

DFT 对 Rb^+ 水合团簇及其相关性质的分析

张文倩^{1,2,3}, 葛 蒲⁴, 房春晖^{1,2}, 周永全^{1,2}, 朱发岩^{1,2}, 刘红艳^{1,2}, 李 武^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 10049;

4. 山东大学, 山东 济南 250000)

摘 要:运用密度泛函理论(DFT)在 ω B97XD/gen (O、H 元素 Aug-cc-PVDZ; Rb 元素 Lanl2DZ) 基组水平上研究了 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1 \sim 12)$ 水合团簇的结构和光谱学性质。研究表明,通过分析气相和液相中的稳定能以及水合团簇可知,稳定构型出现在 8 配位的团簇中。第一配位层水分子数为 8 时形成 Rb^+ 第一近似饱和水合层。此外,拉曼光谱显示 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1 \sim 12)$ 水合团簇中 O-H 伸缩振动峰随着水分子数增加发生移动和加宽, Rb^+ 发生水合时, O-H 对称和非对称伸缩振动发生红移,随着水合数的增多,频率蓝移。此外,文中对拉曼光谱中 O-H 振动的频率位置结合团簇结构进行了说明。

关键词: $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1 \sim 12)$ 水合团簇, 配位数, 水合离子, 拉曼光谱

中图分类号: O64-5

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)03-0081-12

前 言

溶液结构化学是化学学科研究的前沿领域之一,可以探究液体中离子或者分子的微观结构,在水溶液中对应为水合结构,水合结构的研究很广泛^[1-8]。人们对于水合结构的研究一方面通过深入了解离子或者分子的水合结构的存在形式及其性质,从而深入了解离子或者分子在溶液中的性质,对于某种元素或者物质的开发利用以及生物化学的发展有理论指导作用,例如,对于在生物大分子蛋白质^[9]以及细胞功能相关的探究^[10],对生物体系中离子选择性的探究^[11,12]具有重要的意义;再者,溶液是由溶质和溶剂组成,水合结构即是物质离子或者分子在水溶液中与水分子的相互作用,通过对物质水合结构的研究,可以知道离子或者分子团簇与溶剂的相互作用,对一些反应的控制有理论指导作用。铷作为稀有元素,在工业生产和经济发展方面具有很大的作用^[13,14],其氢

化物和硼化物可作为高能固体燃料,在航空航天、国防工业以及玻璃、陶瓷等领域具有巨大的应用前景。研究铷水合团簇对于铷的综合利用具有很大的理论价值和指导意义。

目前,对金属离子和分子的水合团簇研究的报道较多。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在生物体系中具有重要的应用,研究两种离子的水合结构在生化领域具有很大的意义。白鸽^[15]利用密度泛函理论、Møller-Plesset 二阶微扰理论、从头算分子动力学的手段对两种离子的水合结构做了研究,结果表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的第一水合层的水分子数都为 6,且电荷转移是由 Ca^{2+} 第一、二水合层及 Mg^{2+} 第一水合层完成的,并估算了两种离子的近似饱和层。夏菲菲^[16]利用密度泛函理论研究了 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1 \sim 10)$ 的水合团簇,对其稳定性和近似饱和层进行了分析。Olleta A C, Lee H M, Kim K S^[17] 和 Woon D E, Dunning T H Jr^[18] 都对分子的水合进行了研究。对于铷离子水合结构的研究, Rene Costa et^[19] 用计算化学方法研究了

收稿日期:2017-08-07;修回日期:2017-10-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(N0:21573268),盐湖联合基金项目 U1607106,青海省自然科学基金青年项目 2015-ZJ-945Q 支持完成。

铷的碘化物团簇的结构和振动光谱;DFT 对液态铷的模拟研究^[20]等,采用从头算和密度泛函理论对 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 8)$ ^[21]的结构、热力学性质及红外光谱进行了详细的评估与解释。本文扩大了铷水合团簇中水分子的数目,对于铷离子的水合团簇的性质做进一步的解释。全球 90% 以上的铷分布于盐湖卤水中,在我国青海、西藏等地的盐湖以及地热水中分布广泛^[22-24],研究铷离子在溶液中的微观存在状态对于盐湖卤水提取铷以及铷的综合利用提供理论依据。

在对不同结构的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 12)$ 水合团簇的热力学性质研究的基础上,对 $\text{Rb}^+ - \text{H}_2\text{O}$ 间的相互作用的配位数、铷离子的近似饱和水合层以及 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇中不同水分子数的最稳定构型的拉曼光谱进行了解释,通过数据分析给出合理的结论。

1 计算方法

文中采用量子化学从头算 DFT^[25-27]研究了 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 12)$ 水合团簇的结构以及拉曼光谱,采用的方法为 ωB97XD ^[28],对于中心离子 Rb^+ 采用 Lan12DZ 赝势基组^[29],对于 O、H 原子采用了 Aug-cc-PVDZ 基组^[30,31]。在能量计算的过程中,分别进行了基组重叠误差(BSSE)^[32,33]的校正和标准态校正。对于 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 不同水合数的结构构造中,文中考虑了不同的配位数和氢键的不同位置,再放入 Gaussian 软件中进行几何优化。由于存在溶剂的长程静电效应,我们采用的是团簇/极化连续介质模型(RCM)^[34,35]。文中采用的几何结构优化、能量计算、键参数分析^[36]和光谱分析都是在 Gaussian 16 软件包^[37]下用相同的基组完成的。

由于气相和液相条件下 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 12)$ 水合团簇的稳定性不同,在能量统计中,文中采用水合能(ΔE)来进行比较。具体表示为

$$\Delta E = E_{[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} - E_{\text{Rb}^+} - nE_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

其对应的过程为: $\text{Rb}^+ + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$,考虑到团簇的热力学性质,我们采用的是极化连续介质模型(PCM),公式为

$$\Delta G_{\text{soln}} = \sum G_{\text{react}} - \sum G_{\text{product}}, \quad (2)$$

自由能可表示为

$$G_{\text{soln}} = E_{\text{gas}}^0 + G_{\text{corr}} + G_{\text{scrf}} + G_{\text{ss}} \quad (3)$$

