

УДК 541(183.12+64):546.34

ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Li^+ С БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОННОЙ МЕМБРАНЫ

© 1993 г. Н. Ф. Васюткин, Ю. К. Товбин

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10*

Поступила в редакцию 18.01.93 г.

Построен трехмерный потенциал взаимодействия катиона лития с боковой цепью перфторированной сульфокатионитовой мембраны, включающий леннард-ジョンсовский и кулоновский вклады. Последний рассчитывается полуэмпирическим квантово-химическим методом ССП МО ЛКАО в приближении MNDO. Проведено сравнение потенциалов, рассчитанных с учетом изменения электронных плотностей катиона и сульфогруппы и без учета этого эффекта (атом-атомное приближение), и соответствующих энергетических профилей миграции катиона лития в идеально сухой мембране.

ВВЕДЕНИЕ

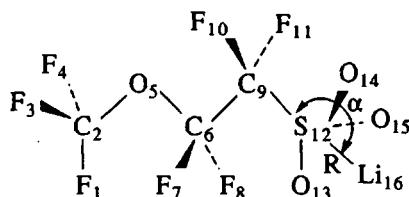
Перфторированные сульфокатионитовые мембранны (ПСМ) отличаются высокой химической и термической стойкостью, а также высокой допустимой плотностью тока [1, 2] и благодаря своим уникальным свойствам нашли широкое применение в процессах электролиза для получения гидроокиси натрия и хлора. ПСМ синтезируются на основе сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторидоктена-I ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$) с последующим его гидролизом в NaOH . При этом группы SO_2F в боковых цепях превращаются в ионогенные группы SO_3^- , которые в основном и определяют транспортные свойства мембранны.

Для изучения механизма процессов переноса ионов в ПСМ привлекается широкий спектр экспериментальных методов [3]. Характеристики переноса и селективность ПСМ существенно зависят от влагосодержания мембранны и природы катионов. Однако молекулярная интерпретация экспериментов не всегда однозначна, поэтому важное значение имеет возможность теоретического расчета исследуемых характеристик мембранны. Начальным этапом в таких расчетах является оценка энергетических характеристик системы матрица мембранны-диффузант. Наиболее просто расчеты могут быть реализованы в атом-атомном приближении [4]. Данное приближение интенсивно используется для расчета структурных и термодинамических характеристик полимерных систем [5], а также для процессов переноса катионов щелочных металлов в белковых каналах методом молекулярной динамики [6 - 11]. При этом потенциальная энергия катионов учитывает леннард-ジョンсовские и кулоновские вклады. Однако, как было показано в работе [12],

данное приближение является малооправданным для расчета энергетики системы $\text{SO}_3^- \text{Li}^+$: из-за большого изменения зарядов на катионе лития и атомах группы SO_3^- для разных расстояний между ними потенциальная энергия системы не может рассматриваться как аддитивная. В связи с этим цель настоящей работы состоит в построении потенциала взаимодействия катиона лития с ионогенной сульфогруппой ПСМ, который можно использовать в дальнейших теоретических расчетах. В качестве примера построенный потенциал использован для расчета энергетического профиля миграции катиона в аморфной части идеально сухой ПСМ. Энергетические профили сопоставлены с аналогичным расчетом в атом-атомном приближении.

ТЕОРИЯ

Для построения трехмерного потенциала, отражающего неизотропность потенциальной поверхности вокруг сульфогруппы, был выбран тот же фрагмент боковой цепи



как и в работе [12] при определении энергетических и электронных характеристик локализации ионов H^+ в условиях различной гидратации ионогенной сульфогруппы полуэмпирическими квантово-химическими методами в приближениях MNDO и CNDO/BW и иона Li^+ в отсутствие воды (приближение MNDO). Расчеты [12] показа-

ли, что при изменении расстояния Li–O от 1.5 до 3 Å заряд на Li⁺ меняется от 0.5 до 0.7e соответственно, а отрицательный заряд локализуется на 70 - 80% на фрагменте CF₂–SO₃⁻. Указанный фрагмент с точностью до 0.1% отражает энергетику процесса удаления катиона от сульфогруппы.

