УДК 54.022:52-76

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО УГЛА ОДИНОЧНОЙ МОЛЕКУЛЫ ЖИДКОЙ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ

Шорсткий И.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, e-mail: i-shorstky@mail.ru

В данной работе представлен комплексный метод определения конфигурации молекул, в частности значения валентного угла для одиночной молекулы жидкой воды с описанием геометрической модели валентного угла. С помощью разработанной методики проведена расшифровка инфракрасного спектра молекулы жидкой воды на предмет определения валентного угла. Определено, что диапазон частот между метками ультрафиолетового и инфракрасного излучения показывает, как меняется частота молекулы водорода после того, как она вступила в связь с молекулой кислорода для образования молекулы воды. Полученное выражение для определения значения валентного угла базируется на основе геометрической модели молекулы жидкой воды, состоящей из двух колебательных систем, как диапазон частот индуцированного суммарного наведенного орбитального магнитного момента. На основе математической модели валентного угла определена точка баланса между колебательной частотой и длиной валентной связи. Спектр молекулы водорода H_2 в нормальном электронном состоянии с колебательной частотой 4340,5 $см^{-1}$ является необходимым условием при определении валентного угла трехатомных водородосодержащих молекул, находящихся в устойчивом состоянии. Полученные результаты валентного угла жидкой воды 105,2 ° хорошо согласуются с известными данными. Предложенный метод определения валентного угла может быть распространен на другие одиночные водородосодержащие молекулы типа AX_2E_1 и AX_2E_2 при расшифровке инфракрасных спектров.

Ключевые слова: конфигурация молекулы, валентный угол, вода, спектр, колебательная частота, геометрическая модель, гипотетическая модель

SINGLE LIQUID WATER MOLECULE VALENT ANGEL DETERMINATION METHOD USING INFRARED SPECTRUM

Shorstkiy I.A.

Kuban State University of Technology, Krasnodar, e-mail: i-shorstky@mail.ru

In this paper, we present a complex method for determining molecules configuration, in particular the values of the valence angle for a single molecule of liquid water with a description of the geometric model of the valence angle. Using the developed technique, the infrared spectrum of liquid water molecule was deciphered for determining the valence angle. Vibrational and rotational constants of the normal electronic states of the triatomic liquid water molecule and the diatomic hydrogen molecule H_2 n expression for calculating the value of the valence angle was obtained in the infrared emission spectrum. Obtained expression for determining the value of the valence angle is based on the geometric model of a liquid water molecule consisting of two oscillatory systems, such as the frequency range of the induced dipole precession of the polarization vectors. On the basis of the mathematical model of the valence angle, a point of balance between the vibrational frequency and the length of the valence bond was determined. The spectrum of the hydrogen molecule H_2 in the normal electronic state with an oscillatory frequency of 4340.5 cm^{-1} is the base vibrational frequency in determining the valence angle of the triatomic hydrogen-containing molecules in a stable state. Obtained valence angle value 105,2 ° of liquid water molecule has a good correlation with a literature data. Proposed method for valence angle determination can be used to other single hydrogen-containing molecules such as AX_2E_1 and AX_2E_2 during decoding infrared spectrum.

Keywords: molecule configuration, valence angle, liquid water, spectrum, oscillatory frequency, geometrical model, hypothetical model

Большинство молекулярных структур рассмотрено методом валентных связей, описывающим конфигурацию молекул с точки зрения направленности атомных орбиталей [1]. В последнее время значительное внимание уделено методу молекулярных орбиталей, согласно которому электроны в молекуле занимают орбитали, охватывающие всю молекулу.

Целью работы является разработка комплексного метода определения валентного угла трехатомных водородосодержащих молекул, находящихся в устойчивом состоянии на основе данных инфракрасных спектров.

