

УДК 544.18

DOI: 10.15372/KhUR20170303

Исследование гидратации и гидролиза Pu(IV) методом функционала плотности

М. К. ГАНУСОВА¹, Е. А. ИВАНОВА-ШОР^{1,2}, А. М. ШОР², В. А. НАСЛУЗОВ², А. И. РУБАЙЛО^{1,2}¹Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: shor-elena@rambler.ru

²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Красноярск, Россия

(Поступила 07.06.16)

Аннотация

С применением релятивистской теории функционала плотности и сольватационной модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) исследованы структура и первая ступень гидролиза гидратного комплекса иона Pu(IV) в водной среде. Согласно расчетам, ион Pu(IV) преимущественно координирован с восемью молекулами воды. Рассчитанное расстояние Pu–O, равное 238–241 пм, хорошо согласуется с экспериментальным значением – (239±2) пм. Показано, что при построении полости, в которую заключается сольватируемый комплекс в модели PCM, для корректного воспроизведения констант $\log K_1^0$ первой ступени гидролиза важно использовать скалирующие множители, адекватные заряду гидратного комплекса. Вычисленные значения $\log K_1^0$, равные –1.1...–0.2, близки к экспериментально определенному интервалу (от –0.6 до 0.6). Корректное воспроизведение констант гидролиза позволяет рассматривать вычисленный интервал свободных энергий гидратации иона Pu(IV), равный 6070–6157 кДж/моль, как разумное предсказание экспериментальных значений.

Ключевые слова: метод функционала плотности, комплексы плутония (IV), модель непрерывной поляризуемой среды, константа гидролиза, свободная энергия гидратации

ВВЕДЕНИЕ

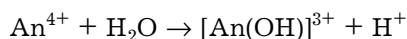
Исследование поведения ионов актиноидов в водной среде предоставляет информацию, необходимую для понимания процессов миграции соединений актиноидов в водоносных слоях почвы, что напрямую связано с проблемой разделения, хранения и утилизации радиоактивных отходов [1, 2]. Наиболее остро проблема утилизации стоит для плутония, основного компонента ядерного топлива, ввиду его больших запасов и длинного периода полураспада. В условиях недостатка кислорода, которые реализуются в глубоких океанических или грунтовых водах, доминирует четырехвалентное

окислительное состояние иона плутония Pu(IV) [3]. В водной среде ион плутония находится в виде сольватированного комплекса, поэтому знание особенностей структуры и химического поведения акваиона $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ служит стартовой точкой для объяснения его дальнейших, более сложных превращений.

Структура первой координационной оболочки гидратированного иона Pu(IV) экспериментально изучена в основном методом EXAFS-спектроскопии [4–6]. Во всех экспериментах первая координационная оболочка иона включала от 8 до 9 молекул воды, при этом среднее расстояние Pu–O составило (239±2) пм. Теоретические квантово-механи-

ческие (КМ) расчеты, выполненные в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (Polarizable Continuum Model, РСМ) [7, 8] или с использованием метода молекулярной динамики (МД) [9], хорошо согласуются с экспериментальными результатами и характеризуют частицу $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ как наиболее стабильный гидратный комплекс. Рассчитанные средние расстояния Pu–O варьируют в диапазоне 239–241 пм.

В работе [10] показано, что для удовлетворительного воспроизведения как структурных характеристик гидратных комплексов, так и свободных энергий гидратации $\Delta G_{\text{сольв}}$ ионов металлов в рамках РСМ-модели растворителя, необходимо включать в квантово-механическую модель изучаемой системы до двух гидратных оболочек сольватируемого иона. Однако в случае катионов с высоким зарядом, таких, например, как ион Pu(IV), это приближение часто не работает [11]. Даже включение в сольватируемый кластер второй гидратной оболочки не может гарантировать существенного увеличения точности рассчитываемых энергетических характеристик. Данная проблема может быть решена с использованием молекулярных полостей, размер которых, в общем случае, уменьшается с ростом заряда сольватируемой системы. Простейший способ уменьшить размер молекулярной полости – использовать скалирующие множители S , зависящие от заряда изучаемой системы [12]. Традиционно множители S или радиусы R атомных сфер, из которых строится молекулярная полость, получают путем воспроизведения экспериментальных величин свободных энергий сольватации $\Delta G_{\text{сольв}}$ в теоретических расчетах с использованием модели РСМ [13]. К сожалению, для ионов актиноидов An(IV) данных по экспериментальным значениям $\Delta G_{\text{сольв}}$ нет. В то же время для них имеется широкий набор экспериментальных данных, включающих свободные энергии гидролиза $\Delta G_{\text{гидр}}$ и константы гидролиза моноядерных комплексов $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$. Четырехвалентные ионы актиноидов демонстрируют высокую склонность к гидролизу, который может начаться уже в кислотной среде ($\text{pH} \leq 2$) с образованием на первой ступени гидролиза моногидроксида $[\text{An}(\text{OH})]^{3+}$ [2]. В соответствии с уравнением реакции



первая константа гидролиза $\log K_1^0$ определяется энергиями сольватации $\Delta G_{\text{сольв}}$ иона An(IV) и его моногидроксида [14]. Это позволяет использовать экспериментально определенные константы $\log K_1^0$ в качестве эталонных величин для расчета $\Delta G_{\text{сольв}}$ иона An(IV). При этом единственными параметрами, которые могут варьироваться в течение процедуры подгонки, являются множители S , определяющие размер молекулярных полостей сольватируемых ионов с зарядами $+3e$ и $+4e$.