其中, $G_{\text{corr}} = P_v - TS$; E_{gas}^0 是在 298.15 K, 101.33 kPa 气相下的水合能; G_{scrf} 表示为

$$G_{\text{scrf}} = G_{\text{electrostatic}} + G_{\text{nonelectrostatic}} \\ = G_{\text{electrostatic}} + G_{\text{cavitation}} + G_{\text{dispersion}} + G_{\text{repulsion}}, \quad (4)$$

对于水分子

$$G_{\text{ss}} = PTLn(p_w/p^0)/n_o, \quad (5)$$

其中, P_w 是液态水作为理想气体时的压力; p^0 是理想气体的标准压力; R 是理想气体常数; T 是室温(单位为 K); n 是铷水合团簇中水分子的个数。当液态水的浓度是 55.56 mol/kg 时, G_{ss} 为 4.3/n^[38]。

在 Rb^+ 离子的水合过程中,通常认为内水合层与外水合层之间存在一个近似的饱和水合层,对于内水合层中水分子对中心离子或者离子对的水合作用,一般用 QM/DFT 来进行数据处理;外水合层中的存在溶剂所产生的长程静电效应,通常用 PCM 处理。

2 铷离子水合团簇

Rb^+ 的水合可认为离散的水分子中的氧原子逐渐的接近并与 Rb^+ 之间通过弱相互作用形成水合团簇。基于化学基本原理—水分子与溶质分子相互作用形成多种可能的稳定的构型,在 $\omega\text{B97XD/gen}$ 基组水平下对这些可能构型进行几何全优化,对于每一个特定水合团簇可在其势能面上找到多个能量最低点,通过能量对比最终确定全局能量最低点。 $\omega\text{B97XD/gen}$ 基组水平上计算 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 12)$ 水合团簇的能量最低构型列于图 2,计算得到的能量参数及其主要键参数列于表 1。

2.1 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 12)$ 水合团簇的稳定能

按照式(1)~(5)得到的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ (n=1\sim 12)$ 水合团簇中不同水合形式,在气相和液相中稳定能随水合团簇大小的变化的情况如图 1 所示。我们可知无论在气相还是液相环境中 Rb^+ 更倾向于形成 8 水合离子。

表1 用 $\omega\text{B97XD/gen}$ 基组计算优化的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim12$)水合团簇在液相和气相中的键参数和能量参数
 Table 1 Optimized bond and energy parameters of $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim12$) clusters in gas and aqueous phases at $\omega\text{B97XD/gen}$ basis level

CN	$r_{\text{Rb-O}}$ (W,I)	$r_{\text{Rb-O}}$ (W,II)	Gaseous Phase			Aqueous Phase				
			ΔE_0	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE_0	ΔE	ΔH	ΔG
RbW1 – L1	2.896	/	-12.670	-12.666	-13.258	-7.539	-90.614	-90.610	-91.202	-85.483
RbW2 – L2	2.928	/	-24.289	-24.644	-25.829	-10.083	-94.656	-95.011	-96.196	-80.450
RbW3 – L3	2.938	/	-34.975	-34.948	-36.726	-16.399	-100.579	-100.553	-102.330	-82.004
RbW4 – I4A	2.959	/	-44.684	-45.158	-47.528	-17.012	-107.403	-107.876	-110.246	-79.731
RbW4 – I4B	2.962	/	-43.984	-42.953	-45.323	-19.310	-107.242	-106.212	-108.581	-82.569
RbW5 – I4A	2.938	4.648	-54.363	-53.080	-56.043	-20.138	-116.368	-115.085	-118.047	-82.143
RbW5 – I5A	3.065		-53.524	-54.088	-57.051	-14.936	-114.999	-115.563	-118.526	-76.411
RbW6 – I4A	2.923	4.674	-64.444	-63.799	-67.354	-19.780	-126.096	-125.452	-129.007	-81.432
RbW6 – I6A	3.081	/	-63.821	-63.664	-67.219	-18.916	-122.724	-122.566	-126.121	-77.818
RbW7 – I5A	3.081	4.454	-73.994	-74.263	-78.410	-19.847	-135.224	-135.494	-139.640	-81.078
RbW7 – I6A	3.070	5.559	-72.059	-71.341	-75.488	-20.453	-130.989	-130.272	-134.419	-79.384
RbW7 – L7A	3.128	/	-75.205	-76.026	-80.094	-19.080	-133.805	-134.626	-138.694	-77.681
RbW8 – I6A	3.057	5.574	-80.299	-78.931	-83.671	-22.185	-139.583	-138.215	-142.955	-81.469
RbW8 – I6B	3.062	5.595	-79.528	-78.187	-82.926	-20.932	-139.363	-138.021	-142.761	-80.766
RbW8 – L7A	3.129	4.115	-83.950	-84.033	-88.772	-21.542	-143.525	-143.607	-148.346	-81.116
RbW8 – L7B	3.118	5.660	-83.246	-82.721	-87.460	-22.343	-142.150	-141.625	-146.364	-81.247
RbW8 – L7C	3.120	5.572	-83.317	-84.028	-88.768	-19.193	-142.121	-142.832	-147.572	-77.997
RbW8 – L8A	3.168	/	-86.013	-87.232	-91.971	-19.918	-144.527	-145.746	-150.486	-78.432
RbW9 – I6A	3.051	5.608	-87.207	-85.976	-91.308	-18.921	-147.742	-146.511	-151.843	-79.455
RbW9 – L7A	3.119	4.924	-91.792	-91.834	-97.166	-20.652	-151.947	-151.989	-157.321	-80.807
RbW9 – L7B	3.114	5.628	-91.209	-91.202	-96.534	-20.554	-150.704	-150.697	-156.029	-80.048
RbW9 – L7C	3.114	5.604	-90.429	-89.408	-94.740	-22.396	-150.354	-149.332	-154.664	-82.321
RbW9 – L8A	3.159	5.683	-94.190	-94.607	-99.938	-21.982	-153.275	-153.692	-159.023	-81.067

续表 1:

CN	$r_{\text{Rb}-0}$ (W, I)	$r_{\text{Rb}-0}$ (W, II)	Gaseous Phase			Aqueous Phase					
			ΔE_0	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE_0	ΔE	ΔH	ΔG	
RbW10 – L6A	6	3.045	5.640	–93.912	–91.298	–97.222	–21.301	–156.409	–153.795	–159.720	–83.798
RbW10 – L7A	7	3.106	5.649	–98.195	–96.465	–102.389	–23.326	–159.172	–157.442	–163.366	–84.303
RbW10 – L8A	8	3.151	5.697	–101.394	–101.095	–107.020	–23.161	–161.762	–161.463	–167.387	–83.528
RbW10 – L8B	8	3.154	5.690	–101.656	–101.401	–107.325	–22.360	–161.714	–161.458	–167.383	–82.418
RbW11 – L6A	6	3.035	5.662	–100.754	–98.049	–104.565	–19.896	–165.323	–162.618	–169.134	–84.464
RbW11 – L7A	7	3.099	5.694	–105.105	–103.083	–109.599	–23.240	–167.953	–165.932	–172.448	–86.088
RbW11 – L7B	7	3.101	5.676	–104.471	–102.708	–109.224	–20.520	–167.880	–166.116	–172.633	–83.929
RbW11 – L8A	8	3.145	5.727	–107.877	–106.841	–113.357	–23.995	–170.545	–169.509	–176.026	–86.664
RbW11 – L8B	8	3.146	5.708	–109.155	–108.654	–115.171	–22.272	–170.914	–170.413	–176.929	–84.030
RbW12 – L6A	6	3.029	5.686	–107.114	–104.168	–111.277	–19.448	–174.350	–171.404	–178.513	–86.685
RbW12 – L7A	7	3.095	5.706	–111.291	–108.685	–115.794	–22.343	–176.737	–174.131	–181.240	–87.789
RbW12 – L7B	7	3.088	5.745	–110.200	–107.233	–114.342	–21.397	–176.436	–173.469	–180.578	–87.633
RbW12 – L8A	8	3.142	5.701	–115.727	–113.428	–120.537	–25.334	–179.273	–176.974	–184.083	–88.880
RbW12 – L8B	8	3.140	5.732	–115.164	–112.847	–119.955	–25.083	–179.340	–177.023	–184.132	–89.260
RbW12 – L8C	8	3.139	5.770	–114.303	–113.362	–120.471	–22.338	–179.929	–178.988	–186.097	–87.964

$R_{\text{Rb}-0}(\text{W})$ 表示 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇中 $\text{Rb}-\text{O}(\text{W})$ 的键长; L 表示中心离子的配体; ΔE_0 、 ΔE 、 ΔH 、 ΔG 分别表示气相中的零点校正能、水合能、焓和自由能; $\Delta E_{\text{sol},0}$ 、 $\Delta E_{\text{sol},1}$ 、 $\Delta H_{\text{sol},1}$ 、 $\Delta G_{\text{sol},1}$ 分别表示水溶液相中的零点校正能、水合能、焓和自由能; 所有的能量都是在 298.15 K 和 101.33 kPa 条件下计算的, 单位为 kcal/mol; $\Delta E_{\text{sol},0}$ 、 $\Delta E_{\text{sol},1}$ 、 $\Delta G_{\text{sol},1}$ 均是用 $\omega\text{B97XD/gen}$ 基组计算的, 对于水合数 $n = 1 \sim 12$ 的能量计算都包含在表中。

