

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

УДК 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

© 2000 г. А. В. Шабатина, А. Ю. Ермилов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

На основе неэмпирического квантово-химического метода исследованы колебательные спектры системы Na_3SbS_4 в водном растворе. Расчет спектров комбинационного рассеяния соответствующего аниона проведен на основе тетраэдрической модели. На первом этапе описание влияния растворителя проведено в рамках модели самосогласованного реакционного поля. Впоследствии предложен метод, явно учитывающий усредненное электростатическое поле ионного окружения. Установлено, что в рамках модели реакционного поля геометрическая конфигурация и частоты колебаний, при которых дипольный момент не меняется, нечувствительны к параметрам модели. Частоты колебаний типа F_2 ($d\mu/dQ \neq 0$) сдвигаются в красную область, причем смещение коррелирует с рассчитанной величиной интенсивности полосы в ИК-спектре. Модель ионного окружения позволяет рассматривать нейтральную систему. Учет усредненного поля противоионов ведет к уменьшению межъядерных расстояний в комплексе и повышению всех частот колебаний, что улучшает согласие с экспериментальными данными.

Соединения сурьмы часто сопутствуют месторождениям золота и других ценных металлов (Ag, Hg), что обуславливает особый интерес к их исследованию [1]. Настоящая работа посвящена интерпретации спектров комбинационного рассеяния (КР) водных растворов комплексов на основе соединений Sb(V) . Выбор исследуемой модели основан на анализе поляризованных компонент линий в спектрах комбинационного рассеяния водных растворов сульфидных комплексов сурьмы, который указывает на наличие в растворе высокосимметричной структуры [2]. Для соединений Sb(V) это предполагает наличие тетраэдрических систем SbS_4^{3-} , все четыре частоты которых – типа A_1 , $2F_2$ и E , активны в КР-спектрах. Экспериментально [1, 2] также наблюдаются четыре частоты.

ОПИСАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ: МОДЕЛИ SCRF И ИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ

Влияние растворителя на спектры комбинационного рассеяния системы SbS_4^{3-} на первом этапе было исследовано в рамках простейшей модели среды – самосогласованного реакционного поля (SCRF) [3]. В этой модели предполагают, что молекула помещена в полость (чаще всего сферической формы [4]), за границами которой находится неструктурированная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ (рис. 1).

Электрическое поле молекулы растворенного вещества, создаваемое зарядом и дипольным мо-

ментом, поляризует окружающую среду, и полученное таким образом поле среды реагирует на помещенную в нее молекулу. В таком подходе [5] влияние растворителя учитывается добавлением дополнительного слагаемого H_1 к оператору Гамильтона изолированной молекулы H_0

$$H = H_0 + H_1.$$

Слагаемое H_1 выражается через операторы полного дипольного момента молекулы ($\hat{\mu}$) и напряженности электрического поля среды (\hat{R}):

$$H_1 = -(\hat{\mu}; \hat{R}).$$

Поле растворителя, называемое реакционным полем, полагают пропорциональным среднему

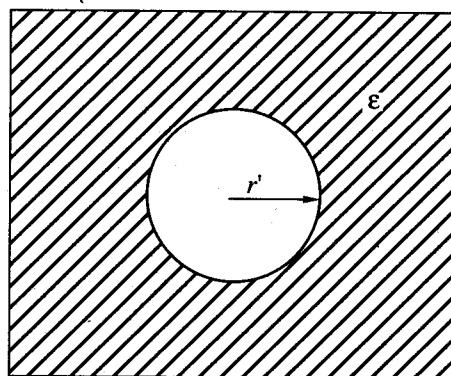


Рис. 1. Модель самосогласованного реакционного поля.

