
**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 621.039

РАСЧЕТ β -ФАКТОРОВ АКВА- И АММИНОКОМПЛЕКСОВ ЛИТИЯ

© 2001 г. А. В. Бочкарев

Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

Поступила в редакцию 02.02.2000 г.

Колебательные частоты изотопных форм и отношения приведенных статсумм по состояниям (β -факторы) для аква- и амминокомплексов лития $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$ ($n = 1-4$) рассчитаны неэмпирическим квантово-химическим методом (*ab initio*) в валентно-расщепленном базисе функций 6-311G* и 6-311++G** (с использованием поляризационных и диффузных экстра-функций). Поскольку системы имеют заряд, применен неограниченный по спину метод Хартри–Фока. Установлено, что рассчитанные частоты колебаний связи металл–лиганд, а также величины β -факторов и их температурная зависимость хорошо согласуются с экспериментальными данными по разделению изотопов. Показано, что расширение базиса (введение диффузных функций для всех атомов и *p*-орбиталей для атомов водорода) изменяет преимущественно частоты колебаний атомов водорода, т.е. те частоты, которые не вносят заметного вклада в изотопный эффект при изотопном замещении по металлу, а частоты валентных колебаний металл–лиганд остаются почти неизменными. На основании этого сделан вывод, что расширение базиса практически не влияет на величину β -факторов, т.е. применение базиса 6-311G* оправдано для всех расчетов β -факторов аквакомплексов при изотопном замещении по атому металла.

Для исследования растворов и систем раствор–твердое тело перспективно использование равновесных изотопных эффектов. В настоящее время этот метод применяется преимущественно в геохимии, однако, развитие теоретической базы позволит использовать его для изучения процессов сольватации. Кроме того, расчет коэффициентов разделения в системе раствор–твердое тело может представлять и практический интерес для разделения изотопов. Для теоретического анализа коэффициентов разделения изотопов в системах раствор–кристалл необходимо знание отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм $(s/s')^f$ (β -факторов) как для кристаллической фазы, так и для ионов, присутствующих в водном растворе в виде аквакомплексов. Если для кристаллов методы расчета β -факторов существуют [1, 2], то для аквакомплексов ситуация представляется существенно более сложной.

Проще всего обстоит дело в случае *d*-элементов: соответствующие ионы образуют в водном растворе прочные аквакомплексы с истинной химической связью металл–лиганд, которые могут быть выделены из раствора в виде кристаллогидратов и охарактеризованы ИК- и КР-спектрами [3]. Что же касается щелочных и щелочно-земельных металлов, то литературные данные по колебательным спектрам аквакомплексов ионов этих металлов немногочисленны и неполны. В связи с этим представляет большой интерес возможность применения неэмпирических (*ab initio*) квантово-химических методов к расчету β -факторов и ко-

эффициентов разделения изотопов. Цель данной работы – во-первых, оценить такую возможность применительно к растворам, а во-вторых, рассчитать β -факторы ион-дипольных комплексов.

Наиболее удобными объектами для исследования являются соли лития, поскольку ион Li^+ образует кристаллы с типично ионной связью, гидратирован в водном растворе за счет ион-дипольного взаимодействия, и коэффициенты разделения изотопов лития хорошо изучены [4]. Изучение коэффициента разделения изотопов лития в системах кристалл–раствор проводилось в работах [5, 6]. Сольватация ионов лития в водных растворах изучалась во многих работах как экспериментально [7, 8], так и теоретически – с помощью методов молекулярной динамики и неэмпирических квантово-химических расчетов. Подробная библиография *ab initio* расчетов аквакомплексов лития приведена в [9]. Как представленные в этой работе, так и более поздние неэмпирические расчеты энергии аквакомплексов лития $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ в расширенных базисах [10–12] убедительно показывают, что устойчивыми в водном растворе могут быть только комплексы с $n \leq 4$; комплексы с большим значением *n* самопроизвольно претерпевают перегруппировку в тетрааквакомплекс, при этом избыточные молекулы воды переходят во вторую координационную сферу. Такая координация иона лития подтверждается и экспериментально [8].

На основании данных по частотам колебаний изотопных форм кристаллов, полученных при

Таблица 1. Влияние базиса и геометрии комплекса на величину $\ln\beta = \ln[(s/s')f]$

Комплекс	6-311G*	6-311++G**
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$	0.035668	0.035329
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	0.060614	0.05936
$\text{Li}(\text{NH}_3)^+$	0.034763	0.034402
$\text{Li}(\text{NH}_3)_2^+$	0.058729	0.058353
$\text{Li}(\text{NH}_3)_3^+$	0.076874	0.073881
	C_3	D_{3h}
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	0.079406	0.073639

расчетах, можно оценить коэффициенты разделения изотопов лития в системах $\text{Li}^+(\text{aq})\text{--Li}^+$ (твердая соль), если известны величины $\ln[(s/s')f_{\text{Li}/\text{Li}}]$ аквакомплексов лития различного состава. Поскольку в указанных выше работах изотопное замещение не изучалось, мы рассчитали колебательные частоты изотопных форм и отношения приведенных статсумм по состояниям (β -факторы) для аква- и аминоккомплексов лития $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$, $n = 1\text{--}4$ неэмпирическим квантово-химическим методом (ab initio) в валентно-расщепленном базисе функций 6-311G*(3d) и 6-311++G**(3df, 3p) (с использованием поляризационных и диффузных экстра-функций).

