

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Li^+ , Na^+ И K^+ С МОЛЕКУЛАМИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И ВОДЫ *ab initio*/3G

Потенциальные поверхности взаимодействия ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулами диметилового эфира и воды рассчитаны *ab initio* в модифицированном базисе гауссовых функций 3G. Обсуждается электронное и пространственное строение комплексов и физическая природа взаимодействия.

Ключевые слова: *ab initio*, ионы щелочных металлов, диметиловый эфир, вода

Введение. Молекула диметилового эфира (ДМЭ) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ служит хорошей моделью простого эфирного центра, связывающего ион щелочного или щелочно-земельного металла в коронах $\left[\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_m \right]^n$ [1 – 3] и в других мембрано-активных комплексах (МАК) [4], а также в ионных каналах биомембран [5]. Для оценки траектории движения иона вдоль его пути по каналу биомембраны, а также для описания взаимодействия иона с МАК необходимы данные о парных потенциалах взаимодействия ионов с молекулой ДМЭ. Настоящее сообщение посвящено расчету *ab initio* потенциалов взаимодействия молекулы ДМЭ с ионами Li^+ , Na^+ и K^+ . Обсуждается также взаимодействие этих ионов с молекулой воды, рассчитанное в том же неэмпирическом приближении) [6].

Метод и детали расчетов. Вычисления проводились неэмпирически в базисе 3G декартовых гауссовых функций по программам GAUSS-100 [7] и Gaussian 03 [8].

Для иона Li^+ и атомов Н, С, и О молекулы ДМЭ использовались стандартные базисы 3G [9], а для ионов Na^+ и K^+ использовались базисы 3G, реоптимизированные таким образом, чтобы результаты по молекуле ДМЭ можно было сопоставить с аналогичными данными по другим ион-связывающим молекулам [6]. Полные сведения об используемых базисах приведены в [10].

При использовании базисов 3G энергия связи катиона с нейтральной молекулой несколько переоценивается, а соответствующие расчетные значения равновесных расстояний получаются несколько меньше действительных значений [2, 6]. Тем не менее, качественная картина взаимодействия всегда передается верно [2, 6, 11, 12].

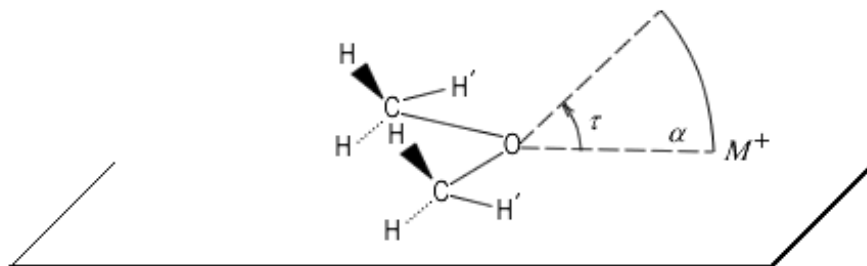


Рис. 1 – Переменные – расстояние α и угол τ потенциальной поверхности взаимодействия иона M^+ с молекулой ДМЭ.

Длины связи и валентные углы в молекуле ДМЭ принимались равными экспериментальным значениям: $R(\text{OC}) = 1.42$, $R(\text{CH}) = 1.09 \text{ \AA}$, $\angle \text{COC} = 112^\circ$,

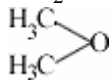
$\angle HCH = 109^\circ 50'$ [13, 14]. Конформация молекул ДМЭ соответствовала затененному положению метильных групп, которое отвечает минимуму энергии этой молекулы (рис. 1). Группа симметрии молекулы ДМЭ – C_{2v} . За ось симметрии C_2 выбрана ось x . Атомы O , C и H' лежат в плоскости xy . На том же рисунке показаны переменные τ и α рассчитанной поверхности потенциальной энергии взаимодействия иона M^+ с молекулой ДМЭ.

Для молекулы H_2O также использовалась экспериментальная геометрия: $R(OH) = 0.957 \text{ \AA}$, $\angle HOH = 105^\circ$ [15]. Ион перемещался по биссектрисе угла HOH со стороны неподеленных пар атома кислорода.

Результаты расчетов и обсуждение.

Ионы Li^+ , Na^+ и K^+ . Энергии свободных ионов и участвующих в комплексообразовании молекул приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Энергии ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и молекул H_2O и $(CH_3)_2O$, *ат.ед.*

Ион	E	Молекула	E
Li^+	-7,13545	H_2O	-74,96275
Na^+	-159,78893		-152,13136
K^+	-592,92811		

В табл. 2 даны энергии одночастичных состояний ионов Li^+ и Na^+ , их волновые функции можно найти в [10], а орбитальные заселенности этих ионов приведены в табл. 3.

