

用离散-连续模型计算 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 的溶剂化自由能

曹志霖, 王朝杰, 谭 凯, 林梦海, 张乾二

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 通过理论计算推测 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 在水溶液第一溶剂化层中与之直接作用的水分子分别为 2, 4 和 4 个, 并采用离散-连续模型计算了 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 在水溶液中的溶剂化自由能. 结果表明, 由于离散-连续模型在从头算水平考虑了溶质分子与第一溶剂化层溶剂分子之间的作用, 能更准确地描述溶剂化作用. 此外, 采用更加符合溶液中真实情况的溶剂化构型, 能得到更准确的溶剂化性质.

关键词 NH_2^- ; NH_3 ; NH_4^+ ; 离散-连续模型; 溶剂化自由能

中图分类号 O 641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)01-0116-04

许多化学过程都是在溶液中进行的, 溶剂效应对溶质的性质及其化学反应的速率和平衡有着重要的影响, 因此对溶剂效应进行理论研究具有重要的意义. 在溶剂效应的量子化学计算方法中, 簇模型(Cluster or Supermolecule model) 由于只是引入少数几个溶剂分子, 没有描述溶质与溶剂间的长程作用而过于简单; 连续介质模型(Continuum model) 将溶质放在介电常数为 ϵ 的连续介质中的一个空穴内, 其有效地模拟了溶质分子与溶剂间的远程静电作用, 但忽略了其间可能存在的直接化学作用. 一个改进的方法是离散-连续模型(Discrete-continuum or Cluster-continuum model)^[1], 其为前两个模型的结合, 即将溶质分子和少数几个溶剂分子相互作用构成的超分子“浸入”到连续介质中. Pliego 等^[2,3] 分别由实验和采用离散-连续模型得到 NH_2^- 和 NH_4^+ 在水溶液中的溶剂化自由能, 但在离散-连续模型计算中超分子构型采用的是气态完全优化的构型.

本文采用离散-连续模型计算了 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 在水溶液中的溶剂化自由能, 对离散-连续模型计算中采用的超分子构型进行了研究, 并与连续介质模型的结果进行了比较.

1 计算方法

采用离散-连续模型计算溶质分子 S 在水溶液中的溶剂化自由能, 遵循如图 1 所示的热力学循环过程, 其中包括溶剂水分子的蒸发($n\Delta G_{\text{vap}}$); 溶质分子与溶剂水分子形成超分子(ΔG_{clust}); 以及超分子 $\text{S}(\text{H}_2\text{O})_n$ 的溶剂化 $\{\Delta G_{\text{solv}}[\text{S}(\text{H}_2\text{O})_n]\}$. 由此, 溶质分子 S 的溶剂化自由能^[3]:

$$\Delta G_{\text{solv}}^*(\text{S}) = n\Delta G_{\text{vap}} + \Delta G_{\text{clust}}^0 + \Delta G_{\text{solv}}^*[\text{S}(\text{H}_2\text{O})_n] \quad (1)$$

式中, 上标*代表 1 mol/L 的标准态^[4]; 上标 0 代表 1.01×10^5 Pa 的标准态.

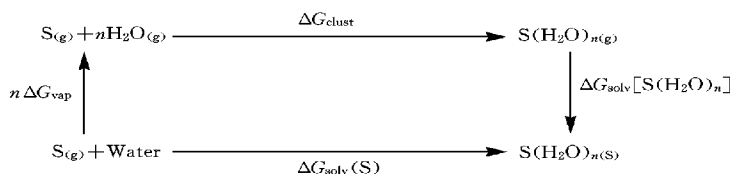


Fig. 1 Thermodynamic cycle considered for calculating solvation free energies of the solute(S)

收稿日期: 2003-02-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90206038)、教育部重点基金(批准号: 02124)和福建省重大项目基金(批准号: 2002F010)

资助.

联系人简介: 林梦海(1946 年出生), 女, 硕士, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: lmmh@xmu.edu.cn

在 HF/6-31+ G* 水平下采用 PCM (Polarized Continuum model)^[5-8] 方法优化了 $\text{NH}_2^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2, 3$), $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 和 $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 在水溶液中的构型. 由此推断出 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 的第一溶剂化层中与之直接作用的水分子个数.