Молекула воды является симметричной и относится к точечной группе C_2v с двумя зеркальными плоскостями симметрии и двукратной осью вращения. Для определения валентного угла в молекуле H_2O необходимо построить ее геометрическую модель. Для этого построим в пространстве плоскость E1 и проведем нормаль n, которая в свою очередь будет принадлежать плоскости E2. В точке пересечения нормали и плоскости E1 разместим центр массы (ЦМ) атома кислорода. Зафиксируем данную точку как точку O. Проведем в плоскости E1 вектор R и совместим его начало с точкой O. Проведем через данный вектор ось абсцисс.

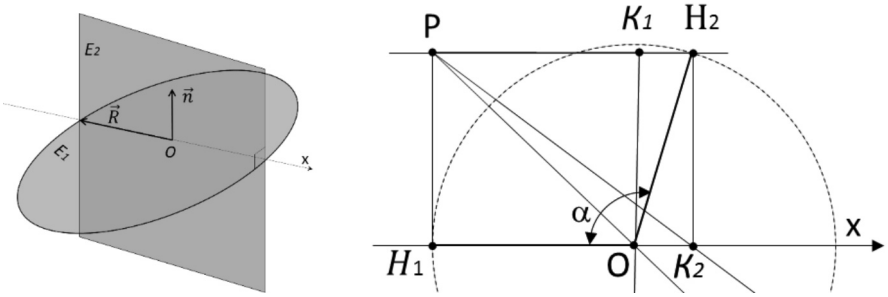

Рис. 1. Образование геометрической модели молекулы H_2O (слева) и геометрическая модель валентного угла молекулы H_2O (справа)

Путем вращения вектора R вокруг нормали n получаем окружность с радиусом R. На данной окружности произвольно выбираем две точки H_1^1 и H_1^2, как показано на рис. 1. Точка О является центром масс атома кислорода и совмещена с началом координат. Точки H_1 и H_2 являются однотипными точками (атомы водорода), при этом H_1 – вершина вектора R, а положение точки H_2 выбирается на окружности произвольно. Предлагаемая идея расчета валентного угла заключается в построении двух геометрических фигур: прямоугольника $PH_1K_2H_2$, задача которого управлять величиной валентного угла $\angle H_1OH_2$ с помощью диагонали PK_2, и прямоугольника PH_1OK_1, задача которого управлять координатами точек H_1 и H_2 относительно точки О с помощью диагонали прямоугольника PO. Таким образом, валентный угол α молекулы H_2O представляет собой угол H_1OH_2. Для определения величины валентного угла из точки H_2 проведем линию параллельно линии OH_1 и опустим на нее перпендикуляр из точки H_1. Точку пересечения этих двух линий обозначим буквой P, координаты которой потребуются для формирования математической модели при вычислении валентного угла. Если валентный угол выбрать как угол, равный 90 °, то установится подобие двух фигур, а именно PH_1OK_1 и $PH_1K_2H_2$ с одной общей диагональю PO. Отношение диагонали PK_2 прямоугольника $PH_1K_2H_2$ к диагонали PO квадрата PH_1OK_1 обозначим через коэффициент симметрии эквивалентных координат:

$$Sh = \frac{PK_2}{PO}. \qquad (1)$$

При значении угла α, равном 90 градусов, коэффициент *Sh* = 1. При этом условии координаты точек H_1 и H_2 переходят друг в друга при операциях симметрии. Коэффициент *Sh* также можно определить из отношения валентного угла α к углу 90 °

$$Sh = \frac{\alpha}{90°}. \qquad (2)$$

По условию задачи валентный угол α неизвестен. С помощью вращения вектора R вокруг нормали получим множество точек, равноудаленных от центра О. Воспользовавшись формулой (2), построим табл. 1 значений коэффициента *Sh* для различных валентных углов.