Таблица 2 – Энергии ϵ_i одночастичных состояний ионов Li^+ и Na^+ , *ат. ед.*

i	Симметрия	Li^+	Na^+
1	1s	<u>-2,73674</u>	-40,58640
2	2s	-0,18003	-3,11240
3 - 5	2p	-0,09451	<u>-1,76835</u>
6	3s		0,17488
7 - 9	3p		0,48722

Таблица 3 – Орбитальная заселенность ионов Li^+ и Na^+ .

i	Симметрия	Li^+	Na^+
1	1s	1,9842	1,9979
2	2s	0,0158	1,9250
3	2px		1,7888
4	2py		1,7888
5	2pz		1,7888
6	3s		0,0771
7	3px		0,2112
8	3py		0,2112
9	3pz		0,2112

Молекула ДМЭ. Полная энергия молекулы ДМЭ приведена в табл. 1. Для первого вертикального потенциала ионизации по теореме Купманса получается значение $I_1 = 9.05 \text{ эв}$ при экспериментальных значениях 10.00 ± 0.02 [16, 17], 9.96 эв [18].

Сведения о высших потенциалах ионизации и характеристика одночастичных состояний в молекуле ДМЭ приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Отнесение одночастичных состояний в молекуле ДМЭ, расчетные значения высших потенциалов ионизации и данные фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [19 – 22], эВ

<i>i</i>	Симм.	Расчёт		ФЭС		
		I_{14-i}	Отнесение	I_{14-i}^*	Отнесение	I_{14-i}^{**}
13	2b ₂	9,05****	<i>n</i> ₁	10,04	<i>n</i>	9,94
12	6a ₁	10,46	<i>n</i> ₂	11,91	a ₁	11,65
11	4b ₁	13,29	CH'(xy)	13,43	b ₂	13,09
10	1a ₂	14,27	CH(z)	14,20	CH	15,72
9	3b ₁	15,45	CO(xy)	16,50	CH	
8	5a ₁	16,36	CH',CO(xy)			
7	1b ₂	16,71	CO,CH(z)			
6	4a ₁ ***	22,74	CH,CH'(xy)			

* Данные [19, 20]. ** [21, 22].

*** Симметрия нижних пяти состояний такова: 1a₁, 1b₁, 2a₁, 3a₁, 2b₁.

**** Расчет методом MINDO дает такие значения:

11.43; 11.73; 11.98; 12.89; 13.33; 14.58; 22.37 эВ [21].

Характеристика электронного строения молекулы ДМЭ дана в табл. 5.

Таблица 5 – Молекула ДМЭ: орбитальная заселенность атомов, общая заселенность P и атомные заряды Q.

АО	O	C	H	H'
1s	1,998	1,992	0,943	0,926
2s	1,813	1,179	-	-
2p _x	1,467	0,965	-	-
2p _y	1,030	0,897	-	-
2p _z	1,944	1,028	-	-
P	8,252	6,061	0,943	0,926
Q	-0,252	-0,061	+0,057	+0,074

Для дипольного момента молекулы ДМЭ получается значение $\mu = 1.296$ при экспериментальном значении $1.295 \pm 0.01 D$ [23].

Потенциальные поверхности взаимодействия ионов Li⁺, Na⁺ и K⁺ с молекулами ДМЭ и воды. Вычисленные значения энергии комплексов ионов с молекулами в зависимости от геометрических параметров τ и α (рис. 1) приведены в табл. 6 – 9.

Таблица 6 – Энергия комплексов ионов Li⁺, Na⁺ и K⁺ с молекулой ДМЭ в зависимости от расстояния α , Å при $\tau = 0^\circ$. Равновесные расстояния подчеркнуты.

Li ⁺		Na ⁺		K ⁺	
α	<i>E</i>	α	<i>E</i>	α	<i>E</i>
1,500	-159,37924	1,80	-311,97126	2,20	-745,09330
1,600	-159,38871	<u>2,00</u>	-311,98231	<u>2,40</u>	-745,10063
<u>1,700</u>	-159,39114	2,03	-311,98210	2,44	-745,10056
1,706	-159,39113	2,20	-311,97640	2,60	-745,09759
1,800	-159,38923	∞	-311,92029	∞	-745,05947
2,000	-159,37847				
∞	-159,26681				

Таблица 7 – Энергия комплексов иона Li^+ с молекулой ДМЭ (*ат.ед.*) в зависимости от угла τ при разных значениях расстояния α , Å

$\alpha \backslash \tau^\circ$	1,5	1,7	1,9
0	-159,37924	-159,39114	
15	-159,37716	-159,38967	-159,38364
30	-159,37108	-159,38526	-159,38053
45	-159,36143	-159,37788	-159,37493
60	-159,34940	-159,36803	-159,36679

Таблица 8 – Отдельные дополнительные точки поверхности потенциальной энергии взаимодействия иона Li^+ с молекулой ДМЭ, *ат.ед.*

α , Å	α_x , Å	τ	E
0,59349	0,44890	40°51'	-156,48890
0,77837	0,64208	34°25'	-157,92864
0,80742	0,29905	68°16'	-158,04572
0,96928	0,83527	30°29'	-158,82932
0,97238	0,47225	60°57'	-158,79429
1,06240	0,06066	86°43'	-158,98237
1,14863	0,64546	55°48'	-159,15419
1,21896	0,20209	80°27'	-159,20202
1,32288	-0,25001	100°54'	-159,24381
1,38673	0,34351	75°40'	-159,30567
1,47987	-0,15000	95°49'	-159,31074
1,64622	-0,05000	91°44'	-159,33976

Таблица 9 – Энергия комплексов ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулой воды (*ат.ед.*) в зависимости от расстояния α (Å) иона до атома кислорода вдоль биссектрисы угла НОН. Равновесные расстояния подчеркнуты.

