

РАСЧЕТ ОТНОШЕНИЙ ПРИВЕДЕННЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ ПО СОСТОЯНИЯМ ИЗОТОПНЫХ ФОРМ (β -ФАКТОРОВ) ДЛЯ АКВАКОМПЛЕКСОВ КАТИОНА МАГНИЯ

А.В. БОЧКАРЕВ¹, С.Л. БЕЛОПУХОВ¹, А.В. ЖЕВНЕРОВ¹, С.В. ДЕМИН²

(¹ РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева;
² ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН)

*Отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторы) для аквакомплексов катиона магния $Mg(H_2O)^{2+}_n$, $n=1-6$, 10 были рассчитаны неэмпирическим квантово-химическим методом в приближениях $MP2/6-311++G^{**}$ (3df,3p) и $RHF/6-311++G^{**}$ (3df,3p). Было уточнено отнесение колебательных частот, приведенное в литературе. Показано, что наличие внешней координационной сферы, как и тепловое движение молекул в реальных растворах, не влияет существенно на величину β -фактора. Полученные данные помогут выяснить природу изотопного фракционирования магния в природе и позволят использовать его как метод исследования, в первую очередь, в геохимии и биологии. Кроме того, эти данные крайне важны для решения практической задачи разделения изотопов магния с целью производства дешевых препаратов, меченых стабильными изотопами, для использования в биологии, медицине, сельском хозяйстве и др.*

Ключевые слова: квантовая химия, неэмпирические квантово-химические методы, магний, аквакомплексы, изотопные эффекты, β -фактор, квантово-химическая программа Firefly.

Введение

Изотопное поведение магния в природе представляет большой интерес ввиду роли, которую этот элемент играет в геохимии и биологии. Однако по причине экспериментальных трудностей до настоящего времени опубликовано сравнительно немного работ, связанных с изучением изотопного поведения магния в природе. Совершенствование масс-спектрометрии сделало доступным изучение изотопных различий магния в природных материалах, вызванных геохимическими и биологическими процессами [7]. Результаты работ по стабильным изотомам магния в природе еще далеки от полной ясности. Большой разброс в экспериментальных данных и многочисленные несоответствия в результатах свидетельствуют о том, что необходимо серьезное теоретическое изучение изотопного поведения магния для того, чтобы сделать эти результаты потенциально полезными. Расчет значений β -факторов для аквакомплексов и природных соединений магния поможет выяснить механизм изотопного фракционирования магния и позволит использовать его как метод исследования, в первую очередь в геохимии и биологии.

Изотопные данные по β -факторам можно использовать не только для интерпретации данных по изотопным эффектам в природных системах. Они также крайне важны для решения практической задачи разделения изотопов магния с целью производства дешевых препаратов, меченых стабильными изотопами, для применения в биологии, медицине, сельском хозяйстве и др.

Под равновесным (термодинамическим) химическим изотопным эффектом понимается отклонение распределения изотопов между химическими формами (компонентами системы) в состоянии термодинамического равновесия от равновероятного. В качестве меры термодинамического изотопного эффекта используют коэффициент разделения изотопов α .

Согласно [1] при реакции $AX^*+BX=AX+BX^*$ обмена изотопом элемента X коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ (здесь X^* – тяжелый изотоп элемента X) равен

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_{inA}}{\{[X^*]/[X]\}_{inB}}$$

Равновесные (термодинамические) изотопные эффекты являются важнейшим средством исследования в химии, биологии и геохимии. Необходимым условием для всех применений изотопных эффектов является возможность их теоретической количественной оценки. Теория равновесного изотопного эффекта позволяет рассчитать величину изотопного эффекта (коэффициенты разделения изотопов) при равновесном химическом изотопном обмене между двумя веществами, если известны колебательные частоты изотопных форм этих веществ или имеются данные о силовых постоянных, позволяющие рассчитать эти частоты. Точность такого расчета не уступает или даже превосходит экспериментальныe измерения коэффициента разделения изотопов. Именно коэффициент разделения изотопов может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\beta(A)}{\beta(B)}, \quad (1)$$

где $\beta(A)$ и $\beta(B)$ – так называемые «приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм» или « b -факторы»*, представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм.

