

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТУПЕНЧАТОЙ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2005 А.А. Резников, В.А. Шапошник, Е.В. Бутырская

Воронежский государственный университет
Поступила в редакцию 17.01.05

Методом *ab initio* в базисных наборах STO-3G и 6-31G** рассчитаны структуры и энергии гидратов катионов лития, натрия и калия, содержащих от 1 до 11 молекул воды. Вычисленные при учете межмолекулярного взаимодействия молекул воды межъядерные расстояния и энергии гидратации согласуются с экспериментальными величинами.

ВВЕДЕНИЕ

Гидратация является важным процессом в природе, благодаря которому осуществляется растворение веществ, мембранный транспорт, ионный обмен. Химические реакции протекают быстрее в растворах, чем в твердом состоянии.

Теоретическое предсказание параметров гидратации вызывает трудности. В теории Борна требуются эмпирические измерения (например, необходимо определить расстояния между ионами в кристаллической решетке перед их растворением, для этого обычно используется рентгеноструктурный анализ). Более того, результаты расчетов энергии гидратации E_{hydr} по теории Борна [1] значительно отличаются от рассчитанных по экспериментальным данным [2, с. 569] (Табл. 2).

Попытки ввести дополнительные эмпирические параметры в основное уравнение теории Борна приводят к улучшению результатов только для некоторых элементов [3].

Благодаря росту возможностей современной компьютерной техники и программного обеспечения, появилась возможность тщательно изучить процесс гидратации, применяя неэмпирические расчеты (*ab initio*), получить энергии гидратации и сравнить их с экспериментальными данными. Более того, такие вычисления имеют очень важное преимущество - для них не требуются какие-либо эмпирические измерения.

В работе мы будем исходить из предположения, что при гидратации ионов образуются структуры с разным количеством молекул воды. Вычислительные методы квантовой химии позволяют рассчитать процесс последовательной гидратации, если добавлять к иону по одной молекуле воды и рассчитывать структуру, а также энергию образовавшихся гидратов, что невозможно осуществить экспериментально.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для первичной оптимизации структуры применялись молекулярно-механические расчеты. В таких вычислениях атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, взаимодействующие друг с другом посредством потенциальных полей.

В качестве второго этапа применялись неэмпирические расчеты (*ab initio*) с минимальными базисными наборами STO-3G, в которых для вычисления каждой слэтеровской атомной орбитали используются три функции Гаусса.

В минимальных базисных наборах отсутствует возможность изменять размеры орбиталей в зависимости от строения молекул, поэтому это приводит к компромиссным решениям для большинства молекул, в том числе молекул воды [4]. Большинство из недостатков базиса STO-3G, обусловленных его малым размером и простотой, ус-

транжаются при использовании валентно-расщепленных базисных наборов. Поэтому в качестве последнего этапа оптимизации геометрии применялись неэмпирические расчеты с базисом 6-31G** (6-31G(d,p)). В нем орбитали остова состоят из шести гауссовых функций, а три и одна функции используются для валентных s- и p-орбиталей. Также добавлены d-орбитали для атомов первого и третьего периода и p-функции для всех атомов водорода.

Условием остановки процесса оптимизации было выбрано значение среднеквадратического градиента полной энергии, равное 0.1 ккал/(моль*Å).

Расчет энергии ион-дипольных взаимодействий сопряжен с проблемой, заключающейся в том, что методы ab initio позволяют вычислять полную энергию молекул, включая образование атомов из ядер и электронов. Это приводит к тому, что доля ион-дипольного взаимодействия становится малой по сравнению с полной энергией моделируемого комплекса. Энергия всех взаимодействий в системе E_{int} аналогично [5, с. 5020] равна разности полной энергии E_{tot} и суммы энергии катиона E_{cat} с энергией n молекул воды, входящих в гидрат nE_{H_2O} :

$$E_{int} = E_{tot} - (E_{cat} + nE_{H_2O}).$$

Заменить в этом уравнении E_{int} на E_{hydr} мы не можем, это привело бы к заметным отклонениям, вызванным, например, пренебрежением энергии диполь-дипольных

взаимодействий. Это было хорошо проиллюстрировано в наших расчетах при добавлении катиона Li в структуру, состоящую из 6 молекул воды. Появление иона вызвало разрыв 4 водородных связей, что составляет величину 77.2 кДж/моль. Поэтому, для того чтобы выделить энергию гидратации E_{hydr} из E_{int} сначала производился расчет равновесной геометрии для структуры с n молекулами воды, тем самым мы находили полную энергию системы без иона E'_{tot} . Потом добавлялся катион и вновь производился процесс оптимизации геометрии. В результате мы получали E_{tot} . Энергия гидратации находилась из уравнения:

$$E_{hydr} = E_{tot} - (E'_{tot} + E_{cat})$$

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРАТОВ

Внедрение катиона в структуру воды приводит к ее деформации: молекулы воды поворачиваются отрицательными полюсами (атомами кислорода) к катиону благодаря воздействию его электрического поля. Его напряженность так велика, что непосредственно примыкающие к катиону молекулы воды сильно ориентированы, поляризованы и сжаты силами ион-дипольного взаимодействия, т.е. образуется первая гидратная оболочка. За ее пределами также повышается упорядоченность воды, что приводит к появлению второй гидратной оболочки.

