

УДК 541.49

## МИКРОСТРУКТУРА И ДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Т. В. Черножук, О. Н. Калугин, Я. В. Колесник

С использованием авторской модели силового поля (О.О. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // J. Phys. Chem. B., 2011, V. 115, P. 14563-14571) для молекулы пропиленкарбоната (ПК) выполнено молекулярно-динамическое моделирование бесконечно разбавленных растворов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  в ПК при 25°C.

Показано, что катион  $\text{Li}^+$  обладает достаточно структурированной первой сольватной оболочкой (ПСО) с КЧ = 6 и существенно замедленной динамикой молекул в ближайшем окружении.

Катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  характеризуется сольвофобной сольватацией, которая проявляется в проникновении молекул растворителя в пустоты между углеводородными радикалами и в замедлении переориентационной динамики в его ПСО.

$\text{Et}_4\text{N}^+$ , а также все анионы имеют практически не структурированные ПСО с минимальной модификацией трансляционной и переориентационной динамики молекул ПК в их сольватных оболочках.

**Ключевые слова:** пропиленкарбонат, однозарядные ионы, молекулярно-динамическое моделирование, микроструктура, сольватация.

### Введение

Электролитные растворы на основе пропиленкарбоната (ПК) находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, в первую очередь литий-ионных аккумуляторах [1] и суперконденсаторах [2]. Особый интерес к ПК обусловлен его высокой диэлектрической проницаемостью (64.92), широким интервалом жидкого состояния (48.8°C – 242°C), высокой электрохимической устойчивостью и значительной растворимостью в нем литиевых и тетраалкиламмониевых (ТАА) солей, используемых в суперконденсаторах.

Несмотря на широкое использование ПК и его электролитных растворов в электрохимической практике, в литературе практически отсутствует детальная информация о микроструктуре и микродинамике ПК в сольватных оболочках ионов. В то же время подобного рода информация служит основой для объяснения и прогноза макроскопических, практически важных свойств ион-молекулярных систем, в том числе, на основе ПК.

Целью настоящей работы явилось детальное исследование особенностей поведения ПК в сольватных оболочках однозарядных ионов различной природы. Для этого были выбраны катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , а также анионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Подобный подбор ионов позволил выявить влияние заряда, размера и особенностей собственного строения многоатомных ионов. С учетом того, что исследования микроструктуры и динамики ионной сольватации является чрезвычайно сложной и зачастую принципиально нереализуемой задачей с точки зрения экспериментальных методов, в настоящей работе использован метод молекулярно-динамического (МД) моделирования. Ранее [3-20] нами была показана продуктивность и высокая информативность МД моделирования для исследования ион-молекулярных систем.

### Методика молекулярно-динамического моделирования

Параметры модели силового поля для пропиленкарбоната взяты из работы [21]. Модель ПК семицентровая, полностью жесткая с объединенными атомами:  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  заменены на единые центры взаимодействия (рис. 1). Был использован только один из двух возможных оптических изомеров.

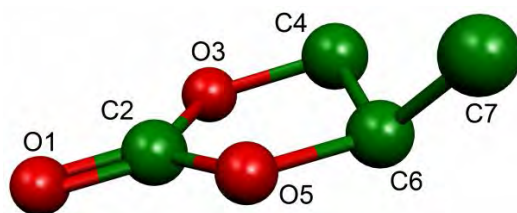


Рисунок 1. Семицентровая жесткая модель пропиленкарбоната.

Модели тетраалкиламмониевых ионов взяты из работы [12].

В работе [22] на основании экспериментального исследования методом ЯМР и квантово-химических расчетов растворов  $\text{Et}_4\text{N}^+$  в воде были предложены две возможные конформации иона в растворе, имеющие симметрию  $D_{2d}$  и  $S_4$ . Были рассчитаны энергии сольватации тетраалкиламмониевых ионов, а также потенциальный барьер для перехода из  $D_{2d}$  конформации в  $S_4$ , который составил 39.8 кДж/моль. Поскольку потенциальный барьер между этими конформациями достаточно велик, то в результате был сделан вывод о том, что четвертичные аммониевые ионы (включая и  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) в комплексах с другими молекулами могут принять как  $D_{2d}$ , так и  $S_4$  конформацию. Фактически структура иона, таким образом, сильно связана с окружающей его средой. Исходя из этих данных, для каждого конформера  $\text{Et}_4\text{N}^+$  нами было проведено отдельное МД моделирование. Модели  $\text{Et}_4\text{N}^+$  ( $D_{2d}$  и  $S_4$ ) – полноатомные и полужесткие, фиксировались только валентные углы и длины связей метильных и метиленовых групп.

Для иона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  выбрали несимметричный исходный конформер с максимально удаленными концевыми метильными группами. В модели фиксировались только валентные углы и длины связей при помощи метода RATTLE [23].