В гармоническом приближении β -фактор определяется только колебательными частотами изотопных форм молекулы и рассчитывается по формуле [4, 5, 14]:

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

где N_{atoms} – число эквивалентных атомов в молекуле, замещаемых на изотоп; N_{freq} – число колебательных частот; $u_j = hc\nu_j/kT$ – безразмерные так называемые приведенные частоты; ν_j – колебательные частоты, см^{-1} ; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; c – скорость света; T – абсолютная температура.

* Для этих величин в литературе часто используется также обозначение ОССИФ или $\left(\frac{S}{S'}\right)_f$.

Величина β -фактора характеризует термодинамическую неравноценность изотопов в молекуле только одного данного вещества A . β -фактор является основным понятием в теории изотопных эффектов. Преимущество использования β -факторов состоит в том, что, применяя вычисленные значения β -факторов молекул, можно по формуле (1) рассчитывать коэффициенты разделения составленных из них систем. Понятие β -фактора удобно и для анализа изотопных свойств веществ в терминах строения молекул, так как позволяет ограничить рассмотрение одной молекулой.

В работах [2, 3] показано, что неэмпирические квантово-химические методы могут быть успешно использованы для расчета β -факторов молекул и ионов. Это особенно важно в тех случаях, когда полный набор колебательных частот изотопных форм не может быть получен спектроскопическими методами (в частности, для ионов в растворах). Настоящая работа представляет результаты расчетов β -факторов аквакомплексов катиона магния.

Методика исследований

Гидратация катиона Mg^{2+} изучалась в экспериментальных работах [11] и с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов [10, 12]. Катион Mg^{2+} в водном растворе прочно гидратирован. Если количество воды в растворе достаточно, координационное число катиона всегда 6, координация октаэдрическая, длина связей $Mg^{2+}-O$ составляет 2,00–2,15 Å.

Колебательные спектры водных растворов солей магния изучались в большом числе работ [6, 12]. Наиболее подробный обзор экспериментальных данных по колебательным частотам аквакомплекса магния приведен в [12]. В этой работе также изложен неэмпирический расчет колебательных частот гексааквакомплекса магния $Mg(H_2O)_6^{2+}$ (симметрия T_h) в приближении $MP2/6-31++G^*$. Экспериментальные и расчетные колебательные частоты $Mg(H_2O)_6^{2+}$ (только частоты, дающие вклад более 1% в величину $\ln\beta$) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные колебательные частоты (см⁻¹) для иона $^{24}Mg^{2+}-(H_2O)_6$

Эксперимент t	MP2/6-31+G* [12] []	MP2/6-311++G**			Симметрия	Отнесение
		²⁴ Mg	²⁶ Mg	Вклад в величину $\ln\beta$		
	151,5	162,1	160,6	1,8'3=5,4%	F _u	δ-OMgO
70	390,4	380,7	374,8	16,5'3=49,5%	F _u	ν-MgO
420	421,8	418,2	417,6	2,0'3=6,0%	F _u	ω-НОН ?
	582,5	560,4	557,1	12,9'3=38,7%	F _u	ρ-НОН

Расчет колебательных частот изотопных форм и величины $\ln\beta$ для аквакомплексов катиона магния

Расчеты величин β -фактора гидратированных катионов Mg^{2+} ранее не проводились. Экспериментальные данные по колебательным частотам аквакомплексов

магния являются неполными, и к тому же отсутствуют данные по колебательным частотам изотопных форм. Это делает невозможным расчет β -фактора традиционным путем на основании экспериментальных частот колебаний.

Поэтому $\ln\beta$ для аквакомплексов был рассчитан с использованием частоты изотопных форм, полученных неэмпирическим квантово-химическим методом.

Для всех расчетов использовался квантово-химический пакет Firefly (ранее назывался PC GAMESS [8, 13]) и базисы RHF/6-311++G** (3df, 3p) и MP2/6-311++G** (3df, 3p). Перед расчетом колебательных частот проводилась оптимизация геометрии в том же базисе, в котором затем рассчитывались частоты. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Были рассчитаны не только наиболее устойчивый комплекс 6 , но и комплексы с меньшим числом молекул воды $Mg(H_2O)^{2+}_n$, $n=1-5$, поскольку их существование возможно в концентрированных растворах, например в природных рассолах.