На рис. 1 приведена оптимизированная структура гидрата катиона Li и 10 молекул

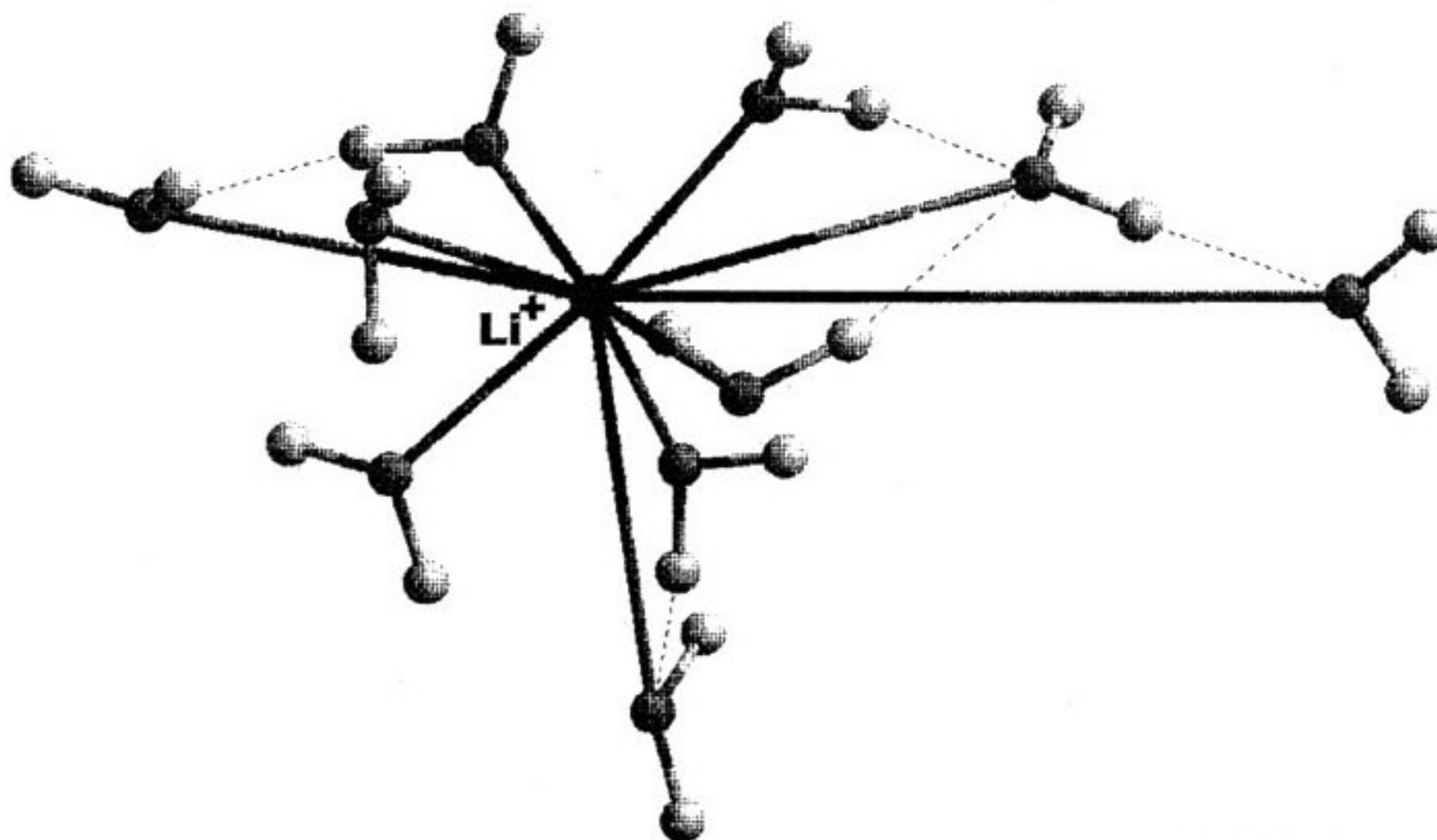


Рис. 1. Оптимизированная структура гидрата катиона $Li^+(H_2O)_{10}$.

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТУПЕНЧАТОЙ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