значению дипольного момента молекулы μ

$$\hat{R} = g\mu,$$

где g – фактор Онсагера [6], характеризующий силу реакционного поля, $\mu = \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle$, а Ψ – электронная волновая функция для возмущенной системы. В случае полости сферической формы фактор Онсагера является множителем вида

$$g = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)r'^3,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, а r' – радиус полости. Поскольку оператор H_1 содержит зависимость от волновой функции, нахождение реакционного поля представляет собой нелинейную задачу, предполагающую применение итерационной процедуры. Для расчетов в приближении Хартри–Фока можно объединить поиск реакционного поля с итерациями самосогласованного поля (ССП) в единую схему путем модификации фокиана. Вклад растворителя сводится к дополнительному слагаемому вида $-(\tilde{\mu}; \hat{R})$, где $\tilde{\mu}$ – одноэлектронный оператор дипольного момента. При этом выражение для энергии нейтральной системы записывается в виде

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - 0.5g\mu^2.$$

Для заряженных частиц с общим зарядом Q необходимо учитывать ион-дипольное взаимодействие среды и иона путем добавления еще одного слагаемого к общей энергии

$$E_{\text{иона}} = -0.5(1 - 1/\varepsilon)Q^2/r'.$$

Следует отметить, что единственными параметрами модели SCRF являются фактор Онсагера и полный заряд (для заряженных систем).

Выбор радиуса полости в этой модели является ключевым моментом, так как сила взаимодействия среды и рассматриваемой молекулы пропорциональна $1/r^3$. Оценки радиуса различными методами были проведены в работах [5, 7]. Наиболее простой подход заключается в расчете этого параметра исходя из наибольшего межъядерного расстояния в молекуле с добавлением к нему ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

В данной работе проводились исследования, связанные с оптимальным выбором радиуса сферической полости. На основе результатов расчетов высокосимметричного модельного комплекса SbS_4^{3-} был предложен новый подход к решению этой проблемы. Он заключается в согласовании спектральных характеристик, получаемых экспериментально, с радиусом r' . Предложенное значение параметра составило 3.53 Å. Радиус полости был оценен также методом, основанным на геометрических характеристиках исследуемой молекулы, что дало $r' = 4.19$ Å.

Тетраэдрическая молекула SbS_4^{3-} не имеет дипольного момента, поэтому слагаемое в гамильтониане $-0.5g\mu^2$, описывающее действие среды, равно нулю. Таким образом, гамильтониан системы в среде отличается лишь вкладом $-0.5(1 - 1/\varepsilon)Q^2/r'$, не зависящим от геометрической конфигурации рассматриваемой системы. Поскольку гамильтониан свободной молекулы и модельный гамильтониан системы в растворе отличаются лишь на постоянную величину, у них одинаковые электронные волновые функции, а следовательно, расчет равновесной геометрической конфигурации дает совпадающие результаты. Более того, расчеты электронной функции и молекулярных свойств оказываются идентичными во всех точках потенциальной поверхности, где дипольный момент равен нулю. В применении к колебательной задаче это означает совпадение величин частот колебаний, при которых дипольный момент не изменяется (типа A_1, E). При колебаниях типа F_2 дипольный момент у системы появляется, что вызывает сдвиг частот, пропорциональный фактору Онсагера g и величине $(d\mu/dQ)^2$. Так как вклад среды в гамильтониане записывается со знаком минус, то эти частоты сдвигаются в красную область. Интересно отметить, что меняются именно те частоты колебаний, которые активны в ИК-спектре.

Применение модели SCRF к данной системе не позволяет описать изменение геометрической конфигурации при переходе от газовой фазы к раствору. Прежде всего, это связано с неизменностью волновой функции в обоих вариантах расчета. Необходимо также подчеркнуть, что данная модель не позволяет описывать сильные (ион-ионные) взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. В случае Na_3SbS_4 наиболее существенным является взаимодействие аниона SbS_4^{3-} с противоионами, обеспечивающими нейтральность раствора в целом.

