

# Li<sup>+</sup>的水合结构和近似饱和水合层: 基于密度泛函理论的研究

夏斐斐<sup>1,2</sup>, 曾德文<sup>1,3</sup>, 房春晖<sup>1</sup>, 易海波<sup>4</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 4. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:** 结合密度泛函理论, 运用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法对  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1\sim 10$ ) 水合团簇的结构进行了研究。研究表明, 在气相和液相中, 四配位结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇比其五配位的异构体稳定, 即在水溶液中  $\text{Li}^+$  易形成四配位的四面体结构。随着同时水分子数的增加,  $\text{Li}-\text{O}$  键长增大,  $\text{Li}^+$  上的电荷密度减小。但是当水分子数大于 4 时,  $\text{Li}-\text{O}$  键长和  $\text{Li}^+$  上的电荷密度变化很小。 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中每个水分子的结合能计算结果表明, 7 个水分子已足以形成  $\text{Li}^+$  的近似饱和水合层。另外红外光谱显示  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动随着水分子数的增加发生蓝移, 而  $\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  和  $\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是第二水合层与第一水合层、第三水合层和第二水合层的水分子形成氢键引起的。

**关键词:**  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇; 水合离子; 配位数; 近似饱和水合层; 红外光谱

中图分类号: O645.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)03-0040-09

## 1 前言

近年来关于离子的水合研究较为广泛<sup>[1-9]</sup>, 一方面因为水合离子团簇的大小可以变化, 所以人们往往通过研究较小的水合离子团簇的性质来探究溶液中离子的微观结构; 另一方面由于水合离子团簇大的表面使得人们更加容易研究离子与溶剂间的相互作用, 从而控制一些化学反应。例如高浓度的海水已经被认为是在海洋领域获取卤素水合离子的主要来源<sup>[10-12]</sup>, 这也是人们对水合卤素离子团簇研究的结果。

清楚地理解离子的水合不仅在物理化学领域而且对于生物体系中离子的选择性具有非常重要的意义<sup>[13-17]</sup>。锂离子的盐水溶液近年来一直受到人们的广泛研究, 并且被应用到许多

领域, 如生物、电化学、医学领域等。在所有的碱金属离子中,  $\text{Li}^+$  的离子最小且具有很高的电荷密度, 这就使得  $\text{Li}^+$  的水合结构很容易受到溶剂的影响。另外研究方法的不同也导致  $\text{Li}^+$  的水合数不同。例如, 中子衍射<sup>[18-25]</sup> 和 X 衍射<sup>[26]</sup> 实验表明,  $\text{Li}^+$  的内水合层有 6 个水分子; 而光谱研究<sup>[27]</sup> 及一系列的物理研究<sup>[28]</sup> 表明, 在水溶液中  $\text{Li}^+$  的配位数是 4。运用量子力学/分子力学<sup>[28]</sup> (QM/MM)、蒙特卡罗<sup>[29]</sup> 及经典的分子动力学方法<sup>[30]</sup> 研究  $\text{LiCl}$  溶液, 虽然解决了实验上的一些问题, 但是由于这些方法本身存在一定的局限性, 因此得出的结果也不一致, 即  $\text{Li}^+$  的配位数出现 4 到 6 的不同。因此, 非常有必要借助量子化学理论计算的方法来研究  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的性质。在对不同结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的热力学性质研究基础上, 我们还对  $\text{Li}^+-\text{H}_2\text{O}$  间的相互作用、

收稿日期: 2013-05-04; 修回日期: 2013-05-13

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目资助

作者简介: 夏斐斐 (1984-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为溶液结构和理论计算化学。Email: xff7461198@163.com。

通讯作者: 曾德文。Email: dewen\_zeng@hotmail.com。

$\text{Li}^+$  的配位数、 $\text{Li}^+$  的近似饱和水合层及不同配位数结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的红外光谱进行了细致的研究, 并与已有的研究结果进行对比, 最终给出了合理的结论。

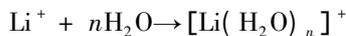
## 2 计算方法

本文基于密度泛函理论 (DFT)<sup>[31-32]</sup> 采用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法<sup>[33-37]</sup> 研究了  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇的结构、红外光谱等性质。对于 Li、H、O 我们采用 aug-cc-pVDZ 基组<sup>[37]</sup>, 同时对于所有的能量计算我们考虑了基组重叠误差 (BSSE)<sup>[38]</sup> 的校正。在构造  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇初始的结构时, 我们考虑了不同的配位数和氢键, 然后再用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法对最初构建的结构进行几何优化。由于溶剂的长程静电效应, 对于  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇水溶液相的热力学性质研究, 我们采用团簇/极化连续介质模型<sup>[39-41]</sup>。所有的几何优化、能量计算以及自然键轨道 (NBO) 分析<sup>[42]</sup> 都是用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法在 Gaussian 09 软件包<sup>[43]</sup> 下进行的。

对于气相和水溶液相中不同  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇的稳定性我们采用水合能 ( $\Delta E$ ) 来进行比较。表示为

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

对应的过程为:



对于溶剂化能等热力学性质采用极化连续介质模型 (PCM) 校正。

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

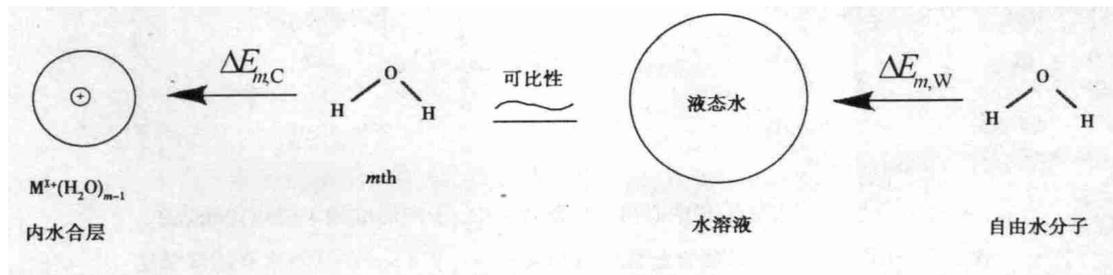


图 2 离子/离子对的近似饱和水合层

Fig. 2 Approximated complete hydration shell of ions or ion pairs

自由能可表示为

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

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

$$\begin{aligned} G_{\text{scrf}} &= G_{\text{electrostatic}} + G_{\text{nonelectrostatic}} \\ &= G_{\text{electrostatic}} + G_{\text{cavitation}} + G_{\text{dispersion}} + G_{\text{repulsion}}; \end{aligned} \quad (4)$$

对于水分子

$$G_{\text{ss}} = RT \ln(p_w/p^0) / n \quad (5)$$

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);  $n$  是水分子团簇中水分子的个数。当液态水的浓度是 55.56 mol/kg 时,  $G_{\text{ss}}$  为  $4.3/n$ <sup>[44]</sup>。

在离子或离子对的水合过程中, 我们认为内水合层和外水合层之间存在一个近似的饱和水合边界。内水合层中的水分子对中心离子或离子对的水合作用一般用 QM/DFT 来处理, 而外水合层中的溶剂所产生的长程静电效应通常采用 PCM 处理 (图 1)。

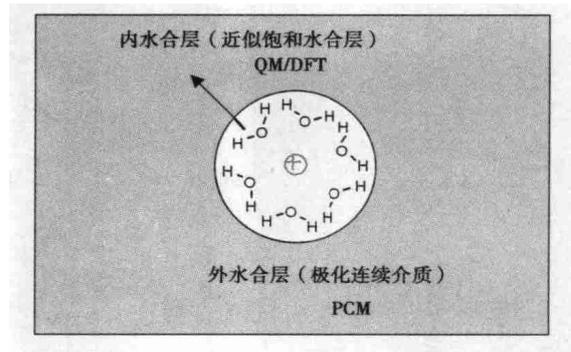


图 1 水合离子或离子对的团簇/极化连续介质模型

Fig. 1 Cluster/polarized continuum model of hydrated ions or ion pairs

当  $M^{x+}(\text{H}_2\text{O})_m$  水合团簇的第  $m$  个水分子的结合能近似等于一个水分子从液态水离解时的能量,我们就认为  $M^{x+}(\text{H}_2\text{O})_m$  水合团簇达到近似饱和水合层(如图 2 所示)。因为在水合过程中每个水分子的水合能可能不是线性变化的,所以一个更合适的近似饱和水合层应该是第  $m+1$  或  $m+2$  个水分子的结合能也近似等于一个水分子从液态水离解时的能量<sup>[44]</sup>。

对于  $M^{x+}(\text{H}_2\text{O})_m$  水合团簇中每个水分子的结合能( $\Delta E_{m,L}$ )为

$$\Delta E_{m,L} = E_{M^{x+}(\text{H}_2\text{O})_m} - E_{M^{x+}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