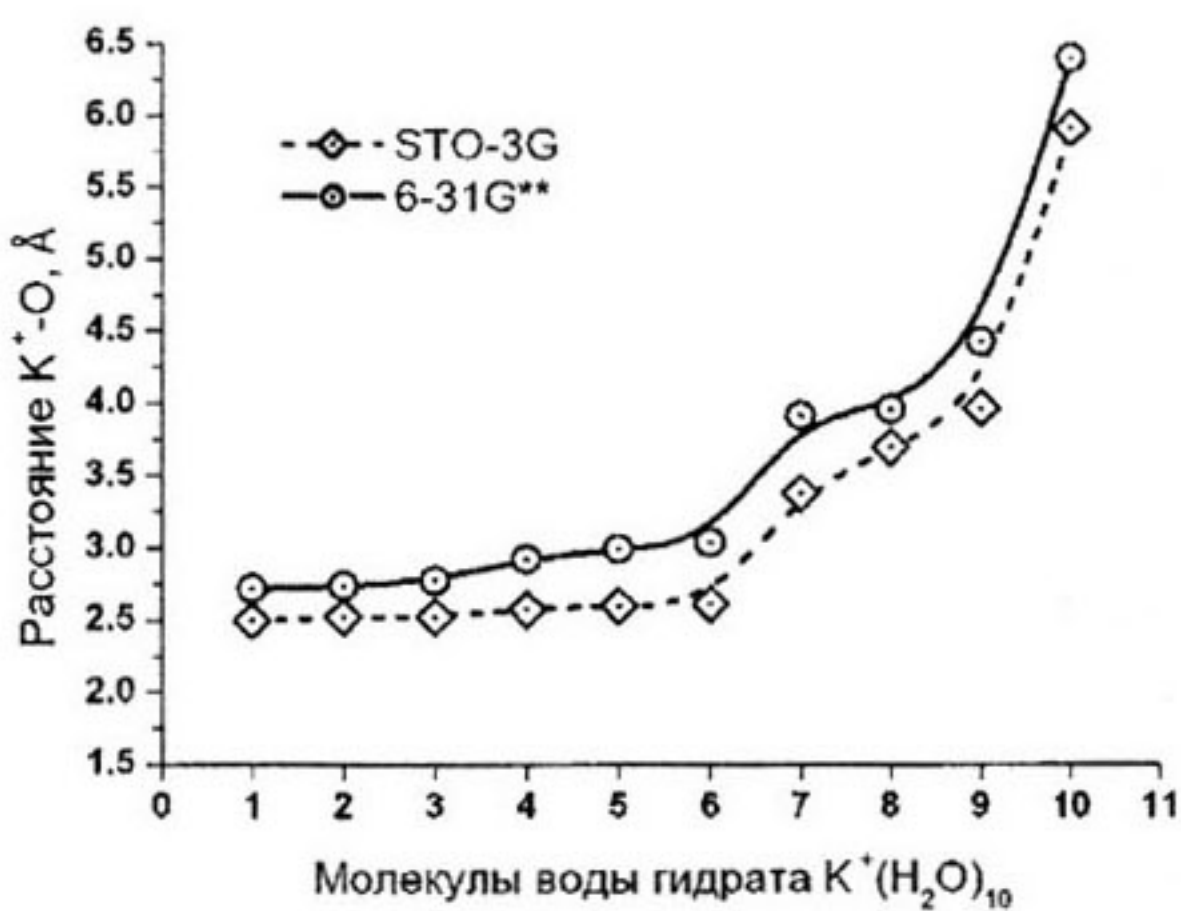
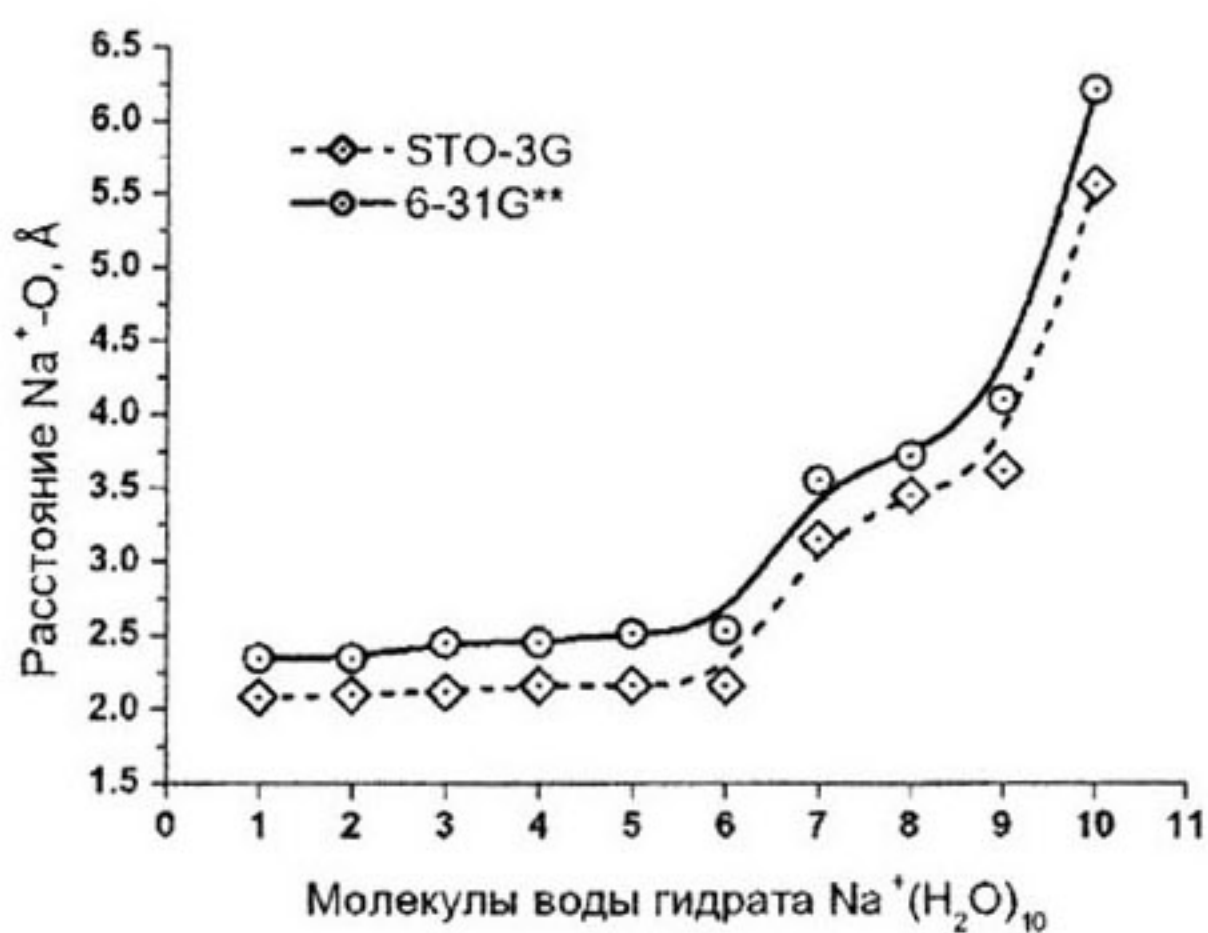