Расширение первоначальной модели предполагает сохранение тетраэдрической симметрии, поскольку анализ поляризованных компонент линий в спектрах комбинационного рассеяния водных растворов сульфидных комплексов сурьмы указывает на наличие в растворе высокосимметричной структуры. Учет электростатического поля противоионов проводился при условии сохранения тетраэдрической симметрии системы путем добавления точечных зарядов дробной величины. При решении колебательной задачи предполагалось, что добавленные точечные заряды имеют бесконечную массу и расположены на одинаковом расстоянии от центра молекулы (r_0). Этот вклад во взаимодействие заряженных части считается доминирующим. Полученная система точечных зарядов имела геометрическую конфигурацию усечен-

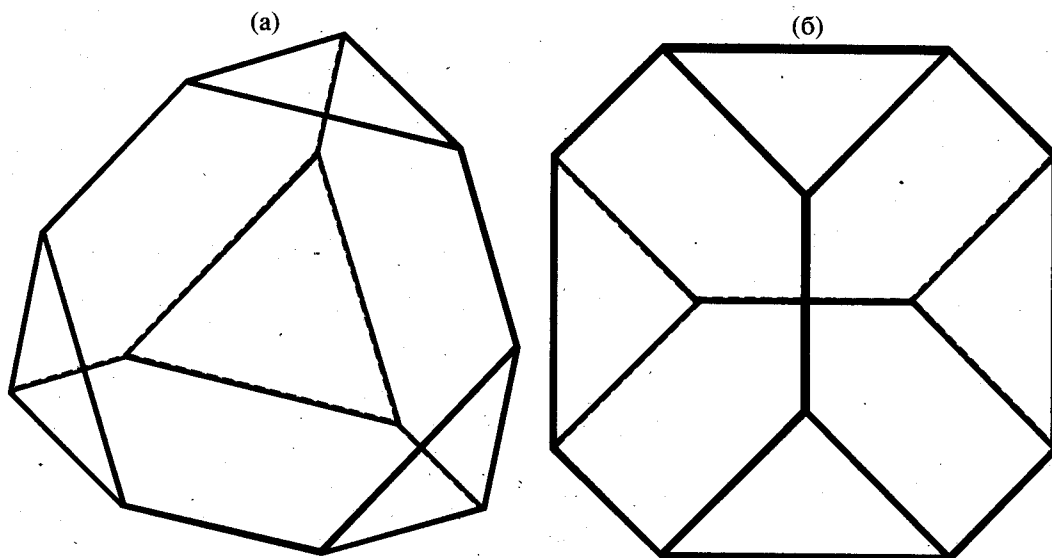


Рис. 2. Геометрическая конфигурация системы точечных зарядов (а) и проекция системы точечных зарядов на плоскость вдоль оси S_4 (б).

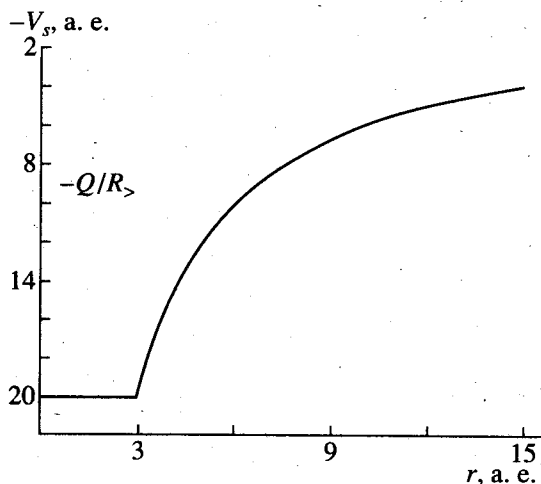


Рис. 3. Сферически симметричная часть потенциала усредненного электростатического поля точечных зарядов.

