Pb(II)水合结构的密度泛函及分子动力学研究

王娟^{a,b} 夏树伟^{*a} 于良民^a

(^a 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

(^b 青岛农业大学化学与药学院 青岛 266109)

摘要 水溶液中 Pb(II)的水合结构缺乏实验数据,成键机理尚不明确.采用密度泛函理论、周期性边界计算水合物种 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_i^{2+}$ 的低能构象,探讨其结合能和稳定性,结合该离子在水溶液中的第一性原理分子动力学弛豫行为和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)谱特征,确定其最佳稳定构型和水合数,并通过 Mulliken 电荷布居、分波态密度及差分电荷密度分析其成键机理.低能优化结果表明,水合数 6, 7 和 8 的构象均有可能存在,动力学弛豫过程 Pb(II)的第一和第二水合层不存在明显分界,其优势构型的水合数为 6,属于偏半方位构型. $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中 Pb—O 键的离子性较强,成键机理主要为 Pb6p6d 轨道与 Pb6s-O2p 反键态轨道进行耦合,存在反键态电子填充,表现为原子间电子密度的减少.

关键词 Pb(II); 水合结构; 密度泛函理论; 第一性原理分子动力学; 态密度

Hydration Structure of Pb(II) from Density Functional Theory Studies and First-Principles Molecular Dynamics

Wang, Juan^{a,b} Xia, Shuwei^{*a} Yu, Liangmin^a

(^a Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100)

(^b College of Chemistry and Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109)

Abstract Experimental investigation of the hydration structure of Pb(II) has been poorly documented, and the bonding mechanism is not clear. Geometries of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_i^{2+}$ were optimized using the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) of density functional theory with CASTEP code under the periodic boundary conditions. The interaction between nuclei and electrons was approximated with Vanderbilt ultrasoft pseudopotential. First-principles molecular dynamics (MD) study of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_i^{2+}$ in an aqueous medium was carried out in order to gain insight into solvation behavior of Pb(II), where the density of water in solution was $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. The MD simulation was performed in the NVT ensemble at 298 K, with a time step of 1.0 fs and simulation time of 8.0 ps. Then the Mulliken charge population, partial density of states (PDOS) and charge density difference of hydrated Pb(II) complex were analyzed. Determination of bond length, binding energy and Mulliken charge population of equilibrium geometries of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_i^{2+}$ indicated that the primary hydration numbers of 6, 7 and 8 were all possible, and the geometry of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ was found to be the transition state between the holodirected and the hemidirected. According to the relaxation of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ in aqueous solution, there was always water exchange between the primary and secondary hydration shells of Pb(II). Based on the equilibrium structural parameters of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_i^{2+}$, relaxation of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ in aqueous solution and the experimental extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) results, the most probable coordination number of the first hydration shell of aqueous Pb(II) was 6 of a complex with approximately hemi-directed structure. Bonds of Pb—O in $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ exhibit strong ionicity with few covalent character. The distortion of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in structure does not originate from a 6s-6p hybridization on the heavy metal as the Pb 6s and 6p states are energetically too far apart to mix directly. It is the coupling of Pb6p6d with the antibonding Pb6s-O2p state that gives rise to the net asymmetry in the electron density on Pb, which results in the distorted structure of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Keywords Pb(II); hydration structure; density functional theory; first-principles molecular dynamics; density of states

1 引言

铅作为一种常见的重金属污染物,广泛存在于水体、大气、土壤等环境中,威胁着人类健康和生态环境安全^[1-3].目前的研究工作主要集中在对铅的去除,包

括化学沉淀法、离子交换法、电解法、吸附法等^[4-6],相关的反应过程均需在水溶液体系中进行,且体系中该金属通常以二价氧化态(电子组态为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$)形式存在. Pb(II)具有较宽的配位数范围 $3 \sim 10$ ^[7],且 6s 轨道孤对电子的存在,造成了 Pb(II)电荷的非球形分布,

* E-mail: juaner80@163.com; shuweixia@ouc.edu.cn

Received April 4, 2013; published April 10, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20677053).

项目受国家自然科学基金(No. 20677053)资助.