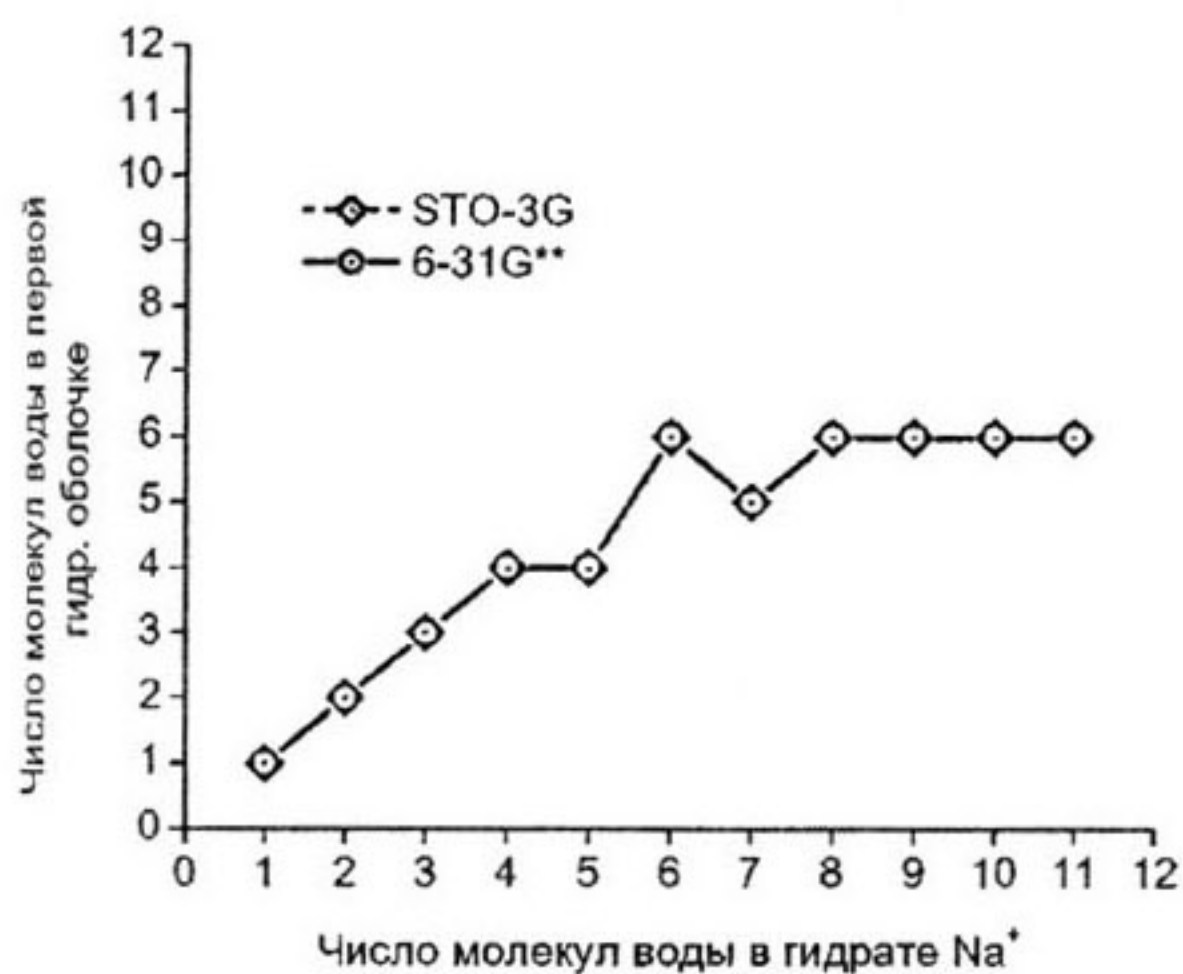
