

УДК 539.1; 539.6; 53.096

Атамась Н.О.<sup>1</sup>, д. ф.-м.н.,  
Меклеш В.Г.<sup>2</sup>, студ.

### Локальна структура нескінченно розведеного водного розчину NaCl за надкритичних умов

У представлений роботі приведено дані, отримані в результаті аналізу впливу солей електроліту NaCl на локальну структуру нескінченно розведеного водного розчину і рухливість його компонент в області надкритичної температури  $T = 683$  K та за нормальних умов  $T = 300$  K.

Отримано та проаналізовано структурні, енергетичні та динамічні характеристики нескінченно розведеного водного розчину електроліту.

Ключові слова: локальна структура, водневі зв'язки, іони, катіони, РФР.

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д,  
e-mail: [1atamasphys@univ.kiev.ua](mailto:1atamasphys@univ.kiev.ua)  
[2mekleshv@ukr.net](mailto:2mekleshv@ukr.net)

N. A. Atamas<sup>1</sup>, Dr. Sci.,  
V. G. Meklesh<sup>2</sup>, stud.

### Local structure of infinitely dilute aqueous solution of NaCl at supercritical conditions

In the present work are given the data obtained from the analysis of the influence of electrolyte salts NaCl on the local structure of infinitely dilute aqueous solution and the mobility of its components in the supercritical temperature  $T = 683$  K and under normal conditions of  $T = 300$  K.

Obtained and analyzed the structural, energetic and dynamic properties of infinitely dilute aqueous electrolyte and mobility of its components.

Effect of electrolyte on the formation of local structure of aqueous conducted by analyzing the calculated radial distribution functions.

Key Words: local structure, hydrogen bonds, ions, cations, radial distribution functions.

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d,  
e-mail: [1atamasphys@univ.kiev.ua](mailto:1atamasphys@univ.kiev.ua)  
[2mekleshv@ukr.net](mailto:2mekleshv@ukr.net)

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Проведені в останні роки дослідження окиснення в надкритичній воді дали поштовх до зростання наукового інтересу щодо фізико-хімічних властивостей водних розчинів натрієвих електролітів при високих температурах і тисках. Додавання електроліту у воду дозволяє проаналізувати як структурно-утворюючі процеси так і процеси, які викликані змінами локальної структури води, проаналізувати взаємодії іон-вода і вода-вода, а також дати аналіз умов балансу між цими взаємодіями за надкритичних умов. Найбільш чітко уявити та проаналізувати описані вище явища дозволяють дослідження нескінченно розведених розчинів, в яких відсутні взаємодії між молекулами розчиненої речовини з використанням методів чисельного моделювання.

#### Деталі комп'ютерного експерименту

При проведенні комп'ютерного експерименту використовувався метод МД, який було реалізовано за допомогою модифікованого програмного пакету *DL\_POLY* з часовим кроком 2 фс. Далекодюча електростатична взаємодія

враховувалася використанням Евальдового підсумовування. Для визначення енергетичних характеристик проводилося кілька серій незалежних розрахунків з кроком 200фс, 160фс й 80фс. Всі радіальні функції розподілу були отримані з кроком 200фс. При проведенні розрахунків катіони, аніони та атоми молекул розчинника представлялись як тверді, заряджені модельні частинки з фіксованою геометрією. Усі дослідження проводились для систем, які складались з 255 молекул води та однієї дисоційованої молекули розчиненої речовини ( NaCl ) при  $T = 300$  K та за надкритичних умов (  $\rho = 0,35$  г/см<sup>3</sup>,  $T = 683$  K).

#### Модельні уявлення

При проведенні досліджень було обрано молекулярну модель рідини та парні потенціали, які використовують у комп'ютерному моделюванні, що є ефективними, оскільки представляють всі ефекти, пов'язані із взаємодією між багатьма частинками. Прикладом ефективного потенціалу є потенціал для рідких систем, який є сумою Леннард-Джонсівської та

кулонівської складових. Значення параметрів  $\sigma$  і  $\varepsilon$  для води, іонів і катіонів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1  
Заряди  $q$  та параметри (Леннард-Джонсівський параметр  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  та молекулярна маса  $M$  для атомів молекул води, NaCl [3])

Атом	$q, e$	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon, \text{ккал/моль}$	$M, \text{г/моль}$
H	+0,4238	1,0	0,154880	1
O	-0,8476	3,169	0,650200	15,990
CL <sup>-</sup>	-1	4,134	0.046482	35,4527
Na <sup>+</sup>	+1	2,876	0,027280	22,9897

