УДК 539.2, 541.132

Атамась Н.О.[1], д.ф.м.н, пров.н.с.
Васил'єва Д.Д.[2], студ.

Вплив концентрації на енергетичні та структурні властивості водного розчину NaBr при T = 300К

[1,2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13
e-mail: [1]atamasphys@mail.univ.kiev.ua

Atamas N.O.[1], Dr. Sci.,
Vasylieva D.D.[2] stud.

Effect of concentration on energetics and structural properties of aqueous solution of NaBr at T = 300 K

[1,2]Kyiv Nationa*l* Taras Shevchenko University,
01601 Kyiv, str. Volodymyrska 64/13
e-mail: [1]atamasphys@mail.univ.kiev.ua

Метод молекулярної динаміки застосовано для дослідження впливу концентрації розчиненого однозарядного електроліту NaBr *на енергетичні та структурні властивості водного розчину при T =* 300*K. Одержано, що збільшення концентрації* NaBr *призводить до зменшення значень* $<E_{сум}>$ *та* $<E_{Кулон}>$. *Виділено області концентрацій* ($0{,}0 \le X_{NaBr} \le 0{,}2$; $0{,}2 \le X_{NaBr} \le 0{,}3$; $0{,}3 \le X_{NaBr} \le 0{,}4$), *у межах яких спостерігається зміна локальної структури рідини. На основі отриманих РФР проаналізовано зміну локальної структури розчину, встановлено вплив концентрації електроліту на характеристики водних кластерів, водно-іонних та іонних систем у досліджених розчинах.*

Ключові слова: водний розчин електроліту, молекулярна динаміка, локальні структура,енергія між-молекулярної взаємодії

The method of molecular dynamics is applied to study the influence of dissolved electrolyte NaBr *for singly charged energetic and structural properties of the aqueous solution at T =* 300*K. Obtained that increasing* NaBr *concentration leads to a decrease in the values of <Esum> and <Ecoul>. Highlight area concentrations* ($0{,}0 \le X_{NaBr} \le 0{,}2$; $0{,}2 \le X_{NaBr} \le 0{,}3$; $0{,}3 \le X_{NaBr} \le 0{,}4$), *within which there is a change lokalnoyii structure of the liquid. Based on RDF analyzed the change of the local structure of the solution. increasing the salt concentration in solution leads to changes in the number of water molecules, forming clusters. Specifically, for concentration less than* $X_{NaBr} \approx 0{,}2$ *exist in solution system with 2 water molecules. That is, these concentrations in the studied liquid system ions and cations dissolved in water lead to the rupture of hydrogen bonds between mesh water molecules. Increase of salt to* $X_{NaBr} \approx 0{,}3$ *leads to an increase in the number of water molecules in clusters of water molecules to three, indicating a stabilization of the solution and the existence in it of water structure similar to the "pure" water. The data obtained show that the dissolution of salt in water leads to discontinuities grid hydrogen bonds between water molecules and structures with significant restructuring of water molecules, the shape and number of molecules that make them dependent on the concentration.*

Key Words: aqueous electrolyte, MD, the local structure, energy of intermolecular interaction,

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

Вплив іонів, їх концентрації на процеси формування структури води є важливим для розуміння стабільності протеїнів, реакції ензимів є незвичайно важливим та актуальним. В останні роки було зроблено значний внесок у розробку мікроскопічних теорій рідинних систем, що дозволяють задовольнити запити біохімії та молекулярної біології [1]. У зв'язку з тим, що, з одного боку, вода та іони є невід'ємною складовою блоків для розрахунків бімолекулярних систем [2], а з іншого боку прямо застосовуються для опису властивостей протеїнів, наприклад, опису проникнення іонів крізь мембрани у водних розчинах протеїнів, необхідність коректного опису їх взаємодії між собою не викликає сумнівів. Коректний опис взаємодії біомолекул вимагає розуміння механізмів міжмолекулярних процесів на молекулярному рівні, що можливо зробити з використанням чисельного моделювання, а саме

© Н.О. Атамась, Д.Д. Васил'єва, 2014

з використанням методу молекулярної динаміки, який було реалізовано із використанням програмного пакету DL_POLY_4.5.[3] Використання комп'ютерного моделювання дозволяє одержати важливі дані відносно процесів гідратації, структури водних розчинів електролітів, у нашому випадку однозарядного електроліту NaBr, на мікрорівні.

Проаналізуємо одержані в результаті компютерного експерименту дані:

На рис. 1 представлено концентраційну залежність значень середньої енергії міжмолекулярної взаємодії, її Ван – дер – Ваальсівську та кулонівську складові у водному розчині NaBr при T = 300 K.