使其配合物存在两种构型: 全方位(Holo-directed)和半方位(Hemi-directed)(图 1)^[8,9], 低配位(2~5)时为半方位构型, 高配位(9~10)时为全方位构型, 配位数 6~8 之间两种构型均能存在。

图 1 Pb(II) 配合物的全方位构型(左)和半方位构型(右)

Figure 1 Pb(II) complexes can be either holodirected (left) or hemidirected (right)

针对 Pb(II)在水溶液中的结构及相关性质的基础研究有助于为溶液中该离子的相关化学或生物反应提供一定的理论参考, 然而目前相关报道甚少, 其水合数及水合物种构型尚不清楚。

实验方面, Swift 等^[10]最早通过 NMR 测定 Pb(II)的第一层平均水合数为 5.7, 但受到质疑^[11,12], 因为同样技术条件下, 测得 Mg(II)和 Ca(II)的平均水合数分别为 3.8 和 4.3, 与近期理论计算和实验数据得出的相应水合数分别为 6 和 6~10 结果不符; 2011 年 Persson 等^[13]通过 EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)和 LAXS(大角 X 射线散射)得出邻近平均 Pb—O 键长 2.54 Å, 最有可能水合数为 6(半方位构型), 但该技术有一定局限性, 只能测得 Pb—O 键的平均键长, 不能给出 Pb(II)在水溶液中的微观结构。

理论计算方面, 从头算和动力学模拟分别给出不同的结果: Hofer 等^[12,14]采用基于 H-F (Hartree-Fock)方法的从头算 QM/MM (quantum mechanical/molecular mechanical)分子动力学得出 Pb(II)水合数为 9, 全方位构型, 这里的 H-F 方法未涉及电子相关作用, 其准确度低于密度泛函方法; Gourlaouen 等^[15]采用从头算和第一性原理分子动力学模拟得出 Pb(II)水合数为 7, 全方位构型, 该方法未提及模拟前是否将铅周围水分子按照溶液密度随机分布, 而这在第一性原理分子动力学有限的模拟时间下是非常重要的; Wander 等^[16]采用 Gaussian03/DFT 计算热力学性质并采用极化统一场模型(PCM)讨论溶剂效应给出 Pb(II)与 H₂O 分子的配位数 6~8 均可, 其中以全方位构型 8 配位结构为主; 最近 QMCF (quantum mechanical charge field)方法^[17]修正 Pb(II)的水合数为 7~9(主要为 8 配位, 全方位), 该法没有考虑溶质和溶剂之间非库仑相互作用的影响, 且对粒子电荷的处理受作用半径的限制。可见, 水溶液中 Pb(II)的溶剂化结构在实验与理论计算方面相差较大, 有待于进一步探索。

采用经典动力学力场方法通过径向分布函数统计

计算金属离子水合数已有报道^[18,19], 然而众多力场(compass, pcff, cvff 等)中缺乏 Pb(II)的参数设置, 对于目前涉及元素最广的 universal 力场而言, 在求“全”的同时又失了“精”^[20], 因此, 第一性原理分子动力学成为不可替代的选择之一。

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理研究 Pb(H₂O)_i²⁺, 在周期性条件下的平衡几何构型, 相应结合能及稳定性, 同时结合该密度泛函条件下的第一性原理分子动力学, 探究 Pb(II)在水溶液中的弛豫演化行为, 确定其最佳稳定构型和水合数, 并通过 Mulliken 电荷分布、分波态密度和差分电荷密度分析其成键机理及性质。

2 结果与讨论

2.1 Pb(H₂O)_i²⁺ 几何构型

由广义梯度近似 GGA(generalized gradient approximation), PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)交换相关函数计算得到 Pb(H₂O)_i²⁺ 的低能几何构型见图 2, 可见随着配位水分子数目的增加, 物种的几何构型由半方位($n \leq 5$)逐渐转向全方位, 对于 n 为 6 的物种构型, 可以看成是半方位构型到全方位构型的一种过渡状态, 但更接近半方位构型。 $n > 6$ 的水合物种全方位倾向越来越明显, 但孤对电子所在方位仍占用较大空间。 Pb(II)水合物种的构型转变主要与 6s 轨道上的孤对电子有关, 该孤对电子被称为“立体化学活性电子对”, 它的存在使得铅离子的电荷非球形分布, 造成该离子周围的配体分布产生明显的不均匀性。