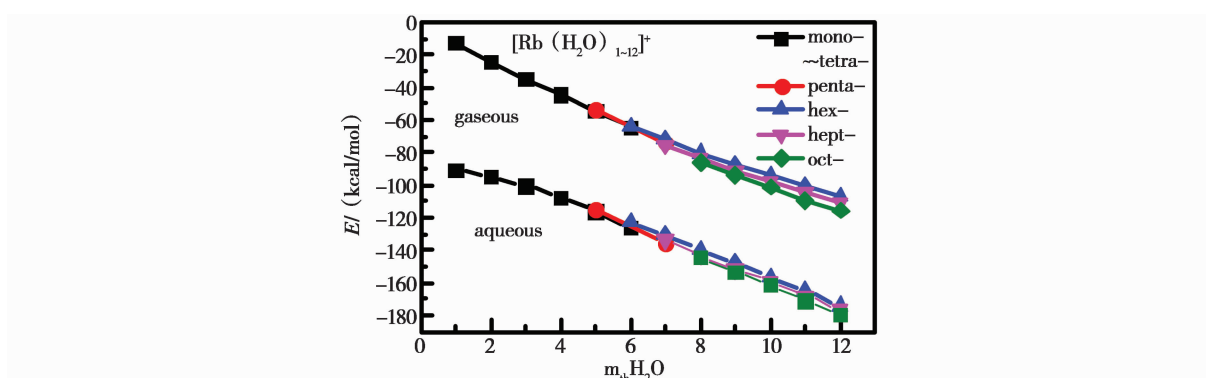
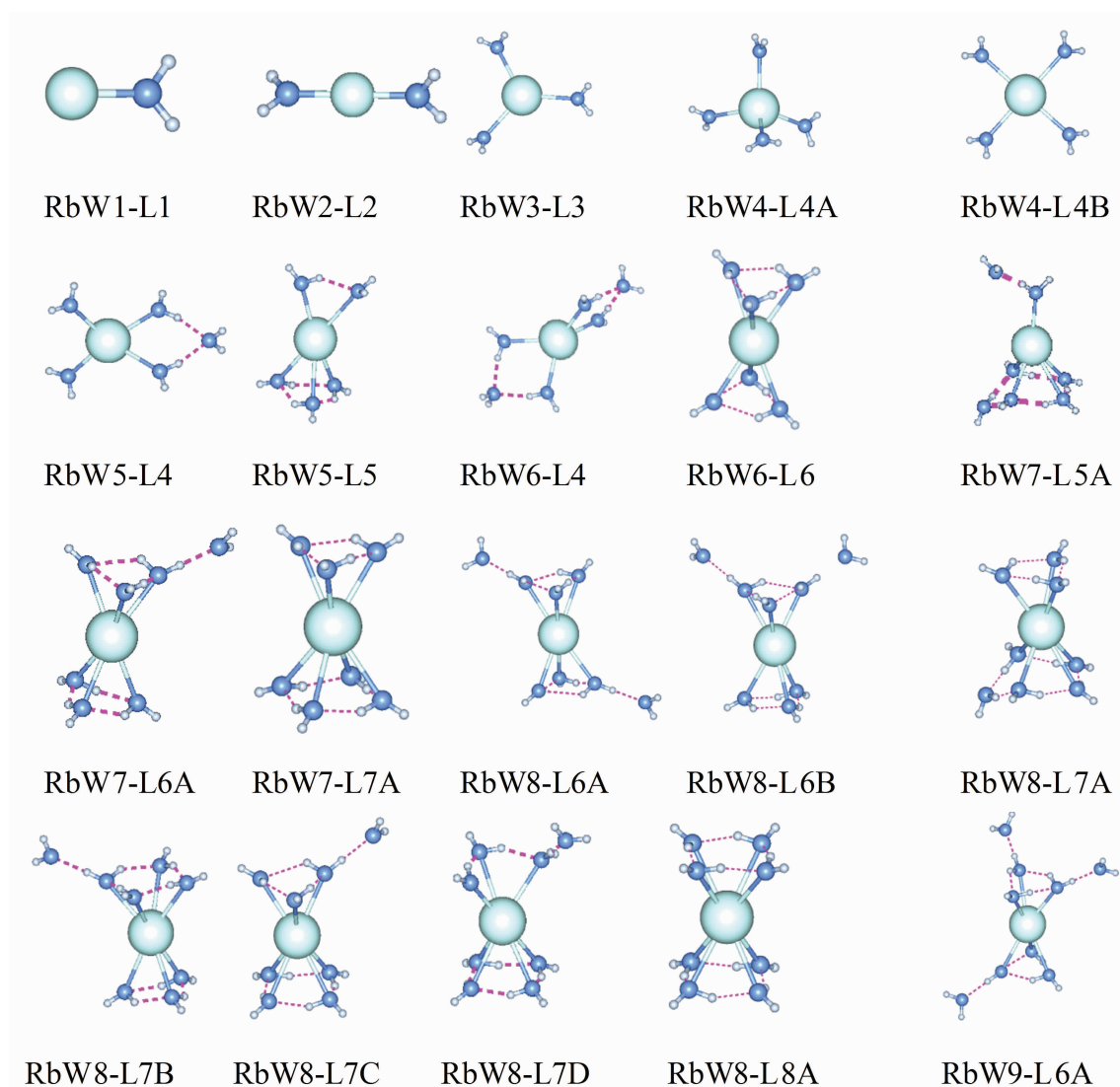
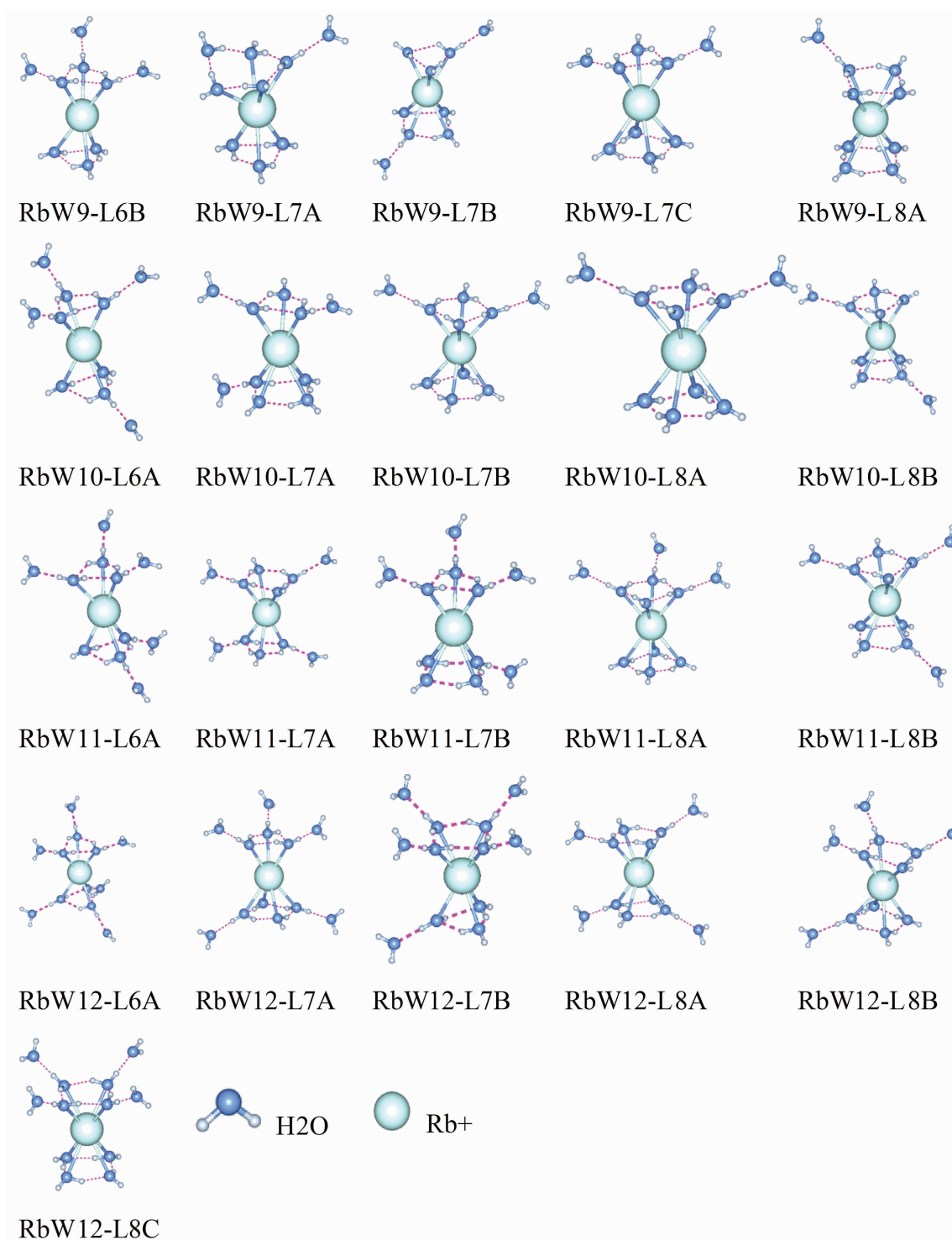


图1 在 $\omega\text{B97XD/gen}$ 水平上计算得到 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim 12$)团簇在气相(ΔE_0)和液相($\Delta E_{\text{sol},0}$)中的水合零点校正能及随水合团簇大小的变化

Fig. 1 Variation of calculated ΔE_0 in gas phase, and $\Delta E_{\text{sol},0}$ in the aqueous phase with the number of water molecules (n) in $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim 12$) cluster at the $\omega\text{B97XD/gen}$ level