Согласно данным [14], для комплексов Pu(IV) наиболее надежная величина $\log K_1^0 = 0.6$. Однако уточненные новые данные указывают на отрицательное (приблизительно -0.6) и нулевое значения $\log K_1^0$ [15, 16]. Несмотря на практическую важность, работ, посвященных квантово-механическим расчетам констант гидролиза ионов An(IV), крайне мало. В то же время, успешный расчет $\log K_1^0$ может служить индикатором надежности расчета значений свободных энергий гидратации. В случае комплексов Pu(IV) предпринята единственная попытка расчета величины $\log K_1^0$ с помощью метода МД [9]. Рассчитанная величина (-0.17) с хорошей точностью воспроизводит полученные недавно экспериментальные значения [15].

В данной работе с помощью метода функционала плотности (ФП) и модели растворителя РСМ изучены гидратация и гидролиз иона Pu(IV). Исследование фокусируется на структурных и электронных особенностях образующихся гидратных комплексов и их стабильности, а также на возможности корректного расчета свободной энергии гидратации $\Delta G_{\text{сольв}}$ и константы гидролиза $\log K_1^0$. В цели работы входило продемонстрировать на примере гидратных комплексов Pu(IV) важность применения адекватных параметров сольватационных моделей, отвечающих зарядовому состоянию сольватируемого комплекса, для успешного описания энергетических характеристик высокозаряженных катионов металлов в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скалярно-релятивистские полноэлектронные КМ расчеты выполнены в рамках мето-

да функционала плотности LCGTO-FF [17], реализованного в пакете программ ParaGauss [18], с использованием обменно-корреляционного функционала BP86 [19, 20]. Для представления орбиталей Кона-Шема использованы следующие полноэлектронные базисные наборы гауссового типа (с учетом скалярно-релятивистских поправок для Pu): $(24s19p16d11f) \rightarrow [10s7p7d4f]$ для Pu [21], $(9s5p1d) \rightarrow [5s4p1d]$ для O [22–24] и $(6s1p) \rightarrow [4s1p]$ для H [22–24]. Все расчеты выполнены без учета спин-орбитального взаимодействия, так как оно не влияет на точность воспроизведения электронных свойств основных состояний актиноидных систем с открытыми оболочками в методе ФП [25]. Все изученные комплексы Pu(IV) имели в основном состоянии квинтетную электронную конфигурацию. Распределение зарядов оценено по методу Бейдера [26] с использованием программы Bader Charge Analysis [27].

Все геометрические параметры комплексов, как в газовой фазе, так и в водном растворе, полностью оптимизировались. При расчете эффектов растворителя электростатический вклад в энергию сольватации учитывался с помощью варианта C-PCM модели PCM, реализованной в пакете программ ParaGauss

[28]. В данной модели растворитель представлялся как проводящая среда [29]. В работе использована схема построения молекулярной полости FIXPVA, которая обеспечивает непрерывную и гладкую поверхность потенциальной энергии [30]. Данная полость строилась из атомных сфер с ван-дер-ваальсовыми радиусами R_{wdv} , полученными в работе Бонди [31]. Атомные радиусы нейтральных или слабозаряженных ($+1e$) систем умножались на стандартный скалирующий множитель $S(0) = 1.125$. Для комплексов Pu(IV) с зарядами $+3e$ и $+4e$ использовались множители $S(3) = 1.030$ и $S(4) = 1.000$ соответственно. Подбор множителей проводили при помощи разработанной процедуры подгонки рассчитываемых констант реакции гидролиза комплексов Pu(IV) к экспериментальным данным в соответствии с реакцией: $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+} \rightarrow [\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{3+} + \text{H}^+$.

Свободные энергии комплексов в газовой фазе рассчитывались путем добавления к электронной энергии системы энергии нулевых колебаний, а также термодинамического вклада, оцененного из анализа нормальных мод колебаний. Свободные энергии реакций в водной среде рассчитывались при помощи термодинамических циклов [32]. Полу-