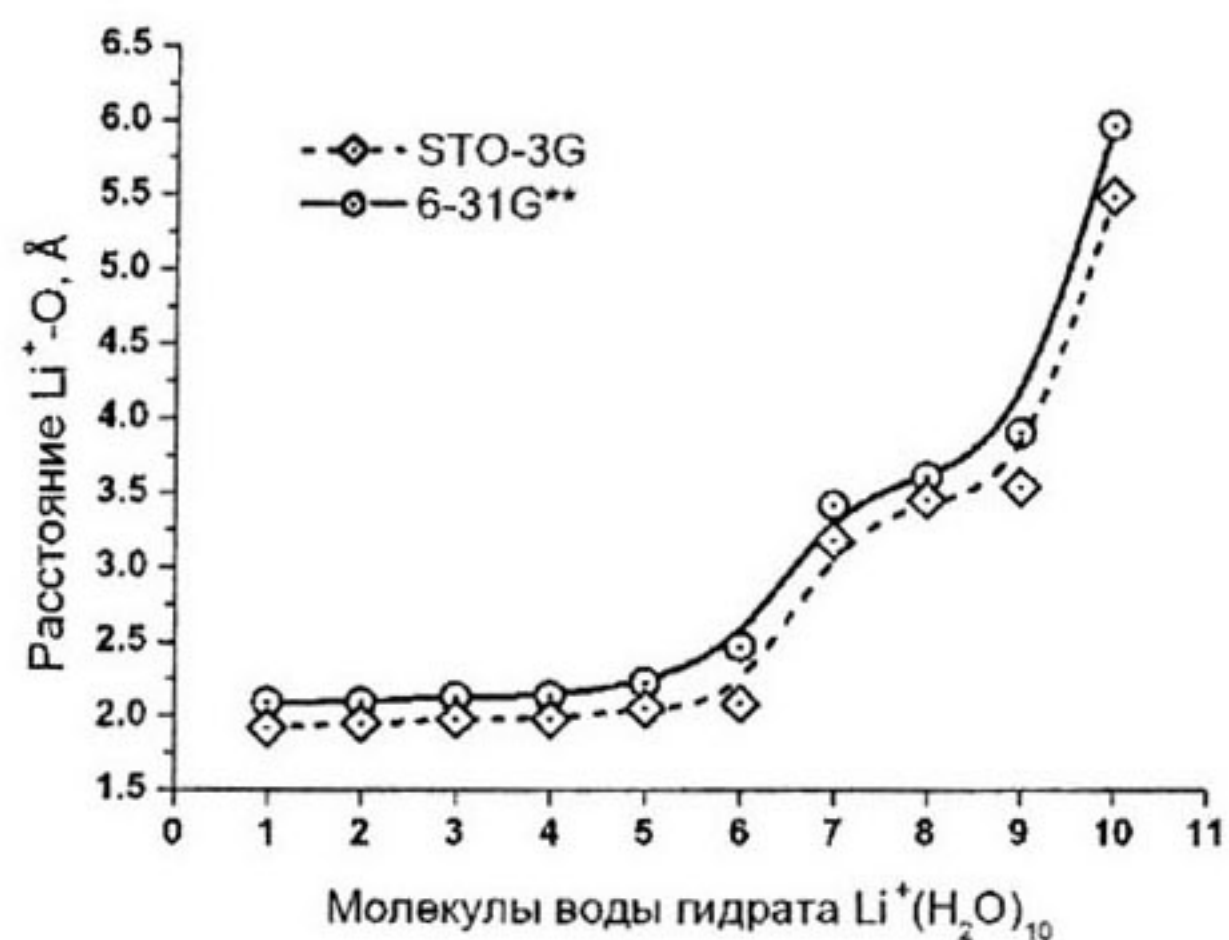
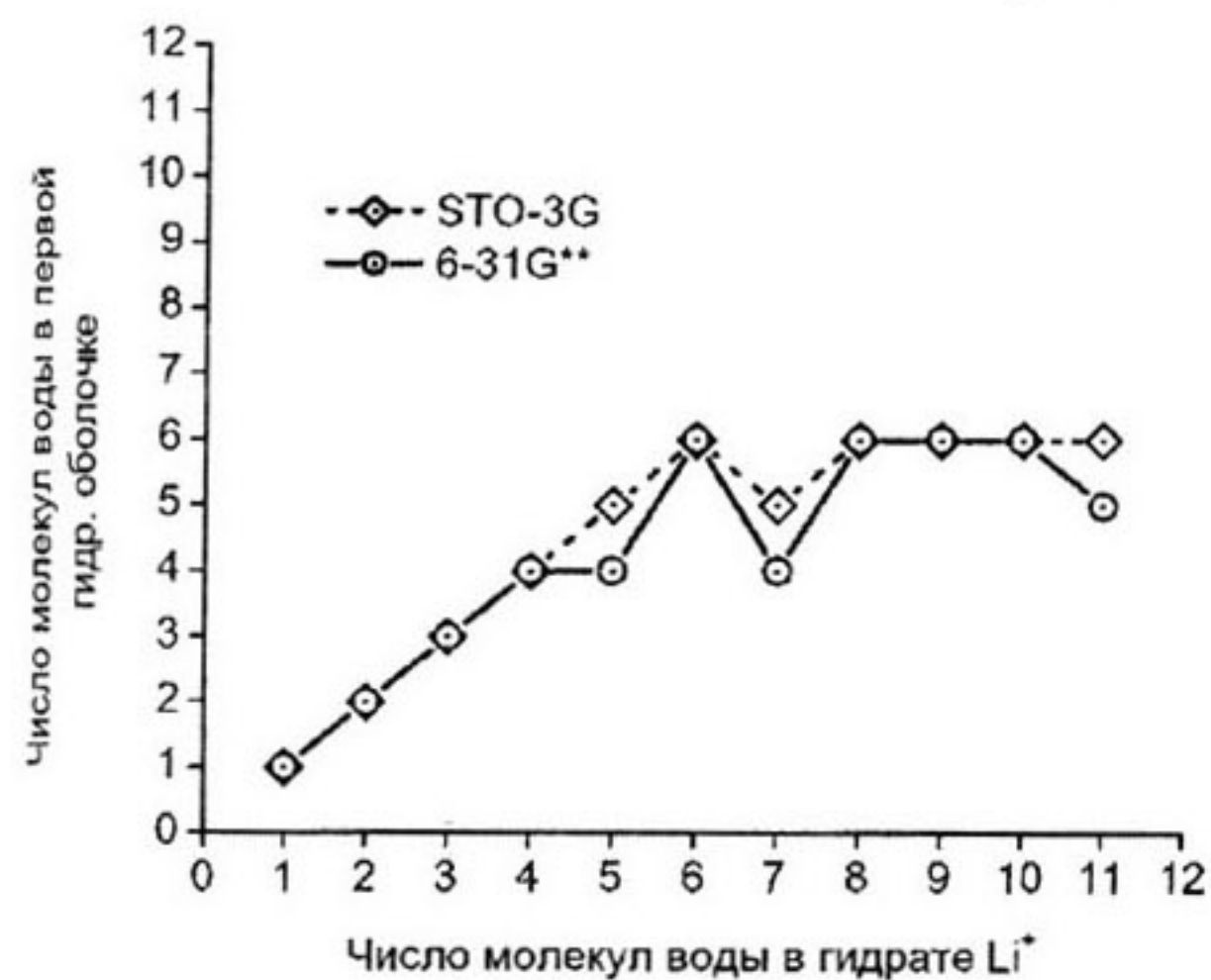