Застосування методу молекулярної динаміки для дослідження рідин дозволяє визначити як мікроскопічні, так і макроскопічні властивості досліджуваних систем, зокрема, дає можливість одержати інформацію про структурні, термодинамічні та енергетичні властивості молекулярних і іонних розчинів. Одне з чільних місць у дослідженнях з використанням чисельних методів займають розрахунки і аналіз радіальних функцій розподілу (РФР), що характеризують ймовірності розташування атомів [4] у системі, і дозволяють визначити густину ймовірності знаходження атомів сорту «у» навколо атомів сорту «х» та є функцією відстані:

У виразі (1) чисельник дорівнює середньому числу атомів сорту «у» в сферичному шарі з радіусом між  $R$  та  $(R+dR)$ , а знаменник нормує розподіл так, що  $g_{xy} = 1$  при  $N_y$  і дорівнює чисельній густині  $\rho_y = N/V$ .

$$g_{xy} = \frac{\langle N_y(R, R + dR) \rangle}{\rho_y 4\pi R^2 dR} \quad (1)$$

Експериментальним шляхом РФР одержують з даних по рентгенівській спектроскопії, та спектроскопії розсіювання нейтронів. Інтегрування РФР у межах першого максимуму [5] дозволяє точно визначити кількість найближчих сусідів. Необхідно зазначити, що положення першого максимуму РФР ототожнюється з довжиною міжатомного зв'язку, а положення першого та другого мінімумів функції РФР ототожнюється з розмірами першої і другої гідратаційних сфер. Перша гідратаційна сфера визначається як простір, обмежений сферою з радіусом, який чисельно дорівнює

положенню першого мінімуму РФР. Друга гідратаційна сфера визначається як простір сферичного шару між першим і другим мінімумами РФР. Аналіз сітки водневих зв'язків між молекулами води проводився з використанням наступного критерію водневого зв'язку: утворення водневого зв'язку можливе на відстані між найближчими сусідніми атомами кисню молекул води не більший за  $3.5\text{Å}$ . За водневий зв'язок між найближчими сусідами обирався такий, який має мінімальну відстань між атомами  $O$  та  $H$  з усіх можливих міжмолекулярних відстаней. Кут водневого зв'язку визначався як кут між  $O-H$  вектором зв'язку однієї молекули води і  $O-H$  вектором водневого зв'язку іншої молекули води, що приймає значення від  $130^\circ$  до  $180^\circ$  [6].

### Результати експерименту та їх обговорення

Дослідження впливу температури, тиску та фізичних властивостей однозарядних натрієвих електролітів у досліджуваній водній системі доцільно почати з аналізу впливу надкритичних умов на взаємодію між молекулами води [7]. При цьому слід зазначити, що вплив температури і тиску на параметри атомів, їх розташування у молекулі води враховувався використанням значень зарядів, параметрів  $\sigma$  і  $\varepsilon$ , що спеціально розроблені для опису атомів молекул води у надкритичному стані і надано у роботі [3].

В результаті проведеного комп'ютерного експерименту були одержані енергетичні, структурні та динамічні характеристики досліджуваних систем. У таблиці 2 надано одержані значення середньої енергії міжмолекулярної взаємодії та її Ван-дер-Ваальсовської та кулонівської складових у нескінченно розведеному водному розчині NaCl при  $T = 300\text{ K}$  та надкритичному стані при  $T = 683\text{ K}$

Таблиця 2

Значення середньої енергії міжмолекулярної взаємодії ( $E_{\text{сум}}$ ), Ван-дер-Ваальсовської ( $E_{\text{ВдВ}}$ ) та кулонівської ( $E_{\text{Кулон}}$ ) складових

$T, \text{K}$	$E_{\text{сум}}, \text{ккал/моль}$	$E_{\text{ВдВ}}, \text{ккал/моль}$	$E_{\text{Кулон}}, \text{ккал/моль}$
300	-1049	115	-1164
683	-738	78	-816

Одержані дані показують, що при переході до надкритичних умов значення загальної середньої енергії міжмолекулярної енергії у досліджуваних системах збільшуються за рахунок збільшення значень кулонівського

внеску. Значення Ван-дер-Ваальсівського внеску зменшуються із збільшенням значень температури досліджуваної системи, тобто зменшується роль близькодійчих взаємодій.

Таким чином, при переході до надкритичних умов слід очікувати ущільнення локальної структури рідини за рахунок збільшення далекодіючих взаємодій між частинками розчиненої речовини та молекул розчинника, що повинно знайти відображення у структурних властивостях досліджуваних систем, а саме, у зміні положень максимумів та формі РФР.