Таблица 1

Коэффициент симметрии при различных валентных углах

Валентный угол α	Коэффициент *Sh*	Валентный угол α	Коэффициент *Sh*
90	1,0	104	1,155
100	1,111	105	1,166
102	1,133	106	1,177

Согласно уравнению (1) коэффициента симметрии определяется через отношение двух отрезков (диапазонов). Изменение значений колебательных частот водорода в составе жидкой молекулы воды и электронных колебаний молекулы водорода H_2 представим разностью этих частот, как диапазон. Прецессия суммарного наведённого орбитального магнитного момента молекулы воды в инфракрасном спектре отражает колебательные частоты как целой молекулы вокруг вектора магнитной индукции внешнего поля и является результирующей двух прецессий. Прецессии от общего наведённого орбитального магнитного момента первого атома и второго атома водорода молекулы воды. Прецессия суммарного наведённого орбитального магнитного момента молекулы воды в инфракрасном спектре отражает колебательные частоты молекулы, состоя-

щей из разных атомов и меняется с изменением расстояния между центрами масс ядер около их равновесного положения. Частота вращательного движения молекулы воды определяется как вращение целой молекулы вокруг оси симметрии. Таким образом, и колебательные, и вращательные частоты связаны с амплитудой общего наведённого орбитального магнитного момента молекулы воды и индуцированного дипольного момента, в инфракрасном спектре излучения.

Результаты исследования и их обсуждение

Инфракрасный спектр жидкой воды по линии водорода выражен колебательными частотами 3657 и 3756 $см^{-1}$ [2, 3], о чем свидетельствует широкий спектр в данном диапазоне (рис. 2), излучаемый атомами водорода молекулы жидкой воды.

Для построения гипотетической модели валентного угла одиночной молекулы H_2O как нелинейной и симметричной воспользуемся данными колебательных и вращательных констант для нормальных электронных состояний трехатомных молекул [2, 3] (табл. 2).

Таблица 2

Колебательные и вращательные константы для нормальных электронных состояний жидкой молекулы воды в инфракрасном спектре излучения

Молекула	Длина валентной связи, пм	Колебательная частота, ω ($см^{-1}$)
H_2O	O- H_1^1 95,8	3756
	O- H_1^2 95,8	3657
	O_2	1595

Для удобства отобразим данные колебательных частот в виде вертикальных полос, аналогично полосатым спектрам излучения для двухатомных и трехатомных молекул (рис. 3).

Молекула водорода как самостоятельная молекула идентифицируется по ультрафиолетовому спектру электронного излучения с колебательной частотой, равной 4340,5$см^{-1}$ для состояния $^1\sum_g^+$. Состояние $^1\sum_g^+$ имеет потенциальную кривую с глубоким минимумом потенциальной энергии и является устойчивым состоянием. Данное значение отобразим вертикальной полосой в верхнем ряду электронных колебательных частот атома водорода. Значения колебательных частот молекулы жидкой воды, полученных в инфракрасном спектре излучения, отобразим в нижнем ряду. Изменение значения колебательных частот водорода в составе жидкой молекулы воды и электронных колебаний молекулы водорода H_2 представим разностью этих частот, как диапазон. Диапазон частот между метками в инфракрасном и ультрафиолетовом излучении определим как разность. Метками в инфракрасном спектре являются колебательные частоты одиночной молекулы воды 3756 $см^{-1}$ и 3657 $см^{-1}$, метками в ультрафиолетовом излучении является электронная частота молекулы водорода 4340,5 $см^{-1}$. Таким образом, диапазон частот между метками ультрафиолетового и инфракрасного излучения показывает, как меняется частота молекулы водорода после того, как она вступила в связь с атомом кислорода для образования молекулы воды. Согласно выражению полной энергии, в каждом устойчивом электронном состоянии молекула может иметь и колебательную энергию относительно положения равновесия, и вращательную энергию. $E = Eэ + Eкол + Eвр$. Испускаемую или поглощаемую частоту молекулы можно рассмотреть как сумму составных частей $V = Vэ + Vкол + Vвр$. Таким образом разность между электронной частотой и колебательной при $Vвр = 0$ определяет длину диапазона спектра прецессии вектора общего наведённого орбитального магнитного момента молекулы воды как целого. Молекула воды содержит два атома водорода, следовательно, прецессия общего наведённого орбитального магнитного момента $O\text{-}H_1^1$ и $O\text{-}H_1^2$ для такой молекулы воды как целого состоит из двух частей. Для молекулы водорода, которая состоит из двух одинаковых атомов, диполь отсутствует, поэтому излучение в инфракрасном спектре тоже отсутствует.