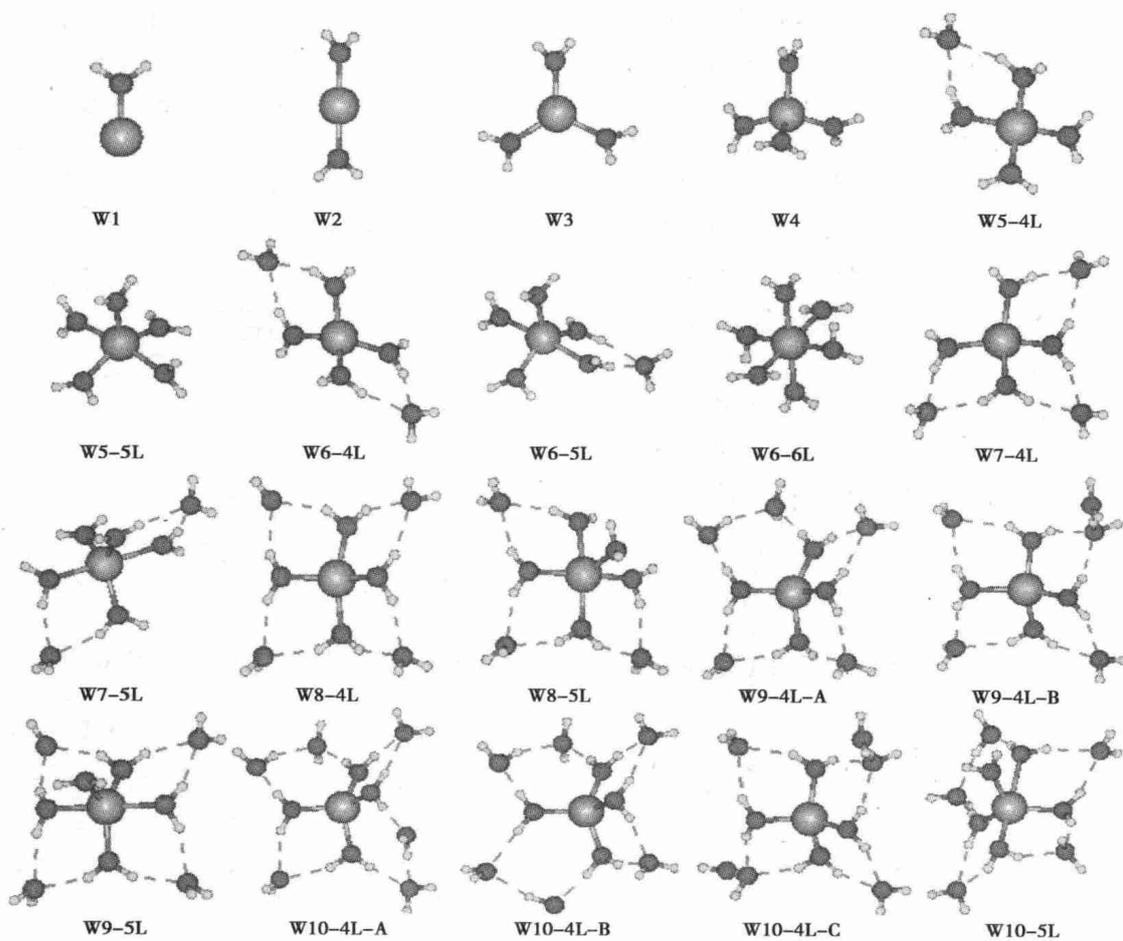
图 2 中  $\Delta E_{m,W}$  是每个水分子从液态水中离解时的离解能,它的绝对值近似等于液态水的蒸发能( $\sim 43.785 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[45]</sup>。因此在离子/

离子对的饱和水合层近似基础上,我们采用团簇/极化连续介质模型来研究  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的相关性质。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇的构型分析

我们运用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法优化了许多不同结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1 \sim 10$ ) 水合团簇。为了分析随着配位数的变化  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的稳定性,在构型优化时,我们分别考虑了四配位、五配位及六配位结构。



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 3 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法优化的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1 \sim 10$ ) 水合团簇结构

Fig. 3 Optimized structures of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  for  $n=1 \sim 10$  by B3LYP/aug-cc-pVDZ method

表1 在气相和水溶液相下 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法计算的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1\sim 10$ ) 水合团簇的键参数和能量参数Table 1 B3LYP/aug-cc-pVDZ bond and energy parameters of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1\sim 10$ ) clusters in gas and aqueous phases

构型	键参数		能量参数							
			气相				液相			
	$R_{\text{Li-O}}$	$q_{\text{Li}^+}$	$\Delta E$	$\Delta E_0$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E_{\text{solv}}$	$\Delta E_{\text{solv}0}$	$\Delta H_{\text{solv}}$	$\Delta G_{\text{solv}}$
W1	184.4	0.98	-34.5	-32.5	-33.5	-26.7				
W2	186.6	0.93	-64.9	-60.8	-62.2	-47.7				
W3	190.2	0.84	-87.5	-81.5	-83.2	-60.5				
W4	195.6	0.74	-103.6	-95.9	-97.7	-66.4	-159.8	-152.2	-154.0	-122.6
W5-4L	195.4	0.74	-117.7	-107.0	-109.9	-67.7	-170.6	-159.9	-162.7	-120.5
W5-5L	206.6	0.70	-111.0	-101.7	-103.8	-63.3	-164.1	-154.7	-156.8	-116.4
W6-4L	195.5	0.74	-131.0	-117.7	-121.3	-68.9	-181.1	-167.7	-171.4	-118.9
W6-5L	206.6	0.69	-124.1	-112.1	-115.0	-64.5	-175.0	-163.0	-165.8	-115.3
W6-6L	214.8	0.65	-119.0	-106.9	-109.9	-57.8	-168.6	-156.5	-159.6	-107.4
W7-4L	196.4	0.74	-140.5	-124.7	-129.0	-67.0	-189.7	-173.9	-178.1	-116.1
W7-5L	206.0	0.69	-136.3	-122.1	-125.9	-64.8	-186.4	-172.2	-176.0	-114.9
W8-4L	197.4	0.75	-150.4	-132.2	-137.0	-65.8	-198.1	-179.9	-184.7	-113.5
W8-5L	206.5	0.69	-146.4	-129.1	-133.4	-63.6	-194.6	-177.3	-181.6	-111.8
W9-4L-A	197.0	0.74	-159.8	-139.6	-144.8	-64.6	-208.9	-188.6	-193.8	-113.7
W9-4L-B	197.2	0.74	-160.5	-140.4	-145.5	-66.4	-207.3	-187.3	-192.3	-113.3
W9-5L	205.8	0.68	-157.1	-137.8	-143.0	-62.1	-205.9	-186.6	-191.7	-110.9
W10-4L-A	196.5	0.73	-169.1	-146.9	-152.4	-63.6	-219.0	-196.8	-202.3	-113.5
W10-4L-B	196.5	0.73	-169.2	-146.9	-152.5	-63.8	-219.2	-196.9	-202.4	-113.8
W10-4L-C	197.1	0.74	-170.3	-148.4	-153.7	-66.9	-216.6	-194.7	-199.9	-113.2
W10-5L	209.9	0.69	-165.7	-143.7	-149.7	-59.3	-215.3	-193.3	-199.3	-109.0