На рис.1 представлено одержані в результаті комп'ютерного експерименту РФР, які характеризують взаємодію між атомами молекул води у нескінченно розведених водних розчинах  $NaCl$  при  $T=300\text{ K}$  та у надкритичному стані при  $T=683\text{ K}$  та  $\rho=0,35\text{ г/см}^3$ . Порівняння одержаних даних, а саме, РФР для ймовірностей знаходження атомів кисню молекул води  $O^w$  як за нормальних умов так і надкритичному стані свідчить, що відстань між взаємодіючими молекулами води, яка ототожнюється з положенням першого максимуму відповідних РФР, за нормальних умов становить  $2,8\text{ \AA}$ , у надкритичному стані  $\sim 2,9\text{ \AA}$ , тобто, знаходиться у межах похибки визначення відстаней. Таким чином, можна вважати, що перехід води у надкритичний стан за умови врахування параметрів атомів та значень потенціалів не призводить до зміни відстані між молекулами води.

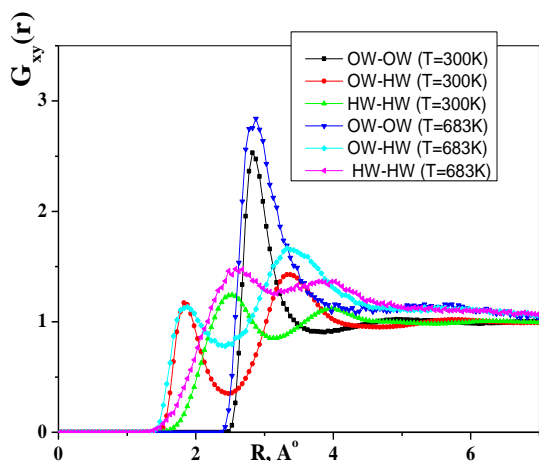


Рис. 1. РФР для ймовірності знаходження атомів молекул води у нескінченно розведеному водному розчині  $NaCl$  при  $T=300\text{ K}$  та  $T=683\text{ K}$ .

Наступним класом взаємодій, які можуть суттєво вплинути на процеси формування

локальної структури досліджуваних рідинних систем є взаємодії  $CL \dots H^w$ ,  $CL \dots O^w$  (рис.2).

Аналіз форми РФР, положень та форми максимумів показує, що за надкритичних умов відстань між взаємодіючими частинками зменшується порівняно з нормальними умовами і складає  $1,8\text{ \AA}$  у випадку  $CL \dots H^w$  та  $2,8\text{ \AA}$  у випадку  $CL \dots O^w$  взаємодій. Тобто, за цих умов у системі утворюється специфічний воднево-пов'язаний комплекс  $CL \dots H^w \dots O^w$  з довжиною  $1,8\text{ \AA}$ .

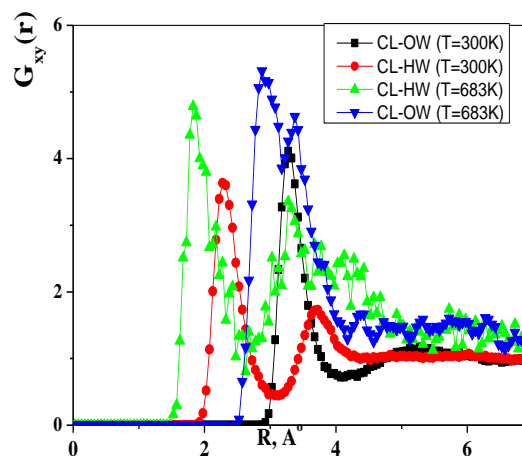


Рис. 2. РФР для ймовірності знаходження атомів молекул води, іонів  $CL$  у нескінченно розведеному водному розчині  $NaCl$  при  $T=300\text{ K}$  та при  $T=683\text{ K}$ .

Слід зазначити, що іон  $CL$  також приймає участь у сильній кулонівській взаємодії  $CL \dots O^w$ . Таким чином, аналіз одержаних даних підтверджує факт збільшення локальної густини системи за надкритичних умов в околі  $CL$ . Аналіз значень РФР (рис. 3) для взаємодій  $Na^+ \dots O^w$  показує, що при переході до надкритичного стану значно зростає значення  $G_{xy}(R)$ . Також встановлено, що цей клас  $Na^+ \dots O^w$  взаємодій призводить до утворення систем вода-катіон. При цьому утворюються воднево-пов'язані комплекси  $Na^+ \dots O^w \dots H^w$  з довжиною  $2,1\text{ \AA}$ , яка значно менше відповідної довжини  $Na^+ \dots O^w \dots H^w$  за  $T=300\text{ K}$  ( $2,5\text{ \AA}$ ). Аналіз РФР для  $Na^+ \dots O^w$  підтверджує припущення про ущільнення локальної структури рідини за надкритичних умов у межах першої гідратаційної оболонки порівняно з нормальними умовами. Ущільнення локальної структури рідини при переході до надкритичних умов тісно пов'язано з зміною динамічних властивостей досліджуваних систем, а саме рухливості молекул води та

асоціатів, що утворюються внаслідок взаємодії води та іонів. Оцінка динамічних властивостей досліджуваних систем базується на аналізі розрахованих значень коефіцієнта дифузії частинок у досліджуваних системах.