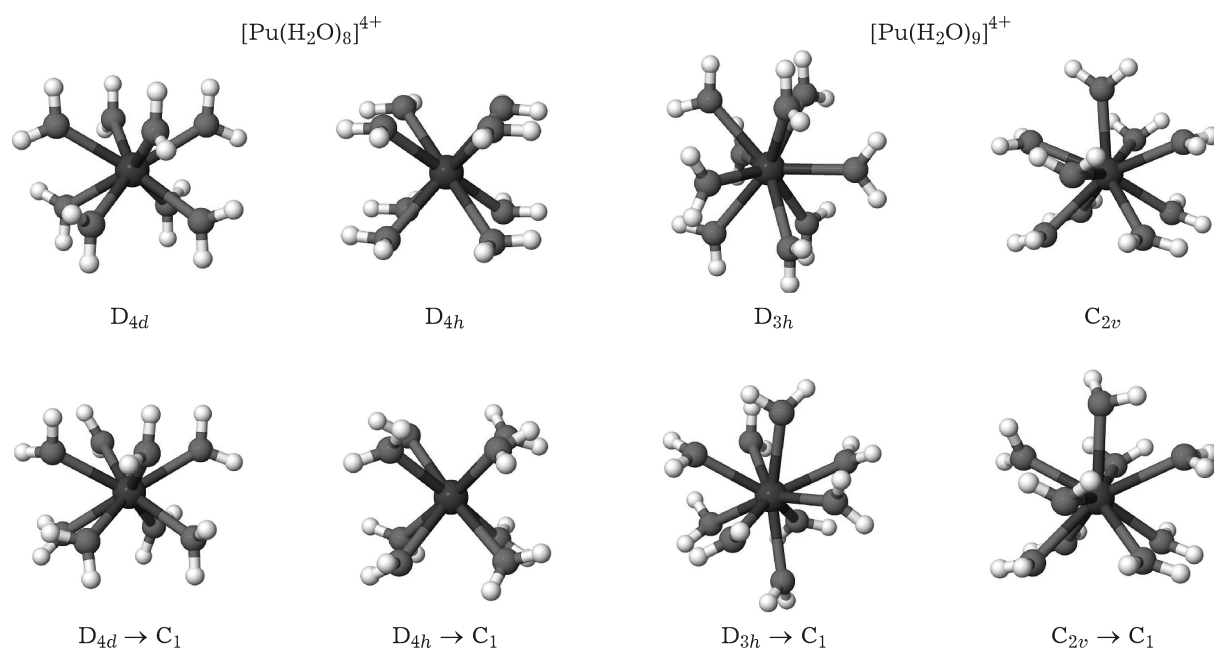


Рис. 1. Оптимизированные структуры гидратных комплексов $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ($n = 8, 9$) с учетом ограничений по симметрии (верхний ряд) и после снятия симметричных ограничений (нижний ряд).

ченные свободные энергии реакций откорректированы путем приведения всех участвующих в реакциях частиц к стандартному состоянию 1 М (1 моль/л) при температуре 298.15 К. В газовой фазе для каждой частицы коррекция составила $RT \ln(24.46)$ кДж/моль. Для молекулы воды в водном растворе коррекция равна $RT \ln(55.34)$ кДж/моль [10]. Электронные энергии связи в газовой фазе рассчитывались с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов по методу противовесов [33] на равновесных геометриях газофазных комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидратные комплексы $Pu(IV)$

Структура и заряды. Равновесные структуры гидратных комплексов $Pu(IV)$ с 8 и 9 молекулами воды в первой координационной оболочке представлены на рис. 1. Изначально оптимизация комплексов была выполнена с наложенными на них ограничениями по симметрии (см. рис. 1): D_{4h} (квадратная призма) и D_{4d} (квадратная антипризма) для восьмикоординированных комплексов $[Pu(H_2O)_8]^{4+}$; D_{3h} (треугольная призма с тремя дополнительными молекулами воды в экваториальной плоскости комплекса) и C_{2v} (прямоугольная антипризма с дополнительной молекулой воды, размещенной над верхним основанием при-

змы) для девятикоординированных комплексов $[Pu(H_2O)_9]^{4+}$. Пространственное расположение лигандов в комплексах $[Pu(H_2O)_8]^{4+}$ и $[Pu(H_2O)_9]^{4+}$ соответствовало энергетически наиболее предпочтительным конфигурациям моноядерных комплексов металлов с терминальными лигандами [34]. В табл. 1 приведены данные по основной структурной характеристике рассматриваемых комплексов – среднему расстоянию $Pu-O$. Восьмикоординированный комплекс с аквалигандами, образующими “заторможенную” конфигурацию (комплекс D_{4d}), характеризуется кратчайшим расстоянием $Pu-O$, равным 237 пм, и лучшим согласием с данными эксперимента (239 пм). “Заслоненная” ориентация аквалигандов в комплексе D_{4h} способствует большему взаимному отталкиванию молекул воды в первой координационной оболочке, что отражается на увеличении расстояния $Pu-O$ до 245 пм. В случае девятикоординированных комплексов $[Pu(H_2O)_9]^{4+}$ рассчитанные расстояния $Pu-O$ превышают экспериментальную величину на 3 и 9 пм для D_{3h} и C_{2v} соответственно. При этом комплекс D_{3h} с более высокой симметрией характеризуется более коротким расстоянием $Pu-O$. Отметим, что среднее расстояние $Pu-O$ для комплекса D_{3h} на 3 пм меньше по сравнению с таковым для восьмикоординированного комплекса D_{4h} .