Рис. 2. Зависимость числа молекул воды в первой гидратной оболочке от общего количества молекул воды в гидрате.

Рис. 3. Межъядерные расстояния катионов и атомов кислорода в гидратах 10 молекул воды.

воды: в первую гидратную оболочку входят 6 молекул воды, остальные 4 образуют вторую гидратную оболочку. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

При исследовании последовательного присоединения молекул воды было обнаружено, что число молекул воды в первой гидратной оболочке зависит от их общего количества. Этот факт прослеживается в неэмпирических расчетах, выполненных как в базисном наборе STO-3G, так и в 6-31G** (рис. 2).

Мы можем сделать первый вывод, заключающийся в том, что т.к. вода имеет неплотную структуру, содержащую большое число полостей, то говорить о некоем фиксированном числе гидратации было бы неправильно. Отметим схожий характер зависимости линий на графиках для Li^+ , Na^+ и K^+ в обоих базисных наборах.

Для всех трех катионов преобладает структура с 6 молекулами воды в первой гидратной оболочке. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [5, с. 5023], где для Li^+ указано 4-6, для Na^+ - 4-8 и для K^+ - 6-8. Поэтому для вычисления среднего расстояния между ионом и атомами кислорода молекул воды первой гидратной оболочки рассмотрим системы с 6 молекулами воды в первой гидратной оболочке и с их наибольшим общим числом, т.е. с 10 (рис. 3).

Вновь отметим схожий характер поведения линий на графиках для рассматриваемых металлов. Вокруг катионов образуется первая гидратная оболочка, состоящая из шести молекул воды, а вокруг нее, в свою очередь, начинает формироваться вторая. Анализ расстояний между атомами кислорода молекул первого и формирующегося второго слоя показывает наличие ион-дипольного взаимодействия.

Существование двух почти концентрических слоев вокруг растворенных ионов подтверждено экспериментальными исследованиями (например, [2, с. 576]). Поэтому можно предположить, что третий слой начинает формироваться между атомами кислорода молекул воды второго слоя на расстояниях мало отличающимися от расстояний между атомами кислорода молекул

Таблица 1

Геометрические характеристики первого слоя гидратной воды катионов щелочных металлов

Катион	Радиус иона (по Полингу), Å	Расстояние M ⁺ -O, Å		
		ab initio		эксперимент
		STO-3G	6-31G**	
Li^+	0,60	1,99	2,12	1,94-2,28
Na^+	0,95	2,13	2,44	2,40-2,50
K^+	1,33	2,55	2,86	2,60-2,95

воды в чистой воде, где вместо ион-дипольного взаимодействия образуются водородные связи как результат диполь-дипольного взаимодействия молекул воды.

Отклонения в расстояниях между ионами и атомами кислорода в гидратах с 10 молекулами воды по результатам оптимизации в базисных наборах STO-3G и 6-31G** в среднем отличаются для катиона Li на 8.97%, для Na - на 13.2% и для K - 11.5%, причем оптимизированная структура для второго базиса имеет большие размеры, чем для первого. Сравним полученные расстояния с экспериментальными, приведенными в [6, с. 1547 - 1549] (табл. 1).

Из этих данных можно сделать вывод, что неэмпирические расчеты в базисном наборе 6-31G** позволяют достоверно определять геометрические характеристики гидратов, в то время как расчеты в STO-3G оказываются меньшими, чем экспериментальные.

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ

Энергия гидратации представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля исследуемых ионов в воду. При этом предполагается, что такой выигрыш энергии не включает в себя электростатическое взаимодействие самих ионов.

Теперь рассмотрим зависимость энергии гидратации катионов лития, натрия и калия от числа присоединенных молекул воды (рис. 4).

Значительные расхождения для разных базисных наборов вызвано недостатками STO-3G, приводящими к росту энергетичес-

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТУПЕНЧАТОЙ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Таблица 2

Энергии гидратации, вычисленные по теории Борна и неэмпирически в сравнении с экспериментальными данными

Катион	$-E_{\text{hydr}}$, кДж/моль			эксперимент
	Борн	ab initio		
		STO-3G	6-31G**	
Li ⁺	1163	1069	483	532
Na ⁺	735	604	389	423
K ⁺	525	563	267	339

