

Н.О. АТАМАСЬ, Л.А. БУЛАВІН, Д. ВАСИЛ'ЄВА

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Просп. Академіка Глушкова, 2/1, Київ 03127)

## ТЕМПЕРАТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛОКАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОДНОЗАРЯДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

УДК 539.2, 541.132

*В роботі викладені результати дослідження впливу температури на процеси формування локальної структури нескінченно розбавлених водних розчинів однозарядних натрієвих електролітів. Аналіз експериментальних даних показує, що при розчиненні солей однозарядних електролітів у воді відбуваються процеси формування локальних структур. Результати виконаної роботи дозволяють зробити висновок, що дані інших експериментальних досліджень (нейтронна і ІК спектроскопія, експериментальні дослідження діелектричної проникності) не перебувають у протиріччі, а суттєво доповнюють одне одного.*

*Ключові слова:* молекулярна динаміка, енергія міжмолекулярної взаємодії, локальна структура, водневий зв'язок.

### 1. Вступ

Одним з класичних підходів до вивчення поведінки водних розчинів електролітів у молекулярній фізиці та фізичній хімії є вивчення рухливості іонів в залежності від їх геометричних та фізичних характеристик і властивостей розчинника. Розуміння взаємодії іонів з водою при різних концентраціях, температурах та тисках дозволяє розв'язувати завдання, які надзвичайно цікаві для хімії [1–3], фізики [4–5] і біофізики [6]. Добре відомо, що додавання солей у воду приводить до збільшення в'язкості через зміну водневих зв'язків між молекулами води, що підтверджується дослідженнями з використанням нейтронної спектроскопії [7]. Крім того, дослідження, які проведені з використанням ІЧ-спектроскопії [8], показали, що іони не впливають на ротаційну (обертальну) динаміку молекул води. Експериментальні дані підтверджують висновки про те, що розчинення іонів у воді не призводить до змін або розривів водневих зв'язків між молекулами води. Разом з тим, також слід враховувати дані діелектричної релаксації водних розчинів солей [9], аналіз яких свідчить, що водні розчини солей поведуть себе як перехожджена рідинна система, в якій можна виділити і розглянути окремо як поступальні, так і обер-

тальні рухи окремих молекул води. Наведені вище експериментальні дані вказують на існування розбіжності між результатами відносно процесів, які призводять до зміни в'язкості водних розчинів солей з даними, отриманими із застосуванням методу ядерного магнітного резонансу та методу інфрачервоної спектроскопії.

Вирішити вказане протиріччя можна шляхом використання молекулярного моделювання, яке дає можливість проаналізувати процеси взаємодії молекул рідинної системи на мікрорівні.

Метою даної роботи є дослідження температурних особливостей взаємодії розчиненої речовини з водою в нескінченно розведених розчинах натрієвих солей (NaCl, NaBr) при  $T = 300\text{--}355$  К, що дозволяє внести ясність у відмінність трактувань експериментальних даних та проаналізувати механізми впливу характеристик іонів на процеси формування локальної структури водних розчинів.

### 2. Модельні уявлення для опису властивостей водних розчинів солей

Під час аналізу впливу характеристик аніонів натрієвих електролітів (NaCl, NaBr) на процеси формування сітки водневих зв'язків у водних розчинах були проведені дослідження нескінченно розведених систем вода-електроліт при  $T = 300\text{--}355$  К, використання яких дозволяє виключити з аналізу взаємодію іонів, і катіонів між собою. Слід

значити, що згідно з класифікацією Самойлова [10], з урахуванням роботи [11], іони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  є “chaotropic”, тобто вони мають відносно малу густину заряду і мають відносно слабку тенденцію до впорядкування структури води. У свою чергу, іон  $\text{Na}^+$  є “cosmotropic”, тобто таким, що має велику густину заряду і повинен суттєво впливати на формування локальної структури води в області першої гідроксильної оболонки. У табл. 1 наведені значення кристалічного і стоксового радіуса використаних катіонів та іонів.

Міжмолекулярна взаємодія в досліджуваних системах представлялась як сума леннард-джонсівської та кулонівської складових [13]:

$$U = U_{LJ} + U_C = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

де параметри  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$ , що описують взаємодію між частинками розчиненої речовини та розчинником, розраховуються з використанням комбінаційного правила Лоренца–Бертло. Використані під час проведення розрахунків значення параметрів  $\sigma_{ij}$  та  $\epsilon_{ij}$  води, іонів і катіонів наведені в табл. 2.