Поскольку системы имеют заряд, применялся неограниченный по спину метод Хартри–Фока (UHF). Вычисления проводились с использованием программного комплекса GAMESS [13], версия 5.2 для платформ Windows 9X/Windows NT и встроенных в нее базисов. Рассчитывались комплексы состава 1 : 1 (симметрия C_{2v}), 1 : 2 (D_{2h}), 1 : 3 (C_3) и 1 : 4 (симметрия остова T_d). Расчет показал, что расширение базиса (в частности, введение диффузных функций для всех атомов и p -орбиталей для атомов водорода) изменяет только частоты колебаний атомов водорода, которые не вносят заметного вклада в величину $\ln[(s/s')f]$ при изотопном замещении по литию. Соответственно расширение базиса практически не влияет на величину $\ln[(s/s')f]$ (см. табл. 1), что оправдывает применение базиса 6-311G* для всех расчетов β -факторов аква- и аминоккомплексов лития при изотопном замещении по атому металла.

Аквакомплекс 1 : 3 имеет равновесную геометрическую конфигурацию C_3 , в которой молекулы воды несколько повернуты относительно связей Li–O, составляя с плоскостью, в которой лежат атом лития и три атома кислорода, угол $\sim 39^\circ$.

Наряду с этой конфигурацией мы рассчитали также более симметричную конфигурацию (D_{3h}), имеющую три мнимых частоты, которые отвечают вращениям вокруг связей Li–O. Результаты этого расчета (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что величина $\ln[(s/s')f]$ слабо зависит от искажений геометрии комплекса, связанных с внутренним вращением лиганда вокруг связи ион–металл. Величина β -фактора определяется прежде всего числом связей металл–лиганд и их силовой постоянной, а не геометрией внутренней координационной сферы. Это оправдывает применение полученных нами результатов к реальному раствору, в котором за счет наличия внешней координационной сферы симметрия расположения молекул воды во внутренней координационной сфере неизбежно искажается. При расчете каждого комплекса проводилась оптимизация геометрии и затем в том же базисе рассчитывались матрица силовых постоянных и колебательные частоты для изотопных форм комплексов ^6Li и ^7Li . Все расчеты проводились в декартовых координатах.

При квантово-химических расчетах важен вопрос о коррекции колебательных частот. Квантово-химические методы приводят к систематическому завышению частот, поэтому частоты приходится обычно “корректировать” путем их умножения на множитель ~ 0.9 . Однако в нашем случае задача существенно отличается – нам необходимо скорректировать не все частоты, а только те из них, которые вносят вклад в величину $\ln[(s/s')f]$, т.е. конкретно частоты валентных колебаний $\nu(\text{Li}^+\text{--O})$. В работе [14], посвященной исследованию частот колебаний в водных растворах солей лития методом неупругого рассеяния нейтронов, приводятся следующие значения частот, которые могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{Li}^+\text{--O})$: 150, 420, 660, отмечены также пики при 706, 498, 315, 267, 225, 168 cm^{-1} . Данные по оптическим колебательным спектрам отсутствуют.

Таким образом, трудно определить истинные экспериментальные значения частот колебаний литий–кислород. Вместе с тем в [15] приведены колебательные частоты $\nu(\text{Li}^+\text{--N})$ в растворах солей лития в жидком аммиаке. Учитывая одинаковую природу аква- и аминоккомплексов, мы использовали эти данные для оценки поправочного множителя к колебательным частотам. С этой целью мы рассчитали величины $\ln[(s/s')f]$ для комплексов $\text{Li}(\text{NH}_3)^+(C_{3v})$, $\text{Li}(\text{NH}_3)_2^+(C_{2v})$, $\text{Li}(\text{NH}_3)_3^+(C_{3h})$ и $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ (симметрия остова T_d). Полученные результаты приведены в табл. 2, 3. Видно, что рассчитанные частоты колебаний, вносящих определяющий вклад в величину $\ln[(s/s')f]$, сходятся с экспериментальными. Для аквакомплексов это дополнительно подтверждается данными расчетов [9, 10, 12]. Как показывают расчеты, именно