Li^+		Na^+		K^+	
α	E	α	E	α	E
1,640	-82,22515	1,90	-234,81456	2,30	-667,93562
<u>1,693</u>	-82,22585	1,98	-234,81652	<u>2,40</u>	-667,93563
1,746	-82,22531	<u>1,99</u>	-234,81656	2,50	-667,93445
1,900	-82,21910	2,00	-234,81655	2,60	-667,93185
2,100	-82,20560	2,10	-234,81456	3,00	-667,91808
∞	-82,09820	∞	-234,75168	∞	-667,89086

Энергия взаимодействия ионов с молекулами графически показана на рис. 2.

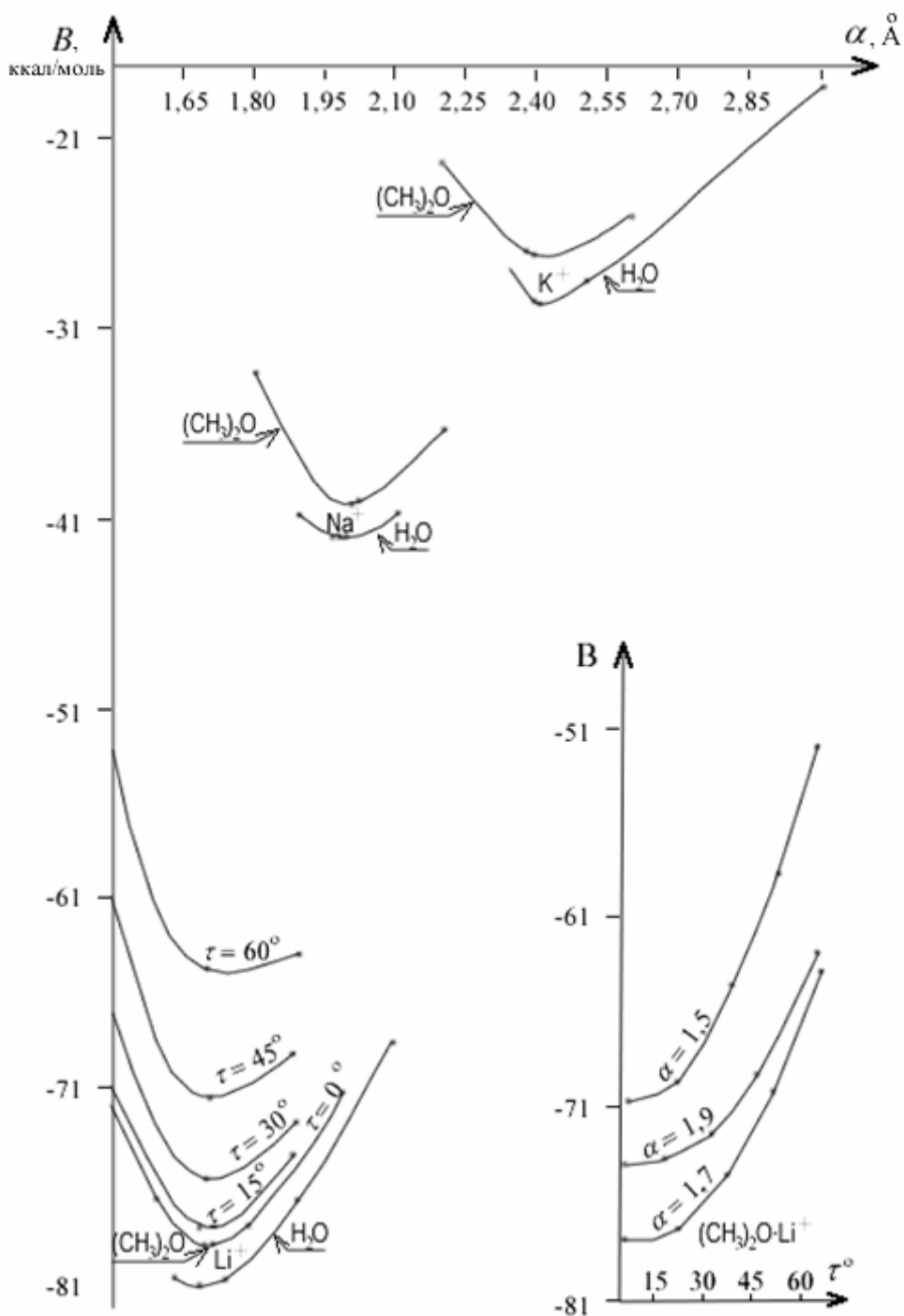


Рис. 2 – Зависимость энергии взаимодействия B ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулами H_2O и $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ от расстояния α между ионом и атомом кислорода вдоль биссектрисы углов НОН и СОС ($\tau = 0^\circ$): $B = E_{\text{комплекс}} - (E_{\text{ион}} + E_{\text{молекула}})$. Для комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{Li}^+$ потенциальные кривые $B(\alpha)$ приведены для разных углов $0^\circ \leq \tau \leq 60^\circ$. Справа внизу показана зависимость $B(\tau)$ при разных расстояниях α .