Параметры потенциалов Леннард-Джонса для метильной и метиленовой групп взяты из пакета GROMOS [12]. Для атомов водорода и азота параметры короткодействующих потенциалов не задавались. Использовались заряды, полученные как средние из расчетов по методам Мерца-Кольмана и Бренемана, из квантово-химических расчетов методом функционала плотности (B3LYP) в базе 6-31+G(d). На рис. 2 показано строение ионов  $\text{R}_4\text{N}^+$ .

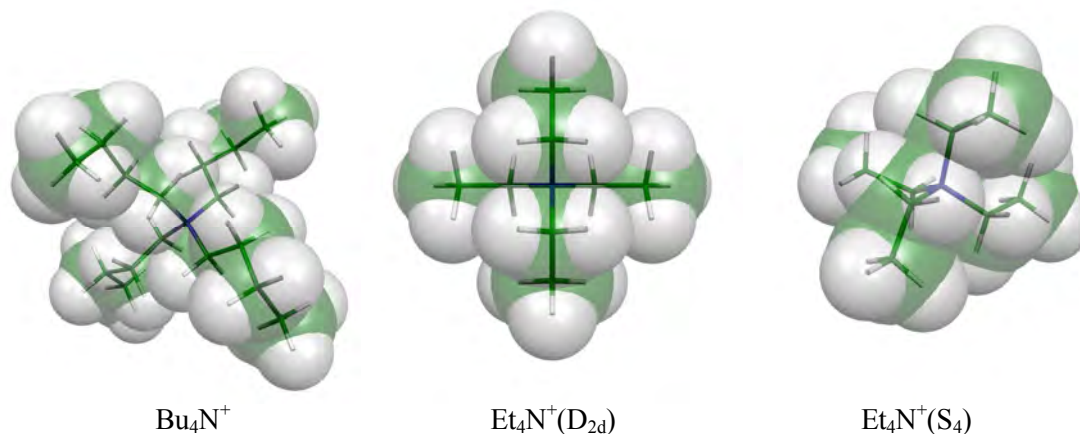


Рисунок 2. Строение ионов  $\text{R}_4\text{N}^+$ .

Параметры потенциала Леннард-Джонса для  $\text{Li}^+$  были пересчитаны из Ван-дер-Ваальсовых параметров, приведенных в работе [24]. Параметры потенциала Леннард-Джонса для  $\text{ClO}_4^-$  – взяты из работы [25]. Геометрия  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$  (жесткий тетраэдр) и заряды на их атомах были определены по результатам *ab initio* квантово-химических расчетов на уровне MP2 в базе 6-311+G(3df) по методу электростатического потенциала Мерца-Кольмана. Параметры потенциала Леннард-Джонса для атомов F ( $\text{BF}_4^-$ ) взяты из работы [26].

Для моделирования использовали программный комплекс MDNAES [27]. Моделирование всех систем проводили в NVT ансамбле в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Плотность чистого ПК задавали равной экспериментальной, для бесконечно раз-

бавленных растворов (с одним ионом и ионной парой) плотность системы принимали равной плотности чистого растворителя  $\rho = 1198.0 \text{ кг/м}^3$  [28].

**Таблица 1.** Параметры моделей катиона  $\text{Li}^+$  и анионов.

Ион центр	$\text{Li}^+$	$\text{ClO}_4^-$		$\text{BF}_4^-$		$\text{Br}^-$
	Li	Cl	O	B	F	Br
$\sigma$ , нм	0.2073	0.486	0.310	0.00	0.3	0.504
$\varepsilon$ , кДж/моль	0.0676	0.168	0.317	0.00	0.2845	0.270
$q$ ,  e	+1	1.309	-0.577	1.247	-0.562	-1
		$r_{\text{ClO}} = 0.144 \text{ нм}$		$r_{\text{BF}} = 0.141 \text{ нм}$		

Для поддержания температуры использовали термостат Берендсена с параметром  $\tau = 0.5 \text{ пс}$ . Температура  $T = 298.15 \text{ К}$ , временной шаг интегрирования  $\Delta t = 0.002 \text{ пс}$ .

Для вычисления кулоновских взаимодействий использовали метод реактивного поля с радиусом обрезания  $R_c$ , равным половине длины ребра моделируемой ячейки и диэлектрической проницаемостью среды равной экспериментальной для чистого ПК ( $\varepsilon = 64.92$  [1]). Для короткодействующих потенциалов Леннарда-Джонса использовали метод сдвинутой силы с радиусом обрезания 1.30 нм.

Проведено моделирование следующих систем:

1. Чистый пропиленкарбонат с числом молекул 216, 500 и 864.
2. Бесконечно разбавленные растворы ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в пропиленкарбонате (1 ион + 215 молекул ПК).