$R_{\text{Li-O}}$ 表示 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇中Li-O的键长; L表示中心离子的配体;  $q_{\text{Li}^+}$ 表示中心 $\text{Li}^+$ 上的电荷数, 电荷的单位是 $\text{au}/e$ ;  $\Delta E$ 、 $\Delta E_0$ 、 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 分别表示气相中的水合能、零点校正能、焓和自由能;  $\Delta E_{\text{solv}}$ 、 $\Delta E_{\text{solv}0}$ 、 $\Delta H_{\text{solv}}$ 和 $\Delta G_{\text{solv}}$ 分别表示水溶液相中的水合能、零点校正能、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 $\text{kcal/mol}$ ;  $\Delta E_{\text{solv}}$ 、 $\Delta E_{\text{solv}0}$ 、 $\Delta H_{\text{solv}}$ 和 $\Delta G_{\text{solv}}$ 都是用PCM-B3LYP/aug-cc-pVDZ方法计算的, 对于 $n < 4$ 的 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇, 用PCM-B3LYP/aVDZ方法计算水溶液相中的能量参数不合适, 因此 $n < 4$ 的 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇的 $\Delta E_{\text{solv}}$ 、 $\Delta E_{\text{solv}0}$ 、 $\Delta H_{\text{solv}}$ 和 $\Delta G_{\text{solv}}$ 没有包含在表中

图3包括了B3LYP/aug-cc-pVDZ方法优化得到的各种 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1\sim 10$ )水合团簇的结构。表1列出了这些不同水合团簇的键参数和能量参数。我们优化得到的 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=2, 3$ )水合团簇分别是直线型和平面三角型结构, 而当水分子增加到4时, 优化得到了一个四面体结构(如图3, W4)。在 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇中, 当 $n=5\sim 10$ 时, 除了四配位结构外还优化得到了五配位结构, 而且四配位的异构体外比五配位的异构体稳定。另外, 水合能的计算结果显示六配位结构的 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 水合团簇(W6-6L)远不如它的

四配位异构体稳定, 它们之间的水合能相差12.0  $\text{kcal/mol}$ 。因此, 在后面的计算讨论中我们就不再考虑六配位结构的 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇。对于 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ 水合团簇, 优化得到了一个类平面的四配位结构, 此四配体中位于第一水合层作为质子给体的水分子(和 $\text{Li}^+$ 直接配位的水分子)及位于第二水合层作为质子受体的水分子(和第一水合层水分子形成氢键的水分子)形成了双氢键(如图3, W8-4L)。在气相和水溶液相中, W8-4L仍然比它的构象异构体(五配体, W8-5L)稳定。当 $n=9$ 时, 我们分别优化得到了两种不同的四配位结构, 即

增加的水分子分别处在  $\text{Li}^+$  的第二水合层 (W9-4L-A)、第三水合层 (W9-4L-B) 与第二水合层的水分子形成氢键的两种结构。在气相和液相中, 它们的能量相近, 且比五配位的异构体能量低。和  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_9]^+$  水合团簇相同, 我们在优化四配位的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$  水合团簇时, 同样也考虑了增加的水分子所处的水合层位置, 但是无论增加的水分子处在第二水合层, 还是第三水合层, 其能量都很相近, 稳定性相当, 而比五配位的异构体稳定。此现象说明当  $\text{Li}^+$  的第一、二水合层达到饱和时, 外水合层的水分子对  $\text{Li}^+$  内水合层的结构影响很小。

综上所述, 无论是在气相中还是在液相中, 四配位结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇比它的五配位、六配位异构体都要稳定, 即在水溶液中, 四配位结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇占优势, 是主要物种。

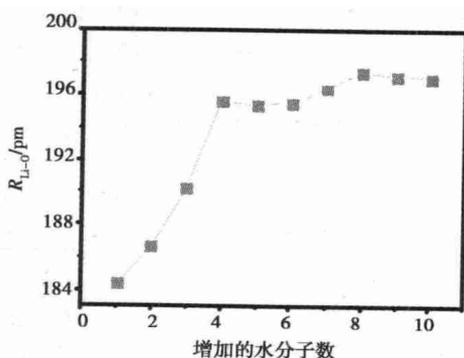


图 4  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇内水合层中 Li-O 键长 ( $R_{\text{Li-O}}$ ) 随水分子数  $n$  的变化趋势

Fig. 4 Li-O bond distance of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) clusters with the increasing water molecules.