В табл. 10 приведены энергии связи B_e и равновесные расстояния α_e в комплексах.

Таблица 10 – Энергии взаимодействия ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулами воды и ДМЭ (ккал/моль) при равновесных расстояниях (Å).

Ион	H_2O		ДМЭ	
	α_e	B_e	α_e	B_e
Li^+	1,693	80,1	1,7	78,0
Na^+	1,990	40,7	2,0	38,9
K^+	2,400	28,1	2,4	25,8

Взаимодействие всех трех катионов с молекулой ДМЭ изучалось в плоскости СОС вдоль биссектрисы угла СОС. В случае иона Li^+ рассчитывалась также угловая зависимость энергии взаимодействия с целью выяснить, не является ли потенциал взаимодействия максимальным в направлении неподеленных электронных пар атома кислорода. Это всегда так на больших расстояниях.

В качестве примера приведем (рисунки 3 и 4) распределение электростатического потенциала [24] молекулы воды [25]. Как видим, потенциал взаимодействия молекулы воды с положительным пробным зарядом максимален в направлении неподеленных пар атома кислорода. Оценка энергии ион-молекулярного взаимодействия на основе электростатического потенциала молекулы справедлива лишь при расстояниях, больших среднего размера молекулы. В области равновесных расстояний важную роль играют квантовые взаимодействия, учет которых может привести к изменению положения максимума потенциала взаимодействия. Действительно, как видно из рис. 2, потенциал взаимодействия иона Li^+ с молекулой ДМЭ максимален в плоскости СОС ($\tau = 0^\circ$). Аналогичная ситуация имеет место для молекулы воды [6, 26]. Для ионов Na^+ и K^+ угловая зависимость потенциала взаимодействия с молекулой ДМЭ уже не просчитывалась.

Из табл. 10 видно, что равновесные расстояния ионов Li^+ , Na^+ и K^+ в комплексах с молекулами воды и ДМЭ приблизительно одинаковы, энергии связи также близки, несколько меньше в случае молекулы эфира. Подтвердить это незначительное уменьшение экспериментальными данными пока нет возможности – отсутствуют сведения об энтальпии образования комплексов молекулы ДМЭ с ионами щелочных металлов в газовой фазе. Вместе с тем, можно привести следующие данные в пользу меньшей энергии связи ионов с молекулой ДМЭ по сравнению с молекулой воды. В ряду метилзамещенных аммиака от NH_3 до $N(CH_3)_3$ прочность связи с ионом Li^+ уменьшается по мере увеличения числа метильных групп [27] (кстати, с протоном H^+ ситуация обратная), что получило теоретическое объяснение путем расчета различных вкладов в энергию связи [28, 29]. Нет оснований полагать, что аналогичная ситуация не имеет места при замене атомов водорода в молекуле воды на метильные группы.

Как уже упоминалось выше, расчетные значения прочности связи ионов щелочных металлов с молекулами ДМЭ и воды завышены, приблизительно вдвое. Это видно из сравнения расчетных данных для молекулы воды с экспериментальными значениями энтальпии образования комплексов ионов щелочных металлов с молекулами воды в газовой фазе [30]. Переоценка прочности связи вызвана в первую очередь взаимным влиянием орбитальных базисов обеих подсистем (иона и молекулы) при расчетах их взаимодействия в ограниченных базисах [31 – 33].

Природа связи ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулой $(CH_3)_2O$. Комплексы катионов с молекулой ДМЭ, как и с молекулой воды, относят к «ион – дипольным» системам. В таких системах потенциал притяжения создается в основном электростатическими кулоновскими и поляризационными силами, особенно при больших расстояниях. В области равновесных расстояний важную роль играют квантовые взаимодействия –

