

**Nowoczesne technologie XXI w.
– przegląd, trendy i badania.
Tom 2**

Nowoczesne technologie XXI w. – przegląd, trendy i badania. Tom 2

Redakcja:
Alicja Danielewska
Monika Maciąg

Lublin 2019

**Wydawnictwo Naukowe TYGIEL składa serdecznie podziękowania
dla zespołu Recenzentów za zaangażowanie w dokonane recenzje
oraz merytoryczne wskazówki dla Autorów.**

Recenzentami niniejszej monografii byli:

- prof. dr hab Włodzimierz Kasprzak
- prof. dr hab. Artur Pawłowski
- dr hab. Robert Wieczorek, prof. UW r.
- dr hab. Magdalena Krauze
- dr inż. Robert Barański
- dr Henryk Bąkowski
- dr n. tech. Tomasz Cieplak
- dr inż. Zbigniew Czyż
- dr n. o zdr. Mariola Janiszewska
- dr Paweł Kot
- dr inż. Andrzej Kurek
- dr Agnieszka Kuźniar
- dr inż. Agnieszka Makara
- dr Agnieszka Roguska
- dr inż. Robert Szczepaniak

Wszystkie opublikowane rozdziały otrzymały pozytywne recenzje.

Skład i łamanie:
Alicja Danielewska
Monika Maciąg

Projekt okładki:
Marcin Szklarczyk

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.

ISBN 978-83-65932-87-7

Wydawca:
Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.
ul. Głowackiego 35/341, 20-060 Lublin
www.wydawnictwo-tygiel.pl



Spis treści

Kamil Peckh Nanorurki węglowe w reakcjach utleniania węglowodorów tlenem.....	7
Stanislav Rusz, Krzysztof Labisz, Tomasz Tański Podwyższenie właściwości mechanicznych poprzez rozdrobnienie struktury stopów aluminium z zastosowaniem odkształcania plastycznego.....	16
Władysław Zielecki, Ewelina Guźla Analiza wpływu wybranych parametrów procesu pneumokulowania na chropowatość powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V	29
Maciej Śmiechowski Termodynamika oddziaływań substancji tetrafenylowych z wodą w świetle teorii funkcjonału gęstości.....	42
Andrzej Nastała Tlenek azotu(V) nowoczesny środek nitrujący.....	59
Emilia Okurowska Analiza najczęstszych błędów wpływających na obniżenie izolacyjności akustycznej w budynkach.....	72
Anna Chudoba Aplikacja przetwarzająca dane o polimerach przewodzących.....	81
Piotr Ciach Terminal LNG jako istotny element strategii dywersyfikacji źródeł zaopatrzenia Polski w surowce energetyczne	97
Tomasz Sadowski, Rafał Zdunek Zastosowanie nieujemnej faktoryzacji macierzy do rekonstrukcji niekompletnych obrazów	104
Piotr Tarkowski, Elżbieta Czekajska-Chehab Wieloenergetyczna tomografia komputerowa – zasada działania, rozwiązania techniczne oraz najczęstsze wykorzystania w praktyce klinicznej.....	115
Stanisław Radoń Optymalizacja systemu mózgowego w świetle badań nad uważnością na bazie teorii systemów i złożoności.....	130
Anna Jama, Sławomir Golak, Sylwia Ciesielska Możliwości sieci neuronowych z nowym typem warstwy CWNL na przykładzie nieliniowych transformacji obrazu	143



Izabela Wrona Zastosowanie hamiltonianów niezmienniczych względem symetrii PT.....	155
Bożena Pięta Problemy z formalizacją rozumowań zdroworozsądkowych w Sztucznej Inteligencji	166
Grzegorz Jodłowski, Edyta Strzelec Otrzymywanie surowca do produkcji PLA – szanse i zagrożenia dla technologii białej..	173
Anna Bajer Aspekt wdrażania w życie w społeczeństwie informacyjnym – analiza ewaluacji kursu obsługi Internetu dla seniorów	183
Mirosław Rucki Ewolucja zegarków biologicznych: problemy montażu, oczujnikowania, sprzężeń zwrotnych i oprogramowania.....	192
Katarzyna Ignatiuk Miary reguł asocjacyjnych.....	205
Piotr Czczot, Karolina Góralczyk, Karolina Kamińska Odpowiedzialność za szkody na ziemi wyrządzone ruchem statku powietrznego.....	218
Agnieszka Kucharska-Jastrząbek, Agnieszka Gutowska, Marzena Fejdyś Interdyscyplinarne kierunki działalności badawczo-rozwojowej Instytutu Technologii Bezpieczeństwa „MORATEX”	228
Maja Dyczkowska Prezentacja wyników pomiarów cieplnych obiektu z zastosowaniem czasowego sterowania systemem ogrzewania	244
Magdalena Szarejko, Anna Górka Problemy termomodernizacji tradycyjnego ceglanego budynku mieszkalnego na Kaszubach	257
Robert Matysko, Maja Dyczkowska Model matematyczny dymaniki cieplnej budynku ogrzewanego ogniwem paliwowym PEM	267
Magdalena Rybicka Przekrycia tarczownicowe – przykłady wybranych obiektów zrealizowanych w Polsce – analiza przyczyn zanikania trendu konstrukcyjnego.....	286
Indeks Autorów.....	298



Termodynamika oddziaływań substancji tetrafenyloowych z wodą w świetle teorii funkcjonału gęstości

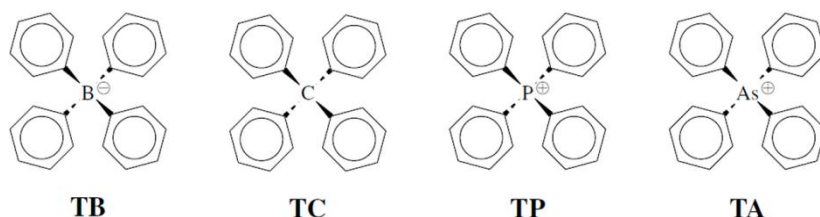
1. Wprowadzenie

Hydratacja elektrolitów jest niezmiernie istotnym zagadnieniem badawczym. Woda, naturalne środowisko życiowe organizmów żywych, w kontekście biologicznym nigdy nie jest czystą cieczą, lecz raczej roztworem jonów organicznych i nieorganicznych [1-3]. Ponadto duże znaczenie roztworów wodnych w elektrochemii, technologii chemicznej i innych naukach stosowanych stanowi od dziesięcioleci motywację do szeregu badań eksperymentalnych i obliczeniowych nad hydratacją jonów [4-7]. Bogactwo danych dotyczących struktury i dynamiki uwodnionych jonów zostało podsumowane w licznych artykułach przeglądowych [8-11].

W termodynamice roztworów elektrolitów często istotne jest zagadnienie podziału eksperymentalnie wyznaczonych wielkości termodynamicznych na udziały jonowe [12, 13]. Ponieważ niemożliwe jest niezależne wyznaczenie jonowych wielkości cząstkowych (choć rozważania teoretyczne na ten temat są kontynuowane [14, 15]), to ewentualny podział wielkości charakteryzujących elektrolit musi być dokonany w oparciu o założenie pozatermodynamiczne. W ciągu ostatnich kilkadziesiąt lat zaproponowano szereg założeń tego typu, ale obecnie powszechnie akceptowany jest fakt, że najbardziej uzasadnionym i mającym na koncie największe sukcesy jest założenie elektrolitu referencyjnego [12, 16-18]. Polega ono na przyjęciu, że dla pewnego wzorcowego elektrolitu można dokonać podziału granicznej wielkości molowej (w przybliżeniu roztworu nieskończenie rozcieńczonego) na udziały jonowe, równe bądź wzięte w określonym stosunku.

Szczególne miejsce w rozwoju teorii elektrolitów referencyjnych zajmuje tetrafenylofosfonian tetrafenyloboranu ($\text{PPh}_4^+\text{BPh}_4^-$, skrótowo TPTB, patrz także rys. 1). Ten nietypowy elektrolit, zaproponowany przez Grunwalda i wsp. W odniesieniu do cząstkowych molowych entalpii swobodnych jonów w mieszaninach woda-dioksan [19], bazuje na objętościowych jonach o ekstremalnie niskiej gęstości ładunku elektrycznego. Założenie pozatermodynamiczne stojące u podstaw metody TPTB mówi, że z uwagi na słabą solwatację tych jonów, ich znaczne rozmiary oraz niską siłą polaryzacyjną są one tak samo solwatowane (niezależnie od ładunku) w dowolnym rozpuszczalniku, przy czym ich solwatacja jest identyczna jak odpowiedniej cząsteczki neutralnej, tj. tetrafenylometanu (CPh_4 , w skrócie TC). Metoda ta, czasem z niewielkimi modyfikacjami polegającymi na zastąpieniu TP cięższym analogiem, tetrafenyloarsenianem ($\text{AsPh}_4^+\text{BPh}_4^-$, metoda TATB) [20-23], jest stosowana w chemii fizycznej roztworów do dziś. W szczególności bywa ona nader często używana w odniesieniu do cząstkowych wielkości molowych w roztworach wodnych, stanowiąc podstawę ich drobiazgowych tabulacji dla całego szeregu jonów [6, 18, 22-26].