В таблице 2 приведен список модельных систем. Вначале были созданы и уравновешены все системы, а затем выполнено несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты являются статистически независимыми и нормально распределенными. В некоторых системах длительность моделирования и количество запусков было значительно увеличено, с целью уменьшения погрешности.

**Таблица 2.** Моделируемые системы.

№	Система	$R_c$ , нм	Уравновешивание, пс	Моделирование, нс
I	216 ПК	1.56	500	8×20
II	500 ПК	2.07	500	12×5
III	864 ПК	2.48	500	12×2
IV	$\text{Li}^+$ + 215 ПК	1.56	1500	6×10
V	$\text{Li}^+$ + 863 ПК	2.48	500	12×2
VI	$\text{Br}^-$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
VII	$\text{ClO}_4^-$ + 215 ПК	1.56	1500	6×10
VIII	$\text{BF}_4^-$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2

В табл. 3 приведены результаты МД моделирования чистого ПК при 25°C в сравнении с экспериментальными данными.

**Таблица 3.** Свойства жидкого ПК.

Величины	Эксперим. [1]	216 ПК	500 ПК	864 ПК
$\Delta H_{\text{исп.}}$ , кДж/моль	65.95	61.73±0.01	61.86±0.00	61.90±0.01
$\varepsilon$	64.92	58.7±1.5	58.0±1.4	60±5
$\eta$ , мПа·с	2.51	2.57±0.07	2.46±0.16	2.61±0.26
$D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	-	0.511±0.003	0.535±0.002	0.548±0.005

Из табл. 3 можно сделать вывод о том, что по итогам сравнения вязкость, полученная по результатам моделирования, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Значения таких величин, как  $\Delta H_{\text{исп.}}$ ,  $\varepsilon$  – немного занижены. Результаты моделирования слабо зависят

от размера системы (кроме коэффициентов диффузии), что позволяет ограничиться системами, содержащими не более 216 молекул ПК.

К сожалению, выбор свойств для валидации использованных моделей силовых полей ионов чрезвычайно ограничен. Достаточно надежными экспериментальными данными, характеризующими отдельные ионы в бесконечно разбавленном растворе, можно считать коэффициенты трансляционной самодиффузии, связанные с предельными молярными проводимостями соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D_i = \frac{RT\lambda_0^i}{z^2 F^2}, \quad (1)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии иона,  $\lambda_0^i$  – предельная проводимость иона,  $z$  – заряд иона,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – константа Фарадея,  $T$  – температура.

В табл. 4 приведены значения предельных ионных проводимостей и трансляционной самодиффузии ионов, рассчитанных по ур. 1 в сравнении с соответствующими величинами, полученными по результатам МД моделирования.

Использованные модели растворителя и ионов позволили с достаточной точностью воспроизвести транспортные свойства (коэффициенты диффузии ионов и их предельные молярные проводимости), приведенные в таблице 4. Для  $\text{Li}^+$  приведены результаты моделирования для систем с 215 и 863 молекулами ПК. Для второй системы коэффициент диффузии вырос на 20% по сравнению с первой. Если вычисленные величины  $D_i$  умножить на 1.2 (т.е. экстраполировать на бесконечный размер системы) то получим очень хорошее согласие с экспериментом.

**Таблица 4.** Коэффициенты диффузии ( $D_i \cdot 10^9$ , м<sup>2</sup>/с) и предельные молярные проводимости ионов ( $\lambda_0^i$ , См·см<sup>2</sup>/моль) в ПК при 25°C.

№ системы	ионы	$D_i^{\text{MD}}$	$1.2D_i^{\text{MD}}$	$D_i^{\text{exp}}$	$\lambda_0^i(\text{MD})$	$\lambda_0^i(\text{exp})$
V	$\text{Li}^+$	$0.18 \pm 0.02$	0.22	0.22	6.7	8.55
	$\text{Li}^+(\text{863PC})$	$0.22 \pm 0.02$				
VI	$\text{Br}^-$	$0.47 \pm 0.05$	0.56	0.50	18.9	19.1
VII	$\text{ClO}_4^-$	$0.42 \pm 0.02$	0.50	0.49	15.6	18.4
VIII	$\text{BF}_4^-$	$0.45 \pm 0.05$	0.54	0.53	16.9	19.7
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$	$0.29 \pm 0.02$	0.35	0.36	11.1	13.6
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$	$0.31 \pm 0.01$	0.37	0.36	11.8	13.6
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$	$0.215 \pm 0.004$	0.26	0.24	8.1	9.04

## Результаты и их обсуждение

### Микроструктура сольватных оболочек ионов

Важнейшей структурной характеристикой жидкой среды являются функция радиального распределения (ФРР,  $g_{ij}(r)$ ), характеризующая вероятность нахождения атома  $j$  на расстоянии  $r$  от атома  $i$  в сферическом слое толщиной  $\Delta r$ .