Т а б л и ц а 2

Величины $\ln\beta$ для аквакомплексов катиона Mg^{2+} ($T=300$ К)

Комплекс	Базис		$r(Mg-O)$, Å
	RHF/6-311++G** (3df, 3p)	MP2/6-311++G** (3df, 3p)	
$Mg(H_2O)^{2+}$	0,010292870	0,009452248	1,9284
$Mg(H_2O)^{2+}_2$	0,018144409	0,016751626	2·1,9494
$Mg(H_2O)^{2+}_3$	0,024311280	0,022720870	1,9752; 2·1,9753
$Mg(H_2O)^{2+}_4$	0,027601859	0,026233445	3·2,0051; 2,0052
$Mg(H_2O)^{2+}_5$	0,025822672	0,025573454	2·2,0334; 2,0441; 2·2,0887
$Mg(H_2O)^{2+}_6$ (симметрия T_h)	0,024196888	0,025603173	6·2,0936
$Mg(H_2O)^{2+}_{10}$ (симметрия C_1)	0,025125711	–	–

Результаты и их обсуждение

Следует обратить внимание на расхождение между отнесением частот, полученным авторами данной статьи, и отнесением, приведенным в [12]. В упомянутой статье частота $421,8$ cm^{-1} (MP2/6-31+G*) была отнесена к валентному антисимметричному колебанию $\nu(Mg-O)$. Но из данных по вкладам, который дают изотопные пары частот в величину $\ln\beta$, представленным в табл. 1, очевидно, что к этому колебанию должна быть отнесена частота $371,9$ cm^{-1} . Действительно, без всякого исключения валентные колебания, включающие смещение изотопно замещаемого атома, вносят основной вклад (обычно более 50%) в полную величину $\ln\beta$.

Для изучения возможного влияния внешней координационной сферы на величину β -фактора в разбавленных растворах в работе [12] наряду с октаэдрическим комплексом $Mg(H_2O)^{2+}_6$ были рассчитаны также частоты для комплекса

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})^{2+}_{12}$ (базис RHF/6-31G*). Впоследствии в [10] был найден более стабильный по энергии комплекс того же состава, но со слегка отличающейся геометрией. В [12] утверждается, что присутствие внешней координационной сферы делает связи Mg–O более прочными и, соответственно, ведет к увеличению колебательных частот. Поскольку это может повлиять на величину β -фактора, для проверки этого предположения был рассчитан $\ln\beta$ для комплекса $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_{10}$ (координационное число 6). Как можно видеть из табл. 2, наличие внешней сферы не влияет существенно на величину $\ln\beta$. **Это подтверждает хорошо известный факт – величина $\ln\beta$ определяется главным образом ближайшим окружением замещаемого атома («локализация» изотопного эффекта) [9].**

Наряду с расчетом равновесных конфигураций аквакомплексов, был рассчитан также $\ln\beta$ для нестабильных конфигураций, т. е. для комплексов, имеющих геометрию, которая не соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Как и в работе [2], существенного влияния на величину $\ln\beta$ выявлено не было. Например, $\ln\beta$ для модели комплекса $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_4$ с неравновесной геометрией (эта модель имеет четыре мнимых частоты от 115i до 230i cm^{-1}) отличается от значения $\ln\beta$ для равновесной геометрии только на 2,6%. Это свидетельствует о том, что полученные данные применимы к реальным растворам, в которых постоянно происходит перестройка внешней координационной сферы ионов за счет теплового движения.

Выводы

Неэмпирическим методом в приближениях MP2/6-311++G* (3df, 3p) и RHF/6-311++G* (3df, 3p) с использованием квантово-химического пакета Firefly были рассчитаны колебательные частоты и отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторы) для аквакомплексов катиона магния $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_n$, $n=1-6, 10$. Было уточнено отнесение колебательных частот, приведенное в литературе. Показано, что наличие внешней координационной сферы, как и тепловое движение молекул в реальных растворах, не влияет существенно на величину β -фактора.