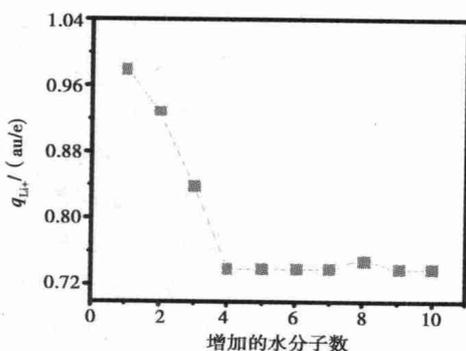
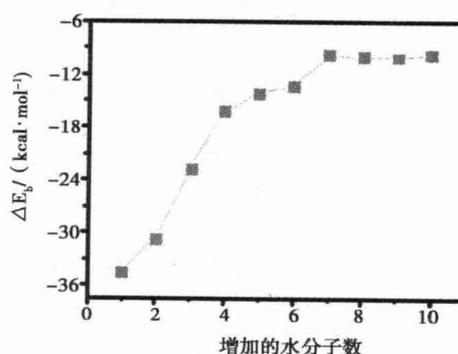


图 5  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇中心  $\text{Li}^+$  上的电荷 ( $q_{\text{Li}^+}$ ) 随水分子数  $n$  的变化趋势

Fig. 5 The charge of  $\text{Li}^+$  for  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) clusters with the increasing water molecules



液态水中一个水分子的蒸发能或升华能大约为  $\sim 10.5 \text{ kcal/mol}$ <sup>[45-47]</sup>

图 6  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇中每个水分子的结合能 ( $\Delta E_b$ , 用式 (6) 计算得到)

Fig. 6 Binding energy ( $\Delta E_b$ ) of each water molecule for  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) clusters calculated using eq (6)

### 3.2 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 水合团簇的键参数及近似饱和水合层分析

如图 4 所示, 在  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中, 随着水分子数  $n$  从 1 增加到 4,  $\text{Li}^+$  与第一层水分子上的氧原子间的距离 ( $R_{\text{Li-O}}$ ) 逐渐增大。这可能是由于随着水分子数的增多,  $\text{Li}^+$  和第一水合层上的每个水分子间的相互作用逐渐减弱。当  $n = 4 \sim 6$  时,  $\text{Li-O}$  间的距离变化很小 (0.2 pm 之内), 这可能是由于  $\text{Li}^+$  的第一水合层已达到近似饱和。但是当  $n = 7, 8$  时,  $\text{Li-O}$  键长都增加了  $\sim 1.0 \text{ pm}$ 。继续增加水分子时,  $\text{Li-O}$  键长就几乎不再变化了。另外 NBO 电荷布局分析的结果表明, 随着水分子数的增加,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中  $\text{Li}^+$  上的电荷密度逐渐减小 (如图 5)。但是当  $n \geq 4$  时,  $\text{Li}^+$  上的电荷密度基本保持不变, 这说明当  $\text{Li}^+$  的第一水合层饱和后, 第二水合层上的水分子对  $\text{Li}^+$  的影响很小, 即  $\text{Li}^+$  与第一水合层的水分子间存在明显的电荷转移, 而外水合层的水分子几乎不影响  $\text{Li}^+$  上的电荷密度。

如图 6 所示,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中第 7 个水分子的结合能为  $-9.8 \text{ kcal/mol}$ , 它的绝对值与计算得到的一个水分子的离解能 ( $\sim 10.5 \text{ kcal/mol}$ , 从液态水中蒸发一个水分子的能量) 已经很接近, 这说明在水溶液中, 7 个

水分子已经足以形成  $\text{Li}^+$  的近似饱和水合层。继续增加水分子时 ( $n = 8 \sim 10$ ) ,  $\Delta E_{m,c}$  的变化也很小,且其绝对值都与计算得到的一个水分子的离解能 ( $\sim 10.5 \text{ kcal/mol}$ , 从液态水中蒸发一个水分子的能量) 很接近。另外,表1中的键参数也显示,当  $n \geq 7$  时,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中 Li-O 键长和  $\text{Li}^+$  上的电荷密度几乎不再变化,以致可以忽略。我们计算得到的这些键参数及  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中每个水分子的结合能表明,当  $n \geq 7$  时,即继续增加的水分子对  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇内水合层的结构性质影响很小。

### 3.3 红外光谱

我们用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法对  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇进行了频率分析,从而得到了它的红外光谱振动图。在这里我们主要分析讨论不同配位数结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中 O-H 的伸缩振动峰 (如图7)。由于非简谐效应、计算所用基组以及电子相关效应等原因,计算的光谱与实验光谱往往存在一定的偏差。为了进一步改善理论值,我们采用了 Boesch 等人的校正方法<sup>[46]</sup>,对 O-H 伸缩振动频率采用了 0.969 的校正因子。