Ион-молекулярные ФРР между центрами ионов и атомами ПК показаны на рис. 3, а некоторые их количественные характеристики совместно с сольватными (координационными числами) в пределах первой сольватной оболочки (ПСО) представлены в табл. 5. Координационным центром молекулы ПК по катиону является атом O1, а по аниону – атом C7.

Как видно из рис. 3, ближайшим атомом ПК, координирующим катион  $\text{Li}^+$  является наиболее отрицательный атом кислорода O1. Аналогичная картина наблюдается для тетраалкиламмониевых (ТАА) ионов (рис. 3). Однако, в отличие от последних, первый пик на ФРР  $\text{Li-O1}$  является очень узким и высоким с практически равным нулю первым минимумом. Наиболее вероятное расстояние  $\text{Li-O1}$  в районе 0.2 нм совместно с КЧ=6 свидетельствует об образовании достаточно структурированной ПСО катиона  $\text{Li}^+$  в жидком ПК. В случае ТАА ионов ФРР  $\text{N'-O1}$  (где  $\text{N}'$  – центральный атом азота ТАА катиона), имеют значительно меньшую высоту (табл. 5) и более размытый характер. Примечательно, что ФРР  $\text{N'-O1}$  для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  оказывается чуть ниже и расположена чуть ближе к началу координат, чем для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$ . КЧ для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , равное 6.25, оказывается ближе к таковому для  $\text{Li}^+$ , тогда как для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  КЧ близко к 10.

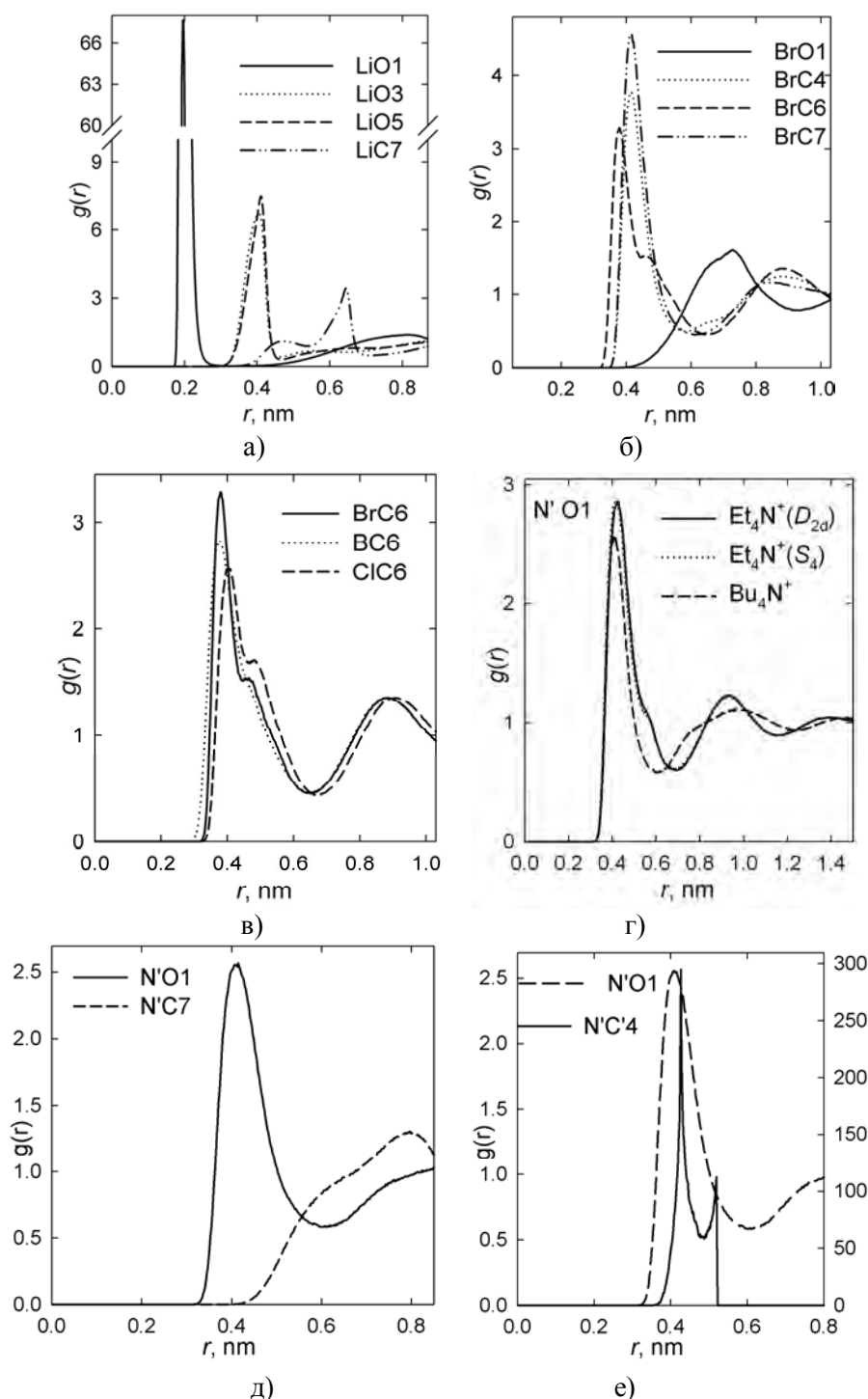


Рисунок 3. Избранные ФРП центр иона – атомы молекул ПК.