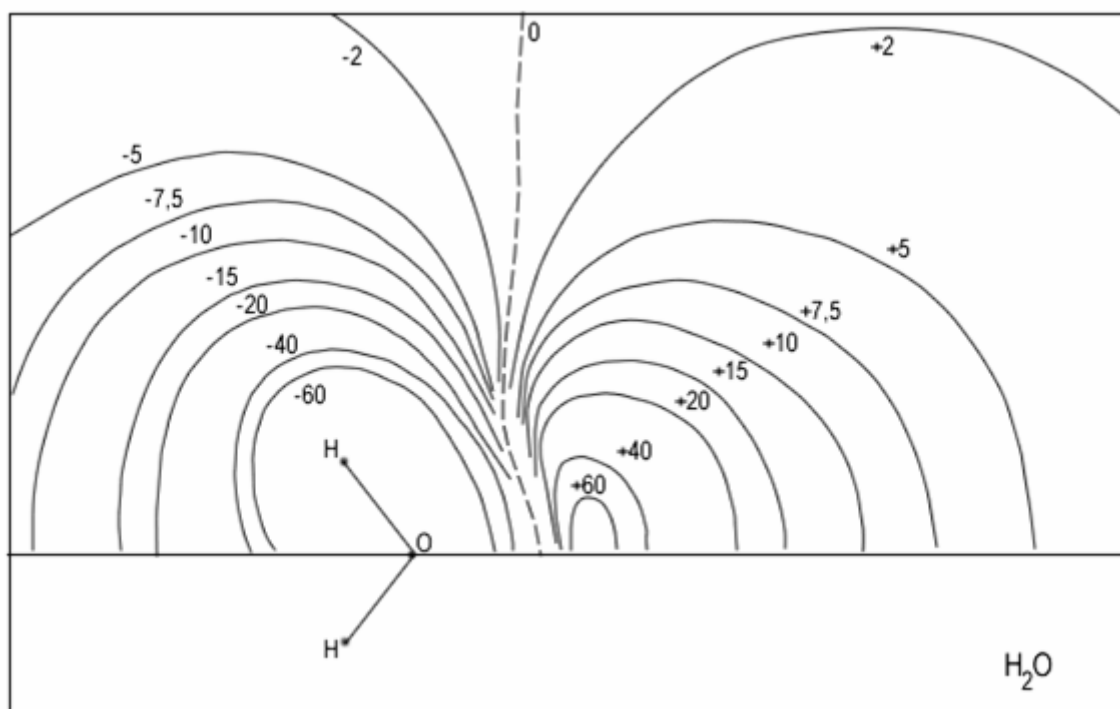


Рис. 3 – Карта электростатического потенциала молекулы воды в плоскости молекулы, ккал/моль.

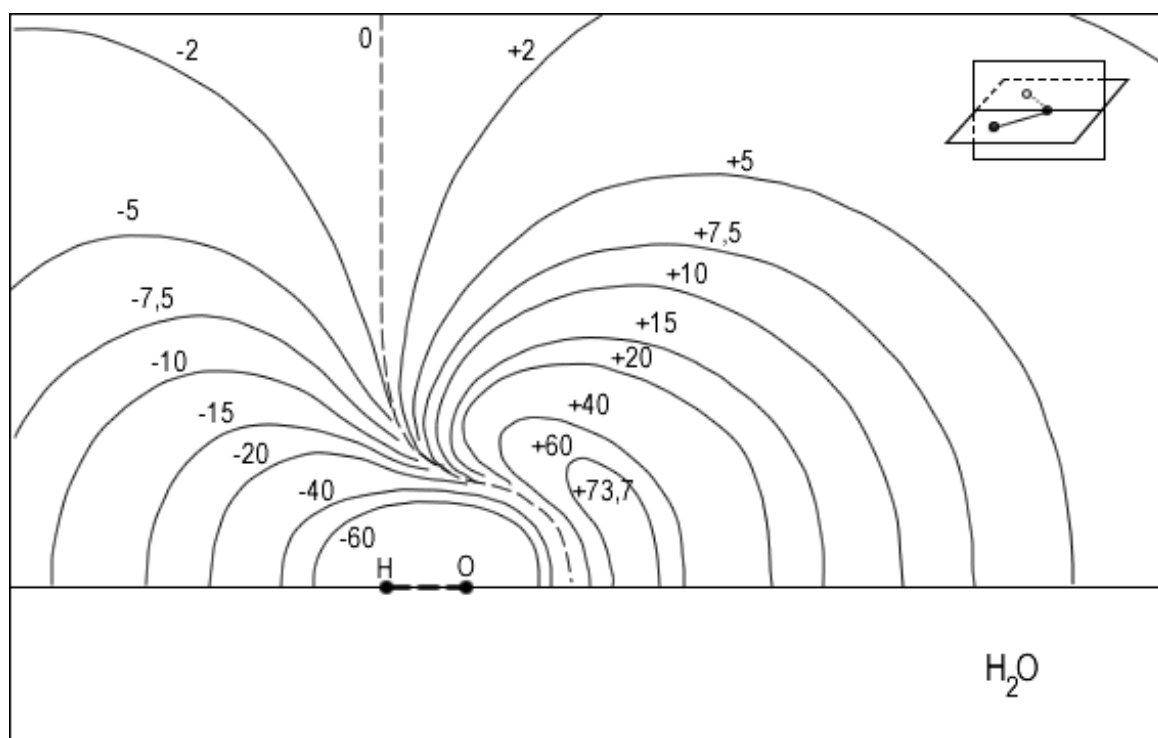


Рис. 4 – Карта электростатического потенциала молекулы воды в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, ккал/моль.

