

Выпускная квалификационная работа

Квантово-химическое моделирование
свойств координационно-связанной
ВОДЫ

Цели

Цель работы заключалась в квантово-химическом моделировании электронного строения молекул H_2O , координационно-связанных с атомом Ti(III) , выполняющим роль акцептора электронной плотности.

Соответственно, решались следующие **задачи**:

- выбор метода расчета, наиболее точно передающего геометрическую структуру молекулы H_2O ;
- расчет в едином приближении модельных структур $\text{Ti(III)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-6$);
- анализ полученных результатов с целью определения степени возмущения электронной структуры молекулы H_2O и соответствующего смещения области ее фоточувствительности.

GAMEES

- GAMESS “(*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*)”.
- Квантово-химический программный пакет GAMESS (US) предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем.
- Позволяет проводить расчеты в приближении МО ЛКАО и методом функционала плотности (DFT).

Метод расчета

Выбор метода определяли путем сравнения геометрических параметров молекулы воды, рассчитанных методом самосогласованного поля (ССП) и методом функционала плотности (DFT).

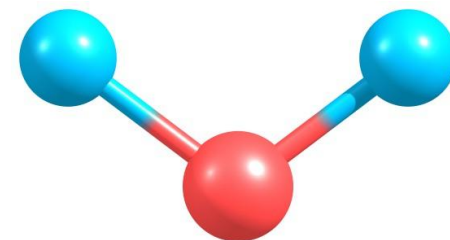


Табл.1. Геометрические параметры воды

| Метод расчета | Длина связи О-Н , Å | ∠Н-О-Н ,град |
|--------------------|---------------------|--------------|
| ССП | 0.947 | 100.03 |
| DFT | 0.962 | 105.86 |
| Табличное значение | 0.957 | 105.52 |