Библиографический список

1. Бочкарев А.В., Белопухов С.Л., Жевнеров А.В. Влияние растворителя на изотопные свойства комплексов SiF_4 и BF_3 в процессах разделения изотопов кремния и бора методом химобменной ректификации // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. № 3. С. 35–43.
2. Бочкарев А.В. Расчет b -факторов аква- и аминоккомплексов лития // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1713–1716.
3. Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Цурков Н.А., Клинский Г.Д. Расчет b -факторов с помощью неэмпирических квантово-химических методов // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 701–705.
4. Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. Термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена водорода // Успехи химии. 1957. Т. 26. № 12. С. 1434–1468.
5. Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions // *Journal of Chemical Physics*. 1947. Vol. 15. No. 5. P. 261–267.

6. Burgess J. Metal Ions in Solutions. N.Y. –London: John Wiley & Sons, 1978. 484 p.

7. Galy A., Belshaw N.S., Halicz L., O’Nions R.K. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // International Journal of Mass Spectrometry. 2001. Vol. 208. No. 1–3. P. 89–98.

8. Granovsky A.A. Firefly version 8. Режим доступа: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).

9. Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F. Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // Separation Science and Technology. 2001. Vol. 36. No. 8–9. P. 1595–1675.

10. Markham G.D., Glusker J.P., Bock C.W. The Arrangement of First- and Second-Sphere Water Molecules in Divalent Magnesium Complexes: Results from Molecular Orbital and Density Functional Theory and from Structural Crystallography // Journal of Physical Chemistry, B. 2002. Vol. 106. No. 19. P. 5118–5134.

11. Ohtaki H., Radnai T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions // Chemical Review. 1993. Vol. 93. No. 3. P. 1157–1204.

12. Pye C.C., Rudolph W.W. An ab initio and Raman Investigation of Magnesium (II) Hydration // Journal of Physical Chemistry, A. 1998. Vol. 102. No. 48. P. 9933–9943.

13. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14. No. 11. P. 1347–1363.

14. Urey H.C. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances // Journal of the Chemical Society. 1947. No. 4. P. 562–581.

CALCULATION OF ISOTOPIC REDUCED PARTITION FUNCTION RATIO FOR AQUA COMPLEXES OF MAGNESIUM CATION

A.V. BOCHKAREV¹, S.L. BELOPUKHOV¹, A.V. ZHEVNEROV¹, S.V. DEMIN²

(¹ Russian Timiryazev State Agrarian University;

² FSBSI RAN Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin)

*Isotopic reduced partition function ratios (β -factors) for aqua complexes of magnesium cation $Mg(H_2O)_n^{2+}$, $n=1-6, 10$ have been calculated by an ab initio quantum chemistry methods using bases MP2/6-311++G** (3df, 3p) and RHF/6-311++G** (3df, 3p). The authors have refined the assignment of vibrational frequencies. It has been shown that the existence of outer coordination sphere and thermal motion of molecules in real solutions does not essentially affect the value of β -factor. The calculation results make it possible to clarify the nature of fractionation of magnesium isotopes in nature and to use the data on magnesium isotopes fractionation as a research method, first of all, in geochemistry and biology. Besides, the data obtained are necessary for the separation of isotopes for industrial production of cheap chemical reagents labeled with stable isotopes of magnesium necessary for the use, primarily, in biology, medicine and agriculture.*

Key words: quantum chemistry, ab initio methods, magnesium, aqua complexes, isotopic effects, reduced isotopic partition function ratio, quantum chemistry Firefly package.