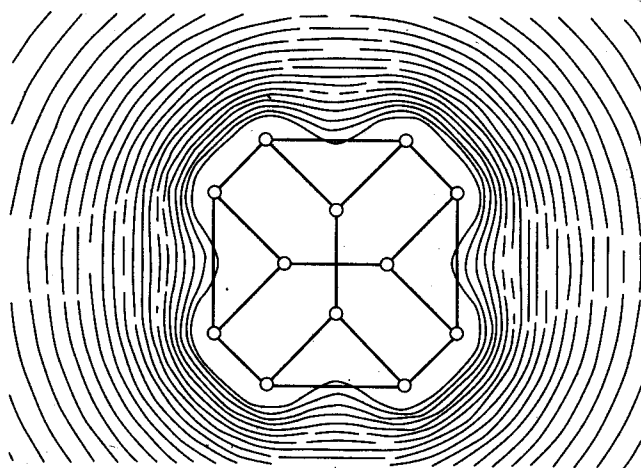


Рис. 4. Поверхности уровней потенциала электростатического поля точечных зарядов.

ного тетраэдра (рис. 2). Сферически симметричная часть полученного потенциала V_s имеет вид [8]

$$V_s(\vec{r}) = -\frac{Q}{R_s} = \begin{cases} -\frac{Q}{r_0}, & r \leq r_0 \\ -\frac{Q}{r}, & r > r_0 \end{cases}$$

График этого потенциала изображен на рис. 3. Поверхности уровней потенциала точечных зарядов показаны на рис. 4, откуда видно, что его сферически симметричная компонента вносит главный вклад.

Использование модельного потенциала такого вида эквивалентно помещению исследуемого

комплекса в полость ограниченного размера. Это должно приводить к сокращению равновесных геометрических параметров и к увеличению частот колебаний в молекуле, что и показали результаты проведенных расчетов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесные геометрические параметры и частоты колебаний модельных систем в основном электронном состоянии были рассчитаны в рамках ограниченного варианта метода самосогласованного поля для замкнутых оболочек. Для атома сурьмы использовано приближение эффективно-

го основного потенциала (ЭОП) в варианте SBK (Stevens–Basch–Krauss) [9].

Для атомов S использован [10] трехэкспонентный валентный базис (11s, 7p)/(6s, 4p), дополненный поляризационной функцией *d*-типа с экспонентой, равной 0.54. Такой более гибкий базис на атомах серы выбран с целью улучшения описания перераспределения избыточного отрицательного заряда в комплексе SbS_4^{3-} .

Изолированный анион. Сначала были рассчитаны характеристики изолированного аниона SbS_4^{3-} , равновесная геометрическая конфигурация которого имеет симметрию T_d . Все колебания аниона (типа A_1 , $2F_2$, E) активны в КР-спектре. В табл. 1 рассчитанные характеристики аниона сопоставлены с экспериментальными данными.

Результаты расчетов равновесного расстояния Sb–S и частот колебаний вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными¹. Завышение оценки межъядерного расстояния Sb–S сравнительно невелико и вполне понятно, учитывая тенденцию избыточного заряда к делокализации. Самый серьезный недостаток этого расчета состоит в огромной величине избыточного отрицательного заряда (–3), так что данный анион не может существовать как изолированная система в отсутствие окружения противоионов или нейтральных молекул растворителя. Действительно, энергия высшей занятой молекулярной орбитали положительна ($E = 0.1245$ а.е.), что подтверждает склонность данной системы к автоионизации. Расчет такого аниона, вообще говоря, некорректно принимать даже в качестве начального приближения. Тем не менее, полученные результаты находятся в приемлемом согласии с экспериментальными данными, и для дальнейших исследований требуется понять причины взаимной компенсации ошибок в этом расчете. Описание электронного строения анионов составляет серьезную проблему, и хорошо известны общие тенденции таких расчетов. Так, хотя система SbS_4^{3-} имеет тенденцию к автоионизации, при расчетах в конечном базисе без использования достаточно диффузных функций этот канал закрыт. В таких расчетах имеет место увеличение межъядерных расстояний, имитирующее делокализацию электронной плотности. Однако ключевым моментом в расчете аниона SbS_4^{3-} является приближение замкнутых оболочек, используемое в ограниченном варианте метода ССП. Высшая занятая молекулярная орбиталь (МО) трехкратно вырождена, и ее делокализации соответствует одновременное удаление на бесконечность шести электронов.