¹ Maciej.Smiechowski@pg.edu.pl, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, chem.pg.edu.pl/fizyczna.



Rysunek 1. Struktury molekularne anionu tetrafenyloboranowego (TB), tetrafenylometanu (TC), kationu tetrafenylofosfoniowego (TP) oraz kationu tetrafenyloarsenianowego (TA) [opracowanie własne]

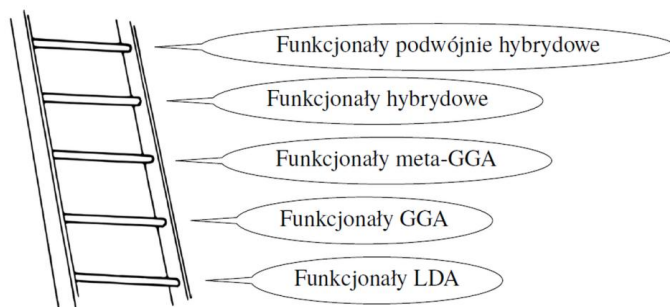
Choć metoda TPTB/TATB jest stosowana tak powszechnie, to jednak nie brak głosów krytycznych wskazujących na odmienny sposób oddziaływania składowych jonów elektrolitu z wodą. W szczególności autorzy korzystający ze spektroskopii oscylacyjnej, a także innych metod spektroskopowych, zauważyli względnie szybko, że wpływ jonu TP na widmo oscylacyjne wody jest znacząco różny od wpływu anionu TB [27-32]. Takie zmiany spektralne jednoznacznie implikują też zmiany w stanie strukturalno-energetycznym wody w otoczeniu substancji rozpuszczonej [29, 33]. Najnowsze badania [31, 32] wskazują przede wszystkim na decydującą rolę wiązań wodorowych jon-woda w kształtowaniu widma oscylacyjnego rozpuszczalnika.

Metody obliczeniowe, w tym zwłaszcza dynamika molekularna (ang. *molecular dynamics*, MD), również wskazują na istotne różnice w oddziaływaniu kationów i anionów tetrafenylowych z wodą [34-37]. Co więcej, istnieją dowody świadczące o tym, że nawet w uproszczonym przypadku dużych jonów sferycznych nierealne jest oczekiwanie jednakowych własności sfer hydratacyjnych dla przeciwnie naładowanych cząsteczek [38-40]. Zaawansowane symulacje metodą dynamiki molekularnej *ab initio* (ang. *ab initio molecular dynamics*, AIMD) [41] również dowodzą znaczących różnic w hydratacji jonów składowych przybliżenia TATB [42]. Symulacje AIMD wykonane z udziałem autora niniejszej pracy jednoznacznie wskazują na istnienie głębokich różnic w widmach w podczerwieni (ang. *infrared*, IR) wody hydratacyjnej wokół jonów TP i TB [43]. Położenie pasma drgań rozciągających ν_{OH} cząsteczki H_2O oddziałującej z badanymi jonami poprzez wiązania wodorowe $OH \cdots \pi$ [44] istotnie przesuwa się ku fioletowi dla kationu TP względem anionu TB [43], co implikuje także różnice energii takiego wiązania na mocy reguły Badgera-Bauera [45].

Energie wiązań wodorowych dogodnie jest wyznaczać metodami chemii kwantowej [46]. Z metod opartych o funkcję falową metoda Hartree-Focka (HF) z uwagi na brak korelacji kulombowskiej nie może być zalecana do badania układów z wiązaniem wodorowym, za to odpowiednie do tego celu są metody *post*-HF z jawną korelacją elektronową, takie jak rachunek zaburzeń w ujęciu Møllera-Plesseta (MPn) lub metoda sprzężonych klasterów (CC) [47]. Adekwatne są także metody bazujące na teorii funkcjonau gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) [48]. Z uwagi na rozmiar badanych w niniejszej pracy układów metodą z wyboru jest metoda DFT, jako że metody *post*-HF są zbyt wymagające obliczeniowo, by rutynowo stosować je do układów molekularnych zawierających ok. 200 elektronów. Metoda DFT oparta jest o twierdzenia Hohenberga-Kohna mówiące, że energia całkowita układu jest funkcjonalem gęstości elektronowej oraz że gęstość elektronowa układu ρ podlega zasadzie

wariacyjnej [49]. Praktyczną realizacją metody DFT jest metoda Kohna-Shama [50] oparta o przybliżenie fikcyjnego układu nieoddziałujących elektronów, w którym oddziaływania elektrostatyczne i wymienne między elektronami reprezentowane są przez tzw. Funkcjonał korelacyjno-wymienny $E_{xc}[\rho]$, którego postać jest parametryzowana (twierdzenia Hohenberga-Kohna są twierdzeniami o istnieniu, a postać analityczna prawdziwego funkcyjonału gęstości nie jest znana) [48].

Zagadnienie doboru funkcyjonału korelacyjno-wymiennego ma istotne znaczenie dla szybkości i dokładności obliczeń i poświęcono mu dotychczas wiele uwagi [41, 51]. Ewolucja funkcyjonałów korelacyjno-wymiennych w ramach DFT została obrazowo przedstawiona przez Johna Perdew w postaci koncepcji „drabiny Jakubowej” (rys. 2), której kolejne szczeble stanowią coraz doskonalsze przybliżenia rzeczywistej gęstości elektronowej układu [52, 53], pozwalając już na osiągnięcie dokładności obliczeń DFT przekraczającej umowną granicę „chemicznej dokładności” ($\sim 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [54]. Najprostszą reprezentacją funkcyjonału rzeczywistego w metodzie DFT jest przybliżenie lokalnej gęstości (ang. *local density approximation*, LDA), w którym funkcyjonał zależy jedynie od lokalnej gęstości elektronowej układu, ta zaś wynika bezpośrednio z zastosowanej bazy funkcyjnej. Nieco dokładniejszym przybliżeniem jest uogólnione przybliżenie gradientowe (ang. *generalized gradient approximation*, GGA), gdy funkcyjonał jest zależny nie tylko od lokalnej gęstości, ale i od jej lokalnego gradientu. Funkcjonały z tej rodziny, jak np. funkcyjonał BLYP [55, 56] lub PBE [57], należą do niezwykle popularnych. Będąc ich rozwinięciem funkcyjonały typu meta-GGA oprócz gradientu wykorzystują także laplasjan gęstości elektronowej (wyrażający gęstość energii kinetycznej elektronów). Należą tu zyskujące na popularności podstawowe funkcyjonały rodziny Minnesota [58].



Rysunek 2. „Drabina Jakubowa” przybliżeń funkcyjonału korelacyjno-wymiennego w teorii funkcyjonału gęstości, LDA – przybliżenie lokalnej gęstości (ang. *local density approximation*), GGA – uogólnione przybliżenie gradientowe (ang. *generalized gradient approximation*); opracowanie własne na podstawie [53]

Dokładność wyżej wymienionych grup funkcyjonałów jest ograniczona przez sposób ich konstrukcji z gęstości elektronowej i jej pochodnych. Dalsze ich udoskonalenie wymaga wyjścia poza paradygmat korzystania wyłącznie z gęstości elektronowej. Możliwe to jest np. przez wprowadzenie do funkcyjonału korelacyjno-wymiennego domieszki części prawidłowej energii wymiennej HF. W ten sposób tworzone są tzw. funkcyjonały hybrydowe, jak np. niezmiernie popularny funkcyjonał B3LYP [59] lub bardziej zaawansowane funkcyjonały rodziny Minnesota [58]. Najnowszym osiągnię-

ciem w tym zakresie jest zaproponowanie tzw. funkcjonauów „podwójnie hybrydowych” [60], w których część wymienna nie jest oparta o energię wymienną HF, ale o rachunek zaburzeń drugiego rzędu w ujęciu Møllera-Plesseta (MP2) [61]. Funkcjonały podwójnie hybrydowe są obecnie intensywnie rozwijane, należy jednak pamiętać, że zastosowanie rachunku zaburzeń powoduje skokowy wzrost kosztu obliczeniowego metody, co ogranicza ich stosowalność [60].