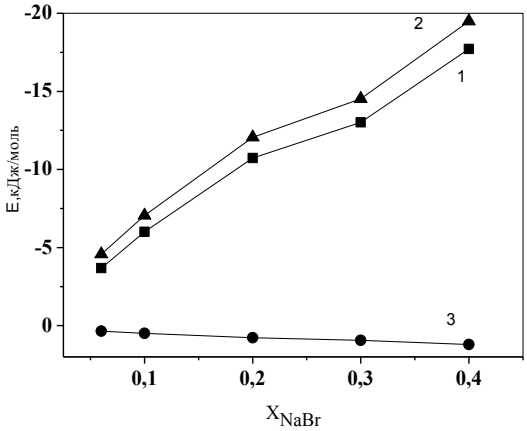

Рис. 1. Концентраційна залежність середньої сумарної енергії міжмолекулярної взаємодії ($<E_{сум}>$), Леннард-Джонсової ($<E_{ВдВ}>$) та кулонівської ($< E_{Кулон} >$) складових у водному розчині NaBr від концентрації NaBr при T = 300 K (1 - $< E_{сум}>$, 2 - $< E_{ВдВ}>$, 3 - $< E_{Кулон} >$)

Одержані дані показують, що збільшення концентрації солі призводить до збільшення значень $<E_{ВдВ}>$ до значень $<E_{сум}>$, яке свідчить про збільшення ролі близькодіючих взаємодій у системі із збільшенням концентрації солі у розчині. В свою чергу, збільшення концентрації призводить до зменшення значень $<E_{сум}>$ та $<E_{Кулон}>$. Одержаний результат свідчить про зменшення ролі далекодіючих взаємодій у системі із збільшенням концентрації, що протирічить загальноприйнятим уявленням про збільшення ролі кулонівських взаємодій із збільшенням концентрації солі у воді.

Аналіз концентраційної залежності $< E_{Кулон}>$ та $< E_{сум} >$ показує, що зменшення значень енергій відбувається не лінійно із збільшенням вмісту солі у розчині. А саме, існує можливість виділити декілька областей концентрацій: $0{,}0 \le X_{NaBr} \le 0{,}2$; $0{,}2 \le X_{NaBr} \le 0{,}3$; $0{,}3 \le X_{NaBr} \le 0{,}4$. Слід зазначити, що у областях $0{,}0 \le X_{NaBr} \le 0{,}2$ та $0{,}3 \le X_{NaBr} \le 0{,}4$ значення $<E_{сум}>$ та $<E_{Кулон}>$ змінюються значним чином. В свою чергу, у області $0{,}3 \le X_{NaBr} \le 0{,}4$ фіксується незначна зміна значень $<E_{сум}>$ та $< E_{Кулон}>$, що свідчить про деяку стабілізацію структурних утворень у досліджуваних системах у цій області концентрацій.

Концентраційна залежність теплоємності досліджуваних водно-електролітних систем проводилась на основі аналізу флуктуацій повної середньої енергії взаємодії розчину вода- NaBr [4]:

$$C_V = \left(\frac{\left\langle E_{сум} \right\rangle^{2NVT} - \left\langle \Delta E_{сум^2} \right\rangle}{nN_A k_B T^2} \right), \qquad (1)$$

де $<E_{сум}>$ – повна середня енергія міжмолекулярної взаємодії розчину, k_B – константа Больцмана, N_A – число Авогадро, n- число частинок у досліджуваній системі.

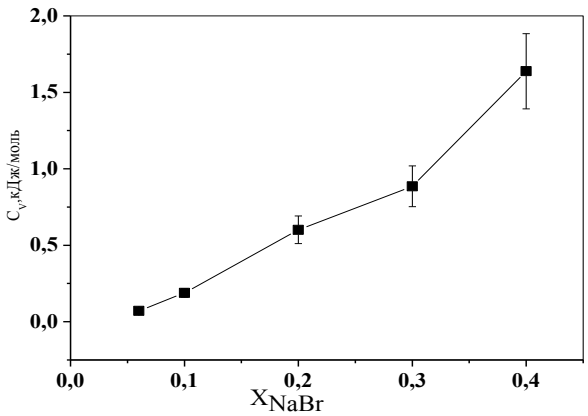

Рис. 2. Концентраційна залежність теплоємності (C_V) водного розчину NaBr від концентрації NaBr при T = 300K.

