

І. В. Жиганюк

Особливості взаємодії іонів з молекулами води

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Вивчаються особливості взаємодії між іонами електролітів і молекул води. Пропонується узагальнена форма потенціалу Стілінджера і Девіда, яка дозволяє більш точно описувати взаємодію на малих відстанях. Для ілюстрації ролі різних внесків в узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда детально розглядається взаємодія між іоном Li^+ та молекулою води.

1. Структура розчинів електролітів є визначальною для подальшого вивчення динаміки іонного руху, процесів дифузії, гідратації або, в широкому значенні, — сольватації. В свою чергу, структура молекулярного оточення іонів у розчинах визначається потенціалами взаємодії між іонами та молекулами [1].

Потенціали взаємодії між іонами та молекулами води мають надзвичайно складну структуру. Це зумовлено складним, анізотропним розподіленням заряду в молекулі води, наявності водневого зв'язку і мультипольним характером іон-молекулярної взаємодії. Вагому роль в таких системах відіграє взаємодія між точковими дипольними моментами, що виникають в молекулах води на аніонах кисню в результаті взаємної поляризації останніх.

На жаль, напівемпіричні потенціали, що застосовуються для моделювання взаємодії іону з молекулою води, враховують тільки далекодіючі складові такої взаємодії. Внаслідок цього сферичні моделі одноатомних іонів з твердим кором дають завищені значення енергії взаємодії відповідних іонів в найближчому околі точки дотику модельних сфер порівняно з результатами квантово-хімічних розрахунків. Вони не дають також можливості адекватно врахувати вплив водневих зв'язків на структуру молекулярного оточення іонів у водних розчинах. Саме водневі зв'язки у воді визначають кристалоподібний характер її структури до температури ~ 310 К динамічного фазового переходу [2].

Потенціал Стілінджера і Девіда [3] є одним з найбільш вдалих напівемпіричних потенціалів, який дозволяє обчислювати енергію іон-молекулярної взаємодії з урахуванням взаємної поляризованості іонів. Поляризаційна частина потенціалу побудована у рамках класичної електростатичної моделі взаємодії точкових зарядів. На жаль, модель точкових зарядів для поляризаційної частини потенціалу є неприйнятною для відстаней між центрами мас іонів, менших за $2,5 \text{ \AA}$, хоча саме такі відстані між центрами мас іонів є характерними для найближчих іонів в розчинах електролітів.

Метою даної роботи є дослідження особливостей взаємодії іонів сильних електролітів з молекулами води на основі узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда. Цей потенціал, на відміну від потенціалу Стілінджера і Девіда, враховує ефект м'якого відштовхування між домішковим іоном і аніоном кисню молекули води на відстанях їх безпосереднього контакту.

2. Узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда. Означимо узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда для взаємодії між іоном I^+ (Li^+ , Na^+ та K^+) і молекулою води. Оскільки, згідно з [3], молекула води моделюється сукупністю трьох іонів — аніона

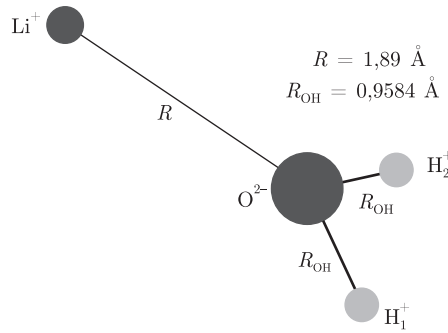


Рис. 1. Конфігурація комплексу іон Li^+ — молекула води

кисню O^{2-} і двох протонів H^+ , розглянемо систему з чотирьох іонів: у конфігурації, що зображена на рис. 1. Система цих іонів описується радіусами-векторами \mathbf{r} , \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 центрів мас іона I^+ та протонів H_1^+ і H_2^+ . Приймається, що центр мас аніона кисню O^{2-} збігається з початком локальної системи координат. Вибір такої конфігурації зумовлений наявністю експериментальних даних (значення ентальпії комплексів іонів Li^+ , Na^+ , K^+ і молекул води [4]) та результатів обчислень за методом Хартрі–Фока [5] значень відстаней між центрами мас іонів у конфігурації, зображеній на рис. 1, та відповідних енергій взаємодії $\Phi_{\text{I}^+-\text{W}}^{(0)}$ між іонами Li^+ , Na^+ , K^+ та аніоном O^{2-} і двома протонами H^+ в молекулі води. Всі ці дані наведені в табл. 1.

Узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда взаємодії іонів I^+ , O^{2-} , H_1^+ і H_2^+ складається з трьох внесків:

$$G = \Phi^{\text{I}} + \Phi^{\text{II}} + \Phi^{\text{S}}. \quad (1)$$

Перший з них Φ^{I} , в свою чергу, складається з потенціалу Φ^{C} прямої кулонівської взаємодії та потенціалу відштовхування Φ^{R} між іонами у експоненціальній формі, запропонований Борном і Майером [6]. Другий внесок Φ^{II} виникає внаслідок поляризації аніонів O^{2-} . Сума першого і другого внесків збігається з потенціалом Стілінджера і Девіда [3]. Третій внесок Φ^{S} відповідає за додаткову поляризацію аніонів O^{2-} , що виникає внаслідок м'якої взаємодії між електронними оболонками іонів.

В подальшому всі формули наведені в безрозмірних одиницях $k_{\text{B}}T$, де k_{B} — стала Больцмана і $T = 297$ К.

Зокрема, для пари $\text{I}^+ - \text{O}^{2-}$ складова Φ^{I} набуває вигляду:

$$\Phi^{\text{I}} = \Phi^{\text{C}} + \Phi^{\text{R}} = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \left(\frac{q_{\text{I}}q_{\text{O}}}{r} + \frac{b_{\text{IO}}e^{-\rho_{\text{IO}}r}}{r} \right) \quad (2)$$

Таблиця 1. Значення відстаней R і відповідних їм енергій взаємодії $\Phi_{\text{I}^+-\text{W}}^{(0)}$ [5], а також параметрів $b_{\text{IO}}/k_{\text{B}}T$, ρ_{IO}^{-1} потенціалів, визначених згідно з (5)

$\text{I}^+ - \text{W}$	$R = \mathbf{r} , \text{Å}$	$\Phi_{\text{I}^+-\text{W}}^{(0)}/k_{\text{B}}T$	$\Phi(R)$		$G(R)$	
			$b_{\text{IO}}/k_{\text{B}}T, \text{Å}$	$\rho_{\text{IO}}^{-1}, \text{Å}$	$b_{\text{IO}}/k_{\text{B}}T, \text{Å}$	$\rho_{\text{IO}}^{-1}, \text{Å}$
$\text{Li}^+ - \text{W}$	1,89	-59,681	23059,26	0,31634	11587,79	0,31877
$\text{Na}^+ - \text{W}$	2,249	-40,61	50959,11	0,31642	27313,52	0,31551
$\text{K}^+ - \text{W}$	2,69	-28,21	339222,2	0,28199	186426,5	0,27872

і є подібною тій, що описується в роботі [7]. Але, на відміну від неї, в даній роботі параметри b_{IO} , ρ_{IO} визначаються з умов: 1) мінімальності потенціалу взаємодії, який включає ефекти поляризації аніону O^{2-} (див. (3), (4)) і 2) нормування енергії взаємодії іона і молекули води на її значення, отримане в квантово-хімічних розрахунках [5] (див. (5)).

Поляризаційну частину потенціалу Φ^{II} в системі іон – молекула води (рис. 1) запишемо так:

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{II}} = & -\frac{\alpha}{2k_B T} \left\{ q_{\text{H}} q_{\text{I}} \frac{[1 - L(r_1)][1 - K(r)] + [1 - L(r)][1 - K(r_1)]}{r_1^3 r^3} (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}) + \right. \\ & + q_{\text{I}} q_{\text{I}} \frac{[1 - L(r)][1 - K(r)]}{r^4} + \\ & \left. + q_{\text{H}} q_{\text{I}} \frac{[1 - L(r_2)][1 - K(r)] + [1 - L(r)][1 - K(r_2)]}{r_2^3 r^3} (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}) \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

де $K(r)$, $L(r)$ – скалярні функції, які описують ефекти екранування на відстанях, менших від радіуса електронної оболонки аніона O^{2-} ; α – поляризованість аніона кисню ($\alpha = 1,444 \text{ \AA}^3$ [8]); q_{I} , q_{H} – заряди іонів I^{n+} , H_1^+ , H_2^+ , які визначаються числами електронів (задаються цілими числами). Згідно з [3], функція $K(r)$ коректує поля, зумовлені зарядами іонів I^{n+} , H_1^+ , H_2^+ у такий спосіб, щоб дипольний момент $\boldsymbol{\mu}$ аніона O^{2-} визначався співвідношенням $\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}^M$, де $\mathbf{E}^M = \sum_j [1 - K(r_j)] \mathbf{E}_j$. Так само функція $L(r)$ модифікує взаємодію диполь-заряд: $(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}_j) q_j [1 - L(r)] / r_j^3$.