在确定第一溶剂化层中水分子个数后, 由式(1) 计算了溶质分子 S 的溶剂化自由能 $\Delta G_{\text{sol}}^*(S)$, 其中 ΔG_{vap} 直接采用 Pliego 等^[3] 的计算值 4.73 kJ/mol; 计算 $\Delta G_{\text{clust}}^0[S(\text{H}_2\text{O})_n]$ 时, 首先在 HF/6-31+ G* 水平下进行优化, 并在 MP2/6-311+ G** 水平进行了单点相关能校正; 由于以前的研究^[9,10] 表明溶剂化效应对溶质分子的构型影响较小, 在 MP2/6-311+ G** 水平采用 PCM 方法计算 $\Delta G_{\text{sol}}^*[S(\text{H}_2\text{O})_n]$ 时直接采用气态中部分优化的构型. 为了模拟 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 在水溶液中第一溶剂化层的真实构型, 优化超分子 $S(\text{H}_2\text{O})_n$ 的构型时固定键角 HNH 为 109.5°; 氢键键角 NHO 为 179.5°; 全部计算采用 Gaussian 98 程序包^[11] 完成.

2 结果与讨论

2.1 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 在水溶液中的第一溶剂化层

图 2 为在 Hartree-Fock 水平下采用 PCM 方法优化的 $\text{NH}_2^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2, 3$), $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 和 $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 在水溶液中的稳定构型.

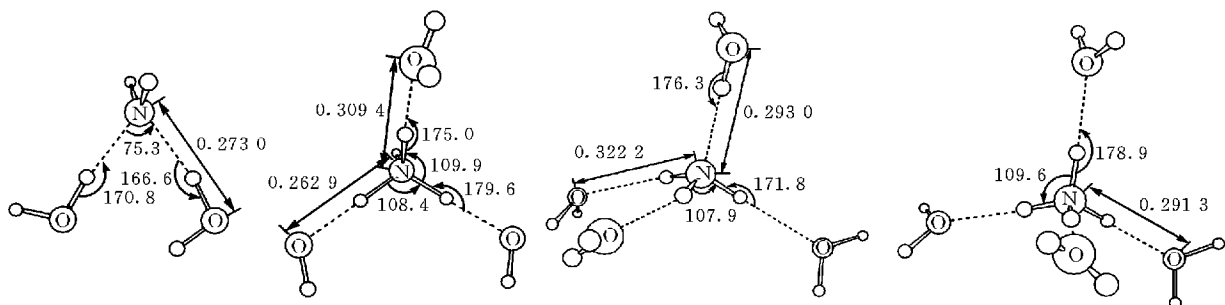


Fig. 2 Optimized geometries for the $\text{NH}_2^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2, 3$), $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$ clusters in a continuum ($\epsilon=78.4$)

Distances are given in nm and angles in degree.

由图 2 可见, 在 $\text{NH}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2$ 中 2 个水分子与 NH_2^- 形成氢键构成第一溶剂化层; 而当 NH_2^- 与 3 个水分子作用时, N 上的 2 个孤对电子分别抢夺了 2 个水中的 H 而形成新的溶质分子. 由此推测 NH_2^- 在水溶液中的第一溶剂化层为 2 个水分子. 对于 NH_3 和 NH_4^+ , 计算得到了 4 个水分子分别与 N 上 H 和孤对电子形成氢键的稳定构型, 由此推测 NH_3 和 NH_4^+ 第一溶剂化层中与之直接作用的水分子均为 4 个.

2.2 溶剂化自由能

表 1 为采用离散-连续模型分别在 HF 和 MP2 水平计算的 NH_2^- , NH_3 和 NH_4^+ 的溶剂化自由能. 表 2 比较了离散-连续模型和 PCM 模型的计算结果, 并与 Pliego 等^[2] 的实验和离散-连续模型计算结

Table 1 Calculated solvation free energy (kJ/mol) by the discrete-continuum model at the HF/6-31+ G* and MP2/6-311+ G** levels of theory ($T=298.15\text{ K}$)

$S(\text{H}_2\text{O})_n$	HF/6-31+ G*				MP2/6-311+ G**			
	$n\Delta G_{\text{vap}}$	$\Delta G_{\text{clust}}^0$	$\Delta G_{\text{clust}}^0$ [$S(\text{H}_2\text{O})_n$]	$\Delta G_{\text{sol}}^*(S)$	$n\Delta G_{\text{vap}}$	$\Delta G_{\text{clust}}^0$	$\Delta G_{\text{clust}}^0$ [$S(\text{H}_2\text{O})_n$]	$\Delta G_{\text{sol}}^*(S)$
$\text{NH}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2$	9.46	-102.09	-267.73	-360.37	9.46	-125.23	-267.82	-383.59
$\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	18.91	77.82	-80.75	15.98	18.91	68.53	-65.19	22.26
$\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})$	4.73	9.75	-34.14	-19.66	4.73	1.72	-33.01	-26.57
$\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$	18.91	-129.83	-221.96	-332.88	18.91	-140.88	-212.25	-334.22
$\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4^a$	18.91	-117.70	-223.51	-322.29	18.91	-143.93	-215.52	-340.54
$\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4^b$	18.91	-130.16	-221.96	-333.21	18.91	-140.92	-213.64	-335.64