обменные и «делокализационные» (в донорно-акцепторной терминологии на это указывалось еще в [34, 35]. Их роль особенно велика в «ион-квадрупольных» системах,

например, в системе $Li^+ \cdot N_2$ [36]. В «ион-дипольных» системах обменные и «делокализационные» взаимодействия в области равновесных расстояний обычно меньше и они компенсируют друг друга [37], так что основной вклад в прочность связи дает ион-дипольное притяжение. Действительно, меньшее значение дипольного момента молекулы ДМЭ по сравнению с молекулой воды (1.3 и 1.8 D, соответственно), казалось бы, может служить еще одним свидетельством в пользу меньшей прочности комплекса иона с молекулой ДМЭ по сравнению с молекулой воды. Вместе с тем, этому обстоятельству нельзя придавать серьезного значения по той причине, что дипольный момент является интегральной характеристикой распределения зарядов на атомах молекулы, тогда как прочность связи иона с молекулой определяется в первую очередь распределением положительных и отрицательных зарядов в той части молекулы, которая непосредственно контактирует с ионом [34, 35]. Можно привести несколько примеров антибатного изменения дипольных моментов и прочности связи в «ион-дипольных» системах. Метод ППДП/2 [38] предсказывает, что ион Li^+ связан с карбонильным кислородом молекулы цитозина менее прочно, чем с различными амидами: 99 ккал/моль для цитозина против 116 и 152 ккал/моль для аминотуривинного альдегида и N-метилацетамида, соответственно [39], тогда как дипольный момент молекулы цитозина значительно больше, чем у этих амидов [40]. Расчеты в том же приближении показали, что сродство молекулы аммиака NH_3 к иону Li^+ больше, чем молекулы воды H_2O (95 против 45 ккал/моль [39]), тогда как дипольные моменты этих молекул равны, соответственно, 1.47 и 1.82 D [41]). Последний результат подтверждается более строгими неэмпирическими расчетами [32]. В этой же работе показано, что обсуждаемая антибатность имеет место для ионов Li^+ , Na^+ , Be^{2+} и Mg^{2+} в ряду молекул HF , H_2O и NH_3 .

С целью получить качественную картину взаимодействия ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулой ДМЭ рассмотрим электронное строение соответствующих стабильных комплексов (таблицы 11 – 13).

Таблица 11 – Комплекс иона Li^+ с молекулой $(CH_3)_2O$ в равновесии ($\alpha_e = 1.7 \text{ \AA}$): орбитальная заселенность атомов, общая заселенность P и атомные заряды Q.

АО	O	C	H	H'	Li
1s	1,997	1,992	0,891	0,900	1,985
2s	1,755	1,194	-	-	0,100
2px	1,437	0,963	-	-	0,117
2py	1,169	0,817	-	-	0,015
2pz	1,881	1,084	-	-	0,078
P	8,239	6,050	0,891	0,900	2,296
Q	-0,239	-0,050	+0,109	+0,100	+0,704

Из приведенных расчетных данных видно, что на ионы переносится небольшая электронная плотность с молекулы $(CH_3)_2O$ (0.30, 0.11 и 0.07 e на ионы Li^+ , Na^+ и K^+ , соответственно). Величина перенесенного заряда, естественно, несколько преувеличена, поскольку расчеты проводились ограниченным методом Хартри – Фока в ограниченных базисах [33]. Однако, характер перераспределения электронной плотности в результате комплексообразования передается верно: ион K^+ меньше поляризует молекулу $(CH_3)_2O$, чем ион Na^+ , а ион Na^+ меньше, чем ион Li^+ .

Таблица 12 – Комплекс иона Na^+ с молекулой $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ в равновесии ($\alpha_e = 2.0 \text{ \AA}$): орбитальная заселенность атомов, общая заселенность P и атомные заряды Q.

АО	O	C	H	H'	Na
1s	1,997	1,992	0,905	0,918	1,998
2s	1,779	1,185	-	-	1,926
2px	1,476	0,971	-	-	1,798
2py	1,109	0,844	-	-	1,782
2pz	1,948	1,071	-	-	1,784
3s	-	-	-	-	0,127
3px	-	-	-	-	0,249
3py	-	-	-	-	0,220
3pz	-	-	-	-	0,223
P	8,309	6,063	0,905	0,918	0,107
Q	-0,309	-0,063	+0,095	+0,082	+0,893

Таблица 13 – Комплекс иона K^+ с молекулой $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ в равновесии ($\alpha_e = 2.4 \text{ \AA}$): орбитальная заселенность атомов, общая заселенность P и атомные заряды Q.

АО	O	C	H	H'	K
1s	1,998	1,992	0,913	0,925	2,000
2s	1,788	1,184	-	-	1,989
2px	1,475	0,970	-	-	1,990 ₅
2py	1,088	0,855	-	-	1,990 ₂
2pz	1,948	1,063	-	-	1,990 ₃
3s	-	-	-	-	2,156
3px	-	-	-	-	1,854
3py	-	-	-	-	1,829
3pz	-	-	-	-	1,830
4s	-	-	-	-	0,444
P	8,297	6,064	0,913	0,925	18,073
Q	-0,297	-0,064	+0,087	+0,075	+0,927

В результате комплексообразования происходит перераспределение зарядов (табл. 14).

Таблица 14 – Перераспределение электронной заселенности атомов в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и в ионах Li^+ , Na^+ и K^+ в результате их взаимодействия.

Атомы	Li^+	Na^+	K^+
1O	(-)0,013	(+)0,057	(+)0,045
2C	(-)0,022	(+)0,004	(+)0,005
4H	(-)0,208	(-)0,152	(-)0,120
2H'	(-)0,052	(-)0,016	(-)0,002
Σ	(-)0,295	(-)0,107	(-)0,072

* Знак (-) означает, что в результате комплексообразования электронная заселенность на данной группе атомов уменьшилась.