### 3. Деталі комп’ютерного експерименту

Метод молекулярної динаміки реалізовувався за допомогою модифікованого програмного пакета DL POLY 4.05 [16] з часовим кроком 2 фс. Далекодіюча електростатична взаємодія враховувалася шляхом використання підсумовування методом Евальда [17]. Для визначення енергетичних характеристик проводилося кілька серій незалежних розрахунків з часовим кроком 200 фс, 160 фс і 80 фс. Всі радіальні функції розподілу були отримані з кроком розрахунків 200 фс. При проведенні розрахунків катіони, аніони і атоми молекул розчиненої речовини представлялися як тверді заряджені модельні системи з фіксованою геометрією. Міжмолекулярні параметри були знайдені на основі атом-атомного представлення для взаємодій між атомами різних сортів. Всі дослідження проводилися для систем, які склалися з 256 молекул води та однієї молекули розчиненої речовини при  $T = 300\text{--}355$  К.

### 4. Аналіз отриманих результатів

В результаті проведеного комп’ютерного експерименту були отримані і проаналізовані енергетичні, структурні та динамічні характеристики досліджуваних систем.

#### 4.1. Енергетичні властивості нескінченно розбавлених водних розчинів натрієвих електролітів при $T = 300\text{--}355$ К

При проведенні досліджень повна енергія взаємодії в системі вода–електроліт представлялася виразом (1). Аналіз представлених даних (рис. 1) показує, що збільшення температури досліджуваної системи призводить до збільшення значень  $E_\Sigma$ . Значення  $E_\Sigma$  для системи вода–NaCl перевищує при всіх температурах значення  $E_\Sigma$ , отримані для системи NaBr. Виходячи з цього, можна припустити, що локальна структура водного розчину NaCl повинна мати більшу густину, ніж структура водного розчину NaBr. Як бачимо з рис. 1, основний внесок у значення  $E_\Sigma$  вносять кулонівські взаємодії  $E_C$ , роль яких збільшується зі збільшенням температури.

Проведений аналіз температурної залежності ван-дер-ваальсівської складової ( $E_{LJ}$ ), що характеризує ближню взаємодію в системі в досліджуваних водних системах при  $T = 300\text{--}355$  К, показує, що збільшення температури призводить до зменшення значення  $E_{LJ}$  в  $E_\Sigma$  для розчину. Отрима-

Таблиця 1. Кристалічний і стоксовий радіуси катіонів і аніонів при  $T = 296$  К [12]

Радіус, Å	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$
$R_c$	0,95	1,81	1,95
$R_s$	1,84	1,33	1,22

Таблиця 2. Заряди  $q(e)$ , леннард-джонсівські параметри  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$ , молекулярна маса  $M$  для атомів молекул води, NaCl, NaBr [14, 15]

Атом	$q(e)$	$\sigma$ , Å	$\epsilon$ , кДж/Моль	$M$ , г/Моль
H	0,4238	0	0	1
O	-0,8436	3,169	0,6502	15,99
$\text{Na}^+$	+1	2,35	0,1	22,9898
$\text{Cl}^-$	-1	4,4	0,1	35,453
$\text{Br}^-$	-1	3,85	0,1	79,904

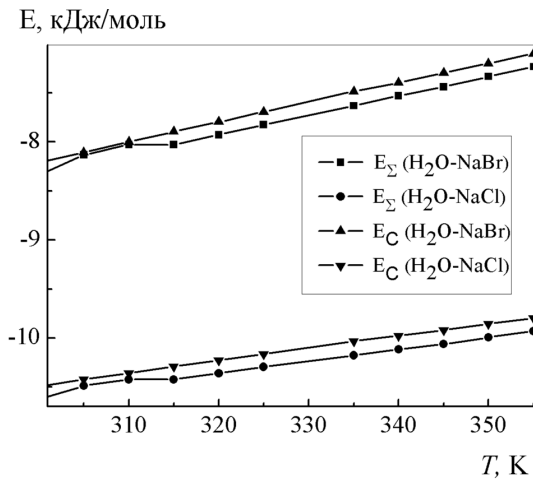


Рис. 1. Температурна залежність повної енергії міжмолекулярної взаємодії  $E_{\Sigma}$  та її кулонівської складової  $E_C$  в нескінченно розведених водних розчинах натрієвих електролітів

