

**О ВОЗМОЖНОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ**

© 2003 г. М. Ф. Вигасина, Р. Ю. Орлов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**Геологический факультет**119899 Москва, Воробьевы горы, МГУ*

Поступила в редакцию 22.02.2002 г.

Для современного состояния геохимии характерно активное внедрение вычислительных методов квантовой химии как для расчетов строения молекул, так и для прогнозирования термодинамических параметров реакций и их продуктов [1–3]. Уровень квантово-химических расчетов позволяет определять энергетические характеристики реакций в конденсированных средах с точностью до 2–3 ккал/моль, что близко к точности расчетов газофазных реакций [4].

Арсенал современных моделей конденсированных сред достаточно велик [5] и включает в себя модели различных уровней сложности. Это касается объема и длительности самих вычислений, степени детализации учитываемых взаимодействий, а также способа описания взаимодействия молекул и среды.

Среди *ab-initio* расчетов существует несколько подходов к учету влияния среды-растворителя, которые можно условно разделить на три направления: 1) расчет супермолекулы, включающей в себя кроме исследуемой молекулы и несколько молекул среды; 2) расчет исследуемой молекулы при описании растворителя с помощью континуальной модели поляризующей среды с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и 3) расчет кластера “молекула+окружающая среда” с представлением окружающей среды в виде отдельных жестких молекул, которые описываются эффективными потенциалами, построенными предварительно по точным *ab-initio* расчетам.

В первом подходе число учитываемых молекул среды может быть различным, но практически не превышает десяти, поскольку расчет подобных комплексов громоздок даже для малых молекул [2].

Модели континуальной среды, применяющиеся в квантово-химических расчетах, описывают взаимодействие частицы с поляризующейся средой с учетом их взаимного влияния друг на друга. Ограничением таких моделей является учет ими лишь электростатических взаимодействий до тер-

мов не выше дипольного (квантово-механическая модель Онзагера [6] – метод SCRF).

В последнее время большой интерес привлек к себе подход, в рамках которого молекулы растворителя рассматриваются как отдельные жесткие недеформируемые объекты. Взаимодействие между молекулами-фрагментами среды и их воздействие на исследуемую частицу описывается с помощью эффективного потенциала каждой молекулы-фрагмента. Эффективный потенциал фрагмента определяется пятью мультипольными моментами, четырьмя поляризационными членами и тремя членами, описывающими обменное отталкивание. Все двенадцать составляющих эффективного потенциала были подобраны путем достижения соответствия с результатами прямого *ab-initio* расчета (*fitting*) молекулярного кластера: молекула воды–молекула формамида [7].

Метод, получивший название “effective fragment potentials” (EFP) [7], позволяет не только значительно сократить время расчетов, но и включить в рассмотрение большое число молекул среды, давая тем самым возможность максимально приблизиться к адекватному описанию среды. Этот метод, учитывающий не только эффекты электростатического взаимодействия, но и поляризационные и обменные эффекты в системах с ван-дер-ваальсовыми и водородными связями, применим также и к нейтральным частицам, не имеющим дипольного момента. Эффективные потенциалы фрагментов включаются в гамильтониан исследуемой молекулярной системы в качестве возмущающих потенциалов и участвуют в *ab-initio* расчете получившегося кластера.

Задача данной работы состояла в вычислении свободной энергии Гиббса и энтальпии гидратации молекул и ионов с целью определения достигнутой точности расчетов при использовании сравнительно несложных моделей. Для описания водной среды были использованы обе модели – EFP и SCRF, что позволило учесть на уровне, доступном и приемлемом при решении конкретных прикладных геохимических задач, все наиболее значимые термы взаимодействий в системе рас-

Полные энергии молекул в газовой фазе, “капли-раствора” и энергии гидратации молекул и ионов (кДж/моль)