¹ Межъядерное расстояние получено рентгенографически на кристаллической структуре соли Шлиппе ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [12].

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения межъядерных расстояний и частот колебаний в анионе SbS_4^{3-} (T_d)

Эксперимент [11, 12]	Расчет
ν, cm^{-1}	
380 (деполяриз.)	360 (F_2)
366 (поляриз.)	334 (A_1)
178	187 (F_2)
156	139 (E)
$r(\text{Sb}-\text{S}), \text{Å}$	
2.33	2.39

В качестве дополнительного обоснования мы провели численный эксперимент, моделирующий процесс автоионизации системы SbS_4^{3-} . Мы добавили в базисный набор функции гауссова типа, имитирующие локализацию электрона и оптимизировали их расстояние относительно центра комплекса. Оказалось, что минимальному значению энергии отвечает расположение центров функций между (!) атомами сурьмы и серы. Иначе говоря, в расчете ограниченным методом Хартри–Фока автоионизация системы искусственно подавляется. Можно говорить о том, что расчет имитирует поведение аниона в некоторой полости, ограничивающей расположение электронов. Поскольку нас интересует не изолированная система, а ее состояние в водном растворе, то указанная модель кажется достаточно разумной в качестве начального приближения.

Отметим, что расчет ограниченным методом Хартри–Фока существенно завышает энергию комплекса на диссоционном пределе. Этот фактор препятствует завышению оценок равновесных расстояний, так что даже при таком большом избыточном заряде системы вычисленное расстояние Sb–S лишь на 0.06 Å больше экспериментального. Иначе говоря, погрешности использованного подхода компенсируются, приводя к вполне приемлемым значениям расстояний и частот колебаний.

Несмотря на необходимость осторожного использования получаемых данных, можно констатировать удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментом. Главным является тот факт, что частота полносимметричного колебания оказалась сопоставимой с частотой колебания, отвечающей поляризованной линии в спектре. При попытке интерпретации колебательных спектров системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--N}_2\text{S--S--H}_2\text{O}$ ранее [1] эта частота приписывалась несимметричным комплексам, например, $\text{SbS}_2(\text{SH})^{-2}$, что не подтверждается экспериментальными данными.

Существенные недостатки использованного простого приближения заставляют искать другие варианты моделирования, позволяющие добить-

Таблица 2. Зависимость спектральных свойств (ν , см^{-1}) тетраэдрической молекулы SbS_4^{3-} от радиуса сферической полости r' в растворе ($\epsilon = 80$)

$r', \text{Å}$	F_2	A_1	F_2'	E
10.0	360	334	187	139
5.0	357	334	186	139
4.0	353	334	185	139
3.7	350	334	184	139
3.5	347	334	183	139
3.0	329	334	177	139

Примечание. В газовой фазе $F_2 = 360$, $A_1 = 334$, $F_2' = 187$, $E = 139 \text{ см}^{-1}$. Значение r (Sb-S) для всех значений r' , а также в газовой фазе составляет 2.39 Å .

ся, в частности, лучшего воспроизведения высоких частот колебаний и корректного описания электронного строения системы. Для реализации поставленной задачи необходимо было учесть компенсацию избыточного отрицательного заряда растворителем.