Таблица 2. Рассчитанные значения частот колебаний связей Li^+-O (Li^+-N) для комплексов LiY_n^+

n	$\nu, \text{см}^{-1}$
$\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$	
1	559, 591 (90.5); 549, 552 (7.7); 418, 419 (1.6)
2	671, 716 (86.3); 524, 527 (2×5.3); 76, 81 (2×1.1)
3	589, 622 (2×42.3); 483, 488 (5.8); 433, 446 (2×38); 110, 116 (1.7)
4	531, 556 (29.2); 535, 557 (26); 506, 529 (25.7); 383, 392 (7.8); 352, 358 (5.4); 368, 374 (4.5)
$\text{Y} = \text{NH}_3$	
1	537, 568 (85.1); 581, 583 (2×7.4)
2	639, 682 (80); 579, 584 (2×8.9); 75, 79 (2×1.1)
3	590, 613 (2×31.7); 572, 580 (11.7); 427, 437 (2×11); 132, 139 (2.5)
4	564, 582 (3×24); 331, 341 (2×8.8); 328, 338 (8.8)

Примечание. В каждой паре первая из приведенных частот относится к тяжелой (^7Li), вторая – к легкой (^6Li) изотопным формам. В скобках даны вклады (%) соответствующей пары частот в величину $\ln\beta$. Приведены только те пары частот, вклад которых больше 1%. Множитель 2 (3) обозначает дважды (трижды) вырожденные частоты. Экспериментальные значения ν для ^7Li -формы при $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ и NH_3 составляют 420–660(?) и 544–561 см^{-1} соответственно. Для $n = 3$ ($\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$) и $n = 4$ использован базис 6-311G*, в остальных случаях – 6-311++G*.

частоты $\nu(\text{Li}^+-\text{O})$ практически не зависят от базисного набора, по-видимому, вследствие того, что они отвечают колебанию вдоль связи ион–лиганд, обусловленной ион-дипольным взаимодействием без существенного участия ковалентной связи. Соответственно ошибка в расчете силовых постоянных для таких связей невелика, и они согласуются с экспериментальными данными. В связи с этим обстоятельством мы не использовали коррекцию частот при расчете величин $\ln[(s/s')f]$.

На основании полученных частот колебаний для изотопных форм рассчитывались величины $\ln[(s/s')f]$ для аквакомплексов. Расчет проводился по формуле [16]

$$\ln\beta = \sum_{j=1}^{N_{\text{freq}}} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2]}{\text{sh}[u_j^*/2]} \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right] \right\},$$

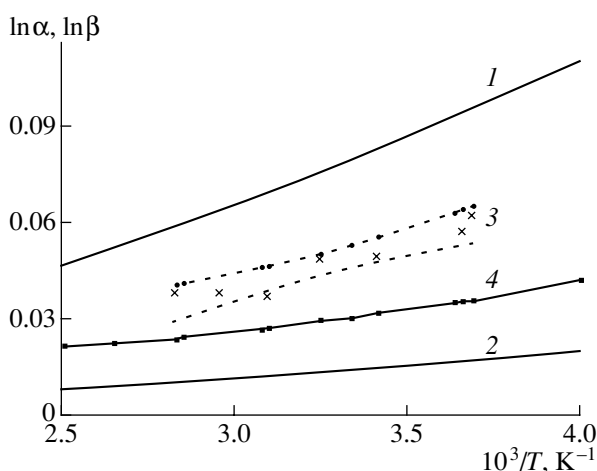
Таблица 3. Величины $\ln\beta = \ln[(s/s')f]$ для комплексов LiY_n^+

T, K	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
	$\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$				$\text{Y} = \text{NH}_3$			
275	0.041257	0.068991	0.092691	0.093256	0.040204	0.067909	0.086362	0.085791
300	0.035329	0.059360	0.073639	0.079588	0.034402	0.058353	0.073881	0.073235
325	0.030564	0.051562	0.068723	0.068664	0.029744	0.050631	0.063867	0.063198

где $u_i = hc\nu_i/kT$ – безразмерные так называемые “приведенные” частоты, ν_i – частоты колебаний в см^{-1} , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – абсолютная температура, N_{freq} – общее число частот молекулы. Результаты приведены в табл. 3.

Величину $\ln[(s/s')f]$ аквакомплексов лития можно независимо оценить, используя экспериментальные данные по разделению изотопов лития в амальгамной системе LiOH (0.5 М водный раствор)– Li (0.5 М раствор в Hg) [4]; правда, для этого необходимо знать величину $\ln[(s/s')f]$ амальгамы лития. Последняя величины неизвестна, часто ее полагают близкой к нулю или, по крайней мере, не превосходящей величины $\ln[(s/s')f]$ для металлического лития (~ 0.015 при 300 К). Обращает, однако, на себя внимание тот факт, что литий образует со ртутью весьма прочное интерметаллическое соединение, температура плавления которого (596°C) значительно выше, чем самого металлического лития. Учитывая, что используемая амальгама является разбавленным раствором, авторы [17] предположили, что амальгама лития представляет собой раствор интерметаллида, в котором атомы лития координированы ковалентными связями $\text{Li}-\text{Hg}$, более прочными, чем связи $\text{Li}-\text{Li}$ в металлическом литии и связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ в металлической ртути. Поэтому мы полагаем, что величина $\ln[(s/s')f]$ амальгамы лития, во всяком случае, не ниже, чем 0.02–0.025 (при 300 К).