Частица (Центр.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$-E_{\text{газ}}^G$	$-E_{\text{кап-раств.}}^G$			$\Delta_{\text{h, EFP}}G_{298}^0$			$-\Delta_{\text{h, SCRF}}E$ (R, Å)	расчет $\Delta_{\text{h}}G_{298}^0$	литер. $\Delta_{\text{h}}G_{298}^0$
		12H <sub>2</sub> O	20H <sub>2</sub> O	40H <sub>2</sub> O	12H <sub>2</sub> O	20H <sub>2</sub> O	40H <sub>2</sub> O			
Cl <sub>2</sub>	2412615.3	2413030.9	2413312.7	2414024.0	15.9	<b>13.0</b>	31.0	0	13	-2.1*
CO <sub>2</sub>	492765.7	493173.1	493452.0	494179.8	24.3	<b>23.8</b>	25.5	0	26	0.4 <sup>2*</sup>
H <sub>2</sub> S	1046717.6	1047116.5	1047407.2	1048119.8	32.6	<b>20.6</b>	37.7	0.2 (7.0)	20	-2.3 <sup>2*</sup>
H <sub>2</sub> O	199646.0	200070.4	200360.0	201066.7	7.1	<b>-3.8</b>	18.8	-0.5 (6.7)	-4	-26.4 <sup>3*</sup>
HCl	1207909.0	1208322.9	1208608.0	1209321.2	17.6	<b>11.3</b>	27.6	12.7 (8.7)	-1.4	-7.9 <sup>4*</sup>
OH <sup>-</sup>	197908.0	198619.1	198920.7	199657.8	-279.5	-302.5	<b>-310.5</b>	69.0 (9.9)	-372	-430.8 <sup>5*</sup>
HS <sup>-</sup>	1045193.4	1045791.6	1046100.9	1046830.5			-197.5	61.9	-259	
Cl <sup>-</sup>	1206466.6	1207083.5	1207404.1	1208143.5	-185.4	-227.2	<b>-237.2</b>	66.5 (10.3)	-304	-304.2 <sup>5*</sup>
	$-E_{\text{газ}}^H$	$-E_{\text{кап-раств.}}^H$			$\Delta_{\text{h, EFP}}H_{298}^0$				$\Delta_{\text{h}}H_{298}^0$	$\Delta_{\text{h}}H_{298}^0$
HS <sup>-</sup>	1045137.9	1045512.1	1045699.7	1046152.9	-192.9	-227.2	<b>-235.1</b>	61.9 (11.3)	-297	-293.3 <sup>6*</sup>

\* Оценено по [11], <sup>2\*</sup> оценено по [12], <sup>3\*</sup> [13], <sup>4\*</sup> оценено по [14], <sup>5\*</sup> [15], <sup>6\*</sup> [16].

творитель-растворимое и не ограничивало размеры кластера среды единичными молекулами.

В качестве объектов были рассмотрены нейтральные полярные молекулы H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, HCl, неполярные молекулы CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, однозарядные анионы HS<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>. Их выбор определялся наличием или отсутствием заряда и дипольного момента, а также наличием в литературе надежных данных о термодинамических потенциалах газообразных и водных частиц, что позволяло определить точность проведенных расчетов.

Расчеты выполнены в приближении ограниченного метода Хартри-Фока на базе комплекса квантово-механических программ PC GAMESS [8, 9] с использованием валентно-расщепленных атомных базисов “Dunning-Hay double-zeta (DH)” с добавлением поляризационных 3d-функций на атомах C, O, Cl, S и 2p-функции на атоме H [10]. Поиск стабильной оптимальной геометрии, отвечающей минимуму потенциальной энергии, осуществлялся градиентным методом до порога сходимости 10<sup>-5</sup> а.е. (1 а.е. = 27.2 эВ = 2625.5 кДж/моль). Моделирование ближнего окружения в среде проводилось в модели EFP.

