

Нелокально-электростатические расчеты энергии сольватации ионов в водных растворах. Эффекты вырезания полости иона внутри растворителя и распределения части электронного заряда катиона вне его борновской сферы

А.А. Рубашкин¹, М.А. Воротынцев²

1- Институт цитологии РАН

2- Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

andrey.rubashkin@gmail.com

Целью этой работы является расчет электростатической энергии сольватации ионов в воде, учитывающий как эффект вырезания полости иона внутри растворителя, так и выход части электронного заряда иона в растворитель за пределы его борновской сферы. В нелокально-электростатической теории [1] (Kornyshev & Sutmann, 1996) энергия сольватации ионов W рассчитывается как

$$W = (1/\pi) \int [\rho(k)]^2 [1 - 1/\varepsilon(k)] dk, \quad (0 < k < \infty). \quad (1)$$

где $\rho(k)$ – Фурье образ распределения заряда иона $\rho(r)$, $\varepsilon(k)$ – Фурье образ диэлектрической функции воды. В [1] использовалось приближение, в котором растворитель занимал все пространство, включая объем, занятый ионом. В формуле (1) рассматривалось распределение $\rho(r)$ как внутри, так и вне борновской сферы. При этом в работе [1] часть заряда катиона, находящаяся в растворителе считалась положительной:

$$\rho(r) = \pm e [8\pi\eta(a^2 + \eta^2(2 - \exp(-a/\eta)))]^{-1} \exp[-|r - a/\eta|], \quad (\text{пределы } r: 0 < r < \infty) \quad (2)$$

В формуле (2) знак плюс для катиона, минус для аниона, e – абсолютная величина заряда электрона, a – координата максимума функции $\rho(r)$, η – параметр размытия плотности заряда.

Для трехполосной модели диэлектрической функции воды $\varepsilon_{3M}(k)$ согласно [1,2] имеет вид:

$$[1/\varepsilon_{3M}(k)] = 1 - \{(1 - 1/\varepsilon_1) [1 + (k\lambda_1)^2]^{-1} + (1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2) [1 + (k\lambda_2)^2]^{-1} + (1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_3) [1 + (k\lambda_3)^2]^{-1}\}. \quad (3)$$

В (3) k – волновой вектор, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – диэлектрические проницаемости, а $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – корреляционные длины, соответствующие электронным (индекс 1), инфракрасным (индекс 2) и дебаевским (индекс 3) степеням свободы. Численные значения диэлектрических проницаемостей для воды [1,2]: $\varepsilon_1 = 1.8, \varepsilon_2 = 4.9, \varepsilon_3 = \varepsilon_S = 78$ (ε_S – статическая диэлектрическая проницаемость). Значения величин корреляционной длины: $\lambda_1 = 0.05$ нм, $\lambda_2 = 0.1$ нм. Значение параметра λ_3 для воды, которая является корреляционной длиной в цепочках водородной связи в свободном растворе, равна: $\lambda_3 = 0.3$ нм.

Идея статей М.А. Воротынцева [3,4] о необходимости учета эффекта вырезания раствора из объема, занятого ионом, была использована нами в [5-7], в которых было показано, что для расчета W по формуле (1) заряд иона eQ_{cav} , находящийся внутри борновской сферы (BS), следует перенести на саму борновскую сферу:

$$\rho_{\text{cav}}(r, Q_{\text{cav}}) \rightarrow \rho_{\text{BS}}(r, Q_{\text{cav}}) = [eQ_{\text{cav}} / (4\pi r_i^2)] \delta(r - r_i), \quad (0 < r \leq r_i). \quad (4)$$

В формуле (4) r_i – радиус борновской сферы, $\delta(r - r_i)$ – дельта функция Дирака. Рассмотрим модель, в которой часть заряда катиона eQ_{ext} находится за пределами BS. Отметим, что в [1,4,5] заряд Q_{ext} для катиона считался положительным ($Q_{\text{ext}} > 0$). Здесь мы рассмотрим модель, в которой часть заряда одного из электронов eQ_{ext} ($Q_{\text{ext}} < 0$) находится за пределами BS. При этом и для катиона и для аниона заряд вне борновской сферы отрицательный. Общий заряд иона $z_i e$, состоит из двух частей: $z_i e = [Q_{\text{cav}} + Q_{\text{ext}}]e$. Мы вычисляем W для моновалентных ионов ($z_i = \pm 1$). Зарядовое число для катиона $z_i = 1$, для аниона $z_i = -1$. Фурье образ распределения заряда $\rho_{\text{BS}}(k, Q_{\text{ext}})$, задаваемого формулой (4) определяется формулой:

$$\rho_{\text{BS}}(k, Q_{\text{ext}}) = e(z_i - Q_{\text{ext}}) \sin kr_i / kr_i. \quad (5)$$