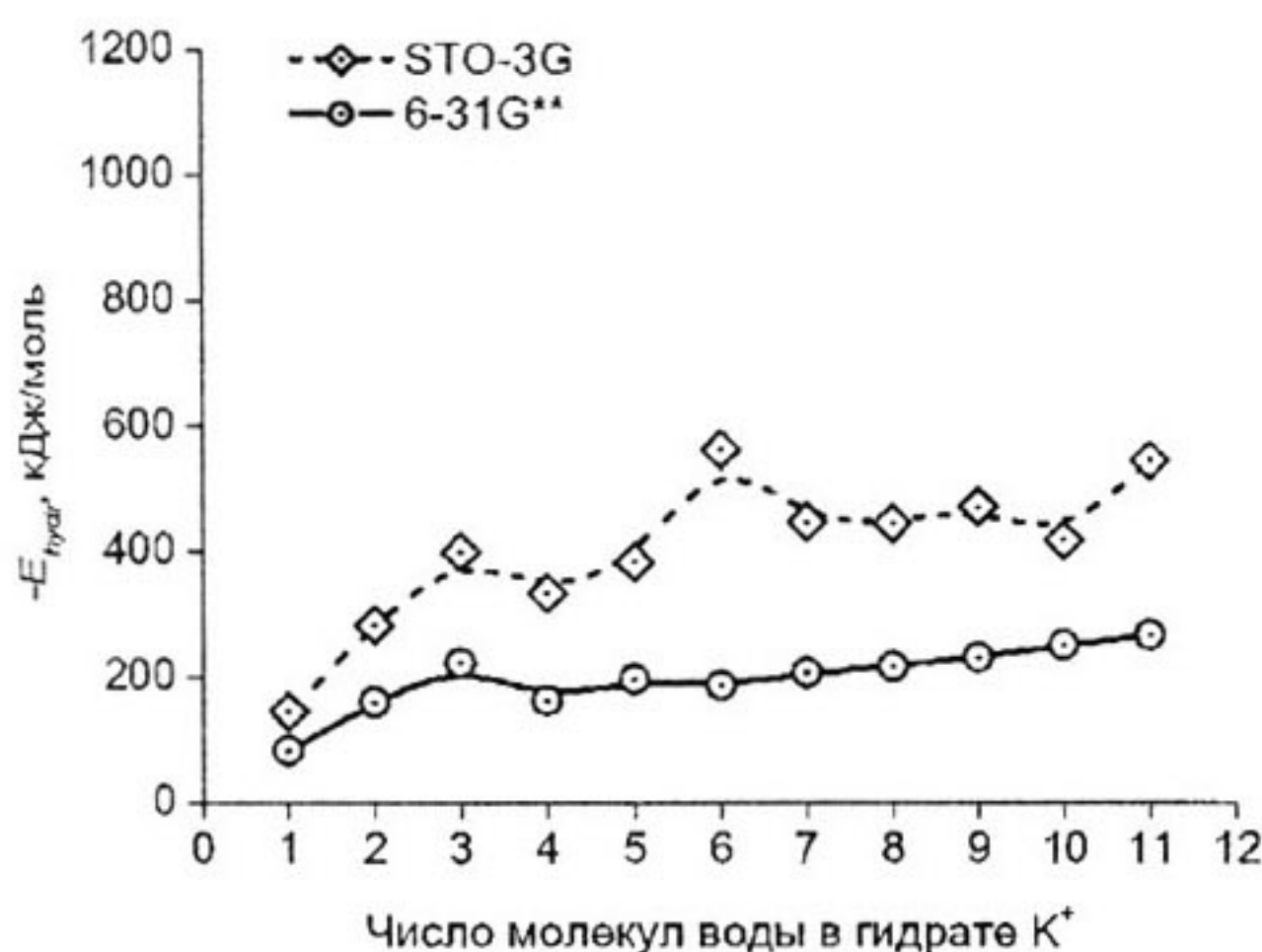
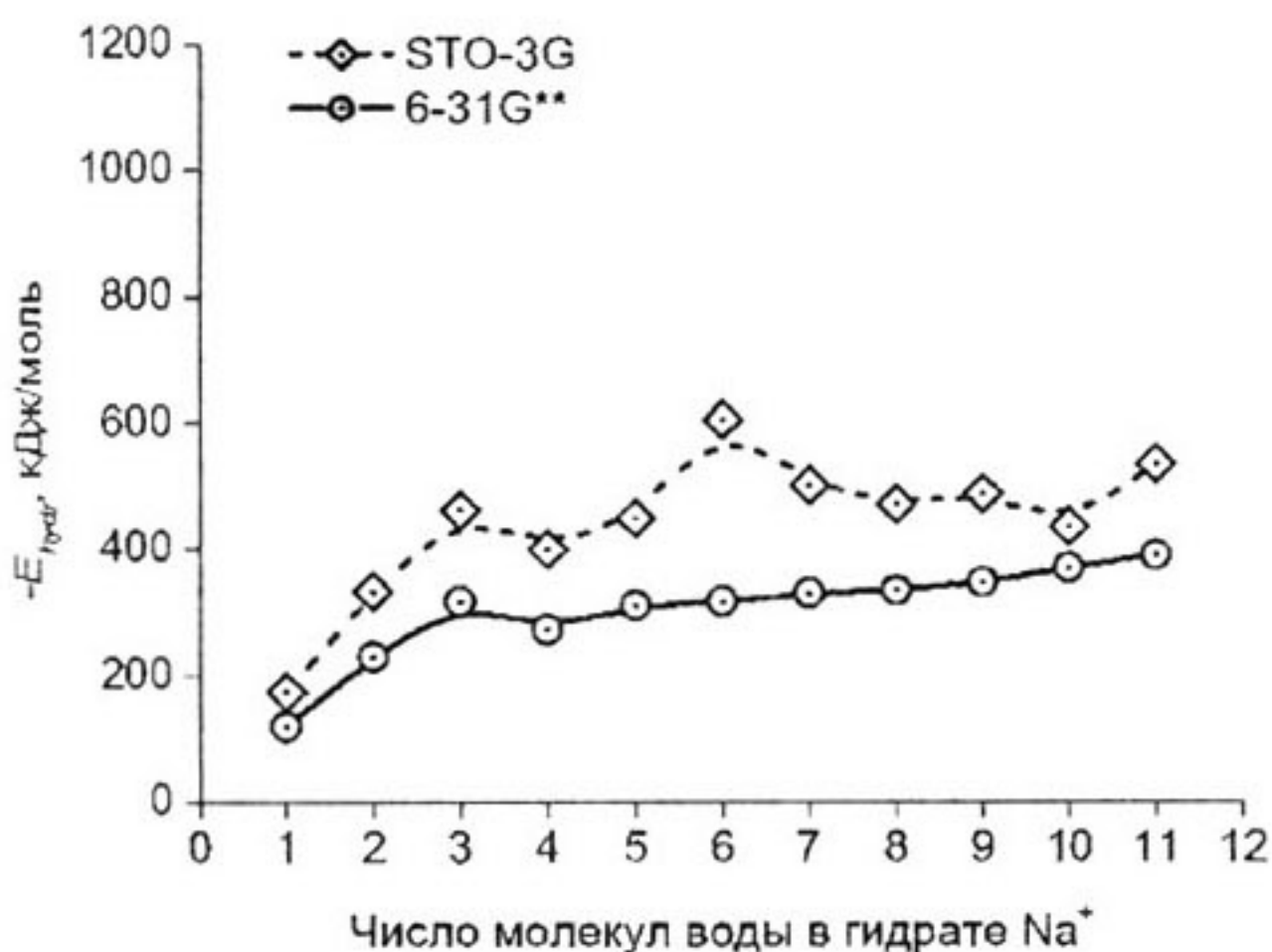
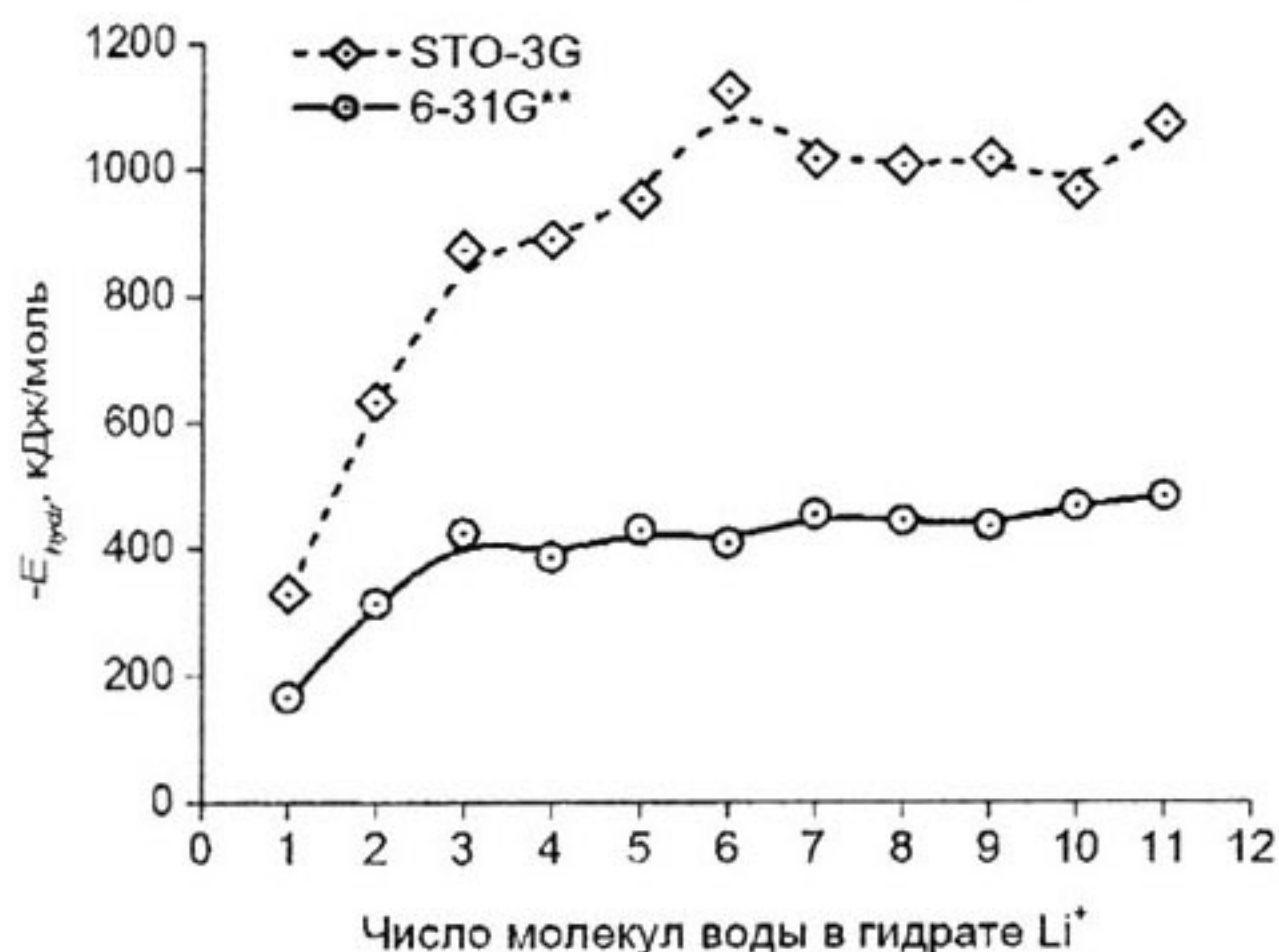