Table 2 Comparisons between methods of calculation for the solvation free energy (kJ/mol, $T = 298.15 \text{ K}$)^a

Solute	Exp. [2]	Discrete-continuum ^[3]		Discrete-continuum			PCM	
		Cluster	MP2	Cluster	HF	MP2	HF	MP2
NH ₂ ⁻	-382.84 ± 6.28	NH ₂ ⁻ (H ₂ O) ₂	-340.91	NH ₂ ⁻ (H ₂ O) ₂	-360.37	-383.59	-389.57	-408.36
NH ₃	-17.99			NH ₃ (H ₂ O) ₄	15.98	22.26	-19.79	-20.67
				NH ₃ (H ₂ O)	-19.66	-26.57		
NH ₄ ⁺	-355.22 ± 2.93	NH ₄ ⁺ (H ₂ O) ₃	-332.13	NH ₄ ⁺ (H ₂ O) ₄	-332.88	-334.22	-334.26	-334.97
		NH ₄ ⁺ (H ₂ O) ₂	-327.82	NH ₄ ⁺ (H ₂ O) ₄ ^b	-322.29	-340.54		
				NH ₄ ⁺ (H ₂ O) ₄ ^c	-333.21	-335.64		

a. The thermodynamic data for clustering were obtained at the MP2/6-311+ G(2df, 2p)//HF/6-31+ G(d, p) level of theory. The IPCM model with a MP2/6-31+ (d, p) wave function was used for the continuum calculations. $\Delta G_{\text{vap}} = 4.73 \text{ kJ/mol}$; b. partial optimization with a fixed N—O distance of 0.285 nm in the gas phase; c. full optimization in the gas phase.

果^[3]进行了比较. 由表 1 和表 2 可见, 在相关能校正后离散-连续模型计算的 NH₂⁻ 的溶剂化自由能与实验的结果较为一致, 比 MP2 水平 PCM 方法计算的结果更为靠近实验值. 而在 HF 水平采用离散-连续模型计算的溶剂化自由能不如采用连续模型 PCM 方法计算所得的结果. 可见对于离散-连续模型其相关能校正作用较连续介质模型更为重要.

对于 NH₃, 采用离散-连续模型由超分子 NH₃(H₂O)₄ 得到了错误的溶剂化自由能, 这也许是因为我们设想的溶剂化构型较 NH₃ 在水溶液中的真实溶剂化构型偏差较大; 当排除溶剂化构型因素, 由 NH₃(H₂O) 得到了接近实验值的溶剂化自由能, 虽然比 PCM 方法所得的结果差, 但这是因为其第一溶剂化层的溶剂化作用考虑得不够完全. 因此有必要进一步结合统计力学的方法确定溶质分子在溶液中的第一溶剂化层的构型, 此部分工作正在进行中.

Pliego 等^[3]采用离散-连续模型计算了 NH₄⁺ 在水溶液中的溶剂化自由能为 -332.13 kJ/mol, 由于其在计算超分子 S(H₂O)_n 的溶剂化自由能时采用的是气态中完全优化的构型, 其较溶液中的真实溶剂化构型偏差较大. 我们由设想的溶剂化构型得到的溶剂化自由能更接近实验值. 当进一步固定氢键 (N—H...O) 中 N—O 原子间距为实验值 0.285 nm^[12] 时, 其结果更加接近实验的溶剂化自由能. 表 2 中同时也给出了 NH₄⁺(H₂O)₄ 完全优化的结果, 其较固定 N—O 原子间距时的结果差, 这是因为优化的稳定构型并不是其在水溶液中的真实溶剂化构型. 由此可见, 在离散-连续模型计算过程中, 采用更加符合溶液中真实溶剂化构型的超分子, 将会得到更加符合实验的结果. 也正因为如此, 离散-连续模型的缺点也是显然的, 对于简单的溶质分子, 如 NH₄⁺, 其第一溶剂化层构型简单较易构建, 而对于较为复杂的溶质分子, 由于其与外层溶剂分子形成的超分子的势能面复杂而难于得到其合适的溶剂化构型.