В данной работе расчет осуществляли в приближении MNDO (программа AMPAC) с оптимизацией положений атомов группы SO₃⁻ при фиксированном нахождении Li⁺ относительно атома серы, которое задавалось набором внутренних координат R , α , ϕ , где R – длина связи Li–S, α – валентный угол C₉–S₁₂–Li; ϕ – двугранный угол, образуемый плоскостями C₆–C₉–S₁₂ и C₉–S₁₂–Li. Расчет проводили по выбранным направлениям отрыва катиона (“лучам”) с фиксированными значениями углов α и ϕ . Величина R менялась от 2.0 до 5.0 Å с шагом 0.3 Å; угол α принимал значения 69°, 101°, 141° и 180°; а угол ϕ – –100°; –45°; 45°; 125°.

Для построения трехмерного потенциала рассчитаны лучи для следующих наборов углов α и ϕ (N – номер луча):

N	1	2	3	4	5	6	7
α	69	101	141	69	101	141	69
ϕ	125	125	125	45	45	45	–45
N	8	9	10	11	12	13	
α	101	141	69	101	141	180	
ϕ	–45	–45	–100	–100	–100	–100	–

Отметим, что в процессе оптимизации атомы боковой цепи смещались из своего первоначального положения, поэтому отсчет координат R , α , ϕ проводили относительно координат атома серы в полностью оптимизированной SO₃–Li-группе (сдвиг атома S не превышал 0.2 Å). Энергия связи лития с боковым фрагментом определялась как $\Delta E = E_{\text{S-Li}} - E_{\text{S}}$, где $E_{\text{S-Li}}$ – энергия кластера с катионом лития, E_{S} – энергия кластера при бесконечном удалении Li⁺ (практически это соответствует значению $R = 6$ Å). В трехмерную таблицу заносили величины ΔE , заряды на всех атомах кластера и смещения атомов SO₃-группы относительно C₉. Эти величины использовали как базисные для приближенного расчета соответствующих величин с помощью интерполяции сплайновой кубической функцией согласно алгоритму [13].

Результаты расчетов заряда на катионе лития q_{Li} (а) и величин ΔE (в) по указанным 13 лучам приведены на рис. 1. “Рельефность” кривых ΔE (например, 1, 6, 7) обусловлена возмущением от атомов неоптимизированной части фрагмента, вблизи которых проходит луч. Большой разброс в значениях $\Delta E(R_N)$ для разных N демонстрирует большую анизотропию электростатического вклада в потенциал взаимодействия катиона лития с сульфогруппой (рис. 2). Аналогично рис. 1а указывает на существенное расхождение в

величинах заряда катиона лития при его движении по разным лучам. Природа волнобразного характера кривых для q_{Li} такая же, как и для рис. 1в. Однако для q_{Li} влияние более дальних частей фрагмента проявляется слабее, чем для энергии системы.

Используемый квантово-химический потенциал (достаточно) корректно описывает энергетику взаимодействия атомов по сравнению с атом-атомным потенциалом, так как он учитывает неаддитивность взаимодействий, обобществление электронной плотности и другие квантовые эффекты. Однако он не отражает эффекты обменного отталкивания на малых ($R \leq 2.0$ Å) расстояниях. Для учета жестких сфер атомов к электростатическим вкладам обычно добавляют леннард-ジョンсовский вклад $E_{\text{ЛД}}$, который дополнительно уточняет дисперсионное взаимодействие атомов на больших расстояниях. Для расчета потенциала Леннарда–Джонса $U_{\text{ЛД}} = -AR^{-6} + BR^{-12}$ использовали следующие параметры взаимодействия лития с атомами исследуемой системы: $A(\text{O}) = 95.68$, $B(\text{O}) = 40021$ [15]; $A(\text{C}) = 107.84$, $B(\text{C}) = 86809$ [14]; $A(\text{F}) = 70.38$, $B(\text{F}) = 37713$ [14]; $A(\text{S}) = 284.79$, $B(\text{S}) = 335596$ [16]; $A(\text{Li}) = 106.01$, $B(\text{Li}) = 18785$ [7]. A выражено в кДж/(моль Å⁶), B – в кДж/(моль Å¹²). В итоге потенциальная энергия записывается в виде $U = E_{\text{ЛД}} + \Delta E$.