Из табл. 14 видно, что положительный заряд ионов несколько уменьшился за счет промотирования электронной плотности в основном с дальних атомов водорода молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (рис. 1), а ее атомы О и С даже дополнительно заселяются электронной плотностью в комплексах с ионами Na^+ и K^+ . Таким образом, в поле этих ионов молекула ДМЭ поляризуется. Качественно аналогичные результаты имеют место и для других молекул [32].

Список литературы

1. Pullman A., Giessner-Prettre C., Kruglyak Yu.A. Cation binding to "crown" ethers: An *ab initio* model study // Chem. Phys. Letters. – 1975. – V. 35. – N 2. – 156 – 160.
2. Кругляк Ю.А. Электронно-конформационный механизм взаимодействия иона Li^+ с 12-коронной-4 // Доклады АН УССР. – 1976. – Серия А. – № 5. – С. 441 – 445.
3. Hui Hou, Xingye Zeng, Xiaoping Liu. DFT study of a series of crown-4 ethers and their selectivity trend for alkali metal cations: Li^+ and Na^+ . – J. Molec. Modeling. – 2009. – V. 15, N 2. – P. 105 – 111.
4. Ю.А. Овчинников, В.Т. Иванов, А.М. Шкроб. Мембрано-активные комплексоны. – М.: Наука. – 1974.
5. Hille Bertil. Ion Channels of Excitable Membranes. – Sunderland, Mass.: Sinauer Associates. 3rd Edition. – 2007.
6. Perricaudet M., Pullman A. SCF *ab initio* molecular orbital study on the relative affinities of peptide and ester carbonyl groups for Na^+ and K^+ ions // FEBS Letters. – 1973. – V. 34, N 2. – P. 222 – 226.
7. Port G.N.J., Baudet J. GAUSS-100 // Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris. – 1973.
8. www.gaussian.com
9. Hehre W.J., Ditchfield R., Stewart R.F., Pople J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IV. Use of Gaussian Expansions of Slater Type Atomic Orbitals. Extension to Second Row Molecules // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – P. 2769.
10. Кругляк Ю.А. Взаимодействие ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с молекулами диметилового эфира и воды *ab initio*/3G // Препринт Института теоретической физики АН УССР. – 1976. – № 114. – 26 с.
11. Pullman A. *Ab initio* studies on the binding of Na^+ and K^+ to the fundamental components of decapeptides // Intern. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp. – 1974. – V. 1. – P. 33 – 42.
12. Rode B.M., Preuss H., Schuster P. Ionic Solvation in Formic Acid. A Comparison of Nonempirical and Semiempirical Results for the Cation-Solvent Complexes // Chem. Phys. Letters. – 1975. – V. 32, N 1. – P. 34 – 37.
13. Kimura K., Kubo M. Structures of dimethyl ether and methyl alcohol // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 30, N 1. – P. 151 – 158.
14. Kasai P.H., Myers R.J. Microwave spectrum, structure, and internal rotation of dimethyl ether // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 30. – P. 1096.
15. Lide David R. (Editor-in-Chief). Handbook of Chemistry and Physics // New York: CRC Press. 90th Edition. – 2010.
16. Watanabe K., Nakayama T., Mottl J. Ionization potentials of some molecules // J. Quant. Spectr. Radiative Transfer. – 1962. – V. 2. – P. 369.
17. Вилесов Ф.И. Первые адиабатические потенциалы ионизации и внутримолекулярные индукционные взаимодействия // Успехи фотоники. – Ленинград: Из-во ЛГУ. – 1969. – В. 1. – С. 5 – 45.
18. Hernandez G.J. Vacuum ultraviolet absorption spectrum of dimethyl ether // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – P. 1644 – 1646.
19. Cradock S., Whiteford R.A. Photoelectron spectra of the methyl, silyl and germyl derivatives of the group VI elements // J. Chem. Soc., Faraday Trans. Part II. – 1972. – V. 68. – P. 281 – 288.
20. Вовна В.И., Вилесов Ф.И. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул. Структура и взаимодействие молекулярных орбиталей // Успехи фотоники. – Ленинград: Из-во ЛГУ. – 1975. – В. 5. – С. 3 – 149.
21. Dewar M.J.S., Worley S.D. Photoelectron spectra of molecules. I. Ionization potentials of some organic molecules and their interpretation // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 50, N 2. – P. 654 – 667.
22. Вилесов Ф.И., Клейменов В.И., Чижев Ю.В. Фотоэлектронная спектроскопия // Успехи фотоники. – Ленинград: Из-во ЛГУ. – 1971. – В. 2. – С. 3 – 40.
23. Sanger R., Steiger O., Gachter K. Temperature effect der Molekularpolarisation einiger Gase und Dämpfe // Helv. Phys. Acta. – 1932. – V. 5. – P. 200 – 210.
24. Bonaccorsi R., Petrongolo C., Scrocco E., Tomasi J. Minimal basis set SCF calculations for the three-membered ring molecules C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$, C_3H_4 // Quantum aspects of heterocyclic