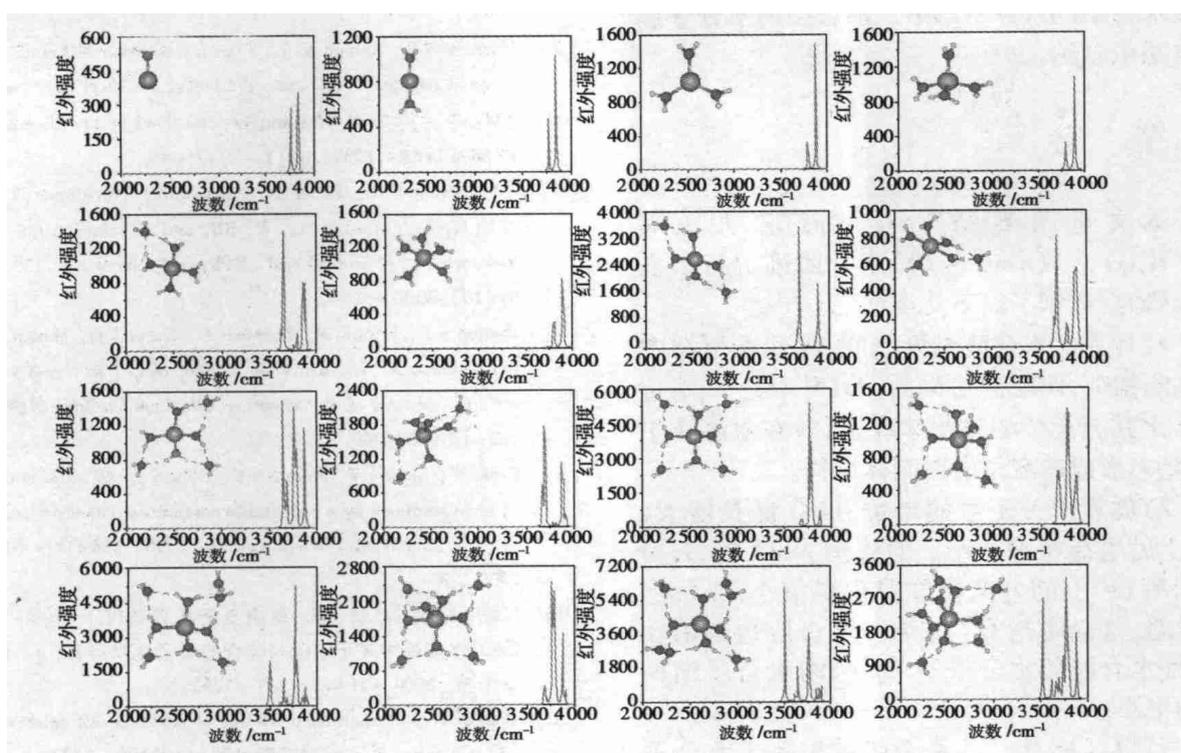


图7  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇的红外光谱(O-H 伸缩振动)

Fig. 7 IR spectra (O-H stretching vibration) of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) clusters

计算得到的单个水分子的 O-H 对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{sym}}$ ) 和非对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{asym}}$ ) 峰分别为  $3677$  和  $3784 \text{ cm}^{-1}$ , 这与 Shimanouchi 等人的实验结果<sup>[47]</sup> ( $3657$  和  $3756 \text{ cm}^{-1}$ ) 很接近。但是当  $\text{Li}^+$  和水分子发生水合时, O-H 伸缩振动峰发生蓝移, 如 W1 ( $3761$  和  $3836 \text{ cm}^{-1}$ )、W2 ( $3772$  和  $3852 \text{ cm}^{-1}$ )、W3 ( $3784$  和  $3871 \text{ cm}^{-1}$ )、W4 ( $3794$  和  $3886 \text{ cm}^{-1}$ ), 这可能是由于  $\text{Li}^+$  和水分子间发生了电荷转移。当

$n = 5$  时, 由于氢键的形成, 四配位结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  在  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  处出现一个吸收峰,  $\nu_{\text{sym}}$  和  $\nu_{\text{asym}}$  峰也收到影响而发生分裂。而其五配位的异构体只出现  $\nu_{\text{sym}}$  ( $\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\nu_{\text{asym}}$  ( $\sim 3900 \text{ cm}^{-1}$ ) 两个吸收峰。同样,  $n = 6 \sim 8$  时, 四配位和五配位的异构体都出现了  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 但是和四配位的 O-H 伸缩振动峰相比, 五配位的 O-H 伸缩振动峰发生了蓝移。当水分子增加到  $9 \sim 10$  时, 即增加

的水分子处在第三水合层与第二水合层的水分子形成氢键而成四配位的结构,此结构除了  $\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰外,还在  $\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处出现一个新的吸收峰。综上所述,随着水分子数的增加,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇的 O-H 伸缩振动峰会发生蓝移。同时,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的 O-H 伸缩振动随着配位数的增大也发生蓝移,即五配位结构的 O-H 伸缩振动峰和四配位结构的 O-H 伸缩振动峰相比发生了蓝移。另外  $\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  和  $\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别是由于第二水合层的水分子与第一水合层的水分子形成氢键及第三水合层的水分子与第二水合层的水分子形成氢键引起的。