Модель самосогласованного реакционного поля. Первые попытки моделирования среды были основаны на континуальных моделях описания растворителя как изотропного диэлектрика, характеризующегося постоянной среднестатистической диэлектрической проницаемостью ϵ в рамках модели SCRF. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты подтверждают сделанные ранее замечания о применении модели реакционного поля к высокосимметричным системам. Учет влияния сольватации в рамках модели SCRF весьма избирательно влияет на рассчитываемые характеристики комплексов. Так, во всем интервале изменения параметра r ($3-10 \text{ Å}$) равновесные расстояния Sb-S и частоты колебаний типа A_1 и E остаются постоянными. В красную область смещаются те частоты колебаний (типа F_2), при которых происходит изменение дипольного момента. Несомненно, что и геометрические параметры, и колебательные частоты системы (все, а не только некоторые) в газовой фазе и в водном растворе должны заметно различаться. Иначе говоря, эта модель является упрощенной и не совсем корректно описывающей характеристики аниона при сольватации. С другой стороны, большим преимуществом модели реакционного поля является простота получаемых результатов и возможность точного указания на явления, которые модель не должна описывать. Это позволяет эффективно сочетать модель SCRF с другими подходами, воспроизводящими систематические изменения геометрических и спектральных параметров при учете растворителя. Таким образом

можно согласовать экспериментальные и теоретические значения характеристик систем в растворе.

Выбор оптимального значения параметра модели можно проводить на основе согласования экспериментальных и рассчитанных значений частот валентных колебаний F_2 . Для трехзарядного комплекса мы не можем применить этот подход непосредственно, так как значение частот занижено по сравнению с экспериментальными, а учет влияния растворителя в модели SCRF приводит лишь к понижению значений этих частот. Для выбора оптимального значения параметра модели мы использовали различное поведение разных частот колебаний. При исследовании системы SbS_4^{3-} частоты колебаний типа F_2 сдвигаются в красную область, а остальные остаются неизменными. Сближение частот валентных колебаний (типа F_2 и A_1) мы связываем с влиянием среды, действительно происходящее в эксперименте. В данном случае разница высоких частот колебаний Sb-S совпадает с экспериментальной при значении радиуса сферической полости 3.53 Å .

Модель, учитывающая усредненное электростатическое поле противоионов. Основной вклад в компенсацию большого избыточного заряда должен вносить учет взаимодействия заряженной структуры с противоионами.

Мы рассмотрели влияние электростатического поля противоионов, добавляя к высокосимметричной системе SbS_4^{3-} совокупность точечных зарядов суммарной величины $+3$. Мы ограничились учетом взаимодействий с противоионами первой координационной сферы и предполагали, что все точечные заряды располагаются на одинаковом расстоянии от атома сурьмы.

Наиболее естественной представляется конфигурация точечных зарядов с максимально равномерным распределением вокруг молекул. Использование только одной эквивалентной точки в группе симметрии T_d позволяет рассматривать системы из 4, 12 или 24 точечных зарядов (с величинами 0.75, 0.25 и 0.125). Потенциал системы 12 точечных зарядов, расположенных в вершинах усеченного тетраэдра, достаточно близок к сферически симметричному (рис. 4). Дальнейшее увеличение числа точечных зарядов не приводит к заметному изменению результатов. По этой причине была выбрана модельная структура, содержащая 12 точечных зарядов, расположенных в вершинах правильных шестиугольников усеченного тетраэдра.

Параметром модели является радиус сферы, на котором расположены точечные заряды (q). Попытка выбора этого параметра на основе минимума полной энергии системы не привела к хорошему результату. Полученное значение расстояния $S-q$ оказалось сильно заниженным, соот-

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные значения межъядерных расстояний и частот колебаний в молекуле SbS_4^{3-} (T_d) в рамках метода ионного окружения и модели SCRF

Эксперимент [11, 12]	Метод ионного окружения	SCRF ($r' = 3.53 \text{ \AA}$)
	ν, cm^{-1}	
380	390	385
366	357	357
178	205	201
156	163	163
	$r(\text{Sb-S}), \text{ \AA}$	
2.33	2.37	2.37