Вместо функции (2), используемой в [1], плотность заряда $\rho_{\text{ext}}(r)$ вне борновской сферы ($r_i < r$) может быть аппроксимирована функцией (6), в которой Q_{ext} может иметь любой знак:

$$\rho_{\text{ext}}(r, Q_{\text{ext}}) = eQ_{\text{ext}} [4\pi\eta(r_i^2 + 2r_i\eta + 2\eta^2)]^{-1} \exp[-(r - r_i)/\eta], \quad (r_i \leq r < \infty). \quad (6)$$

Фурье-образ распределения (6) находится по формуле: $\rho_{\text{ext}}(k, Q_{\text{ext}}) = (4\pi/k) \int r \rho_{\text{ext}}(r, Q_{\text{ext}}) \sin kr dr$,

интегрирование в которой по r в пределах $r_i \leq r < \infty$ приводит к следующему соотношению:

$$\rho_{\text{ext}}(k, Q_{\text{ext}}) = e \{ Q_{\text{ext}} k^{-1} (1 + k^2 \eta^2)^{-2} (r_i^2 + 2 r_i \eta + 2 \eta^2)^{-1} [k \eta (r_i + 2\eta + r_i k^2 \eta^2) \cos k r_i + (r_i + \eta + r_i k^2 \eta^2 - k^2 \eta^3) \sin k r_i] \}. \quad (7)$$

Фурье образ $\rho(k, Q_{\text{ext}})$ распределения заряда иона, задаваемого формулами (4) и (6) представляется суммой их Фурье образов (5) и (7):

$$\rho(k, Q_{\text{ext}}) = \rho_{\text{BS}}(k, Q_{\text{ext}}) + \rho_{\text{ext}}(k, Q_{\text{ext}}) \quad (8)$$

Формула для энергии сольватации иона W выводится подстановкой (5), (7) и (8) в формулу (1):

$$W(Q_{\text{ext}}) = (1/\pi) \int [1 - 1/\epsilon_{\text{ЗМ}}(k)] [\rho(k, Q_{\text{ext}})]^2 dk. \quad (0 < k < \infty) \quad (9)$$

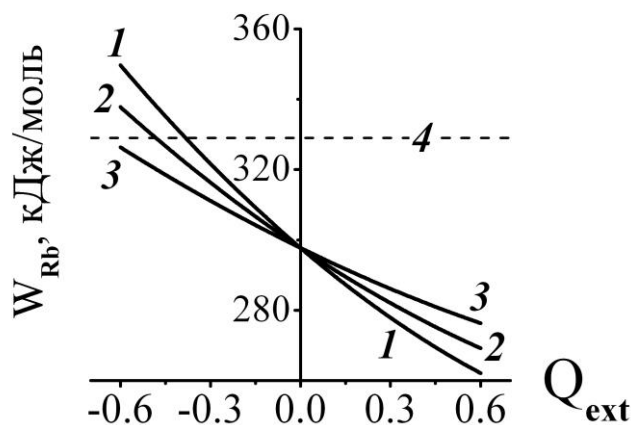


Рис. 1. Зависимость энергии сольватации W для Rb^+ рассчитана по формуле (9) (при корреляционной длине $\lambda_3 = 0.3$ нм) как функция части заряда катиона Q_{ext} , локализованного за пределами борновской сферы катиона. Значения параметра η в (6)-(7) для линий 1,2,3: $\eta = 0.5, 0.4, 0.3$ (Å). Радиус r_i для Rb^+ взят по шкале Гуарри и Адриана: 1.63 Å. Линия 4 соответствует экспериментальным данным для Rb^+ [8] (Tissandier, et al., 1998).

Расчетная величина энергии W сольватации монотонно уменьшается с увеличением заряда, находящегося в растворителе, как это видно из Рис. 1. При большей величине параметра размывания заряда W падает быстрее. Эти эффекты были исследованы нами в [9] только для положительных значений заряда Q_{ext} для катиона. При увеличении же абсолютной величины отрицательного заряда Q_{ext} энергия сольватации, рассчитанная по формуле (9) возрастает. Для того чтобы понять такой рост W проанализируем оба множителя в подынтегральной функции формулы (9). Функция $\rho(k)$ (формула (8)) осциллирует, как это показано на Рис. 2.

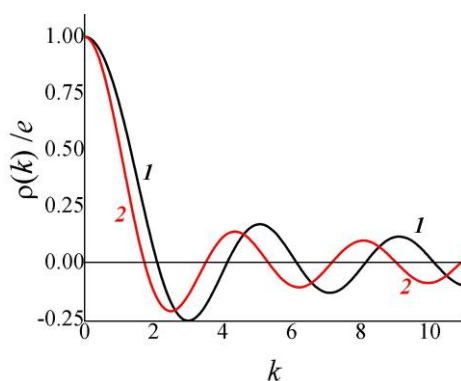


Рис. 2. Зависимость Фурье образа $\rho(k, Q_{\text{ext}})/e$ (формула (8)) распределения заряда катиона Rb^+ , задаваемого формулами (4) и (6), от волнового вектора k при различных значениях безразмерного заряда Q_{ext} , локализованного вне борновской сферы иона. Для кривой 1 величина $Q_{\text{ext}} = -0.5$, для кривой 2 (красная кривая) величина внешнего заряда $Q_{\text{ext}} = 0.5$. Параметр η в формулах (6) и (7) $\eta = 0.4$ для обеих кривых.