综上所述, 对于某些体系, 溶质和邻近的溶剂分子间存在较为强烈的相互作用, 如氢键和电子传递, 其在简单的连续场模型中没有被充分地考虑. 一个改进的方法是采用离散-连续模型, 即将溶质分子和少数几个溶剂分子相互作用构成的超分子“浸入”到连续介质模型中. 这样既在量子力学水平充分考虑了溶质和邻近溶剂分子间的相互作用, 又通过连续介质模型有效模拟了溶质分子与溶剂间的远程作用. 我们通过在溶液中优化 NH₂⁻, NH₃ 和 NH₄⁺ 的含水簇, 确定在其第一溶剂化层中与之直接作用的水分子分别为 2, 4 和 4 个. 采用离散-连续模型计算了 NH₂⁻, NH₃ 和 NH₄⁺ 在水溶液中的溶剂化自由能. 结果表明, 由于离散-连续模型在从头算水平上考虑了溶质分子与第一溶剂化层溶剂分子之间的作用, 能更准确地描述溶剂化作用. 由于计算中涉及氢键, 电子相关效应较为明显. 同时由于超分子从气态到溶液中结构变化主要为 N—O 键长, 因此固定键角 HNH 和 NHO 进行部分优化, 并尝试固定 N—O 键长为实验值. 结果表明, 在离散-连续模型计算过程中, 由接近真实情况的超分子构型能得到更加准确的溶剂化性质.

参 考 文 献

- [1] Claverie P., Daudey J. P., Langlet J. et al. J. Phys. Chem. [J], 1978, 82: 405—418
 [2] Pliego J. R. Jr., Riveros J. M. Chem. Phys. Lett. [J], 2000, 332: 597—602

- [3] Pliego J. R. Jr., Riveros J. M.. J. Phys. Chem. A[J], 2001, **105**: 7 241—7 247
- [4] Ben-Naim A.. J. Phys. Chem. [J], 1978, **82**: 792—803
- [5] Cossi M., Barone V., Cammi R. *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 1996, **255**: 327—335
- [6] Tomasi J., Persico M.. Chem. Rev. [J], 1994, **94**: 2 027—2 094
- [7] Miertus S., Tomasi J.. Chem. Phys. [J], 1982, **65**: 239—245
- [8] Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.. Chem. Phys. [J], 1981, **55**: 117—129
- [9] Tunon I., Silla E., Tomasi J.. J. Phys. Chem. [J], 1992, **96**: 9 043—9 048
- [10] ZOU Jian-Wei(邹建卫), YU Qing-Sen(俞庆森), ZHU Long-Guan(朱龙观). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(11): 1 813—1 816
- [11] Frish M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.*. Gaussian 98 Revision A. 7[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998
- [12] Tortonda F. R., Pascual-Ahuir J. L., Silla E. *et al.*. J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 12 525—12 528

Calculations of Solvation Free Energies of NH_2^- , NH_3 and NH_4^+ by Using the Discrete-continuum Model

CAO Zhi-Ji, WANG Chao-Jie, TAN Kai, LIN Meng-Hai*, ZHANG Qian-Er
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The solvation free energies of NH_2^- , NH_3 , and NH_4^+ in aqueous solution were calculated by means of a mixed discrete-continuum model, in which the solute and a limited number of solvent molecules were treated quantum chemically and the remaining solvent was simulated by the polarizable continuum model(PCM) method. The numbers of water molecules hydrogen-bonding directly with NH_2^- , NH_3 , and NH_4^+ are predicted to be 2, 4, and 4 respectively at the HF level. By comparing with the results obtained with the PCM method, our results show that because specific solute-solvent interactions are described at the quantum level and long-range interactions are introduced through a continuum model, the discrete-continuum model could simulate the solvation effects more accurately than the continuum model, especially in case where the solvent and the solute are strongly bound. The predicted solvation free energies for NH_2^- and NH_4^+ are in good agreement with available experimental data. Due to the explicit consideration of specific solute-solvent interactions, the electron correlation effect is significant in the discrete-continuum model. Furthermore, from the gas phase to the solution, the large changes of geometries of hydrated solutes caused by the continuum field suggest that the geometry reoptimization in the solvent is necessary. In the discrete-continuum model, the geometries of hydrated ions closer to the real case would lead more accurate solvation free energies.

Keywords NH_2^- ; NH_3 ; NH_4^+ ; Discrete-continuum model; Solvation free energy

(Ed.: I, X)