ответствуя проникновению точечных зарядов в оболочку серы, характеризуемую ее ионным радиусом. В то же время параметр должен представлять собой оптимальное значение расстояния $S-q$, ближе которого молекулы растворителя и противоионы не могут подходить к исследуемой системе. Мы выбрали такое значение параметра, равное 3.53 \AA , при котором рассчитанная разница валентных частот колебаний Sb-S (типа F_2 и A_1) совпадает с экспериментальной. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, учет взаимодействия заряженного комплекса тетраэдрической молекулы с противоионами в рамках вышеописанного метода приводит к повышению частот колебаний по сравнению с рассчитанными для исходной системы SbS_4^{3-} и их приближению к экспериментальным. Отметим, что рассматриваемая нами система является формально нейтральной. Таким образом, система не имеет тенденции к автоионизации, что подтверждается отрицательным значением энергии верхней занятой молекулярной орбитали.

Естественным дальнейшим шагом является объединение этого подхода с моделью SCRF (табл. 3). Радиус полости в модели SCRF был взят как и выше равным 3.53 \AA .

Дополнительный учет реакционного поля приводит к сдвигу частот F_2 в красную область, как и следовало ожидать. Однако величина этого сдвига существенно меньше, так как большой избыточный отрицательный заряд комплекса является скомпенсированным.

Таким образом, изложенная схема позволяет исследовать заряженные комплексы в растворе, а также позволяет интерпретировать колебательные спектры этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предпринята попытка описания колебательных спектров комбинационного рассеяния

растворов солей сурьмы (Na_3SbS_4) на основе неэмпирических расчетов малого кластера в сочетании с простыми моделями сольватации. Наиболее подходящей системой для интерпретации колебательного спектра оказывается тетраэдрический анион SbS_4^{3-} с формальным зарядом -3 . Число линий, их поляризация и положения согласуются с расчетом колебательных частот в пределах 30 cm^{-1} . Применение модели самосогласованного реакционного поля к высокосимметричным системам способно описать только понижение частот некоторых колебаний (активных в ИК-спектре), тогда как большинство прочих параметров, включая равновесную конфигурацию и частоты остальных колебаний, сохраняются строго неизменными.

Анализ расчета исходного аниона SbS_4^{3-} показывает, что самая важная причина недостаточного согласования с экспериментальными данными состоит в исследовании заряженной системы, тогда как раствор натриевой соли нейтрален. Предложен новый подход, моделирующий среднее электростатическое поле противоионов и сохраняющий высокую симметрию путем добавления точечных зарядов. Это приводит к существенно лучшему согласию расчетного и экспериментального спектров. Подход весьма экономичен в вычислительном отношении и удобен для быстрой оценки эффектов сольватации в ионных растворах. Возможна параметризация метода для количественного воспроизведения колебательного спектра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33168).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tossel J.A. // *Geochim. Cosmohim. Acta*. 1994. V. 58. № 23. P. 5093.
2. Вугасина М.Ф., Дадзе Т.П., Орлов Р.Ю., Шабатуна А.В. // *Вестн. МГУ, Сер. 4. Геология*. В печати.
3. Tomasi J., Persico M. // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. № 7. P. 2035.
4. Szafran M., Karelson M.M., Katritzky A.R. et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. № 3. P. 371.
5. Wong M.W., Frish M.J., Wiberg K.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 13. P. 4776.
6. Onsager L. // *Zbid.* 1936. V. 58. № 7/9. P. 1486.
7. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 441.
8. Ермилов А.Ю., Щербинин А.В., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1996. Т. 37. № 3. С. 215.
9. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jansen P.G. // *Canadian J. Chem.* 1992. V. 70. P. 612.
10. Mclean A.D., Chandler G.S., // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 10. P. 5639.
11. Siebert H. // *Z. anorg. allg. Chemie*. 1954. B. 275. S. 225.
12. Mereiter K., Preisinger A., Guth H. // *Acta Cryst.* 1979. B. 35. S. 19.