- compounds in chemistry and biochemistry. – Jerusalem: The Israel academy of sciences and humanities. – 1970. – P. 181.
25. *Scrocco E., Tomasi J.* The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of some molecular properties // Topics in current chemistry. – Berlin: Springer-Verlag. – 1973. – N 42. – P. 95.
 26. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* Study of the Structure of Molecular Complexes. II. Energy Surfaces for a Water Molecule in the Field of a Sodium or Potassium Cation // J. Chem. Phys., 1973. – V. 58. – P. 1689 – 1699.
 27. *Regis A., Corset J.* Etude par spectroscopie infrarouge de la solvation preferentielle du cationu Li // Canad. J. Chem. – 1973. – V. 51, N 21. – P. 3577 – 3587.
 28. *Munson M.S.B.* Proton affinities and the methyl inductive effect // J. Amer. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – P. 2332 – 2336.
 29. *Pullman A., Brochen P.* On the Origin of the Reverse Order of intrinsic affinities H^+ and Li^+ in the series NH_3 to $N(CH_3)_3$ // Chem. Phys. Letters. – 1975. – V. 34, N 1. – P. 7 – 10.
 30. *Dzidic I., Kebarle P.* Hydration of alkali ions in the gas phase. Enthalpies and entropies of reactions $M^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = M^+(H_2O)_n$ // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74, N 7. – P. 1466 – 1471.
 31. *Пинчук В.М., Долгушин М.Д., Кругляк Ю.А.* К вычислению *ab initio* энергии взаимодействия между системами, описываемыми ограниченными базисами // Препринт Института теоретической физики АН УССР. – 1974. – № 127.
 32. *Пинчук В.М., Кругляк Ю.А., Долгушин М.Д.* Пространственное и электронное строение комплексов ионов Li^+ , Na^+ , Be^{2+} и Mg^{2+} с молекулами HF, H_2O и NH_3 // Теорет. exper. химия. – 1976. – Т. 12, № 2. – С. 155 – 162; Препринт Института теоретической физики АН УССР. – 1974. – № 128.
 33. *Долгушин М.Д., Кругляк Ю.А., Пинчук В.М.* О неэмпирических расчетах молекул в ограниченных базисах гауссовых функций // Препринт Института теоретической физики АН УССР. – 1976. – № 48.
 34. *Измайлов Н.А., Кругляк Ю.А.* К вопросу о сольватации ионов // Доклады Академии Наук СССР. – 1960. – Т. 134, № 6. – С. 1390 – 1393.
 35. *Кругляк Ю.А.* Теория сольватации ионов с внешними замкнутыми sp-оболочками // Труды хим. фак-та и н.-и. ин-та химии Харьковского гос. ун-та. – 1963. – Т. 19, С. 172 – 178.
 36. *Кругляк Ю.А., Бугрий Г.И., Шустер П., Бейер А.* К анализу взаимодействия иона лития с молекулой азота // Сб. "Физика молекул". – Киев: Наукова думка. – 1978. – В. 6. – С. 61 – 76; Препринт Института теоретической физики АН УССР. – 1975. – № 127.
 37. *Pullman A., Schuster P.* Model studies on the binding of metal cations to macrocyclic ligands. I. The interaction of Li^+ with carbonyl groups // Chem. Phys. Letters. – 1974. – V. 24, N 4. – P. 472 – 477.
 38. *Pople J.A., Beveridge D.L.* Approximate Molecular Orbital Theory. – N.Y.: McGraw-Hill. – 1970.
 39. *Gupta A., Rao. C.N.R.* CNDO/2 Studies of Ion Solvation // J. Phys. Chem. – 1973. – V. 77, N 19. – P. 2888 – 2896.
 40. *de Voe H., Tinoco Jr. I.* The stability of helical polynucleotides base contributions // J. Molec. Biology. – 1962. – V. 4. – P. 500 – 517.
 41. *McClellan A.L.* Tables of experimental dipole moments. – San Francisco: Freeman and Co. – 1963.

Взаємодія іонів Li^+ , Na^+ , K^+ з молекулами диметілового ефіру і води *ab initio*/3G.

Кругляк Ю.О.

*Потенціальні поверхні взаємодії іонів Li^+ , Na^+ і K^+ з молекулами диметілового ефіру і води розраховані *ab initio* з модифікованим базисом гаусових функцій 3G. Обговорюється електронна та просторова структура комплексів та фізична природа взаємодії.*

Ключові слова: *ab initio*, іони лужних металів, диметіловий ефір, вода

Interaction of Li^+ , Na^+ , K^+ ions with dimethyl ether and water molecules *ab initio*/3G.

Kruglyak Yu.A.

*Potential energy surfaces of the interaction between Li^+ , Na^+ , K^+ ions and dimethyl ether and water molecules are computed *ab initio* with modified 3G basis. Electronic and spatial structure of the complexes and the physical nature of bonding are discussed.*

Keywords: *ab initio*, alkali metal ions, dimethyl ether, water

Надійшла до редакції 22.02.2012
Прийнята до публікації 28.03.2013