2.2 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim 12$) 水合团簇构型





W 和 L 分别表示水分子和中心离子的配体;水分子间形成的氢键用虚线表示

图 2 ω B97XD/gen 基组优化的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1 \sim 12$) 水合团簇结构

Fig. 2 Optimized structures of $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1 \sim 12$) for $n=1 \sim 12$ by ω B97XD/gen

实验、MD 模拟和 ab Initio 计算^[39]研究表明在溶液中 Rb^+ 具有六配位、七配位或八配位,因此本文着重考虑了这 3 种构型的初始猜测构型。

如图 2,优化得到的水合团簇结构大都是 Voronoi 多面体结构。 $n=1$ 及 $n=2$ 时均为线性分子; $n=3$ 时,水合团簇是变形三角形,当 n 增加到 4 时,

计算得到了四配位的平面四边形(图2 RbW4-L4B)和四面体构型(图2 RbW4-L4A),然而与平面四边形的构型相比,四面体的构型相对稳定(~ 0.7 kcal/mol)。 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 存在4水合和5水合两种形式。其中,具有四角锥第一水合层平均 $r_{\text{Rb-O}} = 2.938 \text{ \AA}$ 的构型(图2 RbW5-L4)比具有五配位的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 团簇构型在气相和液相中均较为稳定。在 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 水合团簇,4个水分子以四面体的构型分布于 Rb^+ 的周围($r_{\text{Rb-O}} = 2.923 \text{ \AA}$),其余两个水分子通过一个水分子中的氧原子,与第一层中的水分子之间形成2个氢键而分布于第二水合层;在六配位的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 水合团簇中,6个水分子均进入了 Rb^+ 的第一水合层,形成6水合八面体的团簇构型($r_{\text{Rb-O}} = 3.081 \text{ \AA}$)。对多种7水合团簇 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ 进行几何全优化,获得了五配位、六配位和七配位3种稳定构型(图2)。其中7配位的RbW7-L7($r_{\text{Rb-O}} = 3.128 \text{ \AA}$)为最稳定团簇。对多种八水合团簇 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ 进行几何全优化,获得了6种稳定构型(图2)。其中2种为六配位、2种为七配位、2种为八配位的构型,其中八配位的RbW8-L8($r_{\text{Rb-O}} = 3.168 \text{ \AA}$)为最稳定团簇,8个水分子落入 Rb^+ 的第一水合层形成四棱柱的构型。当 $n \geq 9$,特定团簇的可能稳定构型将随着水分子数的增加而迅速增长,较大团簇的初始结构通过自下而上(Bottom-up)的形式构建,即通过对特定团簇少一个水分子的团簇按照“化学直觉”(chemical intuition)增加一个水分子,形成想要的初始结构。对于9水合团簇($[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_9]^+$)的几何全优化,我们获得了5种稳定构型,其中2种为六配位、2种为七配位,我们仅给出了1种八配位稳定团簇构型。八配位的团簇(RbW9-L8)的稳定性优于七配位并远优于六配位水合团簇,在这个水合团簇中,8个水分子围绕 Rb^+ 形成四棱柱构型的第一水合层(平均水合距离为 $3.159 \text{ \AA}$),另一个水分子通过氢键与第一层水分子相连,形成第二水合层。随着水合团簇中水分子数的进一步增加,水合团簇的构型变得越来越复杂,计算量也成倍增加,找到其最稳定构型变得越来越困难。对于 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$,我们得到了4种稳定构型,在这些团簇中,八配位的

(RbW10-L8B)团簇表现出了最佳稳定性,其稳定性略优于具有相似第一水合层的(RbW10-L8A),这两个水合团簇的第一水合层均为四棱柱的构型,区别仅在于第二水合层中的两个水分子的排列。在RbW10-L8A中,两个水分子位于四棱柱的同一面上。在RbW10-L8B中,水分子位于四棱柱两个平行面的对立方向上,具有更小的空间位阻影响。这个趋势同样出现在更大的水合团簇($[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^+$ 和 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$)中。在 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $n > 8$ 的水合团簇中, $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 的稳定团簇均是具有8水合的四棱柱构型。