Наглядную картину анизотропии потенциальной поверхности вокруг сульфогруппы можно видеть из рис. 2, где приведены угловые зависимости потенциала Li–SO₃. Промежуточные значения энергии для разных углов α и ϕ получены с помощью интерполяционной процедуры [13]. На рис. 2а показаны зависимости потенциала U от двугранного угла ϕ для трех углов α . Наибольшие искажения проявляются на кривой 1, соответствующей меньшему валентному углу α , и наименьшие искажения на кривой 3, соответствующей большему углу α . На рис. 2б в полярных координатах показаны линии равной энергии. По радиусу отложено расстояние R , в качестве угла развертки – угол ϕ . Три замкнутые кривые соответствуют различным углам α . Отклонения от окружностей свидетельствуют об асимметричности потенциала. Как и в первом случае (рис. 2а), максимальные отклонения наблюдаются для $\alpha = 69^\circ$.

Имея информацию из квантово-химического расчета о зарядах всех атомов системы и их координатах, несложно рассчитать кулоновский вклад в потенциальную энергию системы:

$$E_{\text{кул}}(R_N) = q_{\text{Li}}(R_N) \sum_j q_j(R_N) / r_{\text{Li}-j}(R_N), \quad (1)$$

где $q_j(R_N)$ – заряд j -го атома фрагмента боковой цепи при условии нахождения катиона лития на расстоянии R на луче N ; индекс j нумерует все атомы фрагмента, кроме катиона лития; $r_{\text{Li}-j}(R_N)$ – расстояние между j -м атомом фрагмента и катионом.

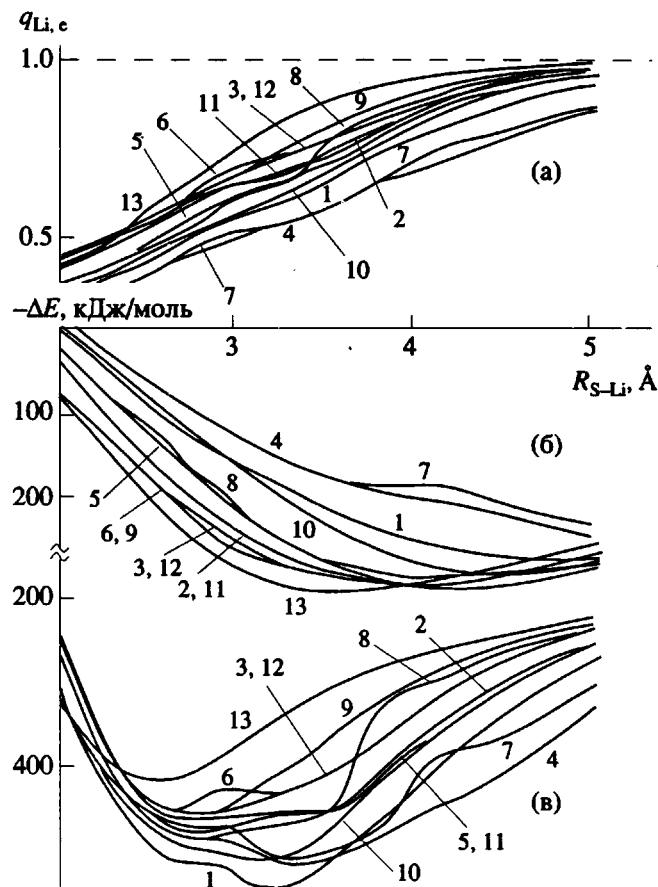


Рис. 1. Квантово-химические расчеты методом MNDO фрагмента боковой цепи ПСМ:
а – величины заряда на катионе лития;
б – потенциальные кривые взаимодействия, построенные по атом-атомному потенциальному с использованием геометрии и зарядов MNDO;
в – энергии связи, полученные непосредственно из MNDO. Цифры у кривых отвечают номерам лучей.