Складову потенціалу Φ^S , зумовлену додатковою взаємодією дипольного моменту $\boldsymbol{\mu}^S$ на аніоні O^{2-} із зарядами іонів I^{n+} , H_1^+ , H_2^+ , що виникає внаслідок м'якого відштовхування електронних оболонок іонів в околі їх безпосереднього контакту, будемо моделювати співвідношенням

$$\begin{aligned} \Phi^S = & -\frac{\alpha}{2k_B T} \frac{b_{\text{IO}} e^{-\rho_{\text{IO}} r}}{r} \left(\rho_{\text{IO}} + \frac{1}{r} \right) \left(q_{\text{H}} \frac{1 - L(r_1)}{r_1^3 r} (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}) + q_{\text{H}} \frac{1 - L(r_2)}{r_2^3 r} (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}) + \right. \\ & \left. + q_{\text{I}} \frac{1 - L(r)}{r^2} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Додатковий дипольний момент $\boldsymbol{\mu}^S = -\alpha \text{grad } \Phi^R$ на аніоні O^{2-} містить параметри b_{IO} , ρ_{IO} потенціалу відштовхування Φ^R ($\Phi^R = (1/k_B T)(b_{\text{IO}} e^{-\rho_{\text{IO}} r})/r$ – складова в (2)) між електронними оболонками іонів I^{n+} та O^{2-} . Таким чином, поляризаційна складова узагальненого потенціалу G Стілінджера і Девіда у вигляді суми $\Phi^{\text{II}} + \Phi^S$ включає параметр ρ_{IO} , що має смисл оберненого радіуса дії сил відштовхування між електронними оболонками іонів I^{n+} та O^{2-} і параметр b_{IO} , який дорівнює максимальному значенню потенціалу Φ^R в околі їх безпосереднього контакту.

Згідно з сказаним вище, параметри b_{IO} , ρ_{IO} потенціалів Φ^R та Φ^S визначаються як розв'язок системи рівнянь:

$$\begin{cases} G|_{r=R} = \Phi_{\text{I}^+-W}^{(0)}, \\ \frac{\partial G}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

де $\Phi_{I^+-W}^{(0)}$ — значення енергії комплексу іонів [5] (для іонів $(Li^+, Na^+ \text{ та } K^+)$ і молекули води ці значення наведені в табл. 1); R — відстань між центрами мас іонів у комплексі, що розглядається.

У подальшому розглядається застосування узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда G (1) до взаємодії іону Li^+ з молекулою води (рис. 1). Значення енергій взаємодії $\Phi_{I^+-W}^{(0)}$ для іону Li^+ і молекули води при $R = 1,19 \div 2,65 \text{ \AA}$ (для конфігурації, наведений на рис. 1) отримані Клементі в [5, 9] за допомогою квантово-хімічних розрахунків методом Хартрі–Фока. В [9] визначена також аналітична функція $E(Li^+, W)$, яка апроксимує значення енергій взаємодії $\Phi_{I^+-W}^{(0)}$ іона Li^+ з молекулою води. Групою Клементі були одержані також значення енергій взаємодії іонів Na^+, K^+ з молекулою води [5].

Значення параметрів $b_{IO}/k_B T, \rho_{IO}^{-1}$ узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда для іонів $Li^+, Na^+ \text{ та } K^+$ і молекули води, визначені в даній роботі, наведені у табл. 1.

3. Результати обчислення параметрів узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда для комплексів іонів $Li^+, Na^+ \text{ та } K^+$ і молекули води. Розглянемо потенціали взаємодії іона Li^+ з молекулою води. Іон Li^+ має найменший кристаллографічний радіус $R_{Li^+} = 0,78 \text{ \AA}$ і йому відповідає найвище значення енергій взаємодії з молекулою води (див. табл. 1).

Обрана конфігурація комплексу іона Li^+ і молекули води зображена на рис. 1. Відрізок R , який з'єднує центри мас іонів Li^+ і O^{2-} , лежить на бісектрисі кута $\angle H_1^+ O^{2-} H_2^+$. Як бачимо, 1) довжина відрізка $O^{2-} Li^+$ між центрами мас іонів Li^+ і O^{2-} на рис. 1 дорівнює модулю вектора $|\mathbf{r}| \equiv R = 1,89 \text{ \AA}$; 2) довжина відрізка $O^{2-} H_1^+$ між центрами мас іонів O^{2-} і H_1^+ дорівнює модулю вектора $|\mathbf{r}_1| \equiv R_{OH} = 0,9584 \text{ \AA}$ і 3) $|\mathbf{r}_2| \equiv R_{OH} = 0,9584 \text{ \AA}$.