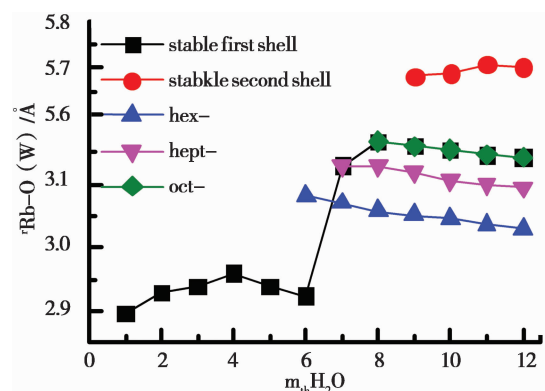
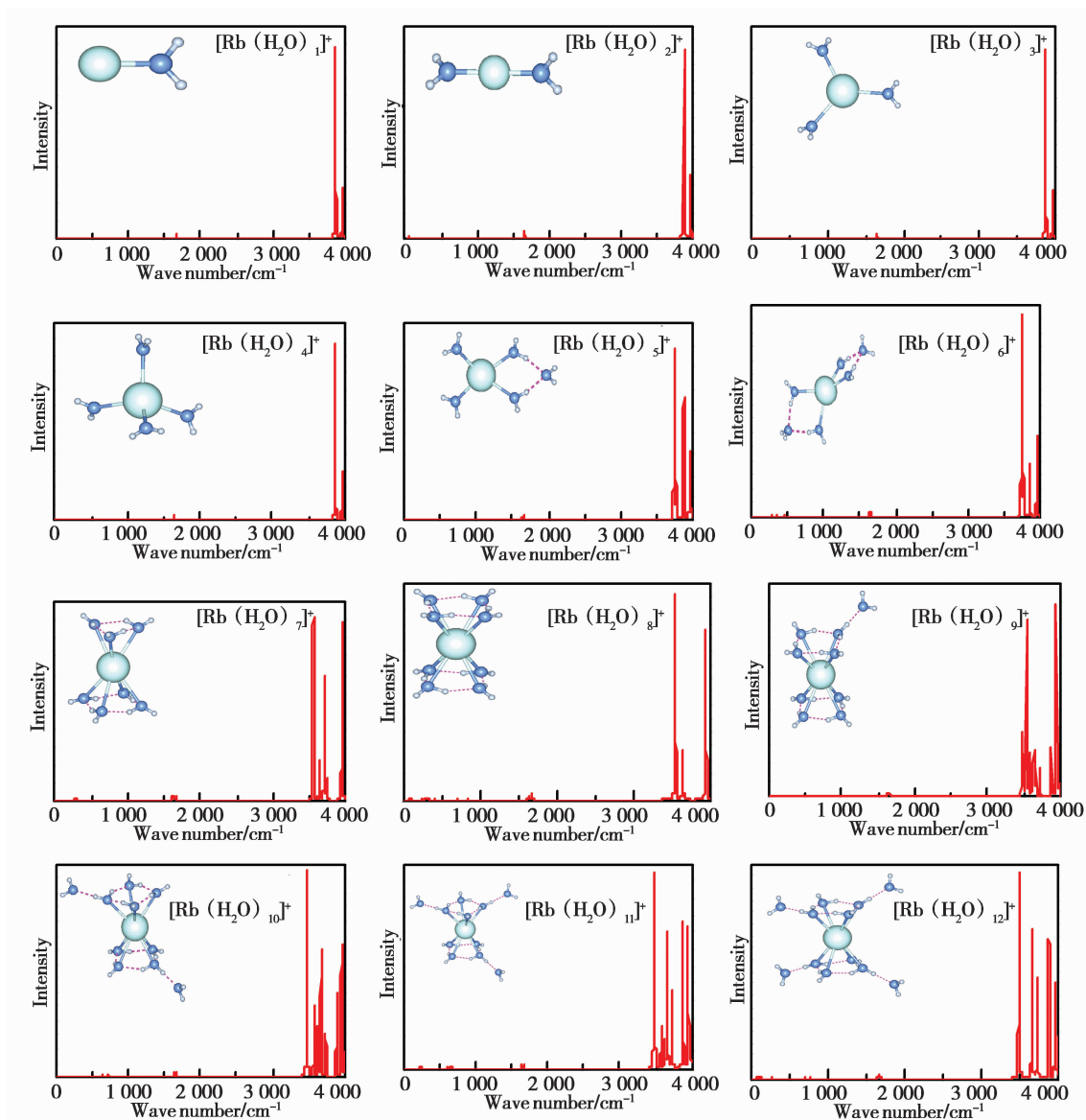


图3 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇不同配位形式的第一水合层的键长($r_{\text{Rb-O}}(\text{W})$)随水分子数 n 的变化趋势

Fig. 3 Variation of Rb-O(W) bond distance for the different coordinated form $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ clusters with the increasing number of water molecule n

图3分别考虑六配位、七配位和八配位的构型,在这些不同类别的构型间存在明显的区别。六配位水合团簇中的 $r_{\text{Rb-O}}(\text{W})$ 平均距离约 $3.05 \text{ \AA}$,七配位水合团簇中 $r_{\text{Rb-O}}(\text{W})$ 的平均距离在 $3.10 \text{ \AA}$ 上下波动,在八配位的水合团簇中 $r_{\text{Rb-O}}(\text{W})$ 的平均距离位于 $3.15 \text{ \AA}$ 左右。如图3,最稳定团簇的平均 $r_{\text{Rb-O}}(\text{W})$ 距离在水合团簇中水分子数为8时仅有较小的变化,这也意味着在第一水合层达饱和(水合数8)时,外部水分子对 Rb^+ 的第一水合层的影响相对较小。该水合距离与来自X射线散射实验的结果($2.93 \text{ \AA}$)略大^[40],这和Rasaiah等^[41]采用MD模拟获得的结果较为一致。

2.3 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇的 Raman 光谱图 4 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 \sim 12$) 水合团簇的 Raman 光谱图Fig. 4 Raman spectra (O-H stretching vibration) of $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 \sim 12$) clusters

在 $\omega\text{B97XD/gen}$ 基组水平下计算了 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 \sim 12$) 水合团簇的 Raman 光谱的频率,通过观察不同水合结构的拉曼光谱振动图,分析位于不同水合层的水分子的 O-H 伸缩振动频率。在频率计算的过程中,非谐振效应以及理论计算方法会产生一定的影响,造成计算光谱频率与实验光谱频率之间存在一定的偏差。基于 H_2O

的实验伸缩振动频率($\nu_{\text{sym}} = 3657 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{asym}} = 3756 \text{ cm}^{-1}$),由 B3LYP/Aug-cc-pVDZ 计算得到的($\nu_{\text{sym}} = 3591.81 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{asym}} = 3665.62 \text{ cm}^{-1}$)标度因子为 0.941 45^[42,43]。表 2 列出的是每一水合数对应的稳定构型的频率位置数据。

表2 $\omega\text{B97XD/gen}$ 基组水平上 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim 12$) 团簇中最稳定构型的 Raman 光谱 O-H 伸缩振动频率

Table 2 O-H stretching vibration for the most stable structure of each size $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1\sim 12$) clusters at $\omega\text{B97XD/gen}$ basis level

O – H stretching vibration/cm ⁻¹												
H ₂ O	/	3 654	3 759									
[Rb(H ₂ O) ₁] ⁺	1	3 638	3 722									
[Rb(H ₂ O) ₂] ⁺	2	3 641	3 726									
[Rb(H ₂ O) ₃] ⁺	3	3 641	3 728									
[Rb(H ₂ O) ₄] ⁺	4	3 642	3 733									
[Rb(H ₂ O) ₅] ⁺	5	3 513	3 536	3 631	3 646	3 722	3 737					
[Rb(H ₂ O) ₆] ⁺	6	3 516	3 540	3 633	3 721							
[Rb(H ₂ O) ₇] ⁺	7	3 341	3 432	3 486	3 526	3 714						
[Rb(H ₂ O) ₈] ⁺	8	3 341	3 433	3 719								
[Rb(H ₂ O) ₉] ⁺	9	3 280	3 341	3 370	3 417	3 426	3 449	3 513	3 654	3 720	3 754	
[Rb(H ₂ O) ₁₀] ⁺	10	3 269	3 362	3 414	3 454	3 516	3 656	3 723	3 756			
[Rb(H ₂ O) ₁₁] ⁺	11	3 272	3 283	3 368	3 429	3 452	3 509	3 654	3 723	3 757		
[Rb(H ₂ O) ₁₂] ⁺	12	3 288	3 445	3 512	3 654	3 724	3 756					