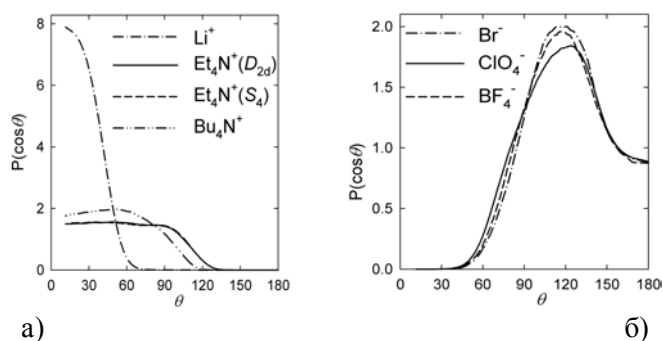
Понять причины такого различия можно, сравнивая межмолекулярную межатомную ФРП N'-O1 и внутримолекулярную межатомную ФРП N'-C4 (для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -ПК и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  соответственно). Рис. 3е) свидетельствует, что наиболее вероятное расстояние между центром  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (т.е. атомом азота) и атомом кислорода O1 ПК оказывается меньше, чем наиболее вероятное расстояние между атомом азота и периферийной метильной группой  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Это является однозначным указанием на эффект проникновения молекул растворителя в пустоты между радикалами катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в пределах его ПСО. Аналогичный эффект для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  судя по высокому координационному числу ( $\approx 10$ ) и чуть большим значениям положения первого максимума и минимума на ФРП N'-O1, по сравнению с  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , отсутствует.

**Таблица 5.** Значения координационных чисел ( $n$ ) иона и нахождения максимумов и минимумов на ФРР.

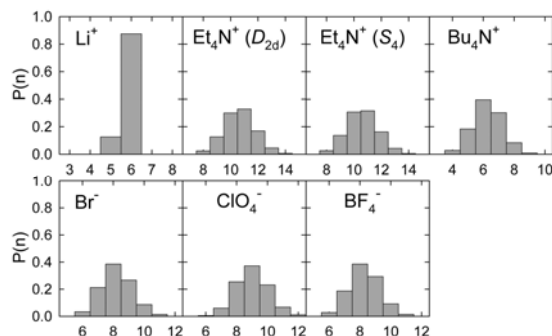
ФРР	$r_1^{\max}$	$g_1^{\max}$	$r_1^{\min}$	$g_1^{\min}$	$n$
$Bu_4N^+$ (N'O1)	0.42	2.57	0.60	0.58	6.25
$Et_4N^+$ ( $D_{2d}$ ) (N'O1)	0.43	2.86	0.69	0.60	10.7
$Et_4N^+$ ( $S_4$ ) (N'O1)	0.42	2.88	0.68	0.61	10.6
$Li^+$ (LiO1)	0.20	67.7	0.34	0.02	5.9
$ClO_4^-$ (ClC7)	0.44	3.83	0.63	0.44	9.0
$BF_4^-$ (BC7)	0.42	3.42	0.62	0.45	8.3
$Br^-$ (BrC7)	0.42	4.57	0.61	0.45	8.2

Анионы, в отличие от катионов, почти с равной вероятностью координируются тремя атомами ПК: С4, С6 и С7 (рис. 3б)). При этом характер координации и интенсивность взаимодействия анионов  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$  и  $BF_4^-$  с ближайшим молекулярным окружением, во-первых, отличаются для различных анионов, а во-вторых, близки к таковым для катиона  $Et_4N^+$  (рис. 3г), 3д), табл. 4). Координационные числа для исследованных анионов соответственно лежат в пределах 8-9 единиц.