Оптимизация структуры комплексов $Ti^{3+}(H_2O)_n$ $n=6-1$

Рис.1. Геометрия комплексов

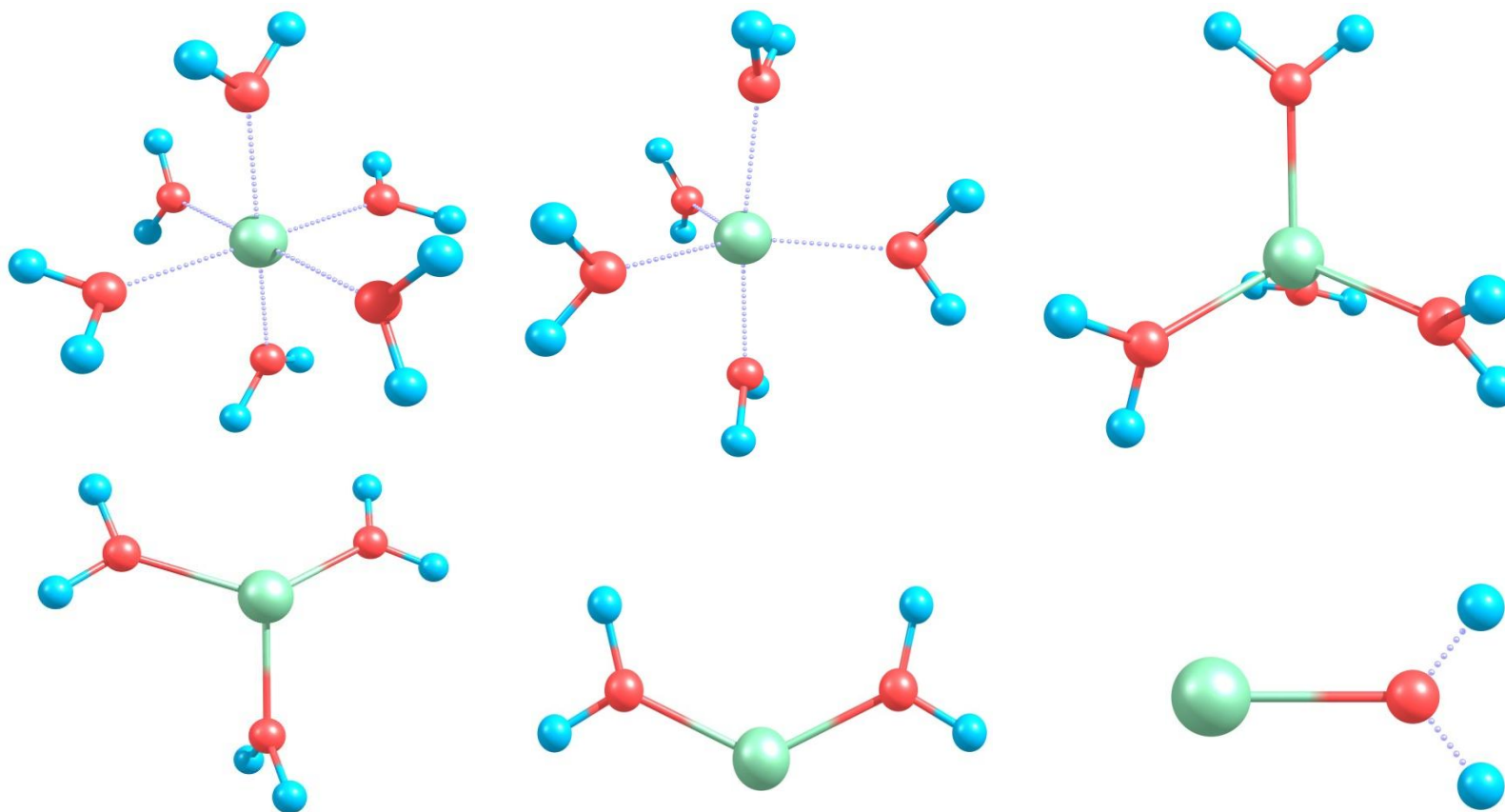
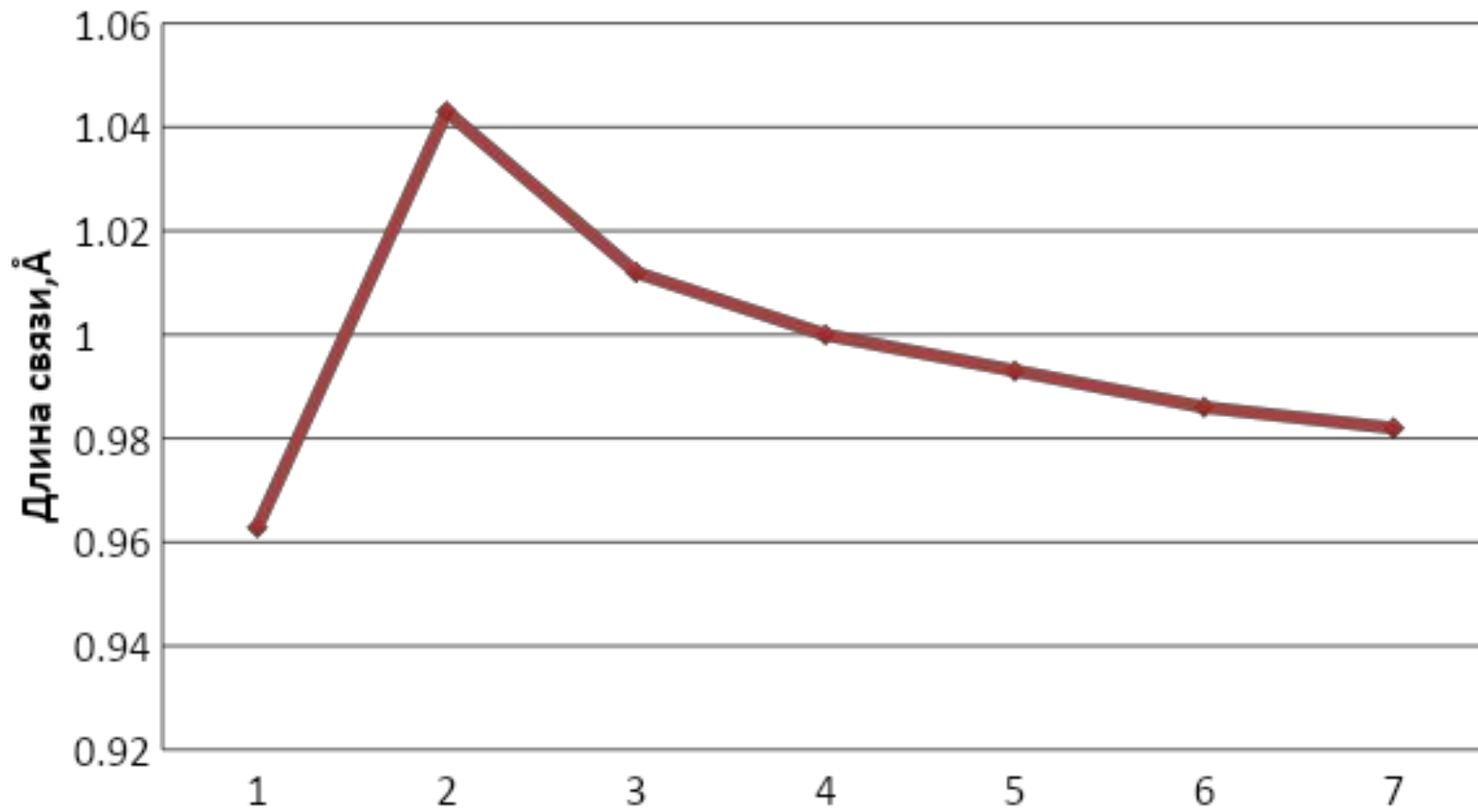