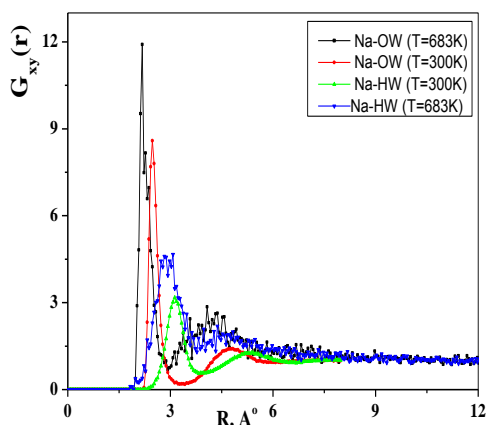


Рис. 3. РФР для ймовірності знаходження атомів молекул води, катіонів  $Na^+$ ... у нескінченно розведеному водному розчині  $NaCl$  при  $T = 300$  К та при  $T=683$  К

В нашому випадку коефіцієнт дифузії одержувався шляхом інтегрування часової автокореляційної функції (ЧКФ):

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle V(t)V(0) \rangle dt \quad (2)$$

Отримані в результаті комп'ютерного значення коефіцієнта самодифузії  $D$  іонів, катіонів та молекул води за різних температур надано в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення коефіцієнта самодифузії  $D$  ( $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с) іонів, катіонів та молекул води за різних температур

Речовина	T=300 К	T=683 К
$Na^+$	6,1	44,4
$Cl^-$	1,7	25,2
$H_2O$	12,2	42,1

Аналіз даних, що представлені в таблиці 3 показує, що збільшення температури до  $T=683$ К призводить до збільшення рухливості всіх компонент досліджуваної системи. Найбільше збільшення спостерігається для значення коефіцієнта самодифузії зафіксовано іону  $Cl^-$ , яке за нормальних умов майже в шість разів менше значень коефіцієнта самодифузії води. За

температури  $T= 683$  К молекули води та катіон рухаються лише в два рази швидше ніж іон  $Cl^-$ .

## Висновки

Проведені дослідження впливу надкритичних умов на процеси формування локальної структури нескінченно розведених водних розчинів  $NaCl$  дозволили встановити, що за цих умов у системі утворюється специфічний воднево-пов'язаний комплекс  $Cl^- \dots H^w - O^w$  з довжиною 1,8 Å. При цьому також утворюються воднево-пов'язані комплекси  $Na^+ \dots O^w - H^w$  з довжиною 2,1 Å, яка значно менше відповідної довжини  $Na^+ \dots O^w - H^w$  за  $T = 300$  К (2,5 Å). В свою чергу, одержані дані відносно значень коефіцієнта самодифузії підтверджують факт ущільнення локальної структури нескінченно розведених розчинів електролітів за надкритичних умов за рахунок утворення стійких асоціатів між молекулами води іонами або катіонами.

## Список використаних джерел

1. Naworyta J.P. Dynamics Of Aqueous Solutions of Ions and Neutral Solutes at Infinite Dilution at a Supercritical Water/S.Koneshan, J.C.Rasaiah// J.Am.Chem.Soc.–2000.–Vol.122. –P.11194-11202.
2. Allen M. P. Computer Simulation of Liquids / M.P.Allen, D.Y.Tildesley. –Oxford: Clarenton Press. – 2001. – 620 p
3. S. Koneshan. J.S. Computer simulation studies of aqueous solutions at ambient and supercritical conditions using effective pair potential and polarizable potential models for water / J.S. Rasaiah, L.X. Dang//J. Chem. Phys. – 2001.–Vol.144.–P.7544-7555.
4. Jorgensen W. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols / W. Jorgensen // J. Phys. Chem. – 1986. – Vol. 90. –P. 1276 – 1284.
5. Allen M. P. Computer Simulation of Liquids / M. P. Allen, D. Y. Tildesley. –Oxford: Clarenton Press. – 2001. – 620 p.
6. Chau P.L. Computer Simulation of the Structural Effect of Pressure on the Hydrophobic Hydration of Methane / P.L. Chau, R. L. Mancera // Mol. Phys. – 1999. – Vol. 96, №1. – P.109 – 122.
7. Kalinichev A.G. Hydrogen Bonding in Supercritical Water; a Monte Carlo Study / J.D.Bass // Chem.Phys.Lett. – 1994. –Vol.231. – P.301-307.

Надійшла до редколегії 23.10.2013