Największą dotychczas ujawnioną wadą metody DFT wydaje się być niepoprawne opisywanie oddziaływań dyspersyjnych, zwłaszcza dalekiego zasięgu. Większość funkcjonauów korelacyjno-wymiennych przewiduje np. wyłącznie niewiążące oddziaływania w dimerze argonu Ar_2 [62]. Najprostszym sposobem eliminacji tych niedociągnięć jest wprowadzenie do funkcjonauu empirycznej poprawki na oddziaływanie dyspersyjne, która w pierwszym przybliżeniu ma postać $C_6r^{-6} + C_8r^{-8}$, gdzie r jest odległością międzyatomową, a C_6 i C_8 to parametry charakteryzujące daną parę atomów. Poprawki tego typu znakomicie poprawiają dokładność funkcjonauów korelacyjno-wymiennych przy praktycznie zerowym koszcie ich obliczenia [62, 63]. Są także niemal rutynowo już stosowane w symulacjach AIMD (patrz np. [43]), gdyż poprawiają własności dynamiczne wody ciekłej w ujęciu DFT.

Wytyczne dotyczące doboru funkcjonauu do planowanych obliczeń, oparte o dużą bazę danych przykładowych układów molekularnych GMTKN55 [64], sugerują stosowanie funkcjonauów podwójnie hybrydowych zawsze, gdy jest to możliwe, z uwagi na osiąganie przez nich pożądaney chemiczney dokładności obliczeń energii oddziaływania [54]. Gdy jest to ekonomicznie nieopłacalne, autorzy tej bazy danych zalecają używanie nowoczesnych funkcjonauów hybrydowych, których dokładność wydaje się być jedynie nieznacznie niższa [64]. W niniejszej pracy postąpiono zgodnie z tymi wytycznymi, dostosowując szczebel „drabiny Jakubowej” do rozmiaru badanych układów.

2. Cel pracy

Na podstawie dotychczas wykonanych symulacji metodą AIMD [43], z których jednoznacznie wynikają istotne różnice w strukturze sfery hydratacyjnej związków tetrafenylowych zależnie od ładunku substancji rozpuszczonej, postawiono hipotezę badawczą, że powinny występować podobne różnice w energetyce oddziaływań tych substancji z wodą.

Celem pracy było zatem wykazanie istnienia silnej zależności pomiędzy ładunkiem pochodney tetrafenylowej a średnią energią jej oddziaływania z cząsteczką wody. Z uwagi na znaczne rozmiary badanych układów do jego realizacji w obliczeniach kwantowomechanicznych zastosowano teorię funkcjonauu gęstości [48] z funkcjonauem korelacyjno-wymiennym racjonalnie dobranym do rozpatrywanego problemu [64]. Celem dodatkowym było zaproponowanie optymalnych struktur kompleksów związków tetrafenylowych z wodą na podstawie optymalizacji struktury wykonanej dla konfiguracji najbardziej korzystnych energetycznie oraz szczegółowa analiza ich własności termodynamicznych w warunkach standardowych.

3. Metodyka obliczeń

Wszystkie obliczenia kwantowomechaniczne wykonano w programie ORCA (v. 4.0.1.2) [65, 66] w oparciu o teorię funkcjonału gęstości [48]. Konfiguracje startowe dla klastrow $XPh_4^z \cdot H_2O$ ($X = B, C, P, z = -1, 0, +1$) otrzymano z poprzednio wykonanych symulacji metodą AIMD dla układów $XPh_4^z(H_2O)_{128}$ [43]. Dla każdej pochodnej tetrafenyłowej wybrano losowo 256 konfiguracji obejmujących cząsteczkę centralną oraz najbliższą jej cząsteczkę wody. Energie układu i jego składowych obliczono wykorzystując do opisu gęstości elektronowej funkcjonał korelacyjno-wymienny $\omega B97X-D3$ [67], który jest reparametryzowanym oryginalnym funkcjonałem $\omega B97X$ [68] uzupełnionym o empiryczną poprawkę na oddziaływania dyspersyjne DFT-D3 [69]. Funkcjonał ten został zaczerpnięty z biblioteki XCFun (v. 0.99) [70]. Funkcjonały rodziny $\omega B97X$ należą do klasy funkcjonałów hybrydowych z separacją zasięgów korelacji wymiennej i cechują się wysoką dokładnością obliczeń energii kompleksowania dla szeregu układów modelowych [64, 71, 72]. Numeryczne całkowanie gęstości elektronowej prowadzone było na gęstej siatce radialno-kątowej (parametr *Grid6* w ORCA). Zastosowano bazę funkcyjną def2-TZVPPD zawierającą funkcje polaryzacyjne i dyfuzyjne [73, 74], uzupełnioną o uniwersalną bazę def2/J do celów przybliżonego obliczania całek kulombowskich [75]. Przyspieszenie zbieżności wyznaczania energii elektrostatycznej i wymiennej osiągnięto dzięki zastosowaniu procedury RIJCOSX [76]. Procedura SCF oparta była o algorytm DIIS [77].

Energię oddziaływania dla każdej z badanych konfiguracji obliczono ze wzoru:

$$\Delta E_{int} = E^{\circ}_{XPh_4^z \cdot H_2O} - E^{\circ}_{XPh_4^z} - E^{\circ}_{H_2O} \quad (1)$$

gdzie $E^{\circ}_{XPh_4^z \cdot H_2O}$ – energia całkowita kompleksu, $E^{\circ}_{XPh_4^z}$, $E^{\circ}_{H_2O}$ – energie pojedynczych cząsteczek liczone dla struktury takiej jak w kompleksie. Tak zdefiniowana energia oddziaływania nie zawiera energii deformacji, czyli wydatku energetycznego na relaksację struktury izolowanych reagentów w trakcie tworzenia kompleksu [78]. Nie uwzględniono poprawki na błąd superpozycji bazy, gdyż zastosowanie dużych baz funkcyjnych jest najlepszym dostępnym sposobem zniwelowania tego błędu [79], zaś używana baza jest w obliczeniach DFT bliska granicy kompletnej bazy funkcyjnej [73].

Ponieważ obliczenie poprawek termodynamicznych wraz z analizą wibracyjną wymaga, aby układ znajdował się w punkcie stacjonarnym, wykonano także optymalizację struktury kompleksów $XPh_4^z \cdot H_2O$. W tym celu dla każdej z substancji tetrafenyłowych wybrano najkorzystniejszą spośród 256 konfiguracji (tj. taką, której energia oddziaływania była najbardziej ujemna) i dokonano optymalizacji struktury układu oraz jego składowych w oparciu o algorytm BFGS [80]. Analiza wibracyjna otrzymanych układów o zoptymalizowanej strukturze pozwoliła wyznaczyć poprawki energetyczne na energię zerowej oscylacji (ang. *zero point vibrational energy*, ZPVE) i energię termiczną oraz zweryfikować struktury optymalne jako minima energetyczne (w oparciu o brak urojonych wartości własnych hesjanu). Aby przyspieszyć zbieżność procedury optymalizacji i analizy wibracyjnej zastosowano niedawno zaproponowany uproszczony funkcjonał B97-3c o bardzo korzystnym stosunku kosztu obliczeniowego

do możliwości [81]. Definicja tego funkcjonu zawiera własny zestaw funkcji bazy oparty o bazę def-TZVP [73] oraz obejmuje tłumioną poprawkę dyspersyjną DFT-D3 [82].

Komplet wielkości termodynamicznych charakteryzujących badane kompleksy (tj. energię ΔE_T , entalpię ΔH_T i entalpię swobodną ΔG_T kompleksowania) otrzymano z równań:

$$\Delta E_T = \Delta E_{as} + \Delta E_{ZPVE} + \Delta E_{kor} \quad (2)$$

$$\Delta H_T = \Delta E_T + \Delta H_{kor} \quad (3)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \cdot \Delta S_{kor} \quad (4)$$

gdzie ΔE_{as} – energia asocjacji na poziomie ω B97X-D3/TZVPPD otrzymana jak w równaniu 1, lecz dla zoptymalizowanych struktur reagentów (tzn. uwzględniająca ich energię deformacji [78]), ΔE_{ZPVE} – różnica poprawek ZPVE dla reagentów (pomnożona przez czynnik skalujący 0,974 – z uwagi na brak wyznaczonego czynnika skalującego dla metody B97-3c użyto wartości dla zbliżonej kombinacji B97-3/def2-TZVP [83]), ΔE_{kor} , ΔH_{kor} , ΔS_{kor} – różnice termicznych poprawek odpowiednio do energii, entalpii oraz entropii dla reagentów. Obliczenia wykonano w temperaturze $T = 298,15$ K.