* with a frequency scale factor of 0.941 45

由表2可知,O-H的伸缩频率随着水合数的增加而改变, $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ (3 638和3 722 cm^{-1})、 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (3 641和3 726 cm^{-1})、 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (3 641和3 728 cm^{-1})、 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (3 642和3 733 cm^{-1})。相对于纯水,当水分子与 Rb^+ 水合时,O-H的对称伸缩和非对称伸缩振动频率发生红移。随着水合数的增加,使得O-H的伸缩振动频率相对于 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ 发生蓝移。这意味着于在 Rb^+ 水合团簇在未饱和之前, Rb^+ 与水分子间存在着不平衡的电荷转移。

在 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 中出现了第二水合层。由于氢键的形成,团簇中的O-H伸缩振动频率发生分裂。3 516和3 540 cm^{-1} 处的振动为 Rb^+ 发生水合且与第二水合层水分子之间形成氢键的水分子的O-H对称伸缩振动;3 633 cm^{-1} 处的振动分别为第二水合层水分子与 Rb^+ 发生水合的水分子的对称伸缩振动;近3 721 cm^{-1} 的振动则主要来自于O-H的反对称伸缩振动。 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 与 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 类似,团簇中的O-H伸缩振动频率发生分裂。3 513和3 536 cm^{-1} 处的

振动为 Rb^+ 发生水合且与第二水合层水分子之间形成氢键的水分子的O-H对称伸缩振动频率;3 631和3 646 cm^{-1} 处的振动分别为第二水合层水分子与 Rb^+ 发生水合的对称伸缩振动;3 722和3 737 cm^{-1} 的振动则主要来自于O-H的反对称伸缩振动。与 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 相比, $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 具有更为对称的水合结构,其Raman光谱也相对单纯。在 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ 中,4个水分子形成奇特的平面四边形的四聚体,其O-H伸缩振动出现在3 341和3 432 cm^{-1} 处;另3个水分子排列成平面三角形的三聚体,其O-H伸缩振动出现在3 486和3 526 cm^{-1} 处;3 714 cm^{-1} 的振动则主要来自于O-H的反对称伸缩振动。在 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $n=8\sim 12$ 的团簇中,八水合结构均为最稳定水合团簇,O-H振动频率峰发生分裂和移动。来自于四棱柱水合构型中的平面四边形的四聚体局域结构中的O-H振动位于约3 300~3 500 cm^{-1} 之间,因存在第二水合层该振动频率发生一定的宽化和位移。位于近3 650 cm^{-1} 的振动属于第二水合层的对称振动,而O-H反对称振动大于3 700 cm^{-1} 。

3 结 论

文中运用 ω B97XD/gen 基组优化了不同结构的 $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 \sim 12$) 水合团簇, 并对其结构进行了系统的探究, 得到结论如下。

1) 通过对 $n = 1 \sim 12$ 构型能量的分析可知, 气态和液态的能量差别很大, 且随着水分子数的增多, 液态和气态下以 8 配位构型最为稳定。

2) 通过分析气态和液态下的稳定能可知, Rb^+ 更倾向于形成 8 个水合离子。分析团簇结构可知, RbW12-L8A 表现出最佳的稳定性。8 个水分子形成 Rb^+ 水合团簇的第一近似饱和水合层, 外水合层对内水合层的影响较小。

3) $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇的拉曼光谱计算表明, O-H 伸缩振动峰随着水分子数的增加主要发生蓝移。随着氢键的产生, O-H 伸缩振动峰发生分裂。

致谢: 本工作由国家自然科学基金面上项目 (N0: 21573268), 盐湖联合基金项目 U1607106, 青海省自然科学基金青年项目 2015-ZJ-945Q 支持完成。

参考文献:

- [1] Maeda M, Hirao T, Kotaka M, *et al.* ChemInform Abstract: Raman spectra of polyborate ions in aqueous solutions [J]. Chemischer Informationsdienst, 1979, 10(50).
- [2] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Volumetric and transport properties of aqueous $\text{NaB}(\text{OH})_4$ solutions [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21(9): 1048-1056.
- [3] Zhu F Y, Fang C H, Fang Y, *et al.* Structure of aqueous potassium metaborate solution. Journal of Molecular Structure, 2014, 1070: 80-85.
- [4] Zhu F Y, Fang C H, Fang Y, *et al.* Structure of aqueous potassium pentaborate solution [J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1083: 471-479.
- [5] Miao J T, Fang C H, Fang Y, *et al.* Investigation on species distribution and EXAFS structure of aqueous rubidium pentaborate solutions [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1109: 67-73.
- [6] Glendening E D, Feller D. Cation-water interactions. The $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters for alkali metals, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{and Cs}$ [J]. Journal of Physical Chemistry; (United States), 1995, 10(10): 99.
- [7] Li R Z, Liu C W, Gao Y Q, *et al.* Microsolvation of LiI and CsI in water: Anion photoelectron spectroscopy and ab initio calculations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(13): 5190-5199.
- [8] Ribeiro A C F, Lobo V M M, Burrows H D, *et al.* Mean distance of closest approach of potassium, cesium and rubidium ions in aqueous solutions: Experimental and theoretical calculations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2009, 146(3): 69-73.
- [9] Rupley J A, Careri G. Protein hydration and function [J]. Advances in protein chemistry, 1991, 41: 37-172.
- [10] Haussinger D, Lang F, Gerok W. Regulation of cell function by the cellular hydration state [J]. American Journal of Physiology-Endocrinology And Metabolism, 1994, 267(3): E343-E355.
- [11] Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, *et al.* The structure of the potassium channel: molecular basis of K^+ conduction and selectivity [J]. science, 1998, 280(5360): 69-77.
- [12] Laio A, Torre V. Physical origin of selectivity in ionic channels of biological membranes [J]. Biophysical journal, 1999, 76(1): 129-148.
- [13] Wagner F S. Rubidium and Rubidium Compounds [B]. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [14] Khorshid F A, Raouf G A, El-Hamidy S M, *et al.* Cesium & Rubidium Nanoparticles Induce Apoptosis in A549 Cells [J]. Life Science Journal Acta Zhengzhou University Overseas Edition, 2011, 8(3): 534-542.
- [15] Bai G, Yi H B, Li H J, *et al.* Hydration characteristics of Ca^{2+} and Mg^{2+} : a density functional theory, polarized continuum model and molecular dynamics investigation [J]. Molecular Physics, 2013, 111(4): 553-568.
- [16] 夏斐斐, 曾德文, 房春晖等. Li^+ 的水合结构和近似饱和水合层: 基于密度泛函理论的研究 [J]. 盐湖研究, 2013, (03): 40-48.
- [17] Olleta A C, Lee H M, Kim K S. Ab initio study of hydrated sodium halides $\text{NaX}(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) [J]. The Journal of chemical physics, 2006, 124(2): 024321.
- [18] Woon D E, Dunning T H J. The Pronounced Effect of Microsolvation on Diatomic Alkali Halides: Ab Initio Modeling of $\text{M}_X(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}; n = 1-3$) [J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(3): 1090-1097.
- [19] Costa R, Pogrebnaya T, Pogrebnoi A. Structure and vibrational spectra of cluster ions over rubidium iodide by computational chemistry [C]//Science, Computing and Telecommunications (PACT), 2014 Pan African Conference on. IEEE, 2014: 52-55.
- [20] Ross M, Yang L H, Pilgrim W C. Simulations of liquid rubidium near the critical density [J]. Physical Review B, 2006, 74(21): 212302.
- [21] Park J, Kolaski M, Lee H M, *et al.* Insights into the structures, energetics, and vibrations of aqua-rubidium (I) complexes: Ab