图 2 GGA-PBE 函数周期性条件下的 Pb(H₂O)_i²⁺ 平衡几何构型

Figure 2 Equilibrium geometries of Pb(H₂O)_i²⁺ from GGA-PBE of density functional theory under the periodic boundary conditions (Atoms of Pb, O and H are colored grey, red and white, respectively)

Pb(H₂O)_i²⁺ 中的键角 ∠OPbO 在 82°~89°之间, 说明 Pb(II)的 6s 与同层其他轨道之间没有发生杂化, 且受孤对电子的排斥作用, 键角均略小于 90°。另外, 对于 $n=9$ 的物种, 优化过程发现有两个水分子脱离第一水合层($R_{\text{Pb-O}} > 4$ Å), 而 $n=1 \sim 8$ 的物种 Pb—O 键长均在合理范围之内($R_{\text{Pb-O}} < 3.7$ Å)^[15,17]。由此得出, Pb(II)的最高可能水合数为 8, 关于 $n=9$ 的水合物种后面不再进行

讨论.

2.2 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n-8}^{2+}$ 键长

$\text{Pb}(\text{II})$ 水合物种的 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长与其几何构型有关, 表 1 分别列出了 8 个水合物种 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n-8}^{2+}$ 的最小键长 $R_{\min}$, 最大键长 $R_{\max}$ 以及平均键长 R_{mean} . 当 $\text{Pb}(\text{II})$ 以水合数 2, 3 低配位时, 其各 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长相等; $n=4, 5$ 时, 键长分布出现差异; $n=6, 7$ 和 8 时, 键长变化较大, 其中以 $n=6$ 最为明显, $R_{\min}=2.44$, $R_{\max}=3.17$, $R_{\text{mean}}=2.65$. 这与 Gourlaouen 等^[15]的研究结果一致, 该研究将 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长大致分了 <2.6 , $2.6\sim 3.0$ 和 >3.0 Å 三类. 另外, 当水合数低于 6 时, 随着水分子数目的增加, 水合物种的平均键长以 $0.04\sim 0.07$ Å 幅度增加; 从 $n=6$ 开始构型发生转变, 平均键长大幅度增加(0.12 Å). 表 1 中的优化结果总体与 Gaussian03 软件 DFT/B3LYP、BLYP 方法^[16]接近, 较 QMCF 方法^[17]稍低. 实验方面由 EXAFS 和 LAXS 得出 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长 2.54 Å^[13], 略低于 6 配位的平均 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长, 但实验测试值只表示 $\text{Pb}(\text{II})$ 与邻近几个 O 原子的平均距离.

表 1 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ 的平衡几何构型参数及结合能

Table 1 Equilibrium geometrical structural parameters and binding energy of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$

n	$R_{\min}/\text{Å}$	$R_{\max}/\text{Å}$	$R_{\text{mean}}/\text{Å}$	$E_{\text{binding}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{neighboring}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	Pb 电荷/e	构型
1	—	—	2.31	-62.26	—	1.78	半
2	2.36	2.36	2.36	-112.30	-50.04	1.62	半
3	2.40	2.40	2.40	-153.35	-41.05	1.51	半
4	2.40	2.54	2.47	-182.64	-29.29	1.46	半
5	2.41	2.64	2.53	-208.69	-26.05	1.44	半
6	2.44	3.17	2.65	-229.45	-20.76	1.42	半/全
7	2.53	2.81	2.67	-249.28	-19.83	1.43	全
8	2.51	3.04	2.73	-265.65	-16.37	1.44	全

2.3 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n-8}^{2+}$ 结合能

$\text{Pb}(\text{II})$ 在水溶液中与 H_2O 的结合能(表 1)可由反应式(1)获得:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}}(\text{g}) - E_{\text{Pb}^{2+}}(\text{g}) - nE_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$$

反应的结合能均为负值, 说明水合过程是放热的. 水分子越多, 结合能越大, 水合物种越稳定.