На начальном этапе были определены оптимизированные геометрии кластеров чистого растворителя – “капли”, состоящих из 12, 20 и 40 молекул. Минимальный размер кластера растворителя выбран таким, когда проведение прямых расчетов супермолекулы является уже громоздким. Увеличение числа молекул воды в кластере проводилось с целью определения числа молекул растворителя, способных в модели EFP достаточ-

но правильно представить влияние растворителя на частицу растворенного вещества.

В квантово-химической шкале энергий (когда за ноль принимается энергия системы, в которой ядра атомов и электроны находятся на бесконечном удалении друг от друга и покоятся) полная энергия определяется как  $E^G = E_{\text{образ}} + E_0 + (G_T^0 - G_0^0)$ , где  $E_{\text{образ}}$  – энергия образования молекулы в равновесной геометрии из удаленных друг от друга ядер и электронов или энергия образования “капли” из жестких фрагментов,  $E_0$  – энергия нулевых колебаний,  $(G_T^0 - G_0^0) \equiv G_T^0$  – свободная энергия Гиббса, термодинамический температурный вклад в полную энергию системы при температуре  $T$ . При вычислении энтальпии системы полная энергия определяется как  $E^H = E_{\text{образ}} + E_0 + (H_T^0 - H_0^0)$ . В энергию образования  $E_{\text{образ}}$  “капли”, составленной из жестких фрагментов, не включается энергия образования самого фрагмента – молекулы воды из ядер и электронов. Рассчитанные значения  $E_{\text{кап}}^G$  равны: 431.5, 710.2, 1439.6 кДж/моль – для “капель”, образованных из 12, 20 и 40 молекул воды, соответственно; значения  $E_{\text{кап}}^H$  составляют: 181.3, 334.6 и 779.9 кДж/моль.

Затем были рассчитаны оптимальные равновесные геометрии исследуемых молекул и ионов в свободном состоянии (вне среды) и соответствующие им значения полных энергий –  $E_{\text{газ}}^G$  и  $E_{\text{газ}}^H$  (таблица, колонка 1).

Далее каждая частица помещалась в центр кластера воды, и вновь проводился поиск устойчивой геометрии образовавшейся “капли-раствора” (рисунок) и вычисление ее полной энергии –  $E_{\text{кап-раств}}^G$  и  $E_{\text{кап-раств}}^H$  (колонки 2–4).

Общая для всех частиц схема расчета свободной энергии или энтальпии гидратации основывается на уравнениях энергетического баланса реакции гидратации:

$$\Delta_{\text{h}} G^0 = E_{\text{водн}}^G - E_{\text{газ}}^G,$$

$$\Delta_{\text{h}} H^0 = E_{\text{водн}}^H - E_{\text{газ}}^H.$$

Полные энергии аквачастиц  $E_{\text{водн}}^G$  и  $E_{\text{водн}}^H$  в рамках модели EFP могут быть выражены как разность полной энергии “капли-раствора” и чистой “капли”. Тогда термодинамические потенциалы реакций гидратации при нормальных условиях имеют вид:

$$\Delta_{\text{h, EFP}} G_{298}^0 = [E_{\text{кап-раств}}^G - E_{\text{кап}}^G] - E_{\text{газ}}^G,$$

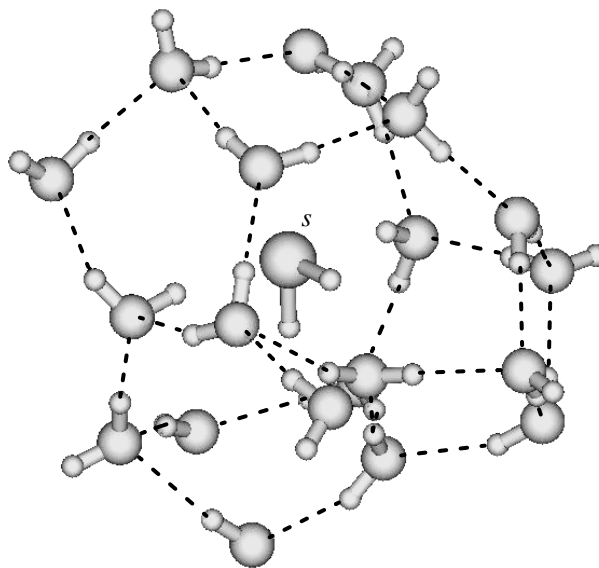
$$\Delta_{\text{h, EFP}} H_{298}^0 = [E_{\text{кап-раств}}^H - E_{\text{кап}}^H] - E_{\text{газ}}^H.$$

