

УДК 544.147.2+544.142.3:544.18:004.94

## ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ИОН-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫМИ МОДЕЛЯМИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Полынцев А.С.<sup>1</sup>, студент гр. 6.201-1, III курс

Научный руководитель: Рябых А.В.<sup>1</sup>, к.х.н., старший преподаватель

<sup>1</sup> Алтайский государственный университет

г. Барнаул

### Абстракт

В настоящей работе проведен анализ точности и вычислительной эффективности различных моделей учета растворителя при описании термодинамики гидратации ионов в квантово-химическом моделировании. Рассмотрены четыре подхода: неявная модель, полуявная (QM), полуявная многомасштабная (QM/xTB) и ее вариация типа Small Shell. Исследование основано на расчетах в программном комплексе ORCA (версия 6.0.1) для ионов натрия, магния, алюминия и перхлорат-иона.

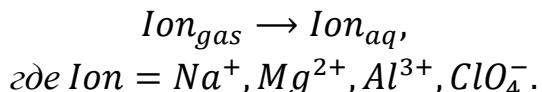
Результаты показывают, что неявная модель обладает низкой вычислительной стоимостью, но демонстрирует значительные ошибки. Полуявная модель (QM) наиболее точна, но требует значительных ресурсов. Метод QM/xTB в стандартной реализации дает большие отклонения, особенно для многозарядных ионов, однако его модификация QM/xTB (Small Shell) обеспечивает оптимальный баланс точности и вычислительных затрат. Данный подход рекомендуется для практического использования в задачах, где важна точность при разумных вычислительных ресурсах.

### Введение

Квантово-химическое моделирование физико-химических процессов в растворах требует учета взаимодействий не только между молекулами растворенного вещества, но и между растворителем и растворенным веществом. Корректное описание этих эффектов критически важно для предсказания термодинамических свойств систем, что имеет существенное значение в таких областях, как разработка новых материалов и катализаторов.

Существует несколько подходов к моделированию растворителя. Континуальная модель рассматривает растворитель как сплошную среду с определенными диэлектрическими свойствами. Однако этот метод не способен учитывать специфические молекулярные взаимодействия, такие как водородные связи. Более точным вариантом является использование явных молекул растворителя, но этот подход значительно увеличивает вычислительную сложность задачи.

Настоящее исследование направлено на выбор оптимального метода учета растворителя в квантово-химическом моделировании, который позволит достоверно описывать термодинамику реакций с участием ионов при разумных вычислительных затратах. Объектами исследования выбраны процессы гидратации ионов натрия, магния, алюминия и перхлорат-иона, для которых имеются обширные экспериментальные данные, что позволяет надежно оценить точность применяемых моделей. В общем виде переход иона из газовой фазы в жидкую можно представить следующим образом:



### Описание моделей

**Неявная модель.** Этот метод представляет собой наиболее простой способ учета сольватационных эффектов. Он основан на приближении, в котором множество молекул растворителя заменяется сплошной средой, обладающей определенными макроскопическими свойствами. В данном исследовании молекулы воды моделировались в рамках континуальной модели СРСМ (Conductor-like Polarizable Continuum Model) [1] с использованием метода РВЕ0 [2] и базисного набора def2-TZVPP [3]. Схема квантово-химического расчета имеет вид:

$$\langle Ion \rangle_{QM} \rightarrow \langle Ion \rangle_{QM,CPCM}$$

**Полуявная модель (QM – Quantum Mechanical).** Данный подход использует те же параметры расчета, что и неявная модель, но включает явные молекулы воды в расчетную схему. Число таких молекул варьируется от 1 до 10:

$$\langle Ion \rangle_{QM} + \langle nH_2O \rangle_{QM,CPCM} \rightarrow \langle Ion \cdot nH_2O \rangle_{QM,CPCM},$$

$$\text{где } n = \{1, 2, \dots, 10\}.$$

**Полуявная многомасштабная модель (QM/xTB) [4].** Этот метод является модификацией предыдущего. В нем центральный ион рассчитывается с использованием метода квантовой механики (QM), в то время как окружающие его молекулы воды моделируются полуэмпирическим методом xTB. Все системы дополнительно учитывались в континууме ALPB (Analytical Linearized Poisson-Boltzmann) [5]:

$$\langle Ion \rangle_{QM} + \langle \langle nH_2O \rangle_{xTB} \rangle_{ALPB} \rightarrow \langle \langle Ion \rangle_{QM} \langle nH_2O \rangle_{xTB} \rangle_{ALPB}$$