为考察相邻水合物种转化的难易程度, 由反应式(2)计算物种间的邻近结合能(表 1).

$$E_{\text{neighboring}} = E_{\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^{2+}}(\text{g}) - E_{\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}}(\text{g}) - E_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$$

邻近结合能随着水合数的增加不断减小, 逐渐接近稳定物种的形成. n 为 6, 7 时邻近结合能相差不大, n 为 8 时略小, 说明这 3 个反应的难易程度相当.

2.4 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 Mulliken 电荷

在 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n-8}^{2+}$ 优化构型的基础上, 计算 Pb 原子的 Mulliken 电荷^[21](表 1), $n=1\sim 5$, Pb 原子的电荷由 +1.78 逐渐减少到 +1.44, 说明水分子数目的增加, 降低了 Pb 的离子性. $n\geq 6$, 随着水分子的增加, 水合物种构型发生转变, $\text{Pb}-\text{O}$ 键距随之增长, Pb 与 O 的相互作用随之减弱, 最终三种水合物种中 Pb 原子的电荷均与 $n=5$ 时相近, 并没有呈现继续降低的趋势.

综上, 无论水合物种的平均 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长、邻近结合能, 还是 Pb 原子的 Mulliken 电荷, 水合数为 6, 7 和 8 的物种都较为接近, 这与文献[16]研究结果一致, 该研究采用 Gaussian03 软件 DFT 计算得出 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{6-8}^{2+}$ 的水合自由能均与实验值相差 10 kcal/mol 以内. 另外, 目前文献^[13,15-17]对于 $\text{Pb}(\text{II})$ 水合数的争议也主要集中在这 3 种水合物. 为此, 采用第一性原理分子动力学方法, 选 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 为研究对象, 观察其在水溶液中的弛豫行为.

2.5 分子动力学模拟

周期性边界条件下 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 在密度为 1.0×10^3 kg/m³ 水溶液中的构象见图 3. 动力学弛豫过程中, $\text{Pb}(\text{II})$ 水合物种始终以偏半方位构型存在. 通过对分子的动力学弛豫轨迹进行统计分析, 基于径向分布函数, 计算 $\text{Pb}(\text{II})$ 在水溶液中的平均水合数.

图 3 周期性条件下 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 位于密度为 1.0×10^3 kg/m³ 水溶液
Figure 3 Conformation of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ in aqueous solution with density of 1.0×10^3 kg/m³

2.5.1 径向分布函数

径向分布函数 $g_{ij}(r)$ 表示相对某一中心原子距离为 r 处的另一种原子出现的概率. $\text{Pb}(\text{II})$ 与水分子中 O 原子和 H 原子的径向分布函数见图 4, 两者均呈现良好的第一水合层定义. $g_{\text{Pb}-\text{O}}(r)$ 第一个峰的最大值出现在 2.57 Å, 代表第一水合层中 $\text{Pb}-\text{O}$ 的平均键长; $r=3.2\sim 3.8$ Å 之间, $g_{\text{Pb}-\text{O}}(r)$ 变化不大, 说明 $\text{Pb}(\text{II})$ 的第一和第二水合层之间没有明显分界, 水合层间存在水分子交换. $g_{\text{Pb}-\text{H}}(r)$

的第一峰最大值出现在 3.17 Å, 与 Gaussian03 第一性原理分子动力学模拟得出的 Pb-H 径向分布函数最大值位于 3.2 Å 相符^[15].

2.5.2 离子水合数

金属离子周围的配位数 $n_{ij}(r)$ 可由下面公式计算:

$$n_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr \quad (3)$$

式中, ρ_j 为数密度, $g_{ij}(r)$ 为径向分布函数. 图 4 给出了 Pb-O 和 Pb-H 原子对的连续积分配位数曲线, 对 $g_{\text{Pb-O}}(r)$ 的第一个峰进行积分, 取 $r=2\sim3.7$ Å^[15], 得出 Pb(II) 的平均第一水合数为 6.3, 即在第一水合层, Pb(II) 主要以 6H₂O 配位, 与实验结果^[10,13]一致. 因此, 下面针对 Pb(H₂O)₆²⁺ 的性质进一步分析, 以了解 Pb(II) 在水溶液中与水分子结合的电子排布以及成键机理.