Полученные значения термодинамических потенциалов частиц для кластеров трех размеров даны в колонках 5–7.

Сравнение полученных на этом этапе значений  $\Delta_{\text{h, EFP}} G_{298}^0$  и  $\Delta_{\text{h, EFP}} H_{298}^0$  и опубликованных данных, приведенных к абсолютной шкале [13, 17] (колонка 10), показало, что в том случае, когда рассматриваются объекты, обладающие электрическим зарядом, моделирование воды только с помощью средств EFP оказывается явно недостаточным.

В связи с этим, проводился следующий этап расчетов – в модели SCRF. Он учитывал вклад дальнодействующих сил электростатического взаимодействия между исследуемой “каплей-раствором” и полярным растворителем-водой, основной объем которой не был учтен в модели EFP. Этот расчет проводился для “капель” тех размеров, для которых величина свободной энергии Гиббса или энтальпии гидратации уже в модели EFP оказались ближе к значениям, рассчитанным по литературным данным. Как следует из таблицы (колонки 5–7 и 10), для нейтральных комплексов – это “капли” из 20 молекул воды, для ионов – из 40 молекул воды (эти результаты выделены в таблице).

Радиус сферы, вне пределов которой окружающая среда рассматривалась как поляризующийся континуум, каждый раз выбирался в соответствии с оптимизированной геометрией “капли-раствора”. Поскольку форма “капли-раствора” отличалась от сферической, выбирался макси-



“Капля-раствор” с молекулой  $\text{H}_2\text{S}$ .

мальный радиус ( $R$ ) полости, описываемой вокруг водного кластера, поскольку электростатические взаимодействия с фрагментами среды, вошедшими в “каплю-раствор”, уже были учтены в модели EFP и выбор радиуса меньшего размера приводил бы к вторичному учету электростатических взаимодействий уже в модели SCRF. При использовании модели SCRF рассчитывалась только энергия образования частицы в геометрии, полученной ранее в модели EFP. Вклад дальнодействующих взаимодействий в энергию гидратации исследуемых частиц определялся по формуле:

$$\Delta_{\text{h, SCRF}} E = (E_{\text{образ}})_{\text{SCRF}} - (E_{\text{образ}})_{\text{газ}}.$$

Значения  $\Delta_{\text{h, SCRF}} E$  и радиуса сферы, описанной вокруг молекулы и использованной в расчете, приведены в колонке 8. В колонке 9 представлены результирующие значения свободной энергии Гиббса и энтальпии гидратации с учетом вкладов в энергию, полученных в моделях EFP и SCRF:

$$\Delta_{\text{h}} G_{298}^0 = \Delta_{\text{h, EFP}} G_{298}^0 + \Delta_{\text{h, SCRF}} E.$$

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

для описания процесса гидратации нейтральных неполярных молекул ( $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) хорошо работает модель “капли” из 20 молекул воды в приближении EFP, достаточно полно учитывая взаимодействия в рассматриваемой системе (модель SCRF в данном случае не дает вклада в энергию взаимодействия растворимое-растворитель). Нейтральные полярные молекулы с дипольным моментом по крайней мере меньшим, чем у молекулы  $\text{HCl}$ , также хорошо описываются с помощью

“капли” из 20 молекул воды; вклад дальнего действия для таких объектов незначителен;

при описании гидратации анионов для учета взаимодействий в ближнем окружении лучше работает модель “капли” из 40 молекул воды, что является вполне понятным, так как сфера влияния аниона больше, чем у нейтральной молекулы, и в процесс взаимодействия оказываются вовлеченными и более отдаленные молекулы растворителя. В этом случае и вклад окружающего “каплю–раствор” полярного континуума (модель SCRF) настолько значительны, что его учет оказывается совершенно необходимым;

несферичность формы “капли” вносит определенный вклад в ошибку полученных результатов, однако формирование “капли” сферической формы, вероятно, позволит рассчитывать на уменьшение неточности при описании водных реакций с участием ионов.