Последующая оптимизация гидратных комплексов $Pu(IV)$ в водном растворе выполнена без каких-либо ограничений по симметрии, используя равновесные геометрии симметричных комплексов в качестве начальных структур. Полученные структуры комплексов $[Pu(H_2O)_8]^{4+}$ ($D_{4d} \rightarrow C_1$ и $D_{4h} \rightarrow C_1$) и комплекса $[Pu(H_2O)_9]^{4+}$ ($C_{2v} \rightarrow C_1$) напоминают в общих чертах своих симметричных предшественников (см. рис. 1). Напротив, девятикоординированный комплекс $D_{3h} \rightarrow C_1$ полностью утрачивает сходство с комплексом D_{3h} . Снятие симметричных ограничений приводит к небольшому увеличению среднего расстояния $Pu-O$ на 1 пм для комплекса $D_{4d} \rightarrow C_1$ ($[Pu(H_2O)_8]^{4+}$) и к уменьшению расстояния $Pu-O$ на 4 и 2 пм в комплексах $D_{4h} \rightarrow C_1$ ($[Pu(H_2O)_8]^{4+}$) и $C_{2v} \rightarrow C_1$ ($[Pu(H_2O)_9]^{4+}$) соответственно. В случае комплекса $D_{3h} \rightarrow C_1$ снятие симметрии не влияет на среднее расстояние $Pu-O$. Отметим, что для всех несимметричных комплексов рассто-

ТАБЛИЦА 1

Рассчитанные и экспериментальные средние расстояния $Pu-O$ в комплексах $[Pu(H_2O)_n]^{4+}$ ($n = 8, 9$) в водном окружении

n	Комплексы	Расстояния $Pu-O$, пм		
		Данная работа	Другие расчеты ^a	Эксперимент ^b
8	D_{4h}	245	239 [7, 8], 241 [9]	239 [4–6]
8	$D_{4h} \rightarrow C_1$	241		
8	D_{4d}	237		
8	$D_{4d} \rightarrow C_1$	238		
9	C_{2v}	248	240 [8], 247 [9]	
9	$C_{2v} \rightarrow C_1$	246		
9	D_{3h}	242		
9	$D_{3h} \rightarrow C_1$	242		

^a Оптимизация комплексов в симметрии C_1 .

^b Координационное число n однозначно не определено.

яние Pu–O увеличивается с ростом координационного числа Pu(IV), т. е. с большим отталкиванием молекул воды в первой координационной оболочке Pu(IV).

Согласно нашим расчетам, восьмикоординированный комплекс $D_{4d} \rightarrow C_1$ демонстрирует наилучшее согласие рассчитанного расстояния Pu–O (238 пм) с величиной, полученной по данным метода EXAFS [4–6]. В то же время, в комплексе $D_{4h} \rightarrow C_1$ расстояние Pu–O превышает экспериментальное значение лишь на 2 пм. Для девятикоординированных комплексов это превышение достигает 3–7 пм (см. табл. 1). Наши результаты согласуются с данными, полученными в предыдущих расчетах гидратных комплексов Pu(IV) методом ФП [7, 8]. В работе [7] расчетное расстояние Pu–O для комплекса $[Pu(H_2O)_8]^{4+}$ равно 239 пм. Авторы [8] изучали восьми- и девятикоординированные комплексы, включающие вторую координационную оболочку молекул воды. Хорошее согласие вычисленных расстояний Pu–O с экспериментальными данными получено для обоих комплексов, $[Pu(H_2O)_8(H_2O)_{22}]^{4+}$ и $[Pu(H_2O)_9(H_2O)_{21}]^{4+}$, и равно 239 и 240 пм соответственно. Заметим, что в последней работе гидратные кластеры Pu(IV) оптимизировались только в газовой фазе, и сольватационный эффект был оценен без переоптимизации кластеров в водной среде. Моделирование гидратации Pu(IV) методом молекулярной динамики выполнено в работе [9]. Найдено, что стабильное число молекул воды вокруг иона Pu(IV) со средним расстоянием Pu–O в 241 пм равно восьми. В то же время, девятикоординированный комплекс оказался нестабильным.

Наши расчеты показывают понижение заряда Pu(IV) в гидратных комплексах с формального заряда иона $+4e$ до $+2.47e$ – $2.50e$

(табл. 2), что связано с переносом части электронной плотности с молекул воды. Заметим, что величина заряда на ионе Pu(IV) слегка уменьшается с ростом координационного числа с 8 до 9. Донирование электронной плотности иону Pu(IV) ведет к образованию положительно заряженных молекул воды. Причем с увеличением координационного числа Pu(IV) заряд на молекулах воды уменьшается с $+0.19$ до $+0.17e$. Таким образом, полная электронная плотность, донируемая иону Pu(IV), растет с увеличением координационного числа. В то же время, средний заряд на одной молекуле воды понижается, что может объясняться большим расстоянием Pu–O в комплексах $[Pu(H_2O)_9]^{4+}$. Последнее, в свою очередь, обусловлено большим отталкиванием между молекулами воды внутри первой координационной оболочки по сравнению с комплексами $[Pu(H_2O)_8]^{4+}$.