Для вычисления валентного угла по данным спектра излучения колебательных частот в инфракрасном диапазоне представим значения электронной частоты молекулы водорода, и атомов водорода, входящих в состав воды и атома кислорода в одном ряду (рис. 4).

Согласно уравнению (1) определение коэффициента симметрии осуществляется через отношения двух отрезков (диапазонов). В качестве числителя используется диапазон между частотой индуцированного общего наведённого орбитального магнитного момента $O\text{-}H_1^1$ и колебательной частотой нормального электронного состояния молекулы водорода. В качестве знаменателя используется диапазон между частотой индуцированного общего наведённого ор-

битального магнитного момента O-H_1^2 и колебательной частотой нормального электронного состояния молекулы водорода. Уравнение коэффициента симметрии эквивалентных координат представлено в виде

$$Sh = \frac{\omega_{H_2} - \omega_{OH_1}}{\omega_{H_2} - \omega_{OH_2}}, \quad (3)$$

где в ультрафиолетовом спектре ω_{H_2} – колебательная частота нормального электронного состояния атома водорода H_2, $см^{-1}$; в инфракрасном спектре ω_{OH_1} – колебательная частота первого атома водорода молекулы воды, $см^{-1}$; ω_{OH_2} – колебательная частота второго атома водорода молекулы воды, $см^{-1}$. Согласно уравнению (2) связь коэффициента *Sh* и валентного угла определяется углом 90 °:

$$\alpha = \frac{\omega_{H_2} - \omega_{OH_1}}{\omega_{H_2} - \omega_{OH_2}} \cdot 90°. \quad (4)$$

Подставив значения колебательных частот, получим

$$\alpha = \frac{4340,5 - 3657}{4340,5 - 3756} \cdot 90° = \frac{683,5}{584,5} \cdot 90° = 105,2°.$$

Диапазон прецессии между метками для диполя O-H_1^1 составляет 683,5 $см^{-1}$, а для диполя O-H_1^2 составляет 584,5 $см^{-1}$. Полученное значение валентного угла соответствует значению коэффициента эквивалентных координат *Sh* = 1,169. Коэффициент полученный в результате этого отношения, определяет валентный угол жидкой воды по спектру излучения колебательных частот в инфракрасном диапазоне согласно выражению (3).

Данные валентного угла водородосодержащих молекул, полученные с помощью выражения (4), представлены в табл. 3 и хорошо согласуются с известными результатами расчета валентного угла [5].

Таблица 3

Колебательные частоты водородосодержащих молекул

Молекула	Колебательная частота, ω ($см^{-1}$)	Валентный угол, α*
SH_2	2611 и 2684	93,96°
SeH_2	2260 и 2350	94,07°
HOD	3707,5 и 2723,7	92,4°

Примечание. *при условии взаимности фундаментальных колебаний W_{HO}/W_{DO} = 1,355.

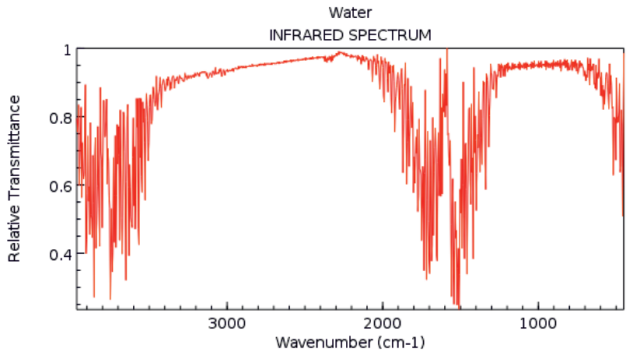

Рис. 2. Инфракрасный спектр жидкой воды [4]