References

1. *Bochkarev A.V., Belopukhov S.L., Zhevnerov A.V.* Vliyaniye rastvoritelya na izotopnyye svoystva kompleksov SiF₄ i BF₃ v protsessakh razdeleniya izotopov kremniya i bora metodom khimobmennoy rektifikatsii [Influence of the solvent on the isotope properties of the SiF₄ and BF₃ complexes in the processes of separation of silicon and boron isotopes by the method of chemical-exchange rectification] // *Butlerovskiy soobshcheniya*. 2012. Vol. 29. No. 3. P. 35–43.
2. *Bochkarev A.V.* Raschet b-faktorov akva- i aminokompleksov litiya [Calculation of b-factors of lithium aqua and ammonocomplexes] // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2001. Vol. 75. No. 9. P. 1713–1716.
3. *Bochkarev A.V., Trefilova A.N., Tsurkov N.A., Klinitskiy G.D.* Raschet b-faktorov s pomoshch'yu neempiricheskikh kvantovo-khimicheskikh metodov [Calculation of b-factors by means of non-empirical quantum chemical methods] // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2003. Vol. 77. No. 4. P. 701–705.
4. *Varshavskiy Ya. M., Vaisberg S.Ye.* Termodinamicheskiye i kineticheskiye osobennosti reaktsiy izotopnogo obmena vodoroda [Thermodynamic and kinetic features of hydrogen isotope exchange reactions] // *Uspekhi khimii*. 1957. Vol. 26. No.12. P. 1434–1468.
5. *Bigeleisen J., Mayer M.G.* Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions // *Journal of Chemical Physics*. 1947. Vol. 15. No. 5. P. 261–267.
6. *Burgess J.* Metal Ions in Solutions. N.Y. –London: John Wiley & Sons, 1978. 484 p.
7. *Galy A., Belshaw N.S., Halicz L., O'Nions R.K.* High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001. Vol. 208. No. 1–3. P. 89–98.
8. *Granovsky A.A.*. Firefly version 8. Режим доступа: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
9. *Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F.* Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // *Separation Science and Technology*. 2001. Vol. 36. No. 8–9. P. 1595–1675.
10. *Markham G.D., Glusker J.P., Bock C.W.* The Arrangement of First- and Second-Sphere Water Molecules in Divalent Magnesium Complexes: Results from Molecular Orbital and Density Functional Theory and from Structural Crystallography // *Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106. No. 19. P. 5118–5134.
11. *Ohtaki H., Radnai T.* Structure and Dynamics of Hydrated Ions // *Chemical Review*. 1993. Vol. 93. No. 3. P. 1157–1204.
12. *Pye C.C., Rudolph W.W.* An ab initio and Raman Investigation of Magnesium (II) Hydration // *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. Vol. 102. No. 48. P. 9933–9943.
13. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A.* et al. General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*. 1993. Vol. 14. No. 11. P. 1347–1363.
14. *Urey H.C.* The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances // *Journal of the Chemical Society*. 1947. No.4. P. 562–581.

Бочкарев Андрей Владимирович – к. х. н., доц. кафедры неорганической и аналитической химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; тел.: (499) 976-16-28; e-mail: andrewvbochkarev@gmail.com).

Белопухов Сергей Леонидович – д. с.-х. н., проф., зав. кафедрой физической и органической химии, проректор по науке и инновационному развитию РГАУ-МСХА

имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; тел.: (499) 976-32-16; e-mail: sbelopuhov@rgau-msha.ru).

Жевнеров Алексей Валерьевич – доц. кафедры неорганической и аналитической химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; тел.: (499) 976-16-28).

Демин Сергей Васильевич – к. х. н., вед. науч. сотр. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4; тел.: (495) 954-72-16).

Andrey V. Bochkarev – PhD (Chem), Associate Professor of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Russian Timiryazev State Agrarian University (127550, Moscow, Timiryazevskaya str., 49, phone: +7 (499) 976-16-28; e-mail: andrewvbochkarev@gmail.com).

Sergey L. Belopukhov – DSC (Ag), Professor, Head of the Department of Physical and Organic Chemistry, Vice-Rector for Science and Innovation Development of Russian Timiryazev State Agrarian University (127550, Moscow, Timiryazevskaya str. 49, phone: +7(499) 976-32-16; e-mail: sbelopuhov@rgau-msha.ru).

Aleksey V. Zhevnerov – Associate Professor of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Russian Timiryazev State Agrarian University (127550, Moscow, Timiryazevskaya str., 49, phone: +7 (499) 976-16-28).

Sergey V. Demin – PhD (Chem), Leading research engineer, RAS Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin (119071, Moscow, Leninsky avenue, 31, bld. 4; phone: +7 (495) 954-72-16).