Одержана концентраційна залежність теплоємності водного розчину NaBr при T = 300K представлена на рис. 2. Розраховані значення теплоємності за умови сильного розведення $X_{NaBr} \le 0{,}1$ відрізняються від значень теплоємності води [5], що пояснюється процесами перебудови сітки водневих зв'язків між молекулами води при розчиненні та русі в ній не зв'язаних між собою іонів і катіонів. За концентрацій в околі $X_{NaBr} \approx 0{,}4$ значення теплоємності досліджуваних систем майже досягає значення теплоємності води, що свідчить про закінчення перебудови сітки водневих зв'язків молекул води між собою. Дослідження впливу *концентрації однозарядних натрієвих електролітів на процеси формування локальної структури* у досліджуваній системі доцільно

почати з аналізу впливу на взаємодію між молекулами води. На рис. 3. представлено РФР, що характеризують взаємодію молекул води між собою. Їх аналіз показує, що збільшення вмісту солі у досліджуваній системі призводить до збільшення ймовірності взаємодії молекул води між собою без зміни відстані між взаємодіючими молекулами, яка складає (2,8 ± 0,1) Å. За концентрацій $X_{NaBr} \geq 0{,}3$ структура рідинної системи стає більш впорядкованою, внаслідок чого РФР фіксують другу гідратаційну оболонку (4,9 Å ≤ R ≤ 7,3 Å).

РФР, які описують ймовірність знаходження атомів кисню та водню молекул води у водних розчинах NaBr, дозволяють стверджувати, що довжина водневих зв'язків між молекулами води не змінюється із збільшенням концентрації солі у воді, на що вказує положення першого максимуму РФР. Кількісно визначити вплив концентрації на зміну характеристик агрегатів у досліджуваній системі дозволяє аналіз числа найближчих сусідів. Встановлено, що у випадку розчинення NaBr у воді збільшення числа найближчих сусідів відбувається лінійно із збільшенням концентрації солі у розчині. За концентрацій в околі $X_{NaBr} \approx 0{,}4$ за рахунок взаємодії іонів та катіонів між собою утворюються системи із 35 частинок. В цей же час за концентрації $X_{NaBr} \approx 0{,}4$ існують системи, що складаються: із катіонів Na, що оточені ~ 20 молекулами води; із аніонів Br, що оточені 12 молекулами води;та кластерів із чотирьох молекул води.

Особливості впливу концентрації солі на формування локальної структури водних систем вода- NaBr дозволяє зробити аналіз РФР,

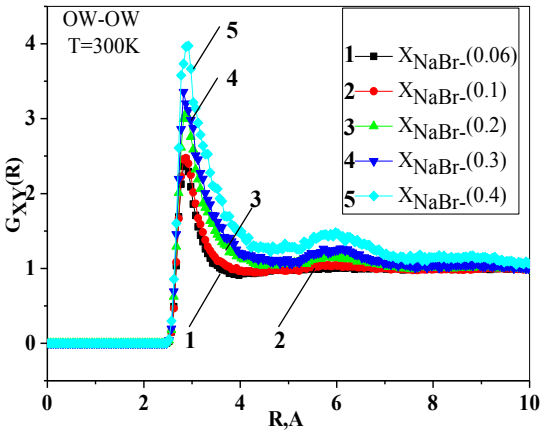

Рис. 3. Концентраційна залежність РФР для ймовірності знаходження атомів кисню молекул води у водних розчинах NaBr при T = 300 K

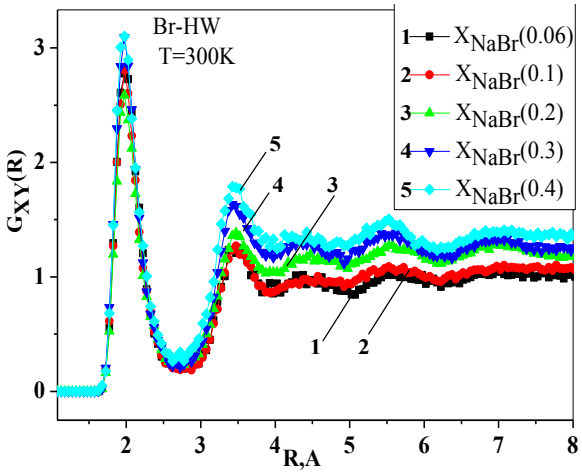

Рис. 4. Концентраційна залежність РФР для ймовірності знаходження аніону Br та атомів водню молекул води у водних розчинах NaBr при T = 300 K.

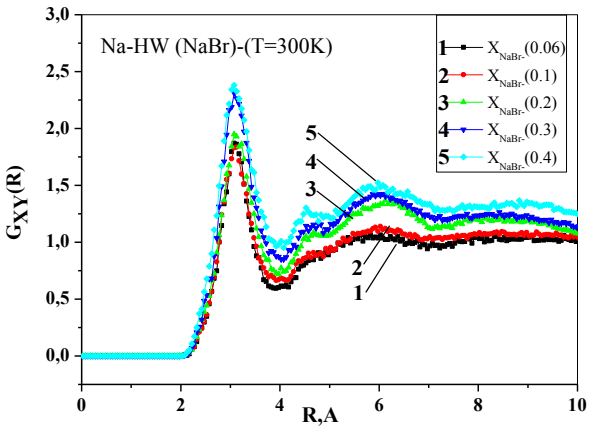

Рис. 5. Концентраційна залежність РФР для ймовірності знаходження Na^+ та атомів водню молекул води у водних розчинах NaBr при T = 300 K