图 4 Pb-O 与 Pb-H 的径向分布函数及相应的连续积分配位数
Figure 4 Pb-O (blue solid line) and Pb-H (black dashed line) radial distribution functions and their running integration numbers

2.6 Pb(H₂O)₆²⁺ 性质

2.6.1 Mulliken 布居分析

Pb(H₂O)₆²⁺ 中 Pb 和 O 的各个原子轨道的电子占据数及原子净电荷见表 2, 因主要考察 Pb 与 O 原子得失电子情况, H 原子的轨道布居没有列出. 由表 2 可以看出, Pb 失去部分价电子而带 +1.42 电荷, O 得电子而呈约 -1.00 电荷, 且 6 个 O 原子因与 Pb 结合位置不同, 其电荷也稍有差异. 从轨道电子占据数可知, 形成 Pb(H₂O)₆²⁺

表 2 Pb 和 O 原子的电荷布居

Table 2 Mulliken charge population of atoms of Pb and O

元素	编号	s	p	d	f	总电子/e	电荷/e
O	1	1.86	5.12	0.00	0.00	6.98	-0.98
O	2	1.87	5.14	0.00	0.00	7.01	-1.01
O	3	1.86	5.12	0.00	0.00	6.98	-0.98
O	4	1.86	5.15	0.00	0.00	7.01	-1.01
O	5	1.87	5.14	0.00	0.00	7.00	-1.00
O	6	1.87	5.15	0.00	0.00	7.02	-1.02
Pb	1	1.90	0.68	10.00	0.00	12.58	1.42

的主要轨道有 O2p 和 Pb6p, 由于超软赝势只反映离子实与价电子之间相互作用, 此处没有涉及 Pb6d 轨道, 但理论分析可知, Pb(II) 要和 6 个 H₂O 结合, Pb6d 轨道贡献是不可缺少的.

表 3 列出 Pb(H₂O)₆²⁺ 中 Pb 和 O 的成键布居, 重叠布居数表明 Pb—O 键的离子性很强, 共价性很弱. 但总体 Pb 与 O 的电子电荷重叠程度很小, 对应成键较弱, 键长较长(最长 3.17 Å). Pb 与前 5 个 O 的布居数均为负值, 表明电子填充在反键态轨道, 这对于含有“立体化学活性电子对”的重金属而言, 并不罕见, 结构类似的 Tl 金属化合物的非对称结构同样被报道与反键态填充有关^[22,23], 这不是由于金属 ns-*np* 轨道杂化使得电子对产生立体活性, 而是因电子填充在能级较接近的金属 ns 与配体 *np* 形成的反键态轨道上, 由于反键态能级较高, 不利于化合物的稳定, 最终使得化合物结构发生变形.

表 3 Pb—O 键的重叠布居分析

Table 3 Overlap population analysis of bond Pb—O

键	布居数	键长/Å
Pb—O(1)	-0.04	2.44
Pb—O(2)	-0.02	2.60
Pb—O(3)	-0.05	2.48
Pb—O(4)	-0.04	2.54
Pb—O(5)	-0.02	2.64
Pb—O(6)	0.01	3.17

2.6.2 态密度

Pb(H₂O)₆²⁺ 中 O 与 Pb 的分波态密度(PDOS)见图 5, 图 5(a)中 -17~-19 eV 处偏高峰主要对应 O2s 轨道; 邻近费米能级电子分布的非局域性增强, 以 O2p 贡献为主, O2s 为辅(此处主要与 H₂O 中 O 的 sp³ 杂化有关), 导带部分主要分布在 5~10 eV 之间. Pb 的 PDOS 图[图 5(b)]中价带部分 -13~-15 eV 处 Pb5d 对应高尖峰, 电子分布相对比较局域, 该轨道电子数较多, 且所处的能级相近; 另外, Pb6s 态出现在 -7~-5 eV(区域 I), -4~0.5 eV(区域 II)和 5~10 eV(区域 III), Pb6p 贡献主要出现在区域 II 和 III 附近.