Необхідно особливо підкреслити, що характерні значення енергій $\Phi_{I^+-W}^{(0)}$ іон-молекулярної взаємодії для розглянутих у табл. 1 комплексів не перевищують 10% ($175 k_B T$) енергій взаємодії аніона кисню і двох протонів, що утворюють ізольовану молекулу води.

Параметри $b_{IO}/k_B T, \rho_{IO}^{-1}$ узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда $G = \Phi^I + \Phi^{II} + \Phi^S$ (1) і потенціалу Стілінджера і Девіда $\Phi = \Phi^I + \Phi^{II}$ [3] далі використовуються для побудови відповідних графіків потенціалів на рис. 2.

У роботі [10] порівнюється розрахований за методом Хартрі–Фока потенціал з напівемпіричними потенціалами Бен–Найма–Стілінджера і Роулінгсона. Спільною рисою двох останніх потенціалів є завищені значення градієнтів потенціалу в найближчому околі аніона O^{2-} в молекулі води порівняно з квантово-хімічним потенціалом. Складова потенціалу Φ^S (4), що описує додаткову поляризацію аніона кисню в складі молекули води, знижує градієнти потенціалу в найближчому околі аніона O^{2-} і, тим самим, наближає узагальнений потенціал Стілінджера–Девіда до розрахункового квантово-хімічного потенціалу.

Порівняння параметрів $b_{IO}/k_B T$ (див. табл. 1) потенціалу Стілінджера–Девіда та відповідного узагальненого потенціалу, які можна інтерпретувати як значення енергій взаємодії іонів при їх безпосередньому контакті, підтверджують наведені вище висновки. Дійсно, значення параметрів $b_{IO}/k_B T$ узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда (1) для відповідних пар іонів значно нижчі, ніж значення параметрів $b_{IO}/k_B T$ для тих самих пар іонів згідно з потенціалом Стілінджера і Девіда [3].

Функція $E(Li^+, W)$ Клементі [9] апроксимує значення енергій взаємодії комплексу іона Li^+ і молекули води, отримані в квантово-хімічних розрахунках. Як впливає з рис. 2, узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда $G(R)$ (1) для комплексу іона Li^+ і молекули води наближується до аналітичної функції $E(Li^+, W)$ Клементі при зменшенні R відстані