**Полуявная многомасштабная модель (QM/xTB тип Small Shell).** Здесь метод QM применяется к иону и его ближайшему окружению, состоящему из молекул воды в количестве, равном координационному числу данного

иона (четыре для натрия, шесть для магния, алюминия и перхлората). Оставшаяся часть растворителя моделируется методом хТВ. Такой подход целесообразен только при числе молекул воды, превышающем координационное число иона. Схемы расчетов представлены в виде:

$$\langle Ion \rangle_{QM} + \langle \langle CN_{ion}H_2O \rangle_{QM} \langle n - CN_{ion}H_2O \rangle_{xTB} \rangle_{ALPB} \rightarrow \\ \rightarrow \langle \langle Ion \cdot CN_{ion}H_2O \rangle_{QM} \langle n - CN_{ion}H_2O \rangle_{xTB} \rangle_{ALPB},$$

$$где n = \{5, 6...10\} - для Na^+; \\ n = \{7, 8...10\} - для Mg^{2+}, Al^{3+}, ClO_4^-.$$

### Моделирование и расчеты

Квантово-химические расчеты проводились в программном пакете ORCA – an ab initio, DFT and semiempirical electronic package. Version 6.0.1 [6].

Для обеспечения корректности результатов использовался принцип квантовой размерности и закон Гесса, согласно которому каждый реагент и продукт моделировались отдельно:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i n_i H_{298}^0 - \sum_j n_j H_{298}^0,$$

где  $n_i, n_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $j$  – исходные вещества,  $i$  – продукты реакции.

К расчетным значениям вносились поправка на изменение энталпии гидратации, учитывающая переход от стандартного состояния газа ( $p = 1$  атм) к стандартному состоянию раствора ( $C = 1$  М), равная  $-2,48$  кДж/моль [7].

### Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов в рамках каждой модели для 10 молекул воды приведены в таблице 1, где указаны абсолютные ( $\Delta$ ) и относительные ( $\delta$ ) отклонения от эксперимента [8], а также время расчета в минутах.

**Неявная модель** продемонстрировала наибольшие отклонения от экспериментальных значений. Абсолютные ошибки варьируются от 20,9 кДж/моль (перхлорат) до 1897 кДж/моль (алюминий), а относительные ошибки достигают 40,4%. Это подтверждает, что приближение континуального растворителя не учитывает специфические взаимодействия, такие как водородные связи и электростатические эффекты, критически важные для точного описания гидратации. Однако данная модель обладает минимальной вычислительной стоимостью (0,1–6 мин), что делает ее полезной для предварительных оценок.

**Полуявная модель (QM)** показала значительное улучшение точности по сравнению с континуальной моделью. Абсолютные ошибки уменьшились на порядок, составив 23–40,9 кДж/моль, а относительные отклонения не

превышают 8,5% (примечательно, что для алюминия они достигают всего 0,9%). Однако увеличение точности достигается за счет роста вычислительных затрат: время расчетов варьируется от 210 мин (магний) до 378 мин (перхлорат).

*Таблица 1 – Сравнение моделей учета растворителя*

Модель	Ион											
	Натрий			Магний			Алюминий			Перхлорат		
	$\Delta$ , кДж/моль	$\delta$ , %	t, мин	$\Delta$ , кДж/моль	$\delta$ , %	t, мин	$\Delta$ , кДж/моль	$\delta$ , %	t, мин	$\Delta$ , кДж/моль	$\delta$ , %	t, мин
Неявная	151,8	37,4	0,1	630,2	32,3	0,1	1897,0	40,4	0,3	20,9	9,3	6,0
QM	23,0	5,7	216,0	23,5	1,2	210,0	40,9	0,9	210,0	19,2	8,5	378,0
QM xTB	154,7	38,1	6,0	1819,5	93,1	6,0	1642,8	35,0	18,0	34,4	15,2	24,0
QM xTB (Small Shell)	109,1	26,9	102,0	35,6	1,8	264,0	31,7	0,7	306,6	5,9	2,6	336,0