4. Wyniki badań i dyskusja

Charakterystykę energetyczną oraz strukturalną badanych kompleksów $XPh_4^{\pm} \cdot H_2O$ podsumowano w tabeli 1. Symulacje AIMD, z których zostały zaczerpnięte losowe konfiguracje, zostały przeprowadzone w zespole mikrokanonicznym, ale ich punkty startowe pochodzą z symulacji macierzystej prowadzonej w zespole kanonicznym. Jako że postępowanie takie prowadzi (po uśrednieniu po trajektoriach mikrokanonicznych) do wartości średnich w zespole macierzystym [84], średnie podane w tabeli 1 można traktować jako średnie w zespole kanonicznym.

Zdecydowanie najbardziej korzystne energetycznie są oddziaływania cząsteczki wody z anionem TB. Zarówno średnia, jak i minimalna wartość energii oddziaływania wskazują na wyraźną różnicę dzielącą go od pozostałych substancji (TP i TC). Mimo zbliżonych wartości średnich, te dwie ostatnie różnią się istotnie ($\alpha = 0;01$) od siebie pod względem średniej energii. Substancja średnio najslabiej oddziałująca z wodą (TC) wykazuje się energią oddziaływania bardzo zbliżoną do energii wiązania wodorowego w układzie benzen-woda ($\sim 12,1$ kJ·mol⁻¹) [85]. Co zaskakujące, porządek średnich energii oddziaływania (TB < TP < TC) jest inny niż przesunięcie pasma drgań ν_{OH} H₂O oddziałującej z pierścieniem fenylovym (TB < TC < TP) [43]. Uszeregowanie kationu TP i anionu TB pozostaje zgodne z wynikami szeregu eksperymentów [29, 31, 32], ale zamiana miejscami TP i TC w tym szeregu wydaje się sprzeczna z regułą Badgera-Bauera [45]. Można to tłumaczyć tym, że reguła ta obejmuje zbiorczo całą populację cząsteczek wody efektywnie oddziałujących z daną cząsteczką [33], podczas gdy w tym przypadku mamy do czynienia jedynie z energią oddziaływania pojedynczej cząsteczki H₂O z cząsteczką badanej substancji.



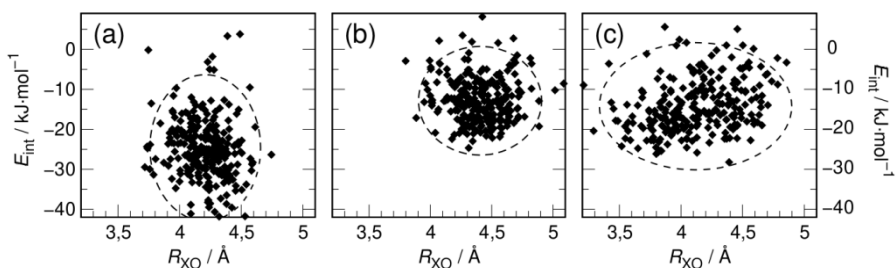
Tabela 1. Wartości średnie, minimalne i maksymalne energii oddziaływania badanych związków tetrafenylowych z wodą (odpowiednio $\langle \Delta E_{\text{int}} \rangle$, $\Delta E_{\text{int}}^{\text{min}}$, $\Delta E_{\text{int}}^{\text{max}}$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]) oraz odległości atom centralny-tlen wody (odpowiednio $\langle R_{\text{XO}} \rangle$, $R_{\text{XO}}^{\text{min}}$, $R_{\text{XO}}^{\text{max}}$ [\AA]). Dla wartości średnich podano błąd standardowy ($\alpha = 0,01$)

Substancja	$\langle \Delta E_{\text{int}} \rangle$	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{min}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{max}}$	$\langle R_{\text{XO}} \rangle$	$R_{\text{XO}}^{\text{min}}$	$R_{\text{XO}}^{\text{max}}$
TB	$-24,6 \pm 1,2$	-41,8	3,8	$4,21 \pm 0,03$	3,72	4,74
TC	$-12,7 \pm 0,9$	-24,7	8,2	$4,40 \pm 0,03$	3,80	5,09
TP	$-14,2 \pm 1,0$	-28,2	5,6	$4,12 \pm 0,05$	3,21	4,86

Źródło: Opracowanie własne

Zaskakuje również brak korelacji pomiędzy średnią odległością tlenu cząsteczki od atomu centralnego substancji tetrafenylowej. O ile najslabiej oddziałujący z wodą TC charakteryzuje się także średnio największym oddaleniem najbliższej cząsteczki wody, co wydaje się zgodne z intuicją, o tyle w przypadku niewiele silniej związanego z wodą kationu TP mamy do czynienia z relatywnie najbardziej zbliżonymi cząsteczkami wody, co wydaje się wstępnie wskazywać na różnice w sposobie preferowanego sposobu oddziaływania z H_2O .

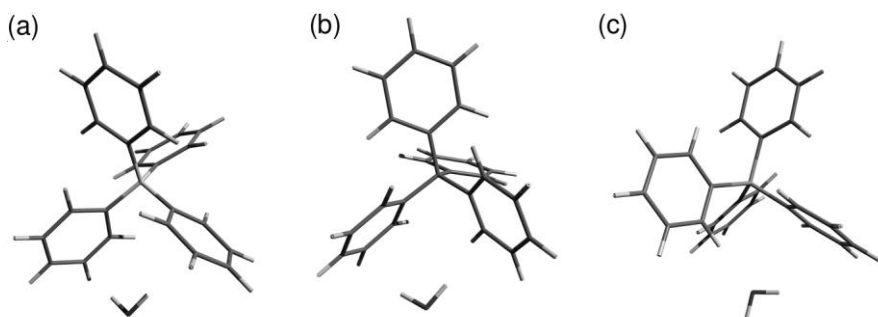
Również w ramach pojedynczej substancji występuje całkowity brak korelacji pomiędzy odległością atom centralny-tlen wody a energią oddziaływania (rys. 3). Współczynniki korelacji Pearsona dla pokazanych zależności są mniejsze od 0,15 i są nieistotne. Ponieważ badane konfiguracje zostały zaczerpnięte losowo z długich trajektorii AIMD, to nie zaskakuje duży stopień eksploracji przestrzeni konfiguracyjnej badanych układów, obejmujący zarówno kompleksy o bardzo korzystnej energii oddziaływania, jak i kompleksy niezwiązane ($\Delta E_{\text{int}} > 0$). Zdecydowanie najlepiej zdefiniowany jest obszar przestrzeni fazowej dla oddziaływania najbliższej cząsteczki wody z TC (najmniejszy obszar ufności). Podobnie dla kationu TB mamy do czynienia z dosyć dobrze zdefiniowanym zakresem preferowanych odległości międzycząsteczkowych. Największą heterogenicznością odległości R_{XO} cechują się natomiast wodne kompleksy kationu TP.



Rysunek 3. Zależność energii oddziaływania badanych związków tetrafenylowych z wodą (ΔE_{int}) od odległości atom centralny-tlen wody (R_{XO}) dla (a) TB, (b) TC, (c) TP. Linia przerywaną zaznaczono obszar ufności dla $\alpha = 0;05$ [opracowanie własne]

W celu wyjaśnienia, czy obserwowane średnie energie oraz odległości międzycząsteczkowe mogą wynikać z odmiennego sposobu oddziaływania wody z substancją tetrafenylową dokonano następnie optymalizacji struktury dla najkorzystniejszych energetycznie spośród losowo wybranych konfiguracji dla każdej z trzech substancji. Końcowy efekt przedstawiono na rys. 4.