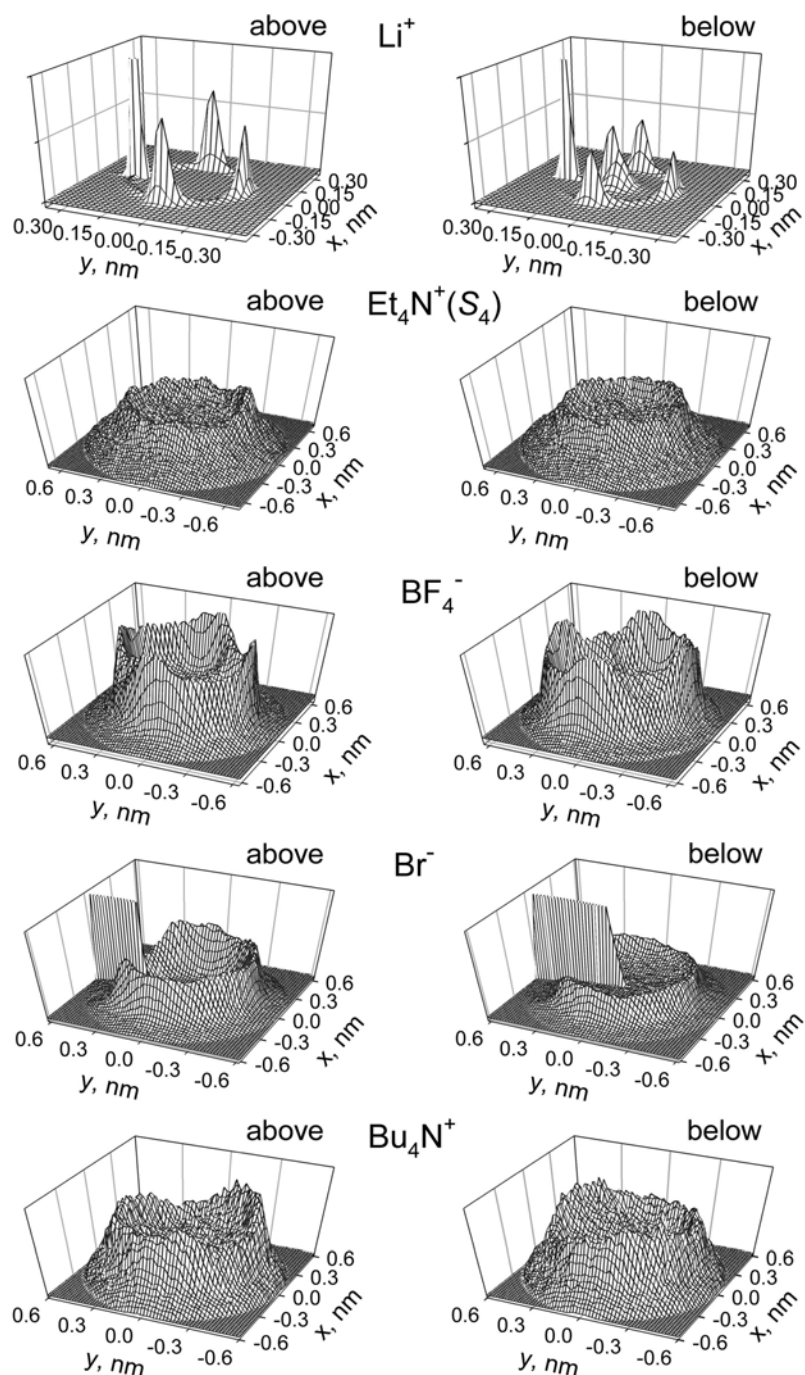
Ориентационные координационные функции (рис. 4), показывающие распределение вероятности возможного расположения вектора дипольного момента молекулы ПК и вектора, соединяющего центр иона с ближайшим координирующим атомом молекулы ПК в пределах ПСО, имеют существенно разный вид для  $Li^+$ , ТАА катионов и анионов.


**Рисунок 4.** Распределение косинусов углов между направлением от центра иона к координационному центру молекулы растворителя в ПСО и ее дипольным моментом.

Для катиона  $Li^+$ , наиболее вероятная ориентация молекул ПК в его ПСО (рис. 4) соответствует расположению дипольных молекул растворителя по силовым линиям электростатического поля координирующего иона. Для катионов ТАА дипольные моменты молекул ПК в пределах ПСО в значительной мере дезориентированы и соответствующие ориентационные корреляционные функции характеризуются широким распределением от 0 до 100°. Для анионов ориентация молекул ПК в их сольватных оболочках определяется не только ион-дипольным взаимодействием, но и множественностью центров координации анионов. Как следствие, наиболее вероятный угол между вектором дипольного момента ПК в ПСО анионов и вектором (центр аниона – атом С7 ПК) равен не 180°, как можно было бы ожидать, а 120°.


**Рисунок 5.** Распределения координационных чисел некоторых ионов в ПК.

Распределение координационных (сольватных) чисел исследованных ионов в пределах ПСО показано на рис. 5. Следует отметить, что ТАА катионы и все исследованные анионы характеризуются разбросом КЧ в пределах 4 единиц, что лишний раз указывает на рыхлость соответствующих ПСО этих ионов. В противоположность этому, ПСО катиона  $\text{Li}^+$  характеризуется практически унимодальностью распределения: КЧ = 6 реализуется с вероятностью 0.9, и лишь 10% припадает на КЧ = 5. Малая величина КЧ для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  получается вследствие проникновения молекул ПК внутрь иона. Фактически молекулы в ПСО делят объем с углеводородными радикалами катиона.