На рисунке представлены температурные зависимости рассчитанных логарифмов величин $(s/s')f$ для аквакомплексов в сочетании с экспериментальными данными по коэффициентам разделения в амальгамной системе. Как видно, расчетные β -факторы в совокупности с экспериментальными коэффициентами разделения позволяют построить согласованную систему величин β -факторов в амальгамной системе, а также оценить эффективную среднюю частоту колебаний атома лития в амальгаме. Такая оценка в приближении трехмерного гармонического осциллятора дает $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, причем проявляется значительная дисперсия частот. Указанная частота значительно превышает среднюю эффективную частоту колебаний в самом металлическом литии ($\sim 205 \text{ см}^{-1}$), что подтверждает предположение о наличии в амальгаме прочных связей $\text{Li}-\text{Hg}$.



Рассчитанные температурные зависимости коэффициента разделения и величин $\ln \beta \equiv \ln[(s/s')/f]$ для аквакомплексов лития при $n = 4$ (1) и для металлического лития (2); 3 – экспериментальные значения $\ln \alpha_{\text{Li}^6/\text{Li}^7}$ для амальгамной системы $\text{Li}(\text{Hg})\text{--LiOH}(\text{aq})$, приведен также коридор ошибок, рассчитанный МНК с доверительной вероятностью 95%; 4 – $\ln \beta$ амальгамы лития, оцененный как разность $\ln \beta$ (при $n = 4$) – $\ln \alpha$.

Таким образом, показано, что методы *ab initio* могут с успехом использоваться для анализа изотопных равновесий в растворах. При этом показано, что частоты валентных колебаний ион–лиганд, т.е. именно те частоты, которые определяют значение $\ln[(s/s')/f]$, слабо зависят от применяемого базисного набора, и поэтому для получения результата в пределах точности экспериментальных измерений изотопного эффекта достаточно использования базиса 6-311G*. Более того, показано, что величины $\ln[(s/s')/f]$ слабо зависят и от геометрии внутренней координационной сферы. Это открывает возможности исследовать изотопные эффекты в весьма сложных системах, включая реальные природные гео- и биохимические равновесия.

В заключение отметим, что в представленной работе приведены данные расчетов одной из обменивающихся фаз – аква- и аминоккомплексов. Однако для точного расчета коэффициента разделения изотопов между раствором и кристаллом необходимо также рассчитать величины $\ln[(s/s')/f]$

для ионов на поверхности кристалла, поскольку обмен происходит именно между раствором и поверхностью, а обмен с внутренним объемом кристалла затруднен по кинетическим причинам.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64783).

Автор выражает благодарность М.Ф. Боброву за обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyakov V.B., Kharlashina N.N. // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. № 12. P. 2561.
2. Князев Д.А., Бочкарев А.В. // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73. № 5. С. 875.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 336 с.
4. Palko A.A., Drury J.S., Begun G.M. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 4. P. 1828.
5. Афонина К.П., Рыскин Г.Я. // *Изотопные эффекты при кристаллизации $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$* . М., 1974. 14 с. – Деп. в ВИНТИ № 227-74.
6. de Vries A.E. // *Z. Naturforsch.* 1959. V. 14a. № 8. P. 764.
7. Burgess J. *Metal Ions in Solutions*. N.Y.; L.: John Wiley & Sons, 1978. 481 p.
8. Ohtaki H., Radnai T. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. № 3. P. 1157.
9. Feller D., Glendening E.D., Kendall R.A., Peterson K.A. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 7. P. 4981.
10. Glendening E.D., Feller D. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 3060.
11. Hashimoto K., Kamimoto T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 15. P. 3560.
12. Feller D., Glendening E.D., Woon D.E., Feyereisen M.W. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 9. P. 3526.
13. Granovsky A.A. [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)
14. Safford G.J., Leung P.S. // *Ber. Bunsen Gesellschaft fur Phys. Chemie*. 1971. B. 75. № 3/4. S. 366.
15. Gardiner D.J., Hester R.E., Grossman W.E.L. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 1. P. 175.
16. Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. // *Успехи химии*. 1957. Т. 26. С. 1434.
17. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. *Амальгамы и их применение*. Алма-Ата: Наука, 1971. 392 с.