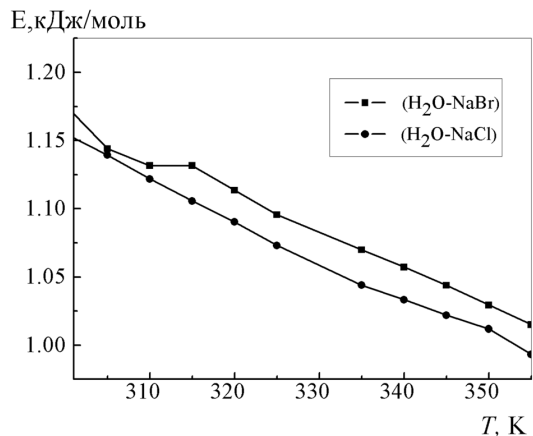


Рис. 2. Температурна залежність ван-дер-вальсівської складової  $E_{\Sigma}$  в нескінченно розведених водних розчинах натрієвих електролітів

ний результат корелює з уявленнями про збільшення ролі флуктуацій концентрації зі збільшенням температури. Це підтверджує уявлення про те, що збільшення рухливості і дифузії частинок, яке відбувається внаслідок збільшення температури, призводить до зменшення ролі взаємодій на малих відстанях.

Особливу увагу при аналізі температурних залежностей енергетичних характеристик  $E_{\Sigma}$ ,  $E_C$ ,  $E_{LJ}$  привертає температурний інтервал  $T = 305\text{--}315\text{ K}$ , в області якого спостерігається відхилен-

ня вказаної залежності від лінійності (див. рис. 2). Тобто, за цих температур слід очікувати існування особливостей у формуванні локальної структури досліджуваних розчинів.

Таким чином, аналіз енергетичних характеристик нескінченно розведених розчинів натрієвих електролітів показує, що процеси формування локальної структури розчинів можуть мати особливості в області температур  $T = 305\text{--}315\text{ K}$ .

#### 4.2. Локальна структура водних розчинів натрієвих електролітів при $T = 300\text{--}355\text{ K}$

Одне з провідних місць в дослідженнях з використанням чисельних методів займають розрахунки і аналіз радіальних функцій розподілу (РФР), що характеризують ймовірності розташування атомів [18]. Експериментальним шляхом РФР отримують з рентгенівської або нейтронної спектроскопії. Інтегрування РФР в рамках першого максимуму дозволяє точно визначити кількість найближчих сусідів. Відзначимо, що положення першого максимуму РФР ототожнюється з середньою відстанню між атомами в рідинній системі. Аналіз сітки водневих зв'язків, яка існує між молекулами води, проводився з використанням таких критеріїв існування водневого зв'язку. Утворення водневого зв'язку можливе на відстані між найближчими сусідніми атомами кисню молекул води не більшому ніж  $3,5\text{ \AA}$ . Водневий зв'язок між найближчими сусідами визначався як той, що має мінімальну відстань між атомами O і H з усіх можливих міжмолекулярних відстаней. Кут водневого зв'язку визначався як кут між OH-вектором зв'язку однієї молекули води і OH-вектором водневого зв'язку іншої молекули води та набуває значень від  $130^\circ$  до  $180^\circ$  [19].

Для перевірки припущень, наведених у попередньому розділі, були розраховані і проаналізовані РФР для різних міжатомних заємодій. Під час аналізу процесів формування локальної структури досліджуваних іонних розчинів [20] особливу увагу привертають атом-атомні взаємодії, які можуть істотно впливати на зміну локальної структури водних розчинів і призводити до стійких міжмолекулярних утворень, а саме, взаємодії  $\text{Na}^+\dots\text{O}^W$ ,  $\text{Cl}^-\dots\text{H}^W$ ,  $\text{Br}^-\dots\text{H}^W$ .

Аналіз РФР (див. рис. 3) показує, що при  $T = 305$  К спостерігається аномальне збільшення значень РФР, яке свідчить про більшу ймовірність розглянутого класу взаємодій. При  $T = 305$  К спостерігається збільшення значень РФР для першого і другого максимумів, що вказує на існування при цій температурі більш впорядкованої локальної структури досліджуваного іонного розчину, яке, в свою чергу, призводить до збільшення локальної густини рідинної системи. При цьому, положення першого максимуму РФР вказує на те, що взаємодія  $\text{Br}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$  призводить до утворення стійких воднево-зв'язаних систем з довжиною зв'язку  $2,1$  Å. Варто зазначити, що зміна температури не впливає на розмір першої ( $2,7$  Å) та другої ( $4,1$  Å) гідратаційних оболонок. Таким чином, аналіз РФР, яка характеризує взаємодії  $\text{Br}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$  дозволяє стверджувати, що взаємодія між іоном  $\text{Br}^-$  і атомом водню молекули води призводить до утворення воднево-зв'язаних комплексів, розмір яких не залежить від температури.