Энергетические характеристики. Относительная стабильность водных комплексов Pu(IV) рассчитывалась как свободная энергия $\Delta G_{\text{дисс}}$ реакций для комплексов с разным числом лигандов $[Pu(H_2O)_9]^{4+} \rightarrow [Pu(H_2O)_8]^{4+} + H_2O$ (1a) и для изомеров одного и того же комплекса: $[Pu(H_2O)_8]^{4+} \rightarrow [Pu(H_2O)_8]^{4+}$ (1б)

С целью оценить эффект наложенных симметричных ограничений изучена относительная стабильность $\Delta G_{\text{дисс}}$ симметричных и несимметричных комплексов. Энергия $\Delta G_{\text{дисс}}$ рассчитана относительно восьмикоординированных комплексов: D_{4d} (для симметричных систем) и $D_{4d} \rightarrow C_1$ (для несимметричных систем) (табл. 3).

Интервал стабильности симметричных комплексов составляет 109 кДж/моль. Восьмикоординированный комплекс D_{4d} – наиболее стабильный гидратный комплекс Pu(IV). Энергия комплекса D_{4h} на 21 кДж/моль выше по сравнению с энергией комплекса D_{4d} . Значения стабильности девятикоординированных комплексов C_{2v} и D_{3h} меньше на 85 и 109 кДж/моль соответственно. Среди несимметричных комплексов наиболее низкий по энергии комплекс $D_{4h} \rightarrow C_1$. Однако энергия следующего по стабильности комплекса $D_{4d} \rightarrow C_1$ превышает его всего на 12 кДж/моль, что не позволяет однозначно говорить о наиболее предпочтительной конфигурации комплекса $[Pu(H_2O)_8]^{4+}$. В случае девятикоординированных комплек-

ТАБЛИЦА 2

Распределение зарядов в гидратных комплексах Pu(IV) и их моногидроксидах, рассчитанных по методу Бадера

n	$[Pu(H_2O)_n]^{4+}$		$[Pu(OH)(H_2O)_{n-1}]^{3+}$	
	Pu	H_2O^a	PuOH	H_2O^a
8	2.50	0.19	2.13	0.12
9	2.47	0.17	2.09	0.12

^a Среднее значение.

ТАБЛИЦА 3

Свободные энергии гидратации $\Delta G_{\text{сольв}}$ иона Pu(IV) и относительная стабильность $\Delta G_{\text{дисс}}$ гидратных комплексов $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ($n = 8, 9$) в водном окружении, кДж/моль

n^a	Комплексы	$\Delta G_{\text{дисс}}^b$	$\Delta G_{\text{сольв}}^b$
Данная работа			
8	D_{4d}	0	н/о
8	D_{4h}	21	н/о
9	C_{2v}	85	н/о
9	D_{3h}	109	н/о
8	$D_{4d} \rightarrow C_1$	0	-6146
8	$D_{4h} \rightarrow C_1$	-12	-6157 (-5974)
9	$C_{2v} \rightarrow C_1$	61	-6070
9	$D_{3h} \rightarrow C_1$	29	-6102 (-5934)
Другие расчеты [8]			
8	C_1	0	-6173
9	C_1	52	-6121

Примечание. Н/о – не определяли.

^aКоординационное число.

^bПоложительные значения $\Delta G_{\text{дисс}}$ характеризуют меньшую стабильность гидратного комплекса.

^BВ скобках указана энергия $\Delta G_{\text{сольв}}$, посчитанная с помощью стандартного скалирующего множителя $S(0)$.

сов снятие симметричных ограничений существенно увеличивает стабильность комплекса $D_{3d} \rightarrow C_1$: он всего на 29 и 41 кДж/моль менее стабилен по сравнению с контрольным комплексом $D_{4d} \rightarrow C_1$ и комплексом $D_{4h} \rightarrow C_1$ соответственно. Поскольку комплекс $D_{3h} \rightarrow C_1$ – единственный, который не напоминает своего симметричного предшественника (комплекс D_{3h} , см. рис. 1), то можно утверждать, что конфигурация комплекса $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ в симметрии D_{3h} нестабильная. Оптимизация без учета симметрии значительно не увеличивает стабильность комплекса $C_{2v} \rightarrow C_1$ по сравнению с комплексом C_{2v} . В результате он становится наименее стабильным, а его энергия на 61 кДж/моль ниже по сравнению с контрольным комплексом $D_{4d} \rightarrow C_1$. Отметим, что для комплексов с одинаковым числом молекул воды в первой координационной оболочке в общем случае не наблюдается ожидаемой корреляции между расстоянием $\text{Pu}-\text{O}$ и стабильностью гидратного комплекса Pu(IV) . По-видимому, в данном случае играют роль

два фактора: взаимодействие между ионом Pu(IV) и молекулами воды и взаимное отталкивание молекул воды.

Представленные нами данные об относительной стабильности восьми- и девятикоординированных гидратных комплексов Pu(IV) согласуются с расчетами методом ФП комплексов $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_{22}]^{4+}$ и $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_{21}]^{4+}$ [8]. Оптимизация обоих комплексов в газовой фазе и последующее применение модели растворителя РСМ указывают на то, что восьмикординированный комплекс наиболее стабильный, превосходя девятикоординированный комплекс по энергии на 52 кДж/моль (см. табл. 3). Моделирование с помощью метода МД [9] также предсказывает более высокую стабильность комплекса $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, хотя его энергия всего на 6 кДж/моль больше по сравнению с девятикоординированным комплексом.