Rysunek 4. Optymalna struktura kompleksów badanych związków tetrafenylowych z wodą ($XPh_4^z \cdot H_2O$) dla (a) TB, (b) TC, (c) TP [opracowanie własne]

Jak widać, dla TB i TC cząsteczka wody ustawia się w stosunku do pierścieni fenylowych optymalnie, tak żeby zaangażować się w dwa (raczej słabe) wiązania wodorowe. Sytuacja jest odmienna w przypadku kationu TP: mamy tutaj do czynienia zarówno z oddziaływaniem poprzez wiązanie wodorowe, jak i kompetycyjną względem niego hydratacją typu kationowego, tj. oddziaływaniem z TP poprzez wolną parę elektronową na tlenie H_2O . Sama cząsteczka XPh_4^z przybiera we wszystkich przypadkach „skręconą” względem siebie konfigurację pierścieni fenylowych, która w cząsteczkach swobodnych w fazie gazowej odpowiada grupie punktowej S_4 [86]. Geometria wiązań wodorowych została dodatkowo porównana w tabeli 2. Zasadniczą różnicą pomiędzy TP a dwiema pozostałymi substancjami jest fakt znacznie głębszej penetracji wody pomiędzy pierścienie fenylowe (odległość od tlenu wody do atomu centralnego jest zdecydowanie niższa). Co interesujące, cząsteczka H_2O ustawia się tak, aby jedną z wolnych par elektronowych celować ku atomowi P, będącemu centrum ładunku dodatniego kationu. Wiązanie wodorowe jon-woda, choć nie odbiega długością od pozostałych substancji, to jednak jest bardzo osłabione wskutek nieoptymalnej geometrii (kąt wiązania wodorowego jest odległy od ustawienia liniowego, co wpływa negatywnie na energię wiązania). Dodatkowo cząsteczka H_2O celuje dokładnie pomiędzy dwa pierścienie fenylowe (do których odległość R_{D20} oraz R_{D30} jest podobna i wynosi ok. 4,5 Å) tak, aby zminimalizować kontakt o charakterze hydrofobowym. Ewidentny jest kompetycyjny charakter hydratacji kationu TP, która częściowo ma charakter elektrofilowy (słabe wiązanie wodorowe oraz typowa hydratacja kationowa), częściowo zaś hydrofobowy. Kontrastuje z tym hydratacja TB i TC poprzez typowe wiązania wodorowe, które wydają się być jednakowo silne dla anionu (bardzo zbliżone odległości R_{D10} i R_{D20}), podczas gdy dla TC mamy do czynienia z jednym wiązaniem silniejszym i drugim skrajnie słabym, a więc z antykooperatywnością obu wiązań wodorowych. Co ciekawe, obserwowane w kompleksach $XPh_4^z \cdot H_2O$ wiązania wodorowe są dłuższe niż w kompleksie benzen-woda (ok. 3,2-3,3 Å [85]), najprawdopodobniej wskutek czynników sterycznych.

Tabela 2. Odległość atom centralny-tlen wody w strukturach optymalnych kompleksów $XPh_4^z \cdot H_2O$ (R_{XO} [Å]) oraz uszeregowane rosnąco odległości pomiędzy tlenem wody a środkami geometrycznymi pierścieni fenylowych (R_{D1-40} [Å])

Substancja	R_{XO}	R_{D10}	R_{D20}	R_{D30}	R_{D40}
TB	4,65	3,51	3,55	7,00	7,06
TC	4,77	3,48	3,81	6,81	7,25
TP	4,05	3,52	4,45	4,79	7,18

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie badań nad stałymi hydratami soli nieorganicznych sformułowano empiryczne prawo opisujące zależność długości wiązania wodorowego od przesunięcia pasm drgań rozciągających wody hydratacyjnej [87]. Zyskało ono zastosowanie w badaniach nad hydratacją w roztworach wodnych [11, 33]. Wyniki analizy wibracyjnej badanych kompleksów zawarte są w tabeli 3. Widać, że mimo bardzo zbliżonych długości wiązań wodorowych (porównaj tabela 2), badane substancje znacząco różnią się przesunięciem pasm drgań rozciągających względem swobodnej cząsteczki H_2O . W przypadku TB przesunięcie to koreluje z obserwowaną średnią energią oddziaływań (porównaj tabela 1), natomiast w przypadku TC i TP znów (podobnie jak w przypadku średnich odległości) porządek ten jest zamieniony. Oznacza to, że istotną rolę w energii oddziaływań TP- H_2O odgrywa oddziaływanie poprzez wolną parę elektronową, które nie znajduje odzwierciedlenia w przesunięciu pasma drgań rozciągających ν_{OH} . Biorąc pod uwagę jedynie położenia pasm można by się wręcz spodziewać skrajnie słabych oddziaływań TP- H_2O , jako że ulegają one przesunięciu ku czerwieni rzędu zaledwie 10 cm^{-1} .

Tabela 3. Liczba falowa (w cm^{-1}) drgania rozciągającego symetrycznego/asymetrycznego cząsteczki H_2O związanej wodorowo z badanymi związkami tetrafenylowymi na podstawie analizy wibracyjnej DFT kompleksów $XPh_4^z \cdot H_2O$ w tej pracy ($\tilde{\nu}_{DFT}$), symulacji AIMD roztworów wodnych ($\tilde{\nu}_{AIMD}$ [43]) oraz eksperymentalnych pomiarów widm IR HDO zaburzonej przez jony ($\tilde{\nu}_{exp}$ [29], przeliczono liczby falowe z $\tilde{\nu}_{OD}$ na $\tilde{\nu}_{OH}$ na podstawie empirycznej zależności [88])

Substancja	$\tilde{\nu}_{DFT}^{sym} / \tilde{\nu}_{DFT}^{asy}$	$\tilde{\nu}_{AIMD}$	$\tilde{\nu}_{exp}$
TB	3676 / 3755	3560	3558
TC	3699 / 3791	3605	—
TP	3730 / 3838	3640	3641
H_2O	3737 / 3849	—	—

Źródło: Opracowanie własne

Aby dokładniej zobrazować efekty entalpowe i entropowe leżące u podstaw tworzenia się badanych kompleksów, dla zoptymalizowanych struktur (rys. 4) obliczono też szczegółową charakterystykę energetyczną, którą ujęto w tabeli 4. Oprócz energii asocjacji (w tym wraz z uwzględnieniem ZPVE) przedstawiono też entalpię swobodną tworzenia kompleksów w fazie gazowej z podziałem na wkład entalpowy i entropowy.

Tabela 4. Energia asocjacji (ΔE_{as}) na poziomie ω B97X-D3/TZVPPD oraz energia asocjacji w temperaturze 0 K z uwzględnieniem energii zerowej oscylacji (ΔE°_{0K}) i entalpia swobodna asocjacji w temperaturze 298 K (ΔG°_{298}) z podziałem na wkład entalpowy (ΔH°_{298}) i entropowy ($T\Delta S^{\circ}_{298}$) dla badanych kompleksów $XPh_4^z \cdot H_2O$ o optymalnej strukturze (wszystkie wielkości wyrażono w $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Kompleks	ΔE_{int}	ΔE°_{0K}	ΔG°_{298}	ΔH°_{298}	$T\Delta S^{\circ}_{298}$
$BPh_4^- \cdot H_2O$	-42,10	-33,96	2,69	-34,67	-37,36
$CPh_4^0 \cdot H_2O$	-22,86	-17,42	16,77	-16,99	-33,76
$PPh_4^+ \cdot H_2O$	-27,06	-22,47	12,70	-21,54	-34,24

Źródło: Opracowanie własne

Relaksacja struktury kompleksów wywołuje niewielkie zmiany w stosunku do energii oddziaływania (pamiętać należy, że punkty startowe w procedurze optymalizacji struktury stanowiły kompleksy charakteryzujące się najbardziej ujemnymi energiami oddziaływania w badanej próbie losowej, ΔE_{int}^{min} w tabeli 1), nie zmieniając jednak uszeregowania związków tetrafenylowych wynikającego ze średnich energii. Przybliżona metoda B97-3c radzi sobie przy tym znakomicie z wyznaczeniem tej wielkości, dając wartości ΔE_{int} różniące się o mniej niż $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ od obliczonych na poziomie ω B97X-D3/TZVPPD zapewniającym bardzo dużą dokładność (wartości niepokazane w tabeli 4). Dla wszystkich kompleksów energia zerowej oscylacji wnosi dodatni wkład do energii oddziaływania, ok. $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla TC i TP oraz ponad $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla TB. Jest to wpływ znacznie większy, niż ewentualnego błędu superpozycji bazy. Ten ostatni został dodatkowo oszacowany dla badanych kompleksów przy pomocy metody *geometrical counterpoise* (gCP), dedykowanej dla dużych układów [89]. Okazało się, że wpływa on na energię dysocjacji w sposób nieznaczny ($\Delta E_{gCP} \leq 1,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Co zaskakujące, w fazie gazowej wszystkie kompleksy charakteryzują się dodatnią entalpią swobodną tworzenia, równowaga reakcji kompleksowania w stanie standardowym jest więc silnie przesunięta w lewo. Jedynie dla TB relatywnie bliska zeru wartość ΔG°_{298} skutkuje stałą kompleksowania rzędu jedności ($K \approx 0;34$). Wkład entropowy, związany przede wszystkim ze zmniejszeniem liczby moli reagentów podczas reakcji z dwóch do jednego, jest zbliżony dla wszystkich kompleksów i wynosi ok. $-34 - -37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ostatecznie wartość entalpii swobodnej jest więc determinowana przez człon entalpowy, który pozostaje w bezpośrednim związku z energią oddziaływania.