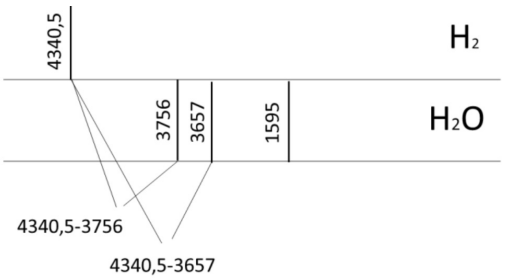

Рис. 3. Определение диапазона спектра прецессии вектора общего наведённого орбитального магнитного момента в инфракрасном спектре в молекуле жидкой воды и электронной частоты двухатомной молекулы водорода в ультрафиолетовом спектре

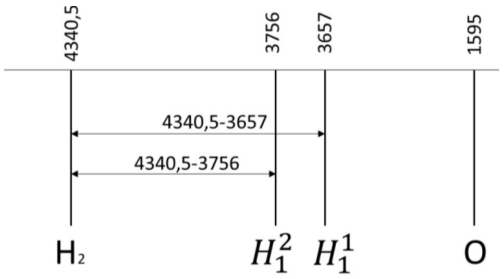

Рис. 4. Определение диапазона спектра прецессии вектора общего наведённого орбитального магнитного момента в инфракрасном спектре в молекуле жидкой воды и электронной частоты двухатомной молекулы водорода в ультрафиолетовом спектре

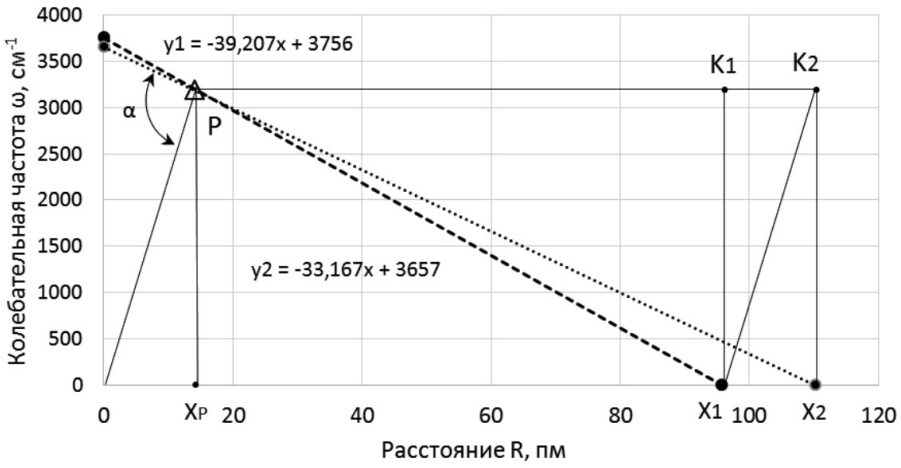

Рис. 5. Молекула водорода H_2 и ОН в системе координат ω-R, с точкой пересечения Р(Δ)

Физический смысл показателя коэффициента симметрии эквивалентных координат *Sh* заключается в том, что он определяет, на сколько диапазон прецессии индуцированного общего наведённого орбитального магнитного момента первого атома водорода молекулы воды отличается от диапазона прецессии индуцированного общего наведённого орбитального магнитного момента второго атома водорода согласно меткам в ультрафиолетовом и инфракрасном спектре излучения. А также, как далеко друг от друга расположены центры масс атомов водорода в трехатомных водородосодержащих молекулах и тем самым выражает амплитуду деформационного колебания, как результат изменения межъядерного расстояния между центром масс атома кислорода и центром масс атома водорода.