Свободные энергии гидратации иона Pu(IV) $\Delta G_{\text{сольв}}$ рассчитаны с использованием “кластерного” термодинамического цикла [10], соответствующего уравнению реакции $\text{Pu}^{4+} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow [\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ (2) с кластерами воды $(\text{H}_2\text{O})_8$ и $(\text{H}_2\text{O})_9$ в качестве реагентов. Как показано в работе [11], для случая иона U(IV) свободная энергия гидратации, рассчитанная с помощью модели растворителя РСМ, зависит от размеров полости, в которую помещается гидратный кластер иона актиноида An(IV) . Для комплексов, состоящих из одной гидратной оболочки, использование различных параметров, определяющих размер молекулярной полости, приводит к разбросу рассчитываемых значений $\Delta G_{\text{сольв}}$ примерно в 400 кДж/моль. Добавление второй координационной оболочки сокращает этот диапазон до ~180 кДж/моль [11]. Точность теоретически полученных значений $\Delta G_{\text{сольв}}$ обычно проверяется сравнением с экспериментальными данными. В случае иона Pu(IV) экспериментальных значений $\Delta G_{\text{сольв}}$ нет. Как результат, данные квантово-механических расчетов часто сопоставляются с величинами $\Delta G_{\text{сольв}}$, полученными при помощи эмпирических моделей [8]. Обе модели основаны на различном наборе параметров и для изучаемого иона Pu(IV) значительно отличаются по величине $\Delta G_{\text{сольв}}$: -6444 кДж/моль [35] и -6105 кДж/моль [36]. В то же время, рассчитанные нами значения свободных энергий

ТАБЛИЦА 4

Длина связи Pu–O в комплексах $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{3+}$ ($n = 8, 9$) в водном окружении, свободные энергии гидролиза $\Delta G_{\text{гидр}}$ и константы реакции гидролиза Pu(IV) $\log K_1^0$

n^a	Длина связи Pu–O, пм		$\Delta G_{\text{гидр}}^b$, кДж/моль	$\log K_1^0$ ^b
	Pu–OH ₂ ^b	Pu–OH		
8	245	205	6.3 (–73.1)	–1.1 (12.8)
9	250	204	1.4 (–81.7)	–0.2 (14.3)

^aКоординационное число.

^bСреднее значение.

^ВВ скобках приведены значения, посчитанные с помощью стандартного скалирующего множителя $S(0)$.

гидратации иона Pu(IV) хорошо (с отклонением менее 1 %) согласуются с данными работы [36]. Напомним, что для построения молекулярных полостей были использованы множители $S(3)$ и $S(4)$, зависящие от заряда гидратируемого иона (Pu^{4+} и $[\text{PuOH}]^{3+}$) и полученные подгонкой рассчитываемых величин свободной энергии гидролиза $\Delta G_{\text{гидр}}$ к экспериментальным данным. В табл. 3 для ряда комплексов Pu(IV) также представлены данные по $\Delta G_{\text{сольв}}$, рассчитанные с использованием стандартного множителя $S(0) = 1.125$, величина которого не зависит от заряда исследуемой системы. Полученные в последнем случае энергии $\Delta G_{\text{сольв}}$ меньше (по модулю) на 168–183 кДж/моль, т. е. менее чем на 3 % отличаются от результатов расчета с применением множителей $S(3)$ и $S(4)$. Такое отклонение может показаться незначительным и поставить под сомнение необходимость использования скалирующих множителей, зависящих от заряда сольватируемого иона. Однако далее будет показано, что это не так, и их использование является определяющим при расчете значений $\Delta G_{\text{гидр}}$, абсолютная величина которых на три порядка меньше $\Delta G_{\text{сольв}}$ (табл. 4).

Рассчитанные в данной работе свободные энергии гидратации иона Pu(IV) находятся в удовлетворительном согласии с рассчитанными значениями $\Delta G_{\text{сольв}}$, представленными в работе Кларк [8] (см. табл. 3). В работе [8] моделировались гидратные комплексы $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{4+}$ с двумя гидратными оболочка-

ми. В этом случае влияние множителя S на рассчитываемые величины $\Delta G_{\text{сольв}}$ меньше. Однако данный эффект нивелируется растущими затратами на поиск наиболее низких по энергии структур кластеров.

Моногидроксид Pu(IV)

Структура. Гидратные моногидроксидные комплексы $[\text{Pu}(\text{OH})]^{3+}$ получены из наиболее стабильных восьми- и девятикоординированных комплексов Pu(IV) $D_{4h} \rightarrow C_1$ и $D_{3h} \rightarrow C_1$ соответственно (рис. 2) путем отрыва одного протона от аквалиганда и последующей оптимизации комплекса. Отрыв протона не приводит к изменению координационного числа иона Pu(IV). Однако длина образующейся связи Pu–OH заметно меньше (204–205 пм), чем расстояние от иона плутония до аквалигандов (см. табл. 4). Образование моногидроксидов $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ и $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ характеризуется увеличением среднего расстояния Pu–O на 4–8 пм по сравнению с соответствующими гидратами Pu(IV). В случае комплекса $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ расстояние Pu–O (250 пм) близко к экспериментально определенным величинам, характерным для гидратов Pu(III) (249 пм) [4].