Использованные в работе атомные базисы получены из библиотеки Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA.

Авторы выражают благодарность А.В. Немухину и А.Ю. Ермилову за обсуждения результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 00-05-64132.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosso K.M., Becker U., Hochella M.F. The interaction of pyrite {100} surface with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Fundamental oxidation mechanisms // *Am. Miner.* 1999. V. 84. № 10. P. 1549–1561.
2. Tossell J.A. Theoretical studies on aluminate and sodium aluminate species in models for aqueous solution: Al(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, NaAl(OH)<sub>4</sub> // *American Mineralogist.* 1999. V. 84. № 10. P. 1641.
3. Zakaznova-Iakovleva V.P., Migdisov A.A., Suleimov O.M. et al. An experimental study of stibnite solubility in gaseous hydrogen sulphide from 200 to 320°C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. № 2. P. 289–298.
4. Nemukhin A.V., Topol I.A., Grigorenko B.L., Burt S.K. On the origin of potential barrier for the reaction OH<sup>-</sup> + CO<sub>2</sub> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in water: Studies by using continuum and cluster solvation methods // *J. Ph. Ch. B.* 2002 (in press).
5. Cramer C.J., Truhlar D.G. Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 2161–2200.
6. Tomasi J., Persico M. Molecular interactions in solution: An Overview of methods based on continuous distributions of the solvent // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 2027–2094.
7. Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S. et al. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 5. P. 1968–1986.
8. Schmidt M.W., Baldridge R.R., Boatz J.A. et al. GAMESS version from Iowa State University // *J. Comp. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347–1363.
9. Granovsky Alex A. [wwwhttp://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://www.classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html).
10. Dunning T.H., Jr., Hay P.J. Methods of Electronic Structure Theory, ed. by Shaefer H.F. III (Plenum Press, NY 1977). V3.
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th edition. 1995. CRC Press Inc. Boca Raton, FL.
12. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar to 1000°C // *Computers and geosciences.* 1992. V. 18. P. 889–947.
13. Ben-Naim A., Marcus Y. Solvation thermodynamics of nonionic solutes // *J. Chem. Phys.* V. 81. № 4. P. 2016–2027.
14. Marsh A.R.W., McElroy W.J. The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution // *Atmos. Environ.* 1985. V. 19. P. 1075–1080.
15. Tissander M.D., Cowen K.A., Feng W.Y. et al. The proton's absolute aqueous enthalpy and Gibbs free energy of solvation from cluster-ion solvation data // *J. Ph. Ch. A.* 1998. V. 102. № 40. P. 7787–7794.
16. Shiell R.C., Hu X.K., Hu Q.J., Hepburn J.W. A determination of the Bond dissociation energy D<sub>0</sub>(H–Sh<sup>-</sup>): threshold ion-pair production Spectroscopy (TIPPS) of triatomic molecules // *J. Ph. Ch. A.* 2000. V. 104. № 19. P. 4339–4342.
17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 320.

Сдано в набор 23.09.2002 г.

Подписано к печати 23.12.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Офсетная печать

Усл. печ. л. 14.0

Усл. кр.-отт. 3.8 тыс.

Уч.-изд. л. 13.7

Бум. л. 7.0

Тираж 266 экз.

Зак. 6944

Свидетельство о регистрации № 0110283 от 8.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение геологии, геофизики, геохимии и горных наук РАН,

Институт геохимии и аналитической химии РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6