- Initio study [J]. The Journal of chemical physics, 2004, 121 (7): 3108 – 3116.
- [22] 郭秀红, 郑绵平, 刘喜方等. 西藏盐湖卤水铯资源及其开发利用前景[J]. 盐业与化工, 2008(03): 8 – 13.
- [23] 郑喜玉 张, 徐昶, 等. 中国盐湖志[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [24] 张彭熹. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 233.
- [25] Ziegler T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics [J]. Chemical Reviews, 1991, 91 (5): 651 – 667.
- [26] Kohn W, Becke A D, Parr R G. Density functional theory of electronic structure [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100 (3): 12974 – 12980.
- [27] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136 (3B): B864 – B871.
- [28] Chai J D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom – atom dispersion corrections [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10 (44): 6615 – 6620.
- [29] Abubakari I, Pogrebnya T, Pogrebnoi A. Theoretical Study of Structure and Vibrational Spectra of Molecular and Ionic Clusters Existing in Vapour over Rubidium Chloride [J]. American Journal of Applied Chemistry, 2015, 3 (6): 224 – 231.
- [30] Yongquan, Z.; Chunhui, F.; Yan, F.; Fayan, Z.; Haiwen, G.; Hongyan, L., Reconsideration on Hydration of Sodium Ion: From Micro-Hydration to Bulk Hydration [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A 2017, 91 (13): 2539 – 2547.
- [31] Dunning, T. H. Gaussian-basis Sets for use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen [J]. Journal of Chemical Physics 1989, 90 (2): 1007 – 1023.
- [32] van Duijneveldt F B, van Duijneveldt-van de Rijdt J G C M, van Lenthe J H. State of the art in counterpoise theory [J]. Chemical Reviews, 1994, 94 (7): 1873 – 1885.
- [33] Boys S F, Bernardi F. The calculations of small molecular interaction by the difference of separate total energies-some procedures with reduced error [J]. Molecular Physics, 1970, 19 (4): 553 – 566.
- [34] Wander M C F, Clark A. Hydration properties of aqueous $\text{Pb}(\text{II})$ ion [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47 (18): 8233 – 8241.
- [35] Mennucci B, Cancès E, Tomasi J. Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101 (49): 10506 – 10517.
- [36] Zhu F, Zhou H, Fang C, *et al.* Ab Initio Investigation of the Microspecies and Energy in Hydrated Strontium Ion Clusters [J]. Molecular Physics, 2017: 1 – 10.
- [37] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 16 [R]. Wallingford CT: Gaussian, Inc, 2016.
- [38] Bryantsev V S, Diallo M S. Calculation of solvation free energies of charged solutes using mixed cluster/continuum models [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112 (32): 9709 – 19.
- [39] Varma S, Rempe S B. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solutions [J]. Biophys. Chem, 2006, 124 (3): 192 – 199.
- [40] Miao J T, Fang C H, Fang Y, *et al.* Investigation on species distribution and EXAFS structure of aqueous rubidium pentaborate solutions [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1109: 67 – 73.
- [41] Du H, Rasaiah J C, Miller J D. Structural and Dynamic Properties of Concentrated Alkali Halide Solutions: – A Molecular Dynamics Simulation Study [J]. The Journal of Physical Chemistry B 2007, 111 (1): 209 – 217.
- [42] Zhou Y, Yoshida K, Yamaguchi T, *et al.* Microhydration of BH_4^- : Dihydrogen Bonds, Structure, Stability, and Raman Spectra [J]. The Journal of Physical Chemistry A 2017, 121 (47): 9146 – 9155.
- [43] Zhou Y, Fang C, Fang Y, *et al.* Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2011, 83 (1): 82 – 87.

Analysis of Hydration Structure and properties of Rb^+ with Density Function Theory

ZHANG Wen-qian^{1,2,3}, Pu Ge⁴, FANG Chun-hui^{1,2}, ZHOU Yong-quan^{1,2}, ZHU Fa-yan^{1,2},
LIU Hong-yan^{1,2}, LI Wu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province. Qinghai Institute of salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China; 4. Shandong University, Jinan, 250000, China)

Abstract: Density functional theory with $\omega\text{B97XD/gen def 2-tzvp}$ was used to study the hydration structure of $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 - 12$) clusters. The results showed that the configuration is stable in liquid and aqueous status when there are eight water molecules in the first hydration shell. It forms an approximated complete shell for Rb^+ clusters when there are eight water molecules around Rb^+ . Furthermore, Raman spectra of $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 - 12$) clusters illustrated that O - H stretching vibration peak become shifted and widen with the increasing number of water molecules. O - H vibration appears red shift and then blue shift with the increasing number of hydrated water molecules. Furthermore, the relationship between O - H vibration and the structure of clusters are also illustrated in the paper.

Key words: $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1 - 12$) hydrated cluster; Coordination number; Hydrated ions; Raman spectra