## 4 结 论

本文运用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法对  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1 \sim 10$ ) 水合团簇进行了系统的研究,得到了以下几点结论。

1) 计算的水合能结果表明,无论在气相中还是液相中,四配位结构的  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇比其五配位的异构体稳定,即在水溶液中  $\text{Li}^+$  趋向形成四配位的四面体结构。

2) 随着水分子数的增加, Li-O 键长增大,  $\text{Li}^+$  上的电荷密度减小。但是当  $n > 4$  时, Li-O 键长和  $\text{Li}^+$  上的电荷密度变化都很小,以致可以忽略,这说明当  $\text{Li}^+$  的第一水合层达到饱和时,外水合层的水分子对  $\text{Li}^+$  的内水合层结构影响很小。

3)  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇中每个水分子的结合能表明,7 个水分子已足以形成  $\text{Li}^+$  的近似饱和水合层,即当  $n \geq 7$  时,继续增加的水分子对  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇内水合层的结构性影响很小。

4)  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的红外光谱计算表明, O-H 伸缩振动峰随着水分子数的增加发生蓝移。同时,随着配位数的增大,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  水合团簇的 O-H 伸缩振动也发生蓝移。

### 参考文献:

[1] Davy R D, Hall M B. Effect of d-orbital occupation on the

coordination geometry of metal hydrates: Full-gradient *ab initio* calculations on metal monohydrates [J]. *Inorganic Chemistry*, 1988, 27(8): 1417-1421.

- [2] Olleta A C, Lee H M, Kim K S. *Ab initio* study of potassium halides  $\text{KX}(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(14): 44311-1-44311-11.
- [3] Hummer G, Pratt L R, Garcia A E. The free energy of ionic hydration [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(4): 1206-1215.
- [4] Woon D E, Dunning T H Jr. The pronounced effect of microsolvation on diatomic alkali halides: *Ab initio* modeling of  $\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}; X = \text{F}, \text{Cl}; n = 1 \sim 3$ ) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(3): 1090-1097.
- [5] Hashimoto K, Kamimoto T, Fuke K. *Ab initio* MO study of solvated negative alkali atom clusters:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  and  $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^-$  ( $M = \text{Na}$  and  $\text{Li}; n = 1 \sim 3$ ) [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 266(1-2): 7-15.
- [6] Glendening E D, Feller D. Cation-water interactions: The  $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ , and  $\text{Cs}$ ) clusters for alkali metals [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(10): 3060-3067.
- [7] Rempe S B, Pratt L R, Hummer G, Kress J D, Martin R L, Redondo A. The hydration number of  $\text{Li}^+$  in liquid water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(5): 966-967.
- [8] Cossi M, Barone V, Mennucci B, Tomasi J. *Ab initio* study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 286(3-4): 253-260.
- [9] 丁皓, 朱宇, 王俊, 等. 高温及超临界条件下  $\text{MgCl}_2$  与  $\text{CaCl}_2$  水溶液中离子水化与缔合的量子化学计算 [J]. *化学学报*, 2004, 62(14): 1287-1292.
- [10] Bakker H J. Structural dynamics of aqueous salt solutions [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(4): 1456-1473.
- [11] Knipping E, Lakin M J, Foster K L *et al.* Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols [J]. *Science*, 2000, 288(5464): 301-306.
- [12] Vogt R, Crutzen P J, Sander R. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer [J]. *Nature*, 1996, 383(26): 327-330.
- [13] Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, *et al.* The structure of the potassium channel: molecular basis of  $\text{K}^+$  conduction and selectivity [J]. *Science*, 1998, 280(5360): 69-77.
- [14] Guidoni L, Torre V, Carloni P. Potassium and sodium binding to the outer mouth of the  $\text{K}^+$  channel [J]. *Biochemistry*, 1999, 38(27): 8599-8604.
- [15] Laio A, Torre V. Physical origin of selectivity in ionic