**Рисунок 6.** Проекция распределения координационных центров молекул ПК в ПСО ионов на плоскость. Раздельно показаны проекции из верхней и нижней половин пространства. На рисунке для  $\text{Li}^+$  не показан один атом, имеющий координаты  $x = y = 0$ .

Наконец 3-х мерные (3D) распределения координационных центров катионов (атом O1) и анионов (атом C7) молекулы ПК в пределах первых сольватных оболочек показаны на рис. 6. Как следует из анализа этих рисунков, ионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  фактически не имеют строго определенных конфигураций молекул в их ПСО. Все 3D распределения, если исходить из методики их построения (MDNAES [27]), фактически имеют сферическую симметрию. Лишь для катиона  $\text{Li}^+$  на основании анализа соответствующих пиков на 3D распределении можно выделить октаэдрический характер организации молекул ПК в его ПСО.

*Динамика ионной сольватации в ПСО ионов*

Для описания микродинамики молекул ПК в ПСО ионов использовали следующие количественные характеристики: трансляционные коэффициенты диффузии ( $D_{\text{ПСО}}$ ) (табл. 5), спектры заторможенных трансляций  $S_{\text{vv}}$  (рис. 7) и либраций  $S_{\text{ww}}$  (рис. 8), автокорреляционные функции (АКФ) переориентации дипольных моментов молекулы ПК ( $C_{\mu\mu}$ ) (рис. 9), а также соответствующие молекулярные времена дипольной переориентации ( $\tau_{\mu}$ ) (табл. 5).

Трансляционные коэффициенты диффузии были рассчитаны по формуле Грина-Кубо из АКФ поступательной скорости ( $C_{\text{vv}}$ ) центров масс молекул ПК в ПСО ионов

$$D(\text{ПСО}) = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{\text{vv}}(t) dt. \quad (2)$$

Спектральные функции были получены как косинус Фурье-преобразования нормированных АКФ поступательной и вращательной скоростей

$$S_{AA}(\omega) = \int_0^{\infty} \hat{C}_{AA}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (3)$$

Переориентационные АКФ дипольного момента и их соответствующие времена релаксации (переориентации) по формулам

$$C_{\mu\mu}(t) = \left\langle \frac{\bar{\mu}(0)\bar{\mu}(t)}{|\bar{\mu}(0)||\bar{\mu}(t)|} \right\rangle, \quad (4)$$

$$C_{\mu\mu}(t) = \text{const} \exp(-t/\tau_{\mu}). \quad (5)$$

Первое, на что следует обратить внимание, что спектры заторможенных трансляций (рис. 7) и либраций (рис. 8) для молекул ПК в первых сольватных оболочках всех ионов, кроме  $\text{Li}^+$ , практически совпадают с таковыми для чистого (объемного) растворителя. На основании этого можно сделать вывод о том, что ТАА катионы, а также исследованные анионы практически не влияют на трансляционную и вращательную динамику молекул растворителя в своем ближайшем окружении. Этот вывод подтверждается также близостью коэффициентов трансляционной самодиффузии молекул ПК в ПСО этих ионов к соответствующей величине для чистого ПК ( $(0.51-0.55) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) (табл. 2 и 6).

В случае катиона  $\text{Li}^+$  спектры заторможенных трансляций (рис. 7) и либраций (рис. 8) молекул ПК в ПСО демонстрируют значимое различие по сравнению с чистым (объемным) растворителем. При этом трансляционная динамика молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  существенно замедляется, так как величина  $D_{\text{ПСО}}$  для ПК оказывается в 2 раза меньше, чем для чистого растворителя.

Примечательно, что наибольшие отличия в динамике молекул ПК в ПСО ионов характерны для переориентации дипольных моментов. Так, если для чистого ПК соответствующее время дипольной (молекулярной) релаксации составляет 36 пс, для анионов – в пределах 50 пс, для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  – около 70 пс, для катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  – 90 пс, а для катиона  $\text{Li}^+$  – 212 пс. Эти результаты, также как и переориентация АКФ (рис. 9) позволяют дискриминировать по характеру влияния ион-молекулярных взаимодействий не только анионы от катионов, но и катионы между собой.

Существенное замедление трансляционной и переориентационной динамики молекул ПК в ПСО катиона  $\text{Li}^+$  вполне укладывается в модель сольвофильной сольватации, обусловленной интенсивными ион-дипольными взаимодействиями. Очевидно, что такое влияние катиона  $\text{Li}^+$  на ближайшее молекулярное окружение является следствием образования достаточно прочной и хорошо структурированной ПСО, как это было показано на примере анализа микроструктурных характеристик ПСО.