ном лития, находящимся на расстоянии R на луче N . Такая процедура расчета $E_{кул}$ отвечает традиционным представлениям атом-атомного приближения. Дополняя леннард-джонсовские вклады, получим полную потенциальную энергию системы $U_n = E_{кул} + E_{ЛД}$. Соответствующие значения U_n для разных лучей представлены на кривых рис. 1б.

На кривых рис. 3 показаны потенциальные энергии системы (на примере луча $N = 13$), рассчитанные разными методами (леннард-джонсовский вклад показан штриховой линией): на кривой а значения $U^* = E_{ЛД} + E_{кул}^*$ (стандартное атом-атомное приближение), где $E_{кул}^*$ рассчитывается по формуле, аналогичной формуле (1), в которой отсутствует зависимость от R_N , т.е. заряд на катионе лития равен (+1), а заряды на атомах фрагмента ПСМ отвечают случаю $R \rightarrow \infty$, хотя расстояние между Li^+ и боковой цепью ПСМ мо-

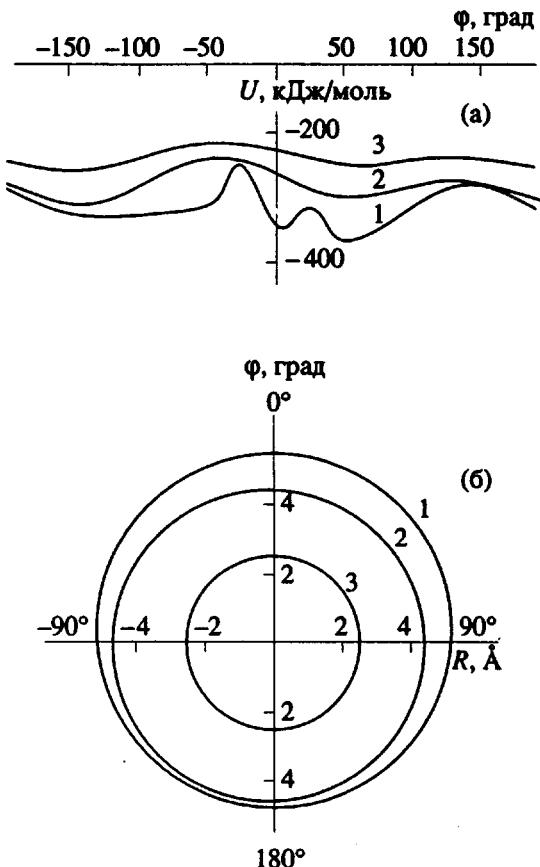


Рис. 2. Сечения потенциальной поверхности вокруг группы SO_3 для “квантово-химического” потенциала. а – Зависимости энергии U от двугранного угла ϕ ($R_{S-Li} = 4.1 \text{ \AA}$): 1 – $\alpha = 69^\circ$, 2 – $\alpha = 101^\circ$, 3 – $\alpha = 141^\circ$. б – Линии равной энергии в полярных координатах ($r = R_{S-Li} \sin \alpha$): 1 – $\alpha = 69^\circ$, $U = -250 \text{ кДж/моль}$; 2 – $\alpha = 101^\circ$, $U = -290 \text{ кДж/моль}$; 3 – $\alpha = 141^\circ$, $U = -330 \text{ кДж/моль}$.

жет быть любое; на кривой б приведены значения U_n , т.е. атом-атомное приближение с учетом изменения перераспределения электронной плотности системы для разных положений катиона лития; на кривой в показаны значения U . Для кривой а леннард-джонсовский вклад больше, поскольку геометрия сульфогруппы фиксирована.

Основные отличия этих кривых наблюдаются для $R = 2 - 3.5 \text{ \AA}$. Кривые а и в имеют примерно одно и то же положение минимумов, однако достаточно сильно отличаются минимальными значениями. Еще большее отличие проявляется для кривой б: смещение положения минимума к величинам 3 - 4 Å (см. также кривые рис. 1б), уменьшение крутизны стенок и минимального значения энергии. Возможно, такая ситуация может быть объяснена либо плохой параметризацией метода MNDO на заряды, либо неадекватностью аппроксимации величины ΔE формулой (1).