Oczywiście wartość ΔG°_{298} nie musi mieć bezpośredniego przełożenia na stałe tworzenia kompleksów hydratacyjnych w roztworze wodnym, gdzie równie dużą rolę mogą grać efekty solwatacyjne, dodatkowo faworyzujące solwatację związków obdarzonych ładunkiem względem elektrycznie obojętnego TC. Ich uwzględnienie prawdopodobnie jedynie pogłębi obserwowany trend entalpii swobodnych, co koreluje jakościowo z obserwowanymi trendami dotyczącymi rozpuszczalności substancji tetrafenylowych w wodzie: podczas gdy rozpuszczalność TC wynosi zaledwie $-\log(S / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 7;8$ [90], iloczyn rozpuszczalności TPTB (również w skali molowej) ma wartość 5,1 [91] (a więc rozpuszczalność soli mieszanej jest na poziomie $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Dane termodynamiczne dla kompleksów w fazie gazowej mają więc wartość predykcijną dla oszacowania oddziaływań badanych substancji z rozpuszczalnikiem w roztworze wodnym.

5. Wnioski

- Średnie energie oddziaływania substancji tetrafenylowych z wodą w zespole kanonicznym układają się w szeregu $TB < TP < TC$, przy czym w przypadku najbardziej korzystnym (TB) energia oddziaływania osiąga wartość $-24,6 \pm 1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Zarówno energia oddziaływania, jak i odległość atom centralny-tlen wody w losowo wybranych kompleksach charakteryzują się dużą heterogenicznością (zdecydowanie najmniejszą dla TC), przy czym obie wielkości są ze sobą całkowicie nieskorelowane.
- Optymalizacja struktury kompleksów badanych związków tetrafenylowych z wodą wykazała, że w przypadku TB mamy do czynienia z powstawaniem dwóch wiązań wodorowych o zbliżonej długości, zaś dla TC również występują dwa wiązania wodorowe, ale jedno z nich jest bardzo wydłużone i, co za tym idzie, skrajnie słabe. Odmienny jest charakter kompleksu hydratacyjnego TP, gdzie z uwagi na możliwość występowania typowej hydratacji kationowej (oddziaływania z TP poprzez wolną parę elektronową na tlenie H_2O) uwidacznia się kompetycyjny charakter zjawiska hydratacji, która częściowo ma charakter elektrofilowy, częściowo zaś hydrofobowy.
- Wszystkie badane kompleksy cechują się dodatnią wartością entalpii swobodnej ich powstawania w fazie gazowej, zdecydowanie najniższą dla TB (gdzie skutkuje to mierzalną wartością stałej równowagi reakcji kompleksowania, $K \approx 0;34$). Z uwagi na zbliżone wkłady entropowe, ostateczna wartość entalpii swobodnej determinowana jest przede wszystkim zmiennością wkładu entalpowego/energetycznego. Obserwowane trendy są jakościowo zgodne z rozpuszczalnością badanych substancji w wodzie.
- Metoda przybliżona B97-3c w przypadku badanych kompleksów daje wartości energii oddziaływania niewiele różniące się od otrzymanych dla najdokładniejszego funkcjonału hybrydowego z separacją zasięgów korelacji wymiennej, przy zdecydowanie niższym koszcie obliczeniowym.

Podziękowania

Prace finansowane z grantu habilitacyjnego ze środków na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Obliczenia wykonano w ICM, Uniwersytet Warszawski (projekt nr G53-29).

Literatura

- Ball P., *Life's Matrix – A Biography of Water*, Farrar, Straus and Giroux, New York 1999.
- Millero F.J., *Physical Chemistry of Natural Waters*, Wiley-Interscience, New York 2001.
- Ball P., *Water as an Active Constituent in Cell Biology*, Chemical Reviews 108, 2008, 74-108.
- Burgess J., *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester 1978.
- Conway B.E., *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Amsterdam 1981.
- Marcus Y., *Ion Properties*, Marcel Dekker, Inc., New York 1997.
- Barthel J.M.G., Krienke H., Kunz W., *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects*, Steinkopff, Darmstadt 2002.
- Ohtaki H., Radnai T., *Structure and Dynamics of Hydrated Ions*, Chemical Reviews 93, 1993, 1157-1204.



9. Bakker H.J., *Structural Dynamics of Aqueous Salt Solutions*, Chemical Reviews 108, 2008, 1456-1473.
10. Marcus Y., *Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking*, Chemical Reviews 109, 2009, 1346-1370.
11. Śmiechowski M., Stangret J., *Vibrational spectroscopy of semiheavy water (HDO) as a probe of solute hydration*, Pure and Applied Chemistry 82, 2010, 1869-1887.
12. Hefter G., Marcus Y., *A Critical Review of Methods for Obtaining Ionic Volumes in Solution*, Journal of Solution Chemistry 26, 1997, 249-266.
13. Hunenberger P., Reif M., *Single-Ion Solvation: Experimental and Theoretical Approaches to Elusive Thermodynamic Quantities*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2011.
14. Rockwood A.L., *Meaning and Measurability of Single-Ion Activities, the Thermodynamic Foundations of pH, and the Gibbs Free Energy for the Transfer of Ions between Dissimilar Materials*, ChemPhysChem 16, 2015, 1978-1991.
15. Duignan T.T., Baer M.D., Schenter G.K., Mundy C.J., *Real single ion solvation free energies with quantum mechanical simulation*, Chemical Science 8, 2017, 6131-6140.
16. Cox B.G., Parker A.J., *Solvation of Ions. XVII. Free Energies, Heats, and Entropies of Transfer of Single Ions from Protic to Dipolar Aprotic Solvents*, Journal of the American Chemical Society 95, 1973, 402-407.
17. Marcus Y., *Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 4 – The selection of extrathermo-dynamic assumptions*, Pure and Applied Chemistry 58, 1986, 1721-1736.
18. Jenkins H.D.B., Marcus Y., *Viscosity B-Coefficients of Ions in Solution*, Chemical Reviews 95, 1995, 2695-2724.
19. Grunwald E., Baughman G., Kohnstam G., *The Solvation of Electrolytes In Dioxane-Water Mixtures, as Deduced from the Effect of Solvent Change on the Standard Partial Molar Free Energy*, Journal of the American Chemical Society 82, 1960, 5801-5811.
20. Millero F.J., *The Partial Molal Volumes of Tetraphenylarsonium Tetraphenylboron in Water at Infinite Dilution. Ionic Partial Molal Volumes*, Journal of Physical Chemistry 75, 1971, 280-282.
21. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., *A Critical Study Involving Water, Methanol, Acetonitrile, N,N-Dimethylformamide, and Dimethyl Sulfoxide of Medium Ion Activity Coefficients, γ , on the Basis of the $\gamma(\text{AsPh}_4^+) = \gamma(\text{BPh}_4^-)$ Assumption*, Journal of Physical Chemistry 76, 1972, 2024-2034.
22. Marcus Y., *The Thermodynamics of Solvation of Ions Part 4.–Application of the Tetraphenylarsonium Tetraphenylborate (TATB) Extrathermodynamic Assumption to the Hydration of Ions and to Properties of Hydrated Ions*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 83, 1987, 2985-2992.
23. Marcus Y., Hefter G., Chen T., *Application of the tetraphenylarsonium tetraphenylborate (TATB) assumption to the hydration entropies of ions*, Journal of Chemical Thermodynamics 32, 2000, 639-649.
24. Abraham M.H., Marcus Y., *The Thermodynamics of Solvation of Ions Part 1.–The Heat Capacity of Hydration at 298.15 K*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 82, 1986, 3255-3274.
25. Marcus Y., *The Thermodynamics of Solvation of Ions Part 2.–The Enthalpy of Hydration at 298.15 K*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 83, 1987, 339-349.
26. Hedwig G.R., Hakin A.W., *Partial molar volumes and heat capacities of single ions in aqueous solution over the temperature range 288.15 to 328.15 K*, Physical Chemistry Chemical Physics 6, 2004, 4690-4700.