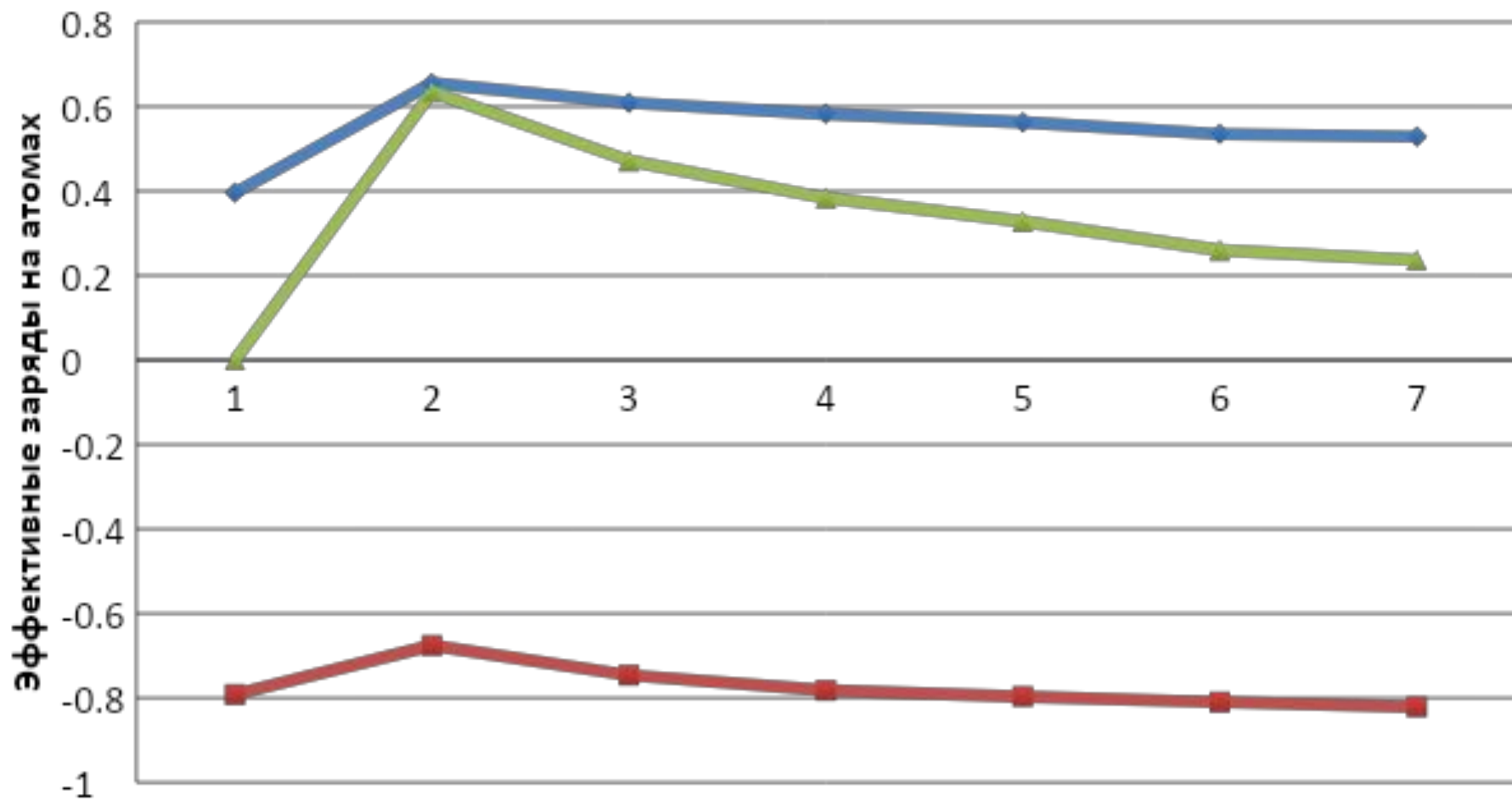
Табл. 2. Геометрические параметры комплексов $Ti^{3+}(H_2O)_n$ $n=6-1$