Pb6s 态的能级升高(区域 II 接近费米能级)可能主要与能量接近的 Pb6s 与 O2p 以反键态结合有关; Pb6p 与 Pb6s 和 O2p 态密度峰在区域 II 和 III 发生重叠, 证明 Pb6p 与反键态填充轨道发生杂化^[24], 导带部分区域 III 的存在也是证明之一.

2.6.3 差分电荷密度

Pb(H₂O)₆²⁺ 相对于 Pb 的电荷密度差见图 6, 等密度面差值为 ±0.025 electrons/Å³, 电子的缺失用蓝色表示, 富集用红色表示. Pb 原子(标记 1)和 O 原子(标记 4)均出现电子富集, 为 Pb—O 成键特征; Pb(标记 2)和 O(标记 3)周围均存在电子减少区域, 特别是 Pb 周围电子密度减少非常明显, 再次证明 Pb—O 间反键态电子填充的存

图5 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中 O 和 Pb 的分波态密度图
Figure 5 Partial density of states of O (a) and Pb (b) in $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

在 H 原子周围的失电子(标记 5)主要是电子转移给强电负性的 O 原子。

图6 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 相对于 Pb 的差分电荷密度
Figure 6 The charge density difference of $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ from Pb (Different from above figures, atoms of O are colored yellow instead of red to separate from the increased electronic density)

综上, 本研究结果支持有关反键态填充造成孤对电子化学活性的理论, 主要基于以下 3 点:

(1) $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中的键角 $\angle\text{OPbO}$ 介于 $82^\circ \sim 89^\circ$, 证明 Pb6s 没有与 Pb6p6d 轨道发生杂化, Pb 的 PDOS 图中 Pb6s 与 Pb6p 态密度不完全重叠也证明了这一点。

(2) Pb—O 键的 Mulliken 布居数为负值、PDOS 中 Pb6s 能级的升高以及 Pb—O 结合后原子间电子密度的大幅度减少均证明 Pb6s-O2p 反键态电子填充的存在。

(3) PDOS 中 Pb6p 与反键态(Pb6s-O2p)在区域 II 发生重叠, 证明反键态结合使得轨道能级与 Pb6p6d 接近,

进而发生耦合。

3 结论

第一性原理密度泛函理论, GGA-PBE 交换相关势, 周期性边界模拟条件下, $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大可能水合数为 8; 水合物种 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 以水合数 6 为半方位构型和全方位构型的过渡配位数; 键长、结合能以及 Mulliken 电荷分析可知水合数 6, 7 和 8 均有可能存在。结合第一性原理分子动力学的 Pb—O 径向分布函数, 以及实验 EXAFS 和 LAXS 结果, 得出 $\text{Pb}(\text{II})$ 在水溶液中水合物种主要以 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 形式的偏半方位构型存在, $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中 Pb—O 键的共价性较弱, 离子性较强。成键机理主要为 Pb6p6d 与 Pb6s-O2p 反键态轨道进行耦合。

4 实验部分

量子化学计算均由 Material studio 软件程序包^[25]相关模块完成。

离子水合物种由 Visualizer 模块构建, 几何构型优化及相应性质分析由 Castep 模块^[26]完成, 采用密度泛函理论^[27,28], GGA-PBE^[29]交换相关势, 超软赝势^[30], BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 几何优化方法^[31], 选用离域内坐标, 倒易空间, 340 eV 截断能, 收敛标准: 能量差为 1.0×10^{-5} eV/atom, 能量梯度为 0.03 eV/Å。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法在 3 个点阵方向产生 k 点取样网格^[32], 对所研究体系($10 \text{ Å} \times 10 \text{ Å} \times 10 \text{ Å}$ 周期箱)使用 $1 \times 1 \times 1$ 网格, 费米能的计算应用高斯能带展宽方法。