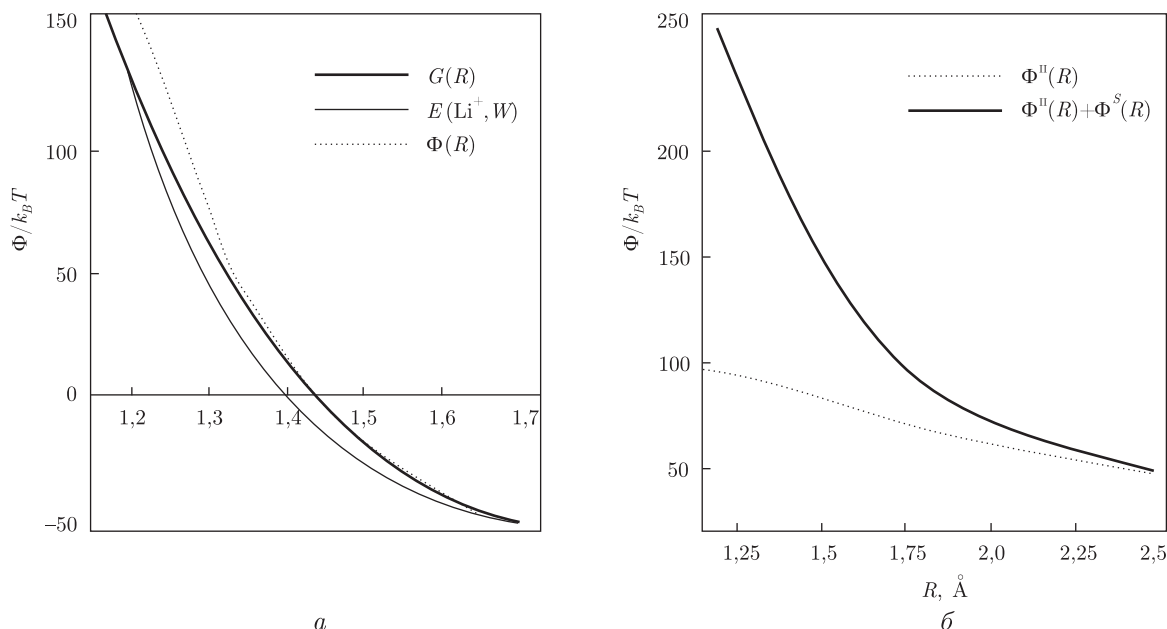


Рис. 2. Поведінка потенціалів для комплексу іона Li^+ і молекули води: *a* — узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда $G(R)$, аналітичної функції $E(\text{Li}^+, W)$ Клементі [9], потенціалу Стілінджера і Девіда $\Phi(R)$ [3]; *б* — поляризаційної частини потенціалу Стілінджера і Девіда $\Phi^{\text{II}}(R)$ [3], поляризаційної частини узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда $\Phi^{\text{II}}(R) + \Phi^{\text{S}}(R)$

між центрами мас іона Li^+ та аніона O^{2-} . Навпаки, потенціал Стілінджера і Девіда $\Phi(R)$ [3] віддаляється від останньої при зменшенні R .

З рис. 2 випливає, що поляризаційна частина $\Phi^{\text{II}}(R) + \Phi^{\text{S}}(R)$ узагальненого потенціалу при зменшенні відстані R між центрами мас іона Li^+ та аніона O^{2-} приводить до більш швидкого зростання поляризаційної енергії, що є фізично виправданим. Підкреслимо, що в узагальненому потенціалі Стілінджера і Девіда поляризаційна частина потенціалу $\Phi^{\text{II}}(R) + \Phi^{\text{S}}(R)$ для комплексу іона Li^+ і молекули води додатково включає просторовий розподіл заряду самого іона.

Таким чином, узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда ((1)–(4)) узгоджується з наявними експериментальними даними (значення ентальпії іон-молекулярних комплексів [4]) та результатами квантово-хімічних розрахунків [5, 9, 10].

Автор висловлює глибоку вдячність проф. М. П. Маломужу за численні обговорення всіх питань, розглянутих у роботі, і акад. Л. А. Булавину за корисні зауваження.

1. *Фишер И. З.* Статистическая теория жидкостей. – Москва: ГИФМЛ, 1961. – 280 с.
2. *Fisenko A. I., Malomuzh N. P.* Role of the H-bond network in the creation of life-giving properties of water // *Chem. Phys.* – 2008. – **345**. – P. 164–172.
3. *Stillinger F. H., David C. W.* Polarization model for water and its ionic dissociation products // *J. Chem. Phys.* – 1978. – **69**. – P. 1473–1484.
4. *Džidić I., Kebarle P.* Hydration of the Alkali Ions in the Gas Phase. Enthalpies and Entropies of Reactions $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ // *J. Phys. Chem.* – 1970. – **74**(7). – P. 1466–1474.
5. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the structure of molecular complexes. V. Heat of formation for the Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , and Cl^- ion complexes with a single water molecule // *J. Chem. Phys.* – 1973. – **59**. – P. 5842–5848.
6. *Борн М.* Атомная физика. – Москва: Мир, 1965. – 484 с.

7. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. – Киев: Наук. думка, 1991. – 672 с.
8. Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. – Oxford University. – New York, 1969. – (Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1975. – 280 с.).
9. Clementi E., Popkie H. Study of the structure of molecular complexes. I. Energy Surface of a Water Molecule in the Field of a Lithium Positive Ion // J. Chem. Phys. – 1972. – **57**. – P. 1077–1094.
10. Popkie H., Kistenmacher H., Clementi E. Study of the structure of molecular complexes. IV. The Hartree-Fock potential for the water dimer and its application to the liquid state // Ibid. – 1973. – **59**. – P. 1325–1336.

Одеський національний університет ім. І. І. Мечнікова

Надійшло до редакції 30.01.2009

I. V. Zhyganiuk

Peculiarities of the interaction between ions and water molecules

Peculiarities of the interaction between ions of electrolytes and water molecules are studied. A generalized form of the Stillinger–David potential, allowing to describe more accurately the interaction at small distances, is proposed. To illustrate the role of different contributions to the generalized Stillinger–David potential, the interaction between ion Li^+ and a water molecule is considered in detail.