Рис. 4. Зависимость энергий гидратации от общего количества молекул воды в гидрате.

ких результатов. Для базиса 6-31G** наблюдается рост энергии гидратации при добавлении новых молекул воды, т.е. нам не удалось достигнуть той структуры, в которой это увеличение прекратилось бы.

Сравним полученные нами значения энергии гидратации с экспериментальными и вычисленными по теории Борна (табл. 2).

Полученные нами величины для базисного набора 6-31G** отличаются для иона лития на 9.2% от экспериментальных, в то время как рассчитанные по теории Борна на 118.6%. Для катиона натрия наш расчет отличается на 8.0% от экспериментального, в то время как рассчитанный по теории Борна на 73.8%. Для катиона калия рассчитанный нами результат отличается от экспериментального на 21.2%, а рассчитанный по теории Борна на 54.9%.

На основе рис. 4 можно сделать вывод, о том, что при некотором дальнейшем увеличении количества молекул воды в гидратах будет наблюдаться рост энергии гидратации и, тем самым, результат будет приближаться к экспериментальным значениям. Этот процесс предположительно прекратится после заполнения второй гидратной оболочки.

ВЫВОДЫ

Неэмпирическими методами в базисных наборах STO-3G и 6-31G** рассчитаны структуры гидратов катионов Li, Na и K с $n=1,2, \dots, 11$ молекулами воды. Подтверждено образование более одной гидратной оболочки вокруг катионов, а также показана зависимость числа молекул воды в пер-

вой гидратной оболочке от общего количества молекул в гидрате. Показана корректность геометрических результатов неэмпирических вычислений в сравнении с экспериментальными данными.

При сравнении вычисленной энергии гидратации с экспериментальными данными продемонстрировано значительное преимущество валентно-расщепленных базисных наборов перед минимальными базисами, а также перед термодинамическими расчетами, которые к тому же требуют дополнительных экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Born M. Volumen und Hydratation Wärme der Ionen. // Z.Physik. 1920. Band. 1 S. 45.
2. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. 1976. М.: Мир. 595 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. 2001. М.: Химия. С. 112.
4. Кларк Т.. Компьютерная химия. 1990. М. Мир. С. 272.
5. Periolo X., Allouche D., Daudey J.-P., and Sanejouand Y.-H. Simple Two-Body Cation-Water Interaction Potentials Derived from Ab Initio Calculations. Comparison to Results Obtained with an Empirical Approach. // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. P. 5018-5025.
6. Thimme Gowda B., Benson S. New Electrostatic Model for Calculation of the Energies for Hydration of the univalent Gaseous Ions. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 1544 – 1551.