Таким образом, в любом случае использование атом-атомного приближения при расчете потенциальных поверхностей в системах с заряженными ионами и функциональными группами может приводить к существенным отклонениям в реальных значениях энергии, и вопрос о точности описания энергетики системы имеет определяющее значение.

В качестве примера использования полученной потенциальной поверхности рассмотрим энергетический профиль движения катиона лития в щелевидных порах аморфной части ПСМ. Структурная модель этих каналов предложена в работе [17], она является трехмерным обобщением схемы, представленной в работе [3]. Пора моделировалась как совокупность периодических образов элементарной ячейки, содержащей две боковые цепи на нижней и верхней плоскостях поры, направленные навстречу друг другу. Для корректности воспроизведения длины боковой цепи ПСМ к фрагменту, использовавшемуся для построения потенциала из квантово-химических расчетов, были добавлены недостающие атомы, взаимодействие с которыми рассчитывалось по леннард-джонсовскому потенциальному, моделирующему твердые сферы.

Чтобы дальнодействующее кулоновское взаимодействие не влияло на рассчитанную энергику, заряды на добавленных атомах приняты равными нулю. Погрешность этой процедуры в определении энергии системы составила не более 0.01%.

Расчет потенциального профиля миграции катиона в поре ПСМ между сульфогруппами проводился для двух ситуаций: первая – отрыв катиона от сульфогруппы и его смещение к соседней, которая не содержит катиона лития, – система локально не электронейтральна (рис. 3, кривые 1 - 3); вторая ситуация – соседняя сульфогруппа (аналогично всем периодическим образам в поре) содержит “свой” катион в наиболее энергетически выгодном положении – система электронейтральна (кривые 4 - 6).

На рис. 4 в проекции на плоскость $x0z$ показаны группы SO_3 , на нижней плоскости поры. Расстояние между ними 8.91 Å, что соответствует характерному расстоянию, оцененному в работах [3, 17]. Энергетически выгодные положения катионов лития показаны в проекциях у сульфогрупп крестиком. Траекторию смещения катиона выбирали с тем условием, чтобы она проходила по возможности близко к оптимальным положениям, но в то же время не пересекала леннард-джонсовские сферы боковых цепей. Была выбрана траектория по направлению оси x на высоте $z = 12.5$ Å от нижней плоскости поры с координатой y , совпадающей с соответствующей координатой оптимальных положений. Учитывались взаимодействия Li^+ со всеми боковыми цепями

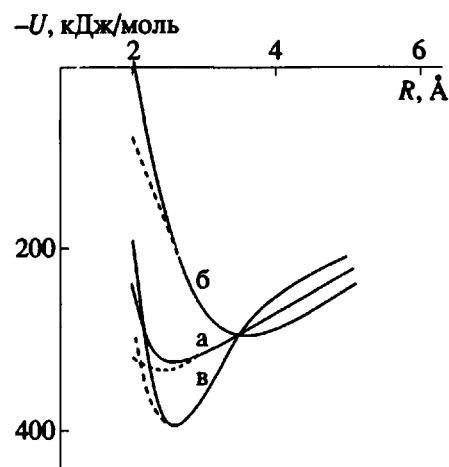


Рис. 3. Потенциалы взаимодействия $\text{Li}^+ - \text{SO}_3^-$:
а – U^* , б – $U_{\text{в}}$, в – U . Штриховыми линиями показаны леннард-джонсовские вклады. R – длина связи $\text{Li}-\text{S}$:

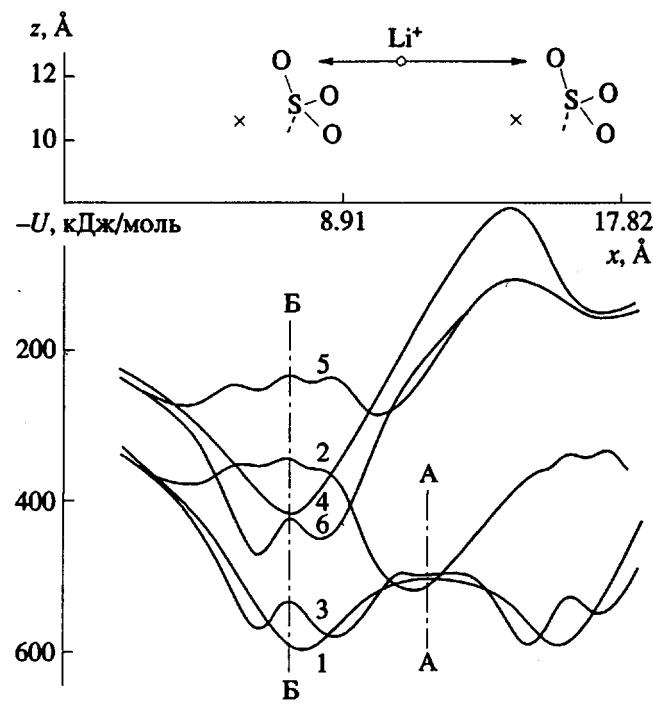


Рис. 4. Потенциальные энергии миграции катиона лития в поре ПСМ, рассчитанные в приближениях: стандартном атом-атомном (1, 4), атом-атомном, учитывающем перераспределение зарядов (2, 5) и с квантово-химическим расчетом электростатического вклада (3, 6).

ми обеих стенок поры и обеими стенками поры (потенциал типа “3 - 9”, получающийся усреднением по полупространству стенки из атом-атомного потенциала $\text{Li}-\text{F}$). Потенциал взаимодействия катиона лития с ближайшей сульфогруппой рассматривался в трех указанных выше прибли-

жениях. На больших расстояниях все три потенциала совпадают и представляют собой стандартное атом-атомное приближение.

Поскольку в первой ситуации (электроотрицательная система) катион смещается между двумя группами SO_3^- , можно ожидать наличия симметрии потенциальных кривых 1 - 3 относительно сечения А-А, перпендикулярного оси x и проходящего посередине между электроотрицательными группами. Если учесть, что все периодические образцы (электронейтральные) дают постоянный вклад в потенциальную кривую, то указанная система становится похожей на систему, рассчитывавшуюся в работе [17]. Однако в работе [17] оба минимума строго равны, а в настоящей работе, как нетрудно заметить, значения минимумов слева и справа на потенциальных кривых 1 - 3 различаются. Эти расхождения объясняются различным представлением групп SO_3^- ; в работе [17] они представлялись в виде одноточечной частицы, и потенциальная поверхность вокруг них была изотропной, в данной же работе принималось во внимание взаимодействие со всеми атомами боковой цепи, потенциальная поверхность вокруг цепи сильно неизотропна (рис. 2). Поскольку группы SO_3^- , вообще говоря, несимметричны относительно А-А из-за односторонней ориентации вдоль x (рис. 4), то минимумы на кривых 1 - 3 слева и справа различны.

Для второй ситуации (электронейтральная система) все сульфогруппы расположены симметрично относительно оси Б-Б, проходящей через центральную группу SO_3^- , но поскольку они также ориентированы по оси x в одну сторону, симметрия, как и в первом случае, искажается (ход потенциальных кривых 4, 5, 6 по обе стороны от оси Б-Б различается).

Потенциальные кривые 1 - 3 сильно различаются вблизи минимумов у сульфогрупп и практически совпадают между сульфогруппами. Различия в значениях минимумов объясняются особенностями потенциалов а, б, в (рис. 3). Поскольку минимум потенциала б более удален и имеет меньшее значение, чем для а и в, то и потенциальная кривая 2 расположена значительно выше кривых 1, 3, так что значения кривой между сульфогруппами лежат даже ниже значений вблизи групп SO_3^- . Это может приводить к тому, что потенциальный барьер, возникающий при перескоках катиона между группами SO_3^- , будет располагаться у сульфогруппы, а не между ними, что противоречит экспериментальным данным [3]. Кривая 1 имеет два локальных минимума, соответствующих энергетически выгодным положениям рядом с соседними сульфогруппами. Из рисунка видно, что минимумы кривой 1 немного смещены относительно положений, отмеченных на рис. 4 крестиком, полученных в квантово-химических расчетах. Минимумы для кривой 3 имеют примерно те же величины, что и для кривой 1,

однако они, как и кривая 2, имеют более сложный характер (слева и справа от оси А-А наблюдается по 2 локальных минимума). "Рельефность" кривых 2 и 3 связана с перестройкой геометрии группы SO_3^- . В частности, выбранная траектория в области минимумов проходит рядом с "лучами" 2, 5, 6, для которых наблюдается "волнистый" характер (рис. 1в). При смещениях $x = 10 - 13 \text{ \AA}$ потенциальные кривые 1 - 3 практически совпадают. Это обусловлено тем, что потенциалы а, б и в при $R > 3.5 \text{ \AA}$ слабо отличаются друг от друга.