Подынтегральная функция в формуле (9) (деленная на e^2), имеет вид (10) и приведена на Рис. 3.
 $f(k) = [1 - 1/\varepsilon_{3M}(k)] [\rho(k, Q_{ext})/e]^2$ (10)

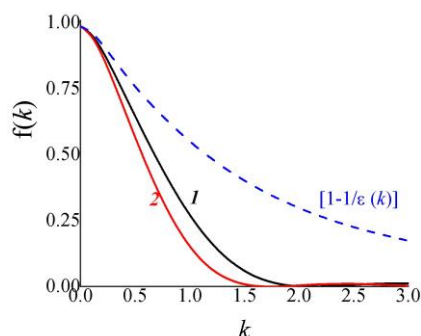


Рис. 3. Зависимость функции $f(k)$, построенной для катиона Rb^+ , по формуле (10) от волнового вектора k при различных значениях безразмерного заряда Q_{ext} . Для кривой 1 величина заряда вне борновской сферы отрицательна: $Q_{ext} = -0.5$, а для кривой 2 (красная кривая) $Q_{ext} = 0.5$. Штриховая кривая (синий цвет) представляет первый множитель в формуле (10), то есть $[1 - 1/\varepsilon(k)]$.

Функция $f(k)$ при отрицательной величине внешнего заряда Q_{ext} идет выше, чем для положительного как это видно из Рис. 3. Поэтому увеличение абсолютной величины отрицательного заряда, локализованного вне борновской сферы катиона приводит к росту $f(k)$, а следовательно и к росту W , рассчитанной по формуле (9).

Таким образом, расчетное значение энергии сольватации для катиона Rb^+ совпадает с экспериментальным [8] при отрицательных значениях Q_{ext} , как это следует из Рис. 1. При положительных Q_{ext} , как это было в теории работы [1], совпадение с экспериментом получить невозможно для расчетов энергии сольватации, с использованием диэлектрической функции растворителя без учета эффекта переэкранирования (формула (3)).

[1] A.A. Kornyshev, G. Sutmann. The shape of the nonlocal dielectric function of polar liquids and the implications for thermodynamic properties of electrolytes: A comparative study. *J. Chem. Phys.*, 104, 1524-1544, (1996).

[2] М.А. Воротынцев, А.А. Корнышев. Электростатика сред с пространственной дисперсией. М.: Наука, 1993. 240 с.

[3] М.А. Vorotyntsev. Model nonlocal electrostatics. II. Spherical interface. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11, 3323-3331, (1978).

[4] М.А. Vorotyntsev, А.А. Rubashkin. Electrostatic contribution to the ion solvation energy: cavity effects. *Physics and Chemistry of Liquids*, 55, 141-152, (2017).

[5] М.А. Воротынцев, А.А. Рубашкин, А.Е. Антипов. Новый подход в теории ограниченных в пространстве нелокальных диэлектрических сред. *Электрохимия*, 54, S54-S61, (2018).

(М.А. Vorotyntsev, А.А. Rubashkin, А.Е. Antipov. A new approach in the theory of spatially-restricted nonlocal dielectric media. *Russ. J. Electrochem.*, 54, 879-885, (2018)).

[6] М.А. Vorotyntsev, А.А. Rubashkin. Uniformity ansatz for inverse dielectric function of spatially restricted nonlocal polar medium as a novel approach for calculation of electric characteristics of ion-solvent system. *Chem. Phys.*, 521, 14-24, (2019).

[7] А.А. Rubashkin, P. Iserovich, М.А. Vorotyntsev. Physical origin of Na^+/Cl^- selectivity of tight junctions between epithelial cells. Nonlocal electrostatic approach. *J. Mol. Liq.*, 317, 113884-1 – 113884-18, (2020).

[8] M.D. Tissandier, K.A. Cowen, W.Y. Feng, E. Gundlach, M.H. Cohen, A.D. Earhart, J.V. Coe, T.R. Tuttle. The Proton's Absolute Aqueous Enthalpy and Gibbs Free Energy of Solvation from Cluster-Ion Solvation Data. *J. Phys. Chem. A*, 102, 7787-7794, (1998).

[9] А.А. Rubashkin, М.А. Vorotyntsev. Electrostatic Contribution to the Ion Solvation Energy: Over-screening Effect in the Nonlocal Dielectric Response of the Polar Medium. *Curr. Phys. Chem.*, 6, 120-129, (2016).