| N | d_{Ti-O} , Å | d_{O-H} , Å | $\angle H-O-H$, град |
|---|----------------|---------------|-----------------------|
| 6 | 2.09 | 0.963 | 106.0 |
| 5 | 2.05 | 0.986 | 105.0 |
| 4 | 2.00 | 0.993 | 105.4 |
| 3 | 1.97 | 1.001 | 105.35 |
| 2 | 1.93 | 1.012 | 105.19 |
| 1 | 1.87 | 1.043 | 105.15 |

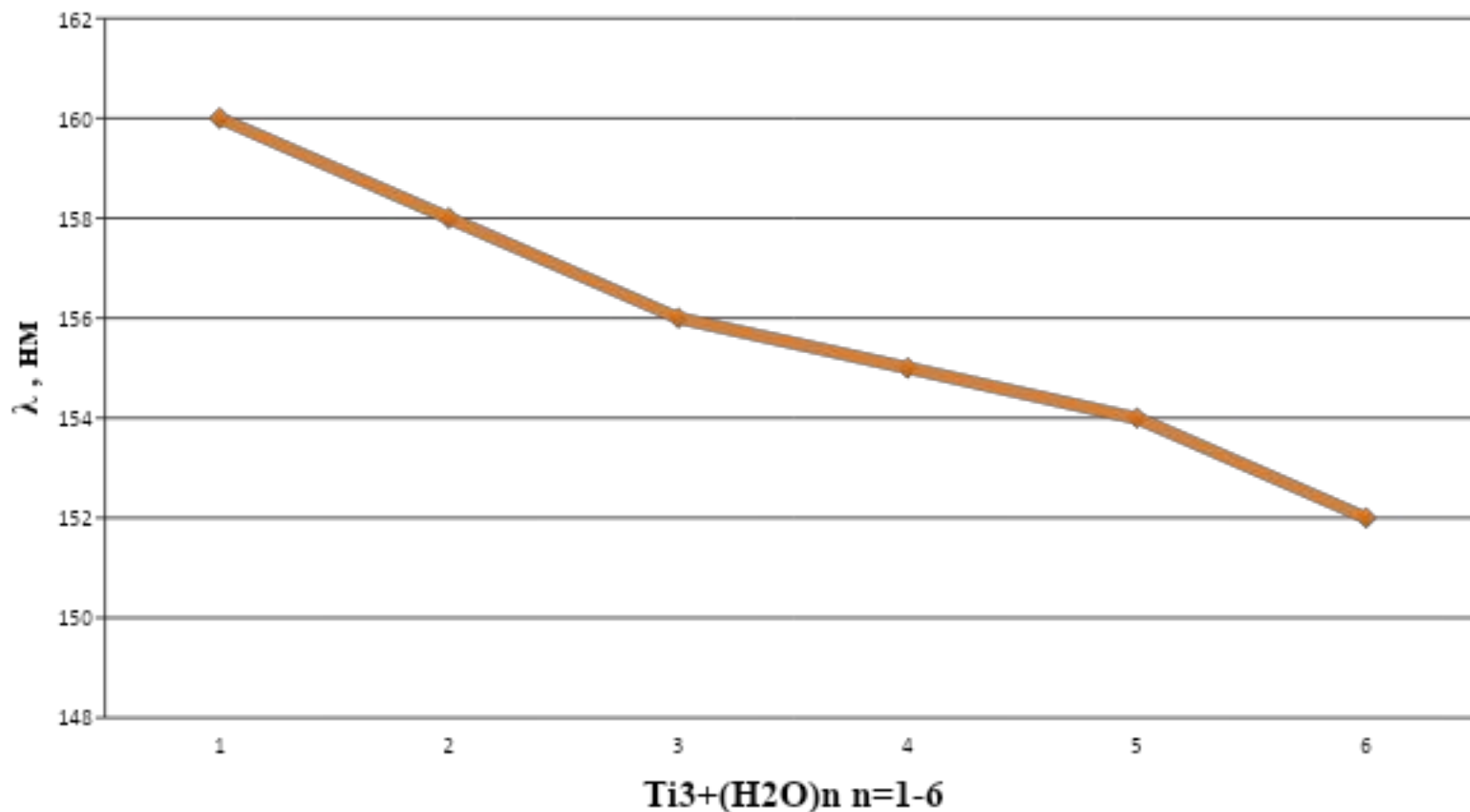
Длина связи О-Н в ряду структур $Ti^{3+}(H_2O)_n$ $n=1-6$