- channels of biological membranes [J]. *Biophysical Journal*, 1999, 76(1): 129–148.
- [16] 房春晖, 房艳. 溶液结构研究发展策略浅议 [J]. *盐湖研究*, 2006, 14(3): 52–57.
- [17] 房艳, 房春晖, 林联君, 等. 四水硝酸钙熔盐的结构研究 [J]. *盐湖研究*, 2007, 15(1): 39–43.
- [18] Friedman H L. Hydration complexes: some firm results and some pressing questions [J]. *Chemica Scripta*, 1985, 25(1): 42–48.
- [19] Newsome J R, Neilson G W, Enderby J E. Lithium ions in aqueous solution [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1980, 13(32): L923–L926.
- [20] Enderby J E, Neilson G W. The structure of electrolyte solutions [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1981, 44(6): 593–653.
- [21] Hunt J P, Friedman H L. Aquo-complex of metal ions [J]. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1983, 30: 359–387.
- [22] Ichikawa K, Kameda Y, Matsumoto T, Masawa M. Indirect and direct correlations between unlike ions in incompletely hydrated solution [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1984, 17(28): L725–L729.
- [23] van der Maarel J R C, Powell D H, Jawahier A K, *et al.* On the structure and dynamics of lithium counterions in polyelectrolyte solutions: A nuclear magnetic resonance and neutron scattering study [J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1989, 90(11): 6709–6715.
- [24] Howell I, Neilson G W.  $\text{Li}^+$  hydration in concentrated aqueous solution [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, 8(25): 4455–4463.
- [25] Radnai T, Pálincás G, Szasz G I, *et al.* The second hydration shell of  $\text{Li}^+$  in aqueous  $\text{LiI}$  from X-ray and MD studies [J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1981, 36(a): 1076–1082.
- [26] Michaelian K H, Moskovits M. Tetrahedral hydration of ions in solution [J]. *Nature*, 1978, 273(5658): 135–136.
- [27] Ohtaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions [J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(3): 1157–1204.
- [28] Loeffler H H, Mohammed A M, Inada Y, *et al.* Lithium (I) ion hydration: a AM/MM-MD study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379(5–6): 452–457.
- [29] Harsányi I, Pusztai L. On the structure of aqueous  $\text{LiCl}$  solutions [J]. *The Journal Chemical Physics*, 2005, 122(12): 124512–1–124512–6.
- [30] Du H, Rasaiah J C, Miller J D. Structure 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.
- [31] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864–B871.
- [32] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133–A1138.
- [33] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [34] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1980, 58(8): 1200–1211.
- [35] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [36] Miehlich B, Savin A, Stoll H, *et al.* Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr [J]. *Chemical Physics Letters*, 1989, 157(3): 200–206.
- [37] Dunning T H Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1989, 90(2): 1007–1023.
- [38] Boys S F, Bernardi F. Calculation of the intensities of the vibrational components of the ammonia ultra-violet absorption bands [J]. *Molecular Physics*, 1970, 19(4): 553–566.
- [39] Wander M C F, Clark A. Hydration properties of aqueous  $\text{Pb}(\text{II})$  ion [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(18): 8233–8241.
- [40] Mennucci B, Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(8): 3032–3041.
- [41] 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.
- [42] Foster J P, Weinhold F. Natural hybrid orbitals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(24): 7211–7218.
- [43] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 03, revision E. 01 [CP]. Pittsburgh: Gaussian, Inc., PA, 2003.
- [44] Bryantsev V S, Diallo M S, Goddard III W A. Calculation of solvation free energies of charged solutes using mixed cluster/continuum models [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(32): 9709–9719.
- [45] Chase M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables [K]. 4th edition. Berlin: Springer Verlag 2000: 1–1952.

- [46] Sinha P , Boesch S H , Gu C M , *et al.* Harmonic vibrational frequencies: scaling factors for HF , B3LYP , and MP2 methods in combination with correlation consistent basis sets [J]. *Journal of Physical Chemistry A* , 2004 , 108 ( 42 ) : 9213 – 9217.
- [47] Soloveichik P , O' Donnell B A , Leater M I. Infrared spectrum and stability of the H<sub>2</sub>O-HO complex: Experiment and theory [J]. *Journal of Physical Chemistry A* , 2010 , 114 ( 3 ) : 1529 – 1538.

## Hydrated Structure and Approximated Complete Hydration Shell of Li<sup>+</sup>: A Density Functional Theory Investigation

XIA Fei-fei<sup>1,2</sup> , ZENG De-wen<sup>1,3</sup> , FANG Chun-hui<sup>1</sup> , YI Hai-bo<sup>4</sup>

- ( 1. Qinghai Institute of Salt Lakes , Chinese Academy of Sciences , Xining 810008 , China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China;  
3. College of Chemistry and Chemical Engineering , Central South University , Changsha , 410083 , China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering , Hunan University , Changsha 410082 , China)

**Abstract:** The density functional theory with Becke's three-parameter exchange potential and Lee-Yang-Parr correlation functional ( B3LYP ) was used to study the structure of [Li( H<sub>2</sub>O )<sub>n</sub> ]<sup>+</sup> ( n = 1 ~ 10 ) hydrated clusters. Our calculations show that four-coordinated structure is more stable than its isomer , five-coordinated structure , both in gas and aqueous phases. Namely the Li<sup>+</sup> tends to form four-coordinated conformer in aqueous solution. The Li-O bond distance increases with the increasing water molecules , while the positive charge on Li<sup>+</sup> decreases. As n > 4 , the variation of Li-O bond distance and the positive charge on Li<sup>+</sup> can be neglected. The binding energy of [Li( H<sub>2</sub>O )<sub>n</sub> ]<sup>+</sup> hydrated clusters presents that seven water molecules can form an approximated complete hydration shell of Li<sup>+</sup>. In addition , IR spectra of [Li( H<sub>2</sub>O )<sub>n</sub> ]<sup>+</sup> hydrated clusters reveals that the O-H stretching vibration are blue-shift with the increasing water molecules , and the absorption bands at ~3 600 cm<sup>-1</sup> and ~3 500 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the formation of hydrogen bonds between the second and first hydration shell water molecules , and the third and second hydration shell water molecules.

**Key words** [Li( H<sub>2</sub>O )<sub>n</sub> ]<sup>+</sup> hydrated cluster; Hydrated ions; Coordination number; Approximated complete hydration shell; IR spectra