Математическая модель валентного угла одиночной молекулы жидкой воды

Для определения точки Р геометрической модели построим математическую модель молекулы жидкой воды в системе координат колебательной частоты ω и длины ковалентной связи R. Межъядерное расстояние OH_1^1 составляет 110,26 пм. Центр масс атома кислорода совмещен с началом координат согласно рис. 5. В нашей математической модели центр масс молекулы водорода в цепочке OH_1^1 находится в точке X_2. Водород цепочки OH_1^2 поместим в точку X_1 на расстоянии 95,8 пм от начала координат. Перенесем геометрическую модель (рис. 1) в данную систему координат ω-R. Из рис. 5 видно, что точка X_1 принадлежит прямоугольнику $PK_1X_1X_P$, а X_2 прямоугольнику $PK_2X_2X_p$. Обозначим значения спектров водородов на оси ординат и соединим их с точками X_1 и X_2. Точку пересечения полученных линий обозначим через Р, координаты которой определяют значение валентного угла.

Валентный угол в соответствии с выражением (1) составляет 105,2°, и определяется через коэффициент симметрии эквивалентных координат. На рис. 5 представлены две диагонали PX_1 и PX_2 двух прямоугольников, которые определяют угол между прямой OX_1K_2. Система линейных уравнений, составленной из y_1 и y_2, при совместном решении определяет точку пересечения, обозначенной буквой Р. Точка Р симметричная относительно оси ординат и является балансной между колебательной частотой и длиной валентной связи.

Заключение

На основании предложенной идеи расчета валентного угла получена геометрическая модель молекулы жидкой воды с двумя колебательными системами, характеризующимися диагоналями PK_2 и PO (рис. 3). С помощью разработанной методики проведена расшифровка инфракрасного спектра жидкой воды на предмет определения валентного угла. Полученное выражение для определения значения валентного угла базируется на основе представленной геометрической модели молекулы жидкой воды, состоящей из двух колебательных систем, и выраженной как диапазон между частотой индуцированного общего наведённого орбитального магнитного момента молекулы воды и электронной частотой атома

водорода. Полученные значения валентных углов для жидкой воды и водородосодержащих молекул хорошо согласуются с известными результатами. Спектр молекулы водорода H_2 в нормальном электронном состоянии имеет электронную частоту 4340,5 $см^{-1}$. Состояние $^1\sum_g^+$ имеет потенциальную кривую с глубоким минимумом потенциальной энергии, что является необходимым условием при выборе электронной частоты и при определении валентного угла трехатомных водородосодержащих молекул, находящихся в устойчивом состоянии. Таким образом, диапазон частот между метками ультрафиолетового и инфракрасного излучения показывает, как меняется частота молекулы водорода после того, как она вступила в связь с молекулой кислорода для образования молекулы воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00448.

Список литературы / References

1. Астапенко В.А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами. М.: Интеллект, 2010. 496 с.

Astapenko V.A. Interaction of radiation with atoms and nanoparticles. M.: Intelligence, 2010. 496 p. (in Russian).

2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1949. 413 с.

Gertsberg G. Ranges and structure of diatomic molecules. M.: Publishing house of foreign literature, 1949. 413 p. (in Russian).

3. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Рипол Классик, 2013. 652 с.

Gertsberg G. Oscillatory and rotary ranges of polyatomic molecules. M.: Ripol Klassik, 2013. 652 p. (in Russian).

4. Linstrom P.J., Mallard W.G., Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology. URL: http://webbook.nist.gov (дата обращения: 04.08.2018).

5. Шорсткий И.А. Комплексный метод определения валентного угла в конфигурации трехатомной симметричной нелинейной молекулы воды // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XIV международной конференции. Краснодар: КГУ, 2017. С. 327–328.

Shorstky I.A. A complex method of definition of a valent corner in a configuration of a triatomic symmetric nonlinear molecule of water // Spectroscopy of coordination connections: theses of reports of the XIV international conference. Krasnodar: KGU, 2017. P. 327–328 (in Russian).