动力学模拟采用 Amorphous cell 模块的 construction 功能将 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 放入含有 30 个水分子的周期箱, 水分子密度为 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 采用 Forcite 模块 universal 力场^[33,34]对体系进行几何优化使其随机分布, H_2O 分子为 TIP3P 模型^[35], $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中原子电荷由 QEq 方法^[36]获得, 范德华作用和静电作用分别采用 Atom-based 法^[37]和 Ewald 加和法^[38], 非键截断半径为 5.5 Å。Castep 模块 GGA-PBE 交换相关势, 超软赝势, 300 eV 截断能, $1 \times 1 \times 1$ 网格 k 点取样, 选用 NVT 系综运行分子动力学模拟, $T=298 \text{ K}$, 采用 Nose 算法^[39]控温, 步长 1.0 fs, 模拟 8.0 ps, 模拟过程中所有原子坐标允许自由变化。

References

- [1] Markus, J.; McBratney, A. B. *Environ. Int.* **2001**, *27*, 399.
- [2] Loef, M.; Mendoza, L. F.; Walach, H. *Toxin Rev.* **2011**, *30*(4), 103.
- [3] Olympio, K. P. K.; Goncalves, C.; Günther, W. M. R.; Bechara, E. J. H. *Rev. Panam. Salud Publica/Pan. Am. J. Public Health* **2009**, *26*(3), 266.
- [4] Unuabonah, E. I.; Olu-Owolabi, B. I.; Oladoja, A. N.; Ofomaja, A. E.; Yang, Z. L. *J. Soil. Sediment.* **2010**, *10*, 1103.
- [5] Zhang, D.; Hou, P. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*(12), 1336. (张东, 侯平, 化学学报, **2009**, *67*(12), 1336.)
- [6] Jiang, M. Q.; Wang, Q. P.; Jin, X. Y.; Chen, Z. L. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 332.
- [7] Parr, J. *Polyhedron* **1997**, *16*(4), 551.

- [8] Shimoni-Livny, L.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1853.
- [9] Gourlaouen, C.; Gerard, H.; Piquemal, J.-P.; Parisel, O. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2730.
- [10] Swift, T. J.; Sayre, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44(9), 3567.
- [11] Marcus, Y. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2995.
- [12] Hofer, T. S.; Rode, B. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 6406.
- [13] Persson, I.; Lyczko, K.; Lundberg, D.; Eriksson, L.; Placzek, A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1058.
- [14] Hofer, T. S.; Randolph, B. R.; Rode, B. M. *Chem. Phys.* **2006**, 323, 473.
- [15] Gourlaouen, C.; Gerard, H.; Parisel, O. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5024.
- [16] Wander, M. C. F.; Clark, A. E. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8233.
- [17] Bhattacharjee, A.; Hofer, T. S.; Pribil, A. B.; Randolph, B. R.; Lim, L. H. V.; Lichtenberger, A. F.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 13007.
- [18] Li, F. *M.S. Thesis*. Hebei University of Technology, Tianjin, **2011**. (李非, 硕士论文, 河北工业大学, 天津, **2011**.)
- [19] Sun, W.; Chen, Z.; Huang, S. Y. *J. Wuhan Univ. Tech.* **2005**, 27(7), 26. (孙伟, 陈中, 黄素逸, 武汉理工大学学报, **2005**, 27(7), 26.)
- [20] Ji, Q.; Yang, X. Z. *Chemistry Online* **2005**, 2, 111. (吉青, 杨小震, 化学通报, **2005**, 2, 111.)
- [21] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [22] Mudring, A. V.; Rieger, F. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6240.
- [23] Mudring, A. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007(6), 882.
- [24] Walsh, A.; Watson, G. W. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1422.
- [25] *Materials Studio 4.3*. San Diego, CA, Accelrys Inc., **2008**.
- [26] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K. Z. *Kristallogr.* **2005**, 220, 567.
- [27] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136(3B), B864.
- [28] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140(4A), A1133.
- [29] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [30] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, 41(11), 7892.
- [31] Pfrommer, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. *J. Comput. Phys.* **1997**, 131, 233.
- [32] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, 13(12), 5188.
- [33] Rappe, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3438.
- [34] Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Rappe, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10046.
- [35] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 926.
- [36] Rappe, A. K.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95(8), 3358.
- [37] Karasawa, N.; Goddard, W. A. *Macromolecules* **1992**, 25, 7268.
- [38] Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, 64, 253.
- [39] Nose, S. *Mol. Phys.* **1984**, 52, 255.

(Qin, X.)