27. Jolicoeur C., The N.D., Cabana A., *Near Infrared Spectra of Water in Aqueous Solutions of Organic Salts. A Solvation Study of Bu_4NBr , Φ_4AsCl , and $NaB\Phi_4$* , Canadian Journal of Chemistry 49, 1971, 2008-2013.
28. Coetzee J.F., Sharpe W.R., *Solute – Solvent Interactions. VI. Specific Interactions of Tetraphenylarsonium, Tetraphenylphosphonium, and Tetraphenylborate Ions with Water and Other Solvents*, Journal of Physical Chemistry 75, 1971, 3141-3146.
29. Stangret J., Kamińska-Piotrowicz E., *Effect of tetraphenylphosphonium and tetraphenylborate ions on the water structure in aqueous solutions; FTIR studium of HDO spectra*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 93, 1997, 3463-3466.
30. Symons M.C.R., *On the possible solvation of tetraalkyl-ammonium cations and tetraphenylboron anions by water*, Physical Chemistry Chemical Physics 1, 1999, 113-114.
31. Scheu R., Rankin B.M., Chen Y., Jena K.C., Ben-Amotz D., Roke S., *Charge Asymmetry at Aqueous Hydrophobic Interfaces and Hydration Shells*, Angewandte Chemie International Edition 53, 2014, 9560-9563.
32. Carrier O., Backus E.H.G., Shahidzadeh N., Franz J., Wagner M., Nagata Y., Bonn M., Bonn D., *Oppositely Charged Ions at Water–Air and Water–Oil Interfaces: Contrasting the Molecular Picture with Thermodynamics*, Journal of Physical Chemistry Letters 7, 2016, 825-830.
33. Stangret J., *Oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach wodnych na podstawie oscylacyjnych widm różnicowych*, Zesz. Nauk. Politech. Gdansk. Chemia XLV, 2000, 3-78.
34. Schurhammer R., Wipff G., *About the TATB hypothesis: solvation of the $As\Phi_4^+$ and $B\Phi_4^-$ ions and their tetrahedral and spherical analogues in aqueous/nonaqueous solvents and at a water–chloroform interface*, New Journal of Chemistry 23, 1999, 381-391.
35. Schurhammer R., Wipff G., *Are the Hydrophobic $As\Phi_4^+$ and $B\Phi_4^-$ Ions Equally Solvated? A Theoretical Investigation in Aqueous and Nonaqueous Solutions Using Different Charge Distributions*, Journal of Physical Chemistry A 104, 2000, 11159-11168.
36. Schurhammer R., Engler E., Wipff G., *Hydrophobic Ions in TIP5P Water and at a Water – Chloroform Interface: The Effect of Sign Inversion Investigated by MD and FEP Simulations*, Journal of Physical Chemistry B 105, 2001, 10700-10708.
37. Schamberger J., Clarke R.J., *Hydrophobic Ion Hydration and the Magnitude of the Dipole Potential*, Biophysical Journal 82, 2002, 3081-3088.
38. Schurhammer R., Wipff G., *About the TATB assumption: effect of charge reversal on transfer of large spherical ions from aqueous to non-aqueous solvents and on their interfacial behaviour*, Journal of Molecular Structure (Theochem) 500, 2000, 139-155.
39. Duignan T.T., Baer M.D., Schenter G.K., Mundy C.J., *Electrostatic solvation free energies of charged hard spheres using molecular dynamics with den sity functional theory interactions*, Journal of Chemical Physics 147, 2017, 161716.
40. Remsing R.C., Duignan T.T., Baer M.D., Schenter G.K., Mundy C.J., Weeks J.D., *Water Lone Pair Delocalization in Classical and Quantum Descriptions of the Hydration of Model Ions*, Journal of Physical Chemistry B 122, 2018, 3519-3527.
41. Marx D., Hutter J., *Ab Initio Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge 2009.
42. Duignan T.T., Baer M.D., Mundy C.J., *Understanding the scale of the single ion free energy: A critical test of the tetra-phenyl arsonium and tetra-phenyl borate assumption*, Journal of Chemical Physics 148, 2018, 222819.
43. Leśniewski M., Śmiechowski M., *Communication: Inside the water wheel: Intrinsic differences between hydrated tetraphenylphosphonium and tetraphenylborate ions*, Journal of Chemical Physics 149, 2018, 171101.
44. Gierszal K.P., Davis J.G., Hands M.D., Wilcox D.S., Slipchenko L.V., Ben-Amotz D., *π -Hydrogen Bonding in Liquid Water*, Journal of Physical Chemistry Letters 2, 2011, 2930-2933.

45. Badger R.M., Bauer S.H., *Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond. II. The Shift of the O–H Vibrational Frequency in the Formation of the Hydrogen Bond*, Journal of Chemical Physics 5, 1937, 839-851.
46. Schuster P., Wolschann P., *Hydrogen Bonding: From Small Clusters to Biopolymers*, Monatshefte für Chemie 130, 1999, 947-960.
47. Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester 1999.
48. Parr R.G., Yang W., *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford 1989.
49. Hohenberg P., Kohn W., *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review 136, 1964, B864-B871.
50. Kohn W., Sham L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review 140, 1965, A1133-A1138.
51. McAnanama-Brereton S., Waller M.P., *Rational Density Functional Selection Using Game Theory*, Journal of Chemical Information and Modeling 58, 2018, 61-67.
52. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V.N., Scuseria G.E., Csonka G.I., *Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits*, Journal of Chemical Physics 123, 2005, 062201.
53. Perdew J.P., *Climbing the ladder of density functional approximations*, MRS Bulletin 38, 2013, 743-750.
54. Houk K.N., Liu F., *Holy Grails for Computational Organic Chemistry and Biochemistry*, Accounts of Chemical Research 50, 2017, 539-543.
55. Becke A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Physical Review A 38, 1988, 3098-3100.
56. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Physical Review B 37, 1988, 785-789.
57. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters 77, 1996, 3865-3868.
58. Peverati R., Truhlar D.G., *Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 372, 2014, 20120476.
59. Becke A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, Journal of Chemical Physics 98, 1993, 5648-5652.
60. Goerigk L., Grimme S., *Double-hybrid density functionals*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 4, 2014, 576-600.
61. Møller C., Plesset M.S., *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, Physical Review 46, 1934, 618-622.
62. Grimme S., Hansen A., Brandenburg J. G., Bannwarth C., *Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods*, Chemical Reviews 116, 2016, 5105-5154.
63. Grimme S., *Density functional theory with London dispersion corrections*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 1, 2011, 211-228.
64. Goerigk L., Hansen A., Najibi A., Grimme S., Bauer C., Ehrlich S., *A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions*, Physical Chemistry Chemical Physics 19, 2017, 32184-32215.
65. Neese F., *The ORCA program system*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 2, 2012, 73-78.
66. Neese F., *Software update: the ORCA program system, version 4.0*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 8, 2018, e1327.

67. Lin Y.-S., Li G.-D., Mao S.-P., Chai J.-D., *Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections*, Journal of Chemical Theory and Computation 9, 2013, 263-272.
68. Chai J.-D., Head-Gordon M., *Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals*, Journal of Chemical Physics 128, 2008, 084106.
69. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, Journal of Chemical Physics 132, 2010, 154104.
70. Ekström U., Visscher L., Bast R., Thorvaldsen A.J., Ruud K., *Arbitrary-Order Density Functional Response Theory from Automatic Differentiation*, Journal of Chemical Theory and Computation 6, 2010, 1971-1980.
71. Mardirossian N., Head-Gordon M., *Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals*, Molecular Physics 115, 2017, 2315-2372.
72. Vikramaditya T., Lin S.-T., *Assessing the Role of Hartree-Fock Exchange, Correlation Energy and Long Range Corrections in Evaluating Ionization Potential, and Electron Affinity in Density Functional Theory*, Journal of Computational Chemistry 38, 2017, 1844-1852.
73. 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 7, 2005, 3297-3305.
74. Rappoport D., Furche F., *Property-optimized gaussian basis sets for molecular response calculations*, Journal of Chemical Physics 133, 2010, 134105.
75. Weigend F., *Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn*, Physical Chemistry Chemical Physics 8, 2006, 1057-1065.
76. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U., *Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree-Fock exchange*, Chemical Physics 356, 2009, 98-109.
77. Pulay P., *Improved SCF convergence acceleration*, Journal of Computational Chemistry 3, 1982, 556-560.
78. Řezáč J., Hobza P., *Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications*, Chemical Reviews 116, 2016, 5038-5071.
79. Mentel L. M., Baerends E.J., *Can the counterpoise correction for basis set superposition effect be justified?*, Journal of Chemical Theory and Computation 10, 2014, 252-267.
80. Head J.D., Zerner M.C., *A Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno optimization procedure for molecular geometries*, Chemical Physics Letters 122, 1985, 264-270.
81. Brandenburg J.G., Bannwarth C., Hansen A., Grimme S., *B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method*, Journal of Chemical Physics 148, 2018, 064104.
82. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L., *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, Journal of Computational Chemistry 32, 2011, 1456-1465.
83. Verma P., Vogiatzis K.D., Planas N., Borycz J., Xiao D. J., Long J. R., Gagliardi L., Truhlar D. G., *Mechanism of Oxidation of Ethane to Ethanol at Iron(IV)-Oxo Sites in Magnesium-Diluted Fe₂(dobdc)*, Journal of the American Chemical Society 137, 2015, 5770-5781.
84. Tuckerman M., *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford University Press, New York 2010.
85. Feller D., *Strength of the Benzene – Water Hydrogen Bond*, Journal of Physical Chemistry A 103, 1999, 7558-7561.