які описують ймовірності взаємодій Na....O^W , Br ....O^W , Na....H^W , Br -....H^W. Особливу увагу привертає до себе Br ....H^W(рис. 4), за рахунок якої утворюються стійкі воднево-зв'язані комплекси [6] Br ....H^W... O^W з довжиною 2.1 Å, на яку не впливає зміна концентрації електроліту у розчині. Навколо аніону Br можуть формуватись п'ять гідратаційних оболонок, які значним чином впливають на зміну сітки водневих зв'язків у досліджуваних системах. Суттєвий вплив на формування локальної структури рідини у досліджуваних системах також вносить притягальна взаємодія Na^+....O^W, ймовірність якої перевищує ймовірність Br ....H^W. Найбільш сильний вплив на формування локальної структури розчину вносить взаємодія між аніонами та катіонами, РФР для ймовірності

якої надано на рис. 5. Ймовірність цього класу взаємодій зменшується із збільшенням концентрації електроліту у досліджуваній системі, що зв'язано із зменшенням числа вільних іонів та катіонів при збільшенні концентрації. Найбільш сильний вплив на формування локальної структури розчину вносить взаємодія між аніонами та катіонами.

У випадку розчинення NaBr у воді збільшення числа найближчих сусідів відбувається лінійно із збільшенням концентрації солі у розчині. За концентрацій в околі $X_{NaBr} \approx 0{,}4$ за рахунок взаємодії іонів та катіонів між собою утворюються системи із 35 частинок. В цей же час за концентрації $X_{NaBr} \approx 0{,}4$ існують системи, що складаються: із катіонів Na, що оточені ~ 20 молекулами води; із аніонів Br, що оточені 12 молекулами води;та кластерів із чотирьох молекул води.

Висновки

Збільшення концентрації солі у розчині призводить до зміни числа молекул води, що утворюють кластери. А саме, за концентрацій менших ніж $X_{NaBr} \approx 0{,}2$ у розчині існують системи із 2 молекул води. Тобто за цих концентрацій у досліджуваній рідинній системі іони та катіони, що розчинені у воді призводять до розриву сітки водневих зв'язків між молекулами води. Збільшення вмісту солі до $X_{NaBr} \approx 0{,}3$ призводить до збільшення числа молекул води у кластерах із молекул води до трьох, що свідчить про стабілізацію структури розчину та існування в ньому структури води подібної до «чистої» води. Одержані дані свідчать, що розчинення у воді солі призводить до розривів сітки водневих зв'язків між молекулами води та суттєвої перебудови утворень із молекул води, форма та число молекул які їх створюють залежить від концентрації.

Список використаних джерел

1. *Заболоцкий В.И.* Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В. В. Никоненко – Москва: Наука, 1996. – 392 с.
2. *Рубин А.Б.* Биофизика. Биофизика клеточных процессов / Рубин А.Б. – Москва: Высшая школа. – 1999. - 464 с.
3. *Forester T. R.* The DL-POLY-4.05. Reference Manual and Version 4.05 edition [Електронний ресурс] / T. R. Forester, W. Smith. – Warrington: CCLRC, Daresbury Laboratory. – 1995. – 342p. Режим доступу: http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/
4. *Allen M. P.* Computer Simulation of Liquids / M. P. Allen, D. Y. Tildesley. – Oxford: Clarenton Press. – 2001. – 620 p.
5. *Лифшиц Е. М.* Теплоёмкость // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — 760 с.
6. *Hribar L. B.* Ion and Hydrophobe Effects on the Structure of Water/ Hribar L. B. // Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications: NATO Advanced Research Workshop. April 2004, Lviv, Ukraine: abstracts. – Lviv. 2004. – P. 35.

References

1. ZABOLOZKYI V.I.(1996) Ion transport membranes. Moskwa: Nauka.
2. RUBIN A.B. (1999) Biophysics. Biophysics of cellular processes. Moskwa: Visshaya shkola.
3. FORESTER T.R.(1995) The DL-POLY-4.05. Reference Manual and Version 4.05 edition Warrington: CCLRC, Daresbury Laboratory.
4. ALLEN M.P. (2001) Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarenton Press.
5. LIFSHIZ E.M.. (1998) Heat Capacity // Physical encyclopedia. Moskwa.: Great Russian Encyclopedia.
6. HRIBARR L. B. (2004) Ion and Hydrophobe Effects on the Structure of Water. In Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications: NATO Advanced Research Workshop. Lviv, Ukraine: abstracts. – Lviv. 2004. – P. 35.

Надійшла до редколегії 10.07.14