Увеличение расстояния Pu–O, найденное для гидратных комплексов $[\text{Pu}(\text{OH})]^{3+}$, по сравнению с комплексами Pu(IV) коррелирует с уменьшением переноса электронной плотности от молекул воды на моногидроксид (см. табл. 2). Количество электронной плотности, переданной на ион $[\text{Pu}(\text{OH})]^{3+}$ с одной молекулы воды, составляет 0.12e, что способствует понижению положительного заряда на моногидроксида лишь на $\sim 0.89e$, тогда как в слу-

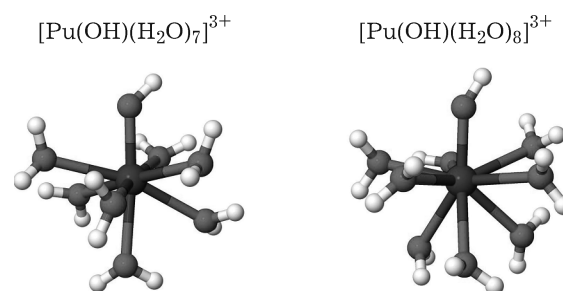
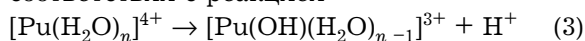


Рис. 2. Оптимизированные структуры гидратных комплексов $[\text{Pu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{3+}$ ($n = 8, 9$).

чае гидратации иона Pu(IV) его заряд снижается в среднем на 1.52e.

Константы гидролиза. Свободная энергия гидролиза $\Delta G_{\text{гидр}}$ и соответствующая первая константа гидролиза $\log K_1^0$ иона Pu(IV) рассчитывались для случая наиболее стабильных гидратных комплексов $D_{4h} \rightarrow C_1$ и $D_{3h} \rightarrow C_1$ в соответствии с реакцией



Экспериментальные величины $\log K_1^0$ варьируют в диапазоне от -0.6 до 0.6 [14–16], что соответствует изменению энергии $\Delta G_{\text{гидр}}$ от 3.4 до -3.4 кДж/моль соответственно.

Согласно реакции (3), для корректного определения свободной энергии $\Delta G_{\text{гидр}}$ необходимо знать величину свободной энергии гидратации протона $\Delta G_{\text{сольв}}(\text{H}^+)$. Рекомендованная величина $\Delta G_{\text{сольв}}(\text{H}^+) = -1112.5$ кДж/моль [37]. По расчетам, сделанным нами с использованием термодинамического цикла реакции

$$\text{H}^+ + (\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \quad (4)$$

$\Delta G_{\text{сольв}}(\text{H}^+) = -1108.8$ кДж/моль, что хорошо согласуется с рекомендованной величиной.

Рассчитанные значения $\log K_1^0$ представлены в табл. 4. В соответствии с использованной нами методикой для моделирования сольватации комплексов с зарядами +3e и +4e использованы множители $S(3)$ и $S(4)$ соответственно. Для обоих комплексов $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ и $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ значение $\log K_1^0$ имеет отрицательную величину, что согласуется с результатами МД расчетов (-0.17), представленных в [9]. В случае $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ рассчитанная константа гидролиза попадает в экспериментально определенные границы. Для $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ рассчитанная величина $\log K_1^0$ немного меньше нижней экспериментальной границы, однако и в этом случае она имеет разумное значение. В то же время, использование стандартного множителя $S(0)$ приводит к значительным (на порядок) переоценкам констант гидролиза (см. табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидратация иона и гидролиз Pu(IV) изучены теоретически с помощью релятивистского метода ФП и сольватационной модели

непрерывной поляризуемой среды (PCM). Гидратные комплексы Pu(IV) представляли собой ион металла, окруженный 8 или 9 молекулами воды, образующими его первую координационную оболочку. Представленные в работе результаты показывают, что восьмикоординированный комплекс в форме призмы и антипризмы – энергетически наиболее предпочтительная конфигурация акваиона Pu(IV) в водном растворе. Девятикоординированные комплексы, менее стабильны как минимум на 29–41 кДж/моль.

В данной работе впервые при расчете энергетических характеристик актиноидов в водной среде использовались скалирующие множители S , величины которых зависят от заряда изучаемого комплекса. Величины скалирующих множителей для гидратных комплексов Pu(IV) с зарядами +3e и +4e получены путем подгонки рассчитываемых значений первой константы гидролиза к известным экспериментальным величинам.