У разі нескінченно розбавлених водневих розчинів  $\text{NaCl}$  в інтервалі температур  $T = 300$ – $355$  К для взаємодії  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$  перший максимум РФР (рис. 4) знаходиться на відстані  $2,3$  Å і, згідно з критерієм утворення водневого зв'язку, взаємодія між  $\text{Cl}^-$  і атомом водню молекули води призводить до утворення воднево-зв'язаних комплексів між  $\text{Cl}^-$  і молекулами води, довжина яких не залежить від температури. Розміри першої та другої гідратаційних сфер не залежать від температури і становлять, відповідно, ( $3,1$  Å) і ( $4,3$  Å).

Слід зазначити, що при  $T = 315$  К спостерігається збільшення значень  $G^{\text{Cl}^- \dots \text{H}^{\text{W}}}(R)$  для першого і другого максимумів, що свідчить про існування при вказаній температурі більш впорядкованої локальної структури системи, ніж для інших температур.

Таким чином, встановлено, що у разі нескінченного розведення у водних розчинах натрієвих електролітів між аніонами і молекулами води утворюються воднево-зв'язані комплекси, довжина яких збільшується із зменшенням величини маси і поляризації іона, тобто в напрямку від  $\text{Br}^-$  до  $\text{Cl}^-$ , і не залежить від температури досліджуваної системи. При  $T = 305$  К в нескінченно розбавленому водному розчині  $\text{NaBr}$  і  $T = 315$  К в нескінченно розбавленому водному розчині  $\text{NaCl}$  обидві досліджувані рідинні системи мають структурні осо-

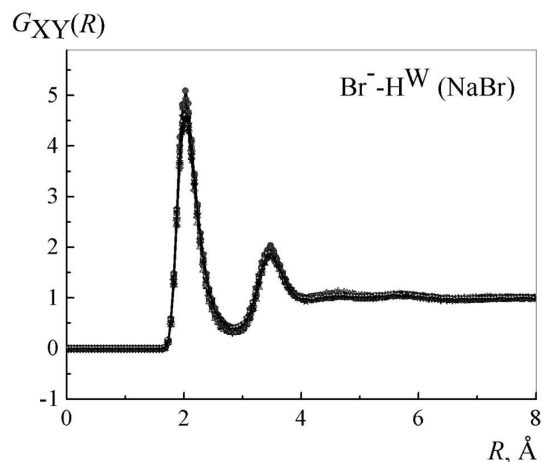


Рис. 3. РФР знаходження аніонів  $\text{Br}^-$  відносно атома  $\text{H}^{\text{W}}$  у нескінченно розведеному водному розчині  $\text{NaBr}$  при  $T = 300$ – $355$  К

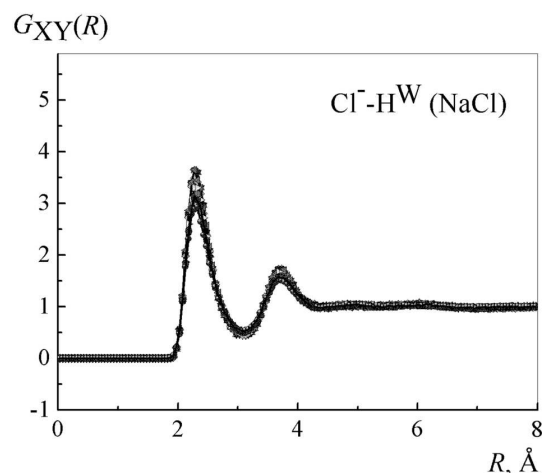


Рис. 4. Те саме, що й на рис. 3, але для аніонів  $\text{Cl}^-$  у нескінченно розведеному водному розчині  $\text{NaCl}$

бливості, що призводить до збільшення локальної густини досліджуваних систем.

Наступним класом взаємодій, які суттєво впливають на процеси формування локальної структури водних розчинів є взаємодії між іоном і атомом кисню молекули води (див. рис. 5).

