

Исследование состояния натрия и лития в кластерах и наночастицах воды

Воронцов Александр Вячеславович

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vorontsov@phys016-amd3.chem.msu.ru

Аквакомплексы ионов щелочных металлов представляют собой простейшие фрагменты структуры растворов солей и щелочей, а значит могут дать ключ к пониманию многих свойств растворов. Среди них – наиболее вероятные конфигурации сольватных оболочек ионов; распределение заряда; энергии отрыва или присоединения электрона и сопровождающая реорганизация структуры.

Квантовохимические расчеты нейтральных и положительно заряженных кластеров $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=1-28$ выполнены в рамках второго порядка теории возмущений Меллера-Плессе (MP2) и теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с расширенным двухэкспонентным базисным набором 6-31++G(1p,1d).

Определены наиболее устойчивые конфигурации молекул воды в сольватной оболочке натрия [1] и лития при различном суммарном заряде комплекса. Показано, что при определенном числе молекул воды возможно существование комплексов с шестикоординированным ионом лития, хотя наиболее вероятное координационное число лития равно четырем. Оба иона, и лития, и натрия, определяют ориентацию молекул воды в своем ближайшем окружении. С увеличением числа молекул возрастает роль межмолекулярных взаимодействий, а влияние иона ослабевает, причем быстрее в случае лития. В целом сольватное окружение определяет свойства «растворенного» иона, а ион частично «структурирует» воду в своей ближайшей окрестности.

Анализ нейтральных систем показал, что неспаренный электрон локализован в области нескольких молекул воды, имеющих ОН-группы, не вовлеченные в водородные связи, т.е. расположенных во внешней сольватной сфере атома, чей формальный заряд близок к нулю. Рассчитанные потенциалы ионизации систем $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 1 - 28$ оказались пропорциональными обратному линейному размеру системы, в пределе приближаясь к 0.81 и 0.55 эВ соответственно. Это противоречит высказанной в [2,3] гипотезе о ион-парном строении аквакомплексов атомов лития и натрия: атом щелочного металла является полностью ионизованным, а электрон локализован в области двух, трех или четырех не вовлеченных в водородные связи ОН-групп молекул воды, что обуславливает практическое постоянство потенциала ионизации при $n \geq 5$.

Был рассмотрен модельный путь «выхода» центральной частицы из середины кластера $\text{Na}^{+0}(\text{H}_2\text{O})_{28}$ на поверхность под действием электростатического поля напряженностью $2,57 \cdot 10^7$ В/см, коллинеарного гипотетическому направлению выхода частицы. Оказалось, что для того чтобы выйти на поверхность кластера, катиону натрия необходимо преодолеть энергетический барьер величиной 5,2 эВ, а атому – 4,5 эВ. Аналогичные барьеры на пути встраивания частицы в кластер составляют 0.55 и 0.9 эВ. Это объясняет характер динамической эволюции системы $\text{Na}^0(\text{H}_2\text{O})_{18}$, где частица в начальный момент времени была координирована поверхностью кластера: диполи молекул воды повернулись по направлению действия поля, а атом натрия остался на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-33153).

Список литературы

1. Воронцов А.В., Новаковская Ю.В. //ЖФХ, том 81, №5, 2007, принята в печать
2. Tsurusawa T., Iwata S. // J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 6134
3. Tsurusawa T., Iwata S. // J. Chem. Phys., 2000, v. 112, p. 5705