86. Knop O., Rankin K.N., Cameron T.S., Boyd R.J., *Crystal chemistry of tetradial species. Part 10. Tilting at windmills: conformations of the tetraphenyl species $ZPh_4^{0,\pm 1}$ ($Z = B, C, N$)*, Canadian Journal of Chemistry 80, 2002, 1351-1366.
87. Berglund B., Lindgren J., Tegenfeldt J., *On the correlation between deuteron quadrupole coupling constants, O-H and O-D stretching frequencies and hydrogen-bond distances in solid hydrates*, Journal of Molecular Structure 43, 1978, 179-191.
88. Berglund B., Lindgren J., Tegenfeldt J., *O-H and O-D stretching vibrations in isotopically dilute HDO molecules in some solid hydrates*, Journal of Molecular Structure 43, 1978, 169-177.
89. Kruse H., Grimme S., *A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems*, Journal of Chemical Physics 136, 2012, 154101.
90. Cox B. G., Parker A. J., *Medium Activity Coefficient of Silver Cation between Acetonitrile and Water*, Journal of the American Chemical Society 94, 1972, 3674-3675.
91. Alexander R., Parker A.J., Sharp J.H., Waghorne W.E., *Solvation of Ions. XVI. Solvent Activity Coefficients of Single Ions. A Recommended Extrathermodynamic Assumption*, Journal of the American Chemical Society 94, 1972, 1148-1158.

Termodynamika oddziaływań substancji tetrafenylowych z wodą w świetle teorii funkcjonau gęstości

Streszczenie

W termodynamice roztworów elektrolitów istotne jest zagadnienie podziału eksperymentalnie wyznaczonych wielkości termodynamicznych na udziały jonowe. Z uwagi na niemożność niezależnego wyznaczenia jonowych wielkości cząstkowych, podział wielkości charakteryzujących elektrolit musi być z konieczności dokonany w oparciu o założenie pozatermodynamiczne. Obecnie przyjmuje się, że najbardziej uzasadnionym teoretycznie i eksperymentalnie jest założenie elektrolitu referencyjnego, które polega na przyjęciu, że dla pewnego wzorcowego elektrolitu można dokonać podziału granicznej wielkości molowej na równe udziały jonowe. Jednym z najpopularniejszych elektrolitów referencyjnych jest tetrafenylofosfonian tetrafenyloboranu ($PPh_4^+BPh_4^-$, TPTB). Z uwagi na słabą solwatację jonów składowych, ich znaczne rozmiary oraz niską siłę polaryzacyjną przyjmuje się, że są one identycznie solwatowane w dowolnym rozpuszczalniku, podobnie jak analogiczna cząsteczka neutralna, tetrafenylometan (CPh_4 , TC). Choć metoda TPTB jest stosowana powszechnie w odniesieniu do roztworów wodnych, to jednak zarówno pomiary eksperymentalne (zwłaszcza z zastosowaniem spektroskopii oscylacyjnej), jak i symulacje metodą dynamiki molekularnej (MD) wskazują na z gruntu odmienny sposób oddziaływania jonów składowych z wodą. Celem niniejszego opracowania było wykazanie istnienia zależności pomiędzy ładunkiem substancji tetrafenylovej a energią jej oddziaływania z cząsteczką wody. Celem dodatkowym było wyznaczenie optymalnych struktur kompleksów badanych związków z wodą na podstawie optymalizacji struktury konfiguracji najbardziej korzystnych energetycznie oraz szczegółowa analiza ich własności termodynamicznych w warunkach standardowych. Z uwagi na duże rozmiary badanych układów w obliczeniach kwantomechanicznych zastosowano teorię funkcjonau gęstości (DFT) z hybrydowym funkcjonalem korelacyjno-wymiennym o dużej dokładności ($\omega B97X-D3$), zaś w optymalizacji struktury i analizie wibracyjnej uproszczony funkcjonal B97-3c o bardzo korzystnym koszcie obliczeniowym przy nieznacznej jedynie utracie dokładności. Wykazano, że średnie kanoniczne energii oddziaływania badanych substancji z wodą układają się w szeregu $TB < TP < TC$, zatem najbardziej korzystna energetycznie jest hydratacja anionu. Zarówno energia oddziaływania, jak i odległość atom centralny-tlen wody w losowo wybranych kompleksach charakteryzują się dużym rozrzutem wartości, przy czym obie te wielkości są ze sobą nieskorelowane. Optymalizacja struktury kompleksów wykazała, że w przypadku TB powstają dwa wiązania wodorowe o zbliżonej długości, zaś dla TC również występują dwa wiązania wodorowe, ale jedno z nich jest bardzo wydłużone. Dla kationu TP, z uwagi na możliwość występowania typowej hydratacji kationowej (oddziaływania poprzez wolną parę elektronową na tlenie H_2O), uwidacznia się kompetycyjny charakter hydratacji, która posiada mieszany charakter elektrofilowo-hydrofobowy. Badane kompleksy cechują się dodatnią wartością entalpii



swobodnej powstawania w fazie gazowej, ponownie zdecydowanie najniższą dla TB. Z uwagi na zbliżone wkłady entropowe, entalpia swobodna determinowana jest przede wszystkim zmiennością wkładu entalpowego. Obserwowane trendy są jakościowo zgodne z rozpuszczalnością badanych substancji w wodzie.

Słowa kluczowe: założenie TPTB, teoria funkcjonału gęstości, oddziaływania międzycząsteczkowe, roztwory wodne.

Thermodynamics of interactions of tetraphenyl compounds with water from density functional theory

Abstract

In the thermodynamics of electrolyte solutions, the problem of division of the experimentally determined thermodynamic quantities into single-ion properties is particularly important. Due to the inability to directly determine the ionic partial molar properties, the division of the properties characterizing the electrolyte must necessarily be made based on non-thermodynamic assumption. Currently, the most theoretically and experimentally justified is the reference electrolyte assumption that is based on the premise that for a certain model electrolyte a division of the partial molar property into equal ionic shares can be performed. One of the most popular reference electrolytes is tetraphenylphosphonium tetraphenylborate ($\text{PPh}_4^+\text{BPh}_4^-$, TPTB). Due to the poor solvation of component ions, their considerable size and low polarizing power, it is assumed that they are identically solvated in any solvent, like the analogous neutral molecule, tetraphenylmethane (CPh_4 , TC). Although the TPTB method is commonly applied to aqueous solutions, both experimental measurements (especially using vibrational spectroscopy) and molecular dynamics (MD) simulations indicate a different way of interaction of the component ions with water. The aim of this study was to show the relationship between the charge of the tetraphenyl substance and the energy of its interaction with the water molecule. The additional goal was to determine the optimal structures of the complexes of the studied compounds with water based on the optimization of the geometry of the most energetically favorable structures, followed by detailed analysis of their thermodynamic properties under standard conditions. Due to the large size of the studied systems, density functional theory (DFT) with a highly accurate range-separated hybrid functional ($\omega\text{B97X-D3}$) was applied in the quantum chemical calculations, while in the geometry optimization and vibrational analysis a simplified B97-3c functional with a very favorable computational cost at only slight loss of accuracy was used. It has been shown that the canonical mean energy of interaction of the studied substances with water is arranged in the series $\text{TB} < \text{TP} < \text{TC}$, thus the hydration of the anion is the most energetically efficient. Both the interaction energy and the distance from the central atom to the water oxygen in the randomly selected complexes are characterized by a large dispersion of values and simultaneously these quantities are uncorrelated with each other. The geometry optimization of the complexes showed that two hydrogen bonds of similar length are formed in the case of TB, while for TC there are also two hydrogen bonds, but one of them is very elongated. For the TP cation, due to the possibility of occurrence of a typical cationic hydration (interaction through the free electron pair of the H_2O oxygen), the competitive electrophilic-hydrophobic nature of its hydration becomes apparent. The studied complexes exhibit a positive free energy of formation in the gas phase, again by far the lowest for TB. Due to the similar entropic contributions, the free energy is determined primarily by the variability of the enthalpic contribution. The observed trends are qualitatively consistent with the solubility of the studied substances in water.

Keywords: TPTB assumption, density functional theory, intermolecular interactions, aqueous solutions.