Аналіз РФР для взаємодії  $\text{Na}^+ \dots \text{O}^{\text{W}}$  (рис. 5) показує, що між взаємодіючими частинками утворюються стійкі угруповання з  $2,4$  Å. При такій взаємодії так само, як і у випадку взаємодій  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$  і  $\text{Br}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$ , чітко виражене збільшення значень РФР  $G^{\text{Na}^+ \dots \text{O}^{\text{W}}}(R)$  спостерігається саме при температурі  $T = 305$  К. При цьому підвищення температури не

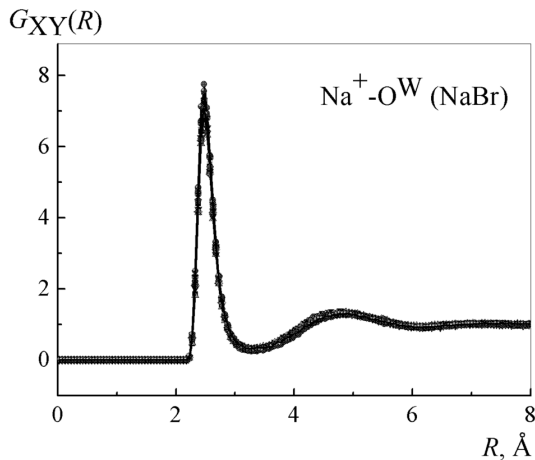


Рис. 5. Те саме, що й на рис. 3, але для катіонів  $\text{Na}^+$  відносно атома  $\text{O}^{\text{W}}$  у нескінченно розведеному водному розчині  $\text{NaBr}$

впливає на розміри першої (3,3 Å) і другої (5,9 Å) гідратаційних сфер.

Таким чином, аналіз отриманих в результаті комп'ютерного експерименту даних показує, що в разі нескінченного розведення і за відсутності взаємодії між іонами, розміри першої і другої гідратаційних оболонок, що утворюються в околі іонів  $\text{Cl}^-$ , перевищують розміри гідратаційних оболонок, які утворюються в околі іона  $\text{Br}^-$ . Відстані між іоном  $\text{Cl}^-$  і атомами молекули води також перевищують відстані між іоном  $\text{Br}^-$  і відповідними атомами молекули води. Тобто, можна вважати, що збільшення значень стокового радіуса іона, значення якого пов'язано з рухливістю іонів, призводить до збільшення впливу іона на процеси формування локальної структури рідини, що проявляється у збільшенні значень положення першого максимуму РФР і розмірів гідратаційних оболонок. Довжина специфічного водневого зв'язку  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$  між іонами  $\text{Cl}^-$  та молекулами води становить 2,3 Å. Між іоном  $\text{Br}^-$  і молекулами води утворюється водневий зв'язок  $\text{Br}^- \dots \text{H}^{\text{W}}$  з довжиною 2,1 Å. Також визначено, що збільшення стокового радіуса іона призводить до збільшення значень температур, за яких спостерігається “аномальна” поведінка РФР, що свідчить про існування при такій температурі більш впорядкованої локальної структури досліджуваної системи, ніж за інших температур. У випадку нескінченного розведення  $\text{NaCl}$  у воді, така особлива температура

становить 315 К, а у разі нескінченного розведення  $\text{NaBr}$  у воді вона становить 305 К.

Отриманий результат може бути пояснений в рамках представлених нижче міркувань.

Відомо, що довжина водневого зв'язку в середньому становить 2,8 Å–3,2 Å [21]. Іонні кристалграфічні радіуси  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$  майже в два рази менші за довжину водневого зв'язку (табл. 1), а відстань між сусідніми молекулами води менша або дорівнює 2,8 Å. Враховуючи це, можна вважати, що іони  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$  можуть легко рухатись між молекулами води протягом часу вільного руху іона до утворення стійких систем з молекулами води. Оскільки іони  $\text{Cl}^-$  значно легші і менші за іони  $\text{Br}^-$ , то вони мають більш високу густину заряду, що призводить до більш сильної взаємодії з атомами молекул води, внаслідок чого утворюються більш короткі зв'язки між  $\text{Cl}^-$  і атомами молекули води. Розміри першої і другої гідратаційних сфер у випадку розчинення іонів хлору у воді менші, ніж у випадку взаємодії води з  $\text{Br}^-$ .

Збільшення значення особливої температури при переході з  $\text{Br}^-$  до  $\text{Cl}^-$  пояснюється насамперед тим, що процеси перебудови локальної структури води в області іона  $\text{Br}^-$  завдяки його відносно великій масі і меншій рухливості з підвищенням температури повинні відбуватися швидше, ніж у системі вода– $\text{Cl}^-$ . Рухливість катіона  $\text{Na}^+$ , стоковий радіус якого становить 1,95 Å (табл. 1), в досліджуваних водневих системах однакова і може призводити до розриву водневих зв'язків між молекулами води з подальшим утворенням стійких угруповань  $\text{Na}^+$ –вода.