Взаимное расположение кривых 4 - 6 в области минимума такое же, как и у кривых 1 - 3; кроме того, наблюдается хорошее соответствие между минимумами кривых 4 - 6 и потенциалов а, б, в рис. 3 соответственно. На больших смещениях от группы SO_3^- кривые 5 и 6 сливаются в одну, поскольку квантово-химический потенциал переходит в атом-атомный. Однако можно видеть, что атом-атомная кривая с постоянными зарядами 4 в этой области отличается от кривых 5, 6. Такое отличие объясняется следующим: катион, зафиксированный к правой из показанных на рисунке сульфогруппе, при расчете кривой 4 несет заряд +1, а при расчете кривых 5 и 6 несет дробный заряд, соответствующий оптимальному расположению катиона у сульфогруппы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, построен потенциал, являющийся суммой аддитивного леннард-джонсовского потенциала и неаддитивной электростатической части, рассчитанной квантово-химическим полуземпирическим методом MNDO. Потенциал учитывает изменение геометрии группы SO_3^- и перераспределение электронной плотности на атомах боковой цепи ПСМ при отрыве катиона лития от сульфогруппы. Показано, что учет этих факторов необходим при описании энергетики процессов переноса в заряженных порах. В дальнейшем потенциал используется в теоретических расчетах сорбции и динамики воды и катионов в ПСМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ion Exchange Membranes / Ed. by Flett D.S. London: Ellis Harwood Ltd., 1983.
2. Modern Chlor-Alkali Technology / Ed. by Jackson C. Chichester: Ellis Harwood Ltd., 1983. V. 2.
3. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
4. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
5. Дащевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
6. Fischer W., Brickmann J. // Biophys. Chem. 1981. V. 13. No. 1. P. 105.
7. Fischer W., Brickmann J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. V. 86. No. 7. P. 650.

8. Fischer W., Brickmann J. // *Biophys. Chem.* 1983. V. 18. No. 2. P. 323.
9. Lee W.K., Jordan P.C. // *Biophys. J.* 1984. V. 46. No. 6. P. 805.
10. Heinzinger K., Bopp P. // *Z. Naturforsch.* 1985. V. 40a. No. 2. P. 116.
11. Айтьян С.Х. // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 300. № 3. С. 721.
12. Васюткин Н.Ф., Воронцова И.К., Михейкин И.Д., Товбин Ю.К. // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 5. С. 1302.
13. Ладыгин В.С. Препринт ИПМ им. М.В. Келдыша АН СССР. 1991. № 25.
14. Nose S., Klein M. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. No. 11. P. 6928.
15. Маленков Г.Г., Дубинин М.М. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. № 6. С. 1217.
16. Grout P.J., Leech J.W. // *Molec. Phys.* 1982. V. 45. No. 1. P. 51.
17. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 3. С. 524.

Potential of Interaction of Li^+ with the Side Chain of a Perfluorinated Sulfocationic Membrane

N. F. Vasyutkin and Yu. K. Tovbin

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – A three-dimensional potential of interaction of a lithium cation with the side chain of a perfluorinated sulfocationic membrane was constructed. This potential takes into account both the Lennard–Jones and Coulombic contributions. The Coulombic contribution was calculated using a semiempirical quantum-chemical method of SCF in terms of MOs presented by an LCAO within the MNDO approximation. The potentials were calculated for two cases: (1) taking into account the changes in the electron densities of the cation and sulfogroup and (2) neglecting these changes (atom—atom approximation). The results, as well as the corresponding energy profiles describing the migration of the lithium cation in a dry membrane, were compared.