**Полуявшая многомасштабная модель (QM/xTB)** продемонстрировала неоднозначные результаты. В случае натрия и перхлората ошибки сопоставимы с неявной моделью, достигая 154,7 и 34,4 кДж/моль соответственно. Для многозарядных ионов (магний, алюминий) наблюдается существенное отклонение: абсолютные ошибки составляют 1819,5 и 1642,8 кДж/моль, а относительные ошибки превышают 35%. Это указывает на недостаточную точность метода xTB для описания сильно поляризованных систем. При этом время расчетов остается относительно небольшим (6–24 мин), что делает метод потенциально применимым в задачах, где критически важна скорость вычислений.

**QM/xTB (тип Small Shell)** оказался наилучшим компромиссным вариантом. Абсолютные ошибки снижены по сравнению с обычным QM/xTB: для магния – 35,6 кДж/моль (вместо 1819,5), для алюминия – 31,7 кДж/моль (вместо 1642,8), а для перхлората – 5,9 кДж/моль (вместо 34,4). Относительные ошибки составляют менее 3% для всех ионов, кроме натрия (26,9%). Существенное улучшение точности достигнуто при умеренном увеличении вычислительных затрат: расчеты занимают 102–336 мин, что в два-три раза быстрее, чем чистый QM.

### Заключение

Результаты показали, что неявная модель обладает наименьшей вычислительной стоимостью, но дает значительные ошибки, особенно для многозарядных ионов (магния и алюминия). Это обусловлено неспособностью континуального приближения учитывать специфические сольватационные взаимодействия. Данный метод может быть полезен для предварительных оценок, но не подходит для детального изучения термодинамики гидратации.

Полуявшая модель (QM) обеспечила наивысшую точность среди всех рассмотренных методов, однако потребовала значительных вычислительных затрат. Особенno хорошо этот метод показал себя для однозарядных ионов,

таких как натрий и перхлорат, но при этом потребность в ресурсах делает его труднореализуемым для более сложных систем.

Метод QM/xTB в стандартной реализации продемонстрировал большие отклонения от экспериментальных данных, особенно для многозарядных ионов, что ограничивает его применимость. Однако его модификация QM/xTB (Small Shell) позволила существенно снизить ошибки и обеспечить хорошее соответствие эксперименту при значительно меньших вычислительных затратах по сравнению с чистым QM.

Таким образом, метод QM/xTB (Small Shell) оказался наилучшим компромиссным вариантом, обеспечивая баланс между точностью и вычислительными затратами. Он показал низкие ошибки для многозарядных ионов и приемлемую вычислительную стоимость, что делает его перспективным инструментом для квантово-химического моделирования процессов гидратации.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на улучшение параметризации полуэмпирических методов для описания специфических взаимодействий, а также на разработку адаптивных моделей, позволяющих динамически изменять размер QM-области в зависимости от химической природы системы.

### Список литературы

1. Cossi M. et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model //Journal of computational chemistry. – 2003. – Т. 24. – №. 6. – С. 669-681.
2. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // The Journal of chemical physics. – 1999. – Т. 110. – №. 13. – С. 6158-6170.
3. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Т. 7. – №. 18. – С. 3297-3305.
4. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions // Journal of chemical theory and computation. – 2019. – Т. 15. – №. 3. – С. 1652-1671.
5. Ehlert S. et al. Robust and efficient implicit solvation model for fast semiempirical methods //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2021. – Т. 17. – №. 7. – С. 4250-4261.
6. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. e1606.
7. Itkis D. et al. Ambiguities in solvation free energies from cluster-continuum quasichemical theory: lithium cation in protic and aprotic solvents // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – №. 30. – С. 16077-16088.

- 
8. Никольский Б. П. Справочник химика. – Рипол-Классик, 2014