Параметры электронной плотности $\text{Ti}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=6-1$



Спектральные свойства координационно-связанной воды



Выводы

1. Методом функционала плотности проведена оптимизация геометрии, рассчитано распределение электронной плотности и энергетический спектр воды в ряду комплексов $Ti^{3+}(H_2O)_n$ с числом координировано связанных молекул воды от 1 до 6.
2. Установлено правильное геометрическое строение рассмотренных комплексов $Ti^{3+}(H_2O)_n$ $n=1-6$ и плавное снижение длины связи Ti-O и O-H при уменьшении числа координированных молекул.
3. Расчеты межатомных расстояний, заселенностей связей и эффективных зарядов свидетельствуют о значительном возмущении электронной структуры координационно-связанной молекулы воды, возрастающей при снижении их числа в комплексах $Ti^{3+}(H_2O)_n$.
4. Усиление поляризующего действия катиона определяет длинноволновое смещение полосы поглощения координированных молекул воды.

Список литературы

1. Fujishima A., Honda K., Nature, 37 (1972) 238
2. Konstanze R.H., Antonio T., Gianluca S., Angelo V., Alfons. B. First Principles Analysis of H₂O Adsorption on the (110) Surface of SnO₂, TiO₂ and Their Solid Solutions // Langmuir, 2012. V. 28(2). P. 1646-1656.
3. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 184с..
4. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М.: Мир, 1991. 304с.
5. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208с.
6. Rimeh D., Patric D., Didier R. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: a Review. // Chem.Res., 2013. V. 52 (10). P.3581-3599.
7. Abe A., Sayama K., Domen K., Arakawa H., Chemical Physics Letters 344 (2001) 339
8. Абаренков И.В., Братцев.В.Ф., Тулуб. А.В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989. 303с.
9. Степанов.П.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519с.
10. Минкин. В.И., Симкин Б.Я., Миняев. Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997. 560с.
11. Кларк. Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383с.
12. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М.: «Академия», 2008. 384с.
13. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Н.Н.: Изд-во «Нижний Новгород», 2009. 64с.

14. Wolfram K., Max C.H. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition. N.Y.: Wiley, 2001. 293p
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koscki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem.. 1993. V. 14. № 11. P. 1347-1363.
16. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 1. P. 650–654.
17. Каргмелл.Э., Фоулс.Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1978. 320с.
18. Bandura A.V., Kubicki.J.D. Derivation of Force Field Parameters for TiO₂-H₂O Systems from ab Initio Calculations // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 11072-11081.
19. Rimeh D., Patric D., Didier R. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: a Review. // Chem.Res., 2013. V. 52 (10). P.3581-3599.
20. Wolfram K., Max C.H. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition. N.Y.: Wiley, 2001. 293p.
21. Kazuhiko Maeda. Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts //ACS Catal., 2013. V. 3(7). P. 1486-1503.
22. Bernd Kallies, Roland Meier. Electronic Structure of 3d [M(H₂O)₆]³⁺ Ions from Sc^{III} to Fe^{III}: A Quantum Mechanical Study Based on DFT Computations and Natural Bond Orbital Analyses // Inorg. Chem., 2001. V. 40. P. 3101-3112
23. Piotr A. Pieniazek., Eric J. Sundstrom, Stephen E. Bradforth., Anna I. Krylova. Degree of Initial Hole Localization/Delocalization in Ionized Water Clusters // J. Phys. Chem., 2009. V. 113. P. 4423-4429.
24. Alexander S. Novikov., Maxim L. Kuznetsov., Armando J. L. Pombeiro., Nadezhda A. Bokach., Georgiy B. Shul`pin. Generation of HO* Radical from Hydrogen Peroxide Catalyzed by Aqua Complexes of the Group III Metals [M(H₂O)_n]³⁺ (M = Ga, In, Sc, Y. or La): A Theoretical Study. // ACS Catal., 2013. V.3(6).P. 1195-1208