Продемонстрировано, что использование зависящих от заряда комплекса скалирующих множителей определяет точность расчета константы гидролиза иона Pu(IV). Точность воспроизведения экспериментальных значений $\log K_1^0$ дает основания полагать, что полученные значения скалирующих множителей $S(3)$ и $S(4)$ пригодны для использования при расчете свободных энергий гидратации актиноидов, а теоретически определенный диапазон значений свободной энергии гидратации иона Pu(IV), равный -6070...-6157 кДж/моль, является разумным предсказанием экспериментальных величин.

Авторы выражают признательность Сибирскому суперкомпьютерному центру СО РАН (Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Knope K. E., Soderholm L. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 944–994.
- 2 Choppin G. R., Jensen M. P. // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2006. Vol. 4. P. 2524–2621.
- 3 Runde W. // Los Alamos Sci. 2000. Vol. 26. P. 392–411.
- 4 Conradson S.D., Clark D. L., Neu M. P., Runde W., Tait C. D. // Los Alamos Sci. 2000. Vol. 26. P. 418–421.

- 5 Rothe J., Walther C., Denecke M. A., Fanghanel Th. // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43. P. 4708–4718.
- 6 Dardennel K., Seibert A., Denecke M. A., Marquardt Ch. M. // *Radiochim. Acta.* 2009. Vol. 97. P. 91–97.
- 7 Odoh S. O., Schreckenbach G. // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Vol. 115. P. 14110–14119.
- 8 Clark A. E., Samuels A., Wisuri K., Landstrom S., Saul T. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 6216–6225.
- 9 Odoh S. O., Bylaska E. J., de Jong W. A. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117. P. 12256–12267.
- 10 Bryantsev V. S., Diallo M. S., Goddard III W. A. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112. P. 9709–9719.
- 11 Parmar P., Samuels A., Clark A. E. // *J. Chem. Theor. Comput.* 2015. Vol. 11. P. 55–63.
- 12 Orozco M., Luque F. J. // *Chem. Phys.* 1994. Vol. 182. P. 237–248.
- 13 Tomasi J., Persico M. // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94. P. 2027–2094.
- 14 Neck V., Kim J. I. // *Radiochim. Acta.* 2001. Vol. 89. P. 1–16.
- 15 Yusov A. B., Fedosseev A. M., Delegard C. H. // *Radiochim. Acta.* 2004. Vol. 92. P. 869–881.
- 16 Yun J.-I., Cho H.-R., Neck V., Altmaier M., Seibert A., Marquardt C. M., Walther C., Fanghanel Th. // *Radiochim. Acta.* 2007. Vol. 95. P. 89–95.
- 17 Dunlap B., Rosch N. // *Adv. Quantum Chem.* 1990. Vol. 21. P. 317–339.
- 18 Belling T., Grauschopf T., Kruger S., Mayer M., Nortemann F., Staufer M., Zenger C., Rosch N. // *High Performance Scientific and Engineering Computing, Lec. Notes in Comput. Sci. Eng.* / eds. H. J. Bungartz, F. Durst, C. Zenger. Heidelberg: Springer, 1999. Vol. 8. P. 441–455.
- 19 Becke A. D. // *Phys. Rev. A.* 1988. Vol. 38. P. 3098–3100.
- 20 Perdew J. P. // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33. P. 8822–8824.
- 21 Minami T., Matsuoka O. // *Theor. Chim. Acta.* 1995. Vol. 90. P. 27–39.
- 22 Van Duijneveldt F. B. // IBM Research Report. No. RJ945. 1971.
- 23 Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / ed. S. Huzinaga. Amsterdam: Elsevier, 1984. 434 p.
- 24 Veillard A. // *Theor. Chim. Acta.* 1968. Vol. 12. P. 405–411.
- 25 Clavaguera-Sarrio C., Vallet V., Maynau D., Marsden C. J. // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121. P. 5312–5321.
- 26 Bader R. F. W. // *Encyclopedia of Computational Chemistry* / ed. P. V. Schleyer. Chichester, U.K.: John Wiley and Sons, 1998. Vol. 1. P. 64–86.
- 27 Программа BADER.
URL: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/> (дата обращения 22.06.2017)
- 28 Fuchs M. S. K., Shor A. M., Rosch N. // *Int. J. Quantum Chem.* 2002. Vol. 86. P. 487–501.
- 29 Barone V., Cossi M. // *J. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. P. 1995–2001.
- 30 Su P., Li H. // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130. P. 074109.
- 31 Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. P. 441–451.
- 32 McQuarrie D. A., Simon J. D. *Molecular ThermodynAMICS*. USA: University Science Books, Sausalito, 1999. P. 656
- 33 Boys S. F., Bernardi F. // *Mol. Phys.* 1970. Vol. 19. P. 553–566.
- 34 Kepert D. L. *Inorganic Stereochemistry*. NY: Springer, 1982. 227 p.
- 35 David F. H., Vokhmin V. // *New J. Chem.* 2003. Vol. 27. P. 1627–1632.
- 36 Rizkalla E. N., Choppin G. R. // *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths* / eds. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin. Elsevier, 1994. Vol. 18. P. 529–558.
- 37 Camaioni D. M., Schwerdtfeger C. A. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. Vol. 109. P. 10795–10797.