Таким чином, проведені нами методом молекулярної динаміки дослідження іонних розчинів натрієвих електролітів дозволяють стверджувати, що експериментальні дані по розсіюванню нейтронів, ГЧ спектроскопії і діелектричній проникності стосовно фізичних властивостей згаданих розчинів не протирічять, а доповнюють один одного. Аналіз отриманих методом МД результатів показує, що при розчиненні солей у воді відбуваються процеси формування локальних структур як шляхом розриву водневих зв'язків між молекулами води (рух катіона  $\text{Na}^+$  у воді і його взаємодія з нею), так і без розриву водневих зв'язків (рух іонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  між молекулами води без розриву водневих зв'язків між ними з подальшим формуванням систем  $\text{Cl}^-$ –вода або  $\text{Br}^-$ –вода).

1. F. Moučka, I. Nezbeda, and W. R. Smith, *J. Chem. Phys.* **139**, 124505 (2013).
2. P. Auffinger, T.E. Cheatham, and A.C. Vaiana, *J. Chem. Theor. Comp.* **3**, 1851 (2007).
3. C. Caleroa, J. Faraudoa, and M. Aguilera-Arzo, *Mol. Sim.* **37**, 123 (2011).
4. J. Walter and S. Deublein, *High Perf. Comp. Sci. Eng.* **11**, 185 (2012).
5. S.V. Shevkunov, *Rus. J. Electrochem.* **49**, 238 (2013).
6. B. Luan and A. Aksimentiev, *Soft Matt.* **6**, 243 (2010).
7. G.H. Zimmerman, M.S. Gruszkiewicz, and R.H. Wood, *J. Phys. Chem.* **99**, 11612 (1995).
8. P.C. Ho and D.A. Palmer, *J. Sol. Chem.* **25**, 711 (1996).
9. S.H. Lee, P. . Cummings, J.M. Simonson *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 289 (1998).
10. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, Москва, 1957).
11. K.D. Collins, G.W. Neilson, and J.E. Enderby, *Biophys. Chem.* **128**, 95 (2007).
12. L.A. Bulavin, I.V. Zhyganiuk, M.P. Malomuzh, and K.M. Pankratov, *Ukr. J. Phys.* **56**, 893 (2011).
13. M.P. Allen, *Computer Simulation of Liquids* (Clarenton Press, Oxford, 2001).
14. S. Koneshan, Jayendran C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell, and S.H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4193 (1998).
15. Jayendran C. Rasaiah and R.M. Lynden-Bell, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **359**, 1545 (2001).
16. T.R. Forester, *The DL-POLY-2.0. Reference Manual and Version 2.0 edition* (CCLRC, Daresbury Laboratory, Warrington, 1995).
17. A. Arnold and C. Holm, in: *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences* (Springer, Berlin, 2005), Vol. II, pp.59–109.
18. Б.Я. Симкин, *Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение* (Химия, Москва, 1989).
19. P.L. Chau and R.L. Mancera, *Mol. Phys.* **96**, 109 (1999).
20. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
21. Дж. Пиментел, *Водородная связь* (Мир, Москва, 1964).  
Одержано 19.05.15

*Н.А. Атамась, Л.А. Булавин, Д. Васильєва*

#### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОДНОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

#### Резюме

В работе изложены результаты исследования влияния температуры на процессы формирования локальной структуры бесконечно разбавленных водных растворов однозарядных натриевых электролитов. Анализ экспериментальных данных показывает, что при растворении солей однозарядных электролитов в воде происходят процессы формирования локальных структур. Результаты выполненной работы позволяют сделать вывод, что данные других экспериментальных исследований (нейтронная и ИК спектроскопия, экспериментальные исследования диэлектрической проницаемости) не находятся в противоречии, а существенно дополняют друг друга.

*N.A. Atamas, L.A. Bulavin, D. Vasyl'eva*

#### TEMPERATURE-INDUCED FEATURES IN THE LOCAL STRUCTURE OF AQUEOUS MONOVALENT ELECTROLYTE SOLUTIONS

#### Summary

The results of researches concerning the temperature influence on the formation of a local structure in infinitely dilute aqueous solutions of monovalent sodium electrolytes are reported. The analysis of experimental data shows that the dissolution of a salt leads to the formation of a local structure in water. The results obtained do not contradict, but significantly complement the results of other experimental studies of dielectric permittivity and those with the use of neutron and infrared spectroscopies.