1992. Т. 45. С. 587.
25. *Komornicki A., Fitzgerald G.* Molecular gradients and Hessians implemented in density functional theory // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 1398.
26. *Chaban G.M., Jung J.O., Gerber R.B.* Ab initio calculation of anharmonic vibrational states of polyatomic systems: Electronic structure combined with vibrational self-consistent field // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111. P. 1823.
27. *Komornicki A., McIver J.W.* An efficient ab initio method for computing infrared and Raman intensities: Application to ethylene // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70. P. 2014.

28. *Day M.B., Kirschner K.N., Shields G.C.* Pople's Gaussian-3 model chemistry applied to an investigation of $(\text{H}_2\text{O})_8$ water clusters // *Int. J. Quant. Chem.* 2005. Vol. 102. P. 565.
29. *Xantheas S.S., Burnham C.J., Harrison R.J.* Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 1493.
30. *Fajardo M.E., Tam S.* Observation of the cyclic water hexamer in solid parahydrogen // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. P. 6807.
31. *Buck U., Brudermann J., Lohbrandt P.* Surface Vibrations of Large Water Clusters by He Atom Scattering // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 2821.
32. *Bunkin A., Lukyanchenko V., Pershin S., Kargovsky A., Romanovsky Yu.M.* Narrow Resonances of Water in Hydrogen-Bonded Nanocomplexes: Experiment and Quantum-Mechanical Calculation // *Phys. Wave Phen.* 2005. Vol. 13. P. 113.
33. *Dolenko T.A., Churina I.V., Fadeev V.V., Glushkov S.M.* Valence band of liquid water Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media // *J. Raman. Spectrosc.* 2000. Vol. 31. P. 863.

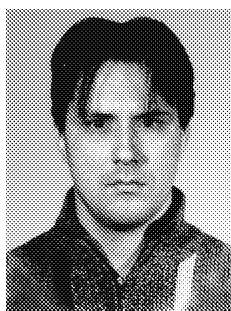
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 1.04.2006

WATER CLUSTERS: STRUCTURES AND OPTICAL VIBRATIONAL SPECTRA

A.V. Kargovsky

Numerical calculations of structures, Infrared and Raman vibrational spectra of small water clusters are performed by solution of the molecular Schrödinger equation in the *X3LYP/aug-cc-pVQZ* theory. Spectral features and evolution of hydrogen bond properties in clusters with their size growth are discussed. Obtained results may be used in molecular dynamics simulations of water.



Карговский Алексей Владимирович – родился в Калининграде (1980), окончил физический факультет МГУ (2003), аспирант кафедры общей физики и волновых процессов. Область научных интересов – теоретические методы расчета и лазерная спектроскопия водородосвязанных комплексов, стохастическая динамика ферментов.

E-mail: *kargovsky@yumr.phys.msu.su*