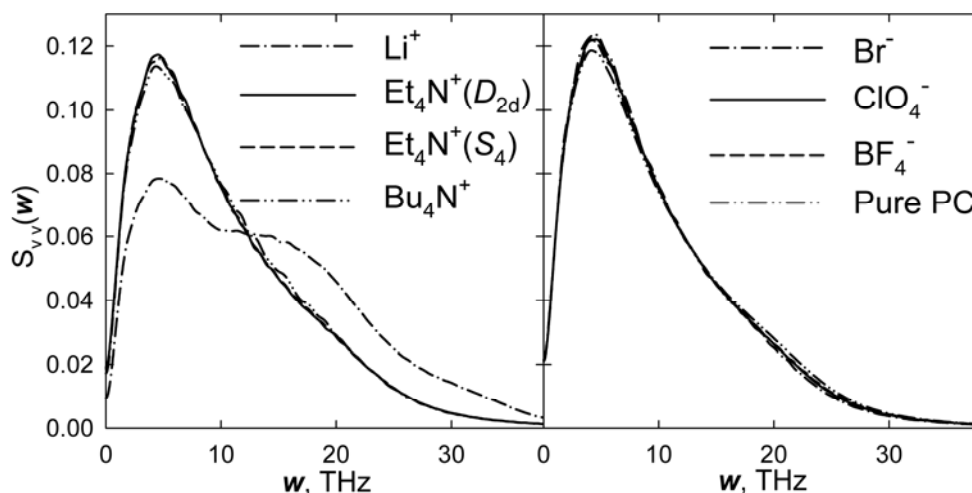


Рисунок 7. Спектры заторможенных трансляций катионов, анионов и чистого растворителя.

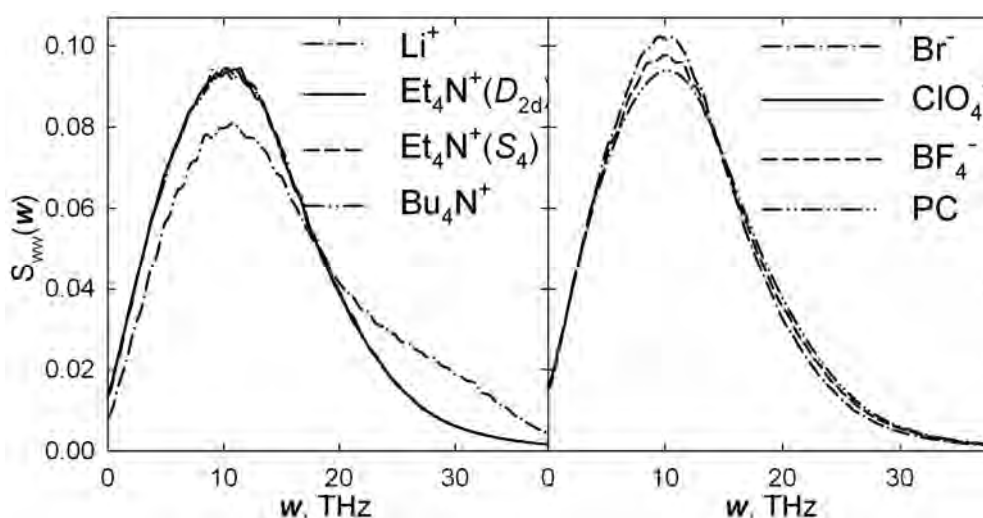


Рисунок 8. Спектры заторможенных либраций катионов, анионов и чистого растворителя.

Обращают на себя внимание значимые отличия в структурной ориентации ПСО  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и, соответственно, в переориентационной динамике молекул, от соответствующих характеристик для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и анионов. Фактически, проникновение молекул растворителя в пустоты между углеводородными радикалами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  приводит к реализации так называемой сольвофобной сольватации, которая проявляется также в замедлении неких типов молекулярного движения молекул растворителя в ПСО иона и имеет отличную от  $\text{Li}^+$  природу, в частности обусловлена пространственными ограничениями молекул растворителя в ПСО.

Таблица 6. Динамические свойства молекул ПК в ПСО ионов при 25°C для систем IV-XI.

№ системы	система	$D$ (ПСО) $\cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	$\tau_{\text{и}}$ , пс
IV	$\text{Li}^+$ + 215 ПК	$0.23 \pm 0.01$	212
VI	$\text{Br}^-$ + 215 ПК	$0.52 \pm 0.02$	51
VII	$\text{ClO}_4^-$ + 215 ПК	$0.51 \pm 0.01$	49
VIII	$\text{BF}_4^-$ + 215 ПК	$0.52 \pm 0.03$	49
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ + 215 ПК	$0.45 \pm 0.02$	70
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$ + 215 ПК	$0.47 \pm 0.02$	68
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ + 215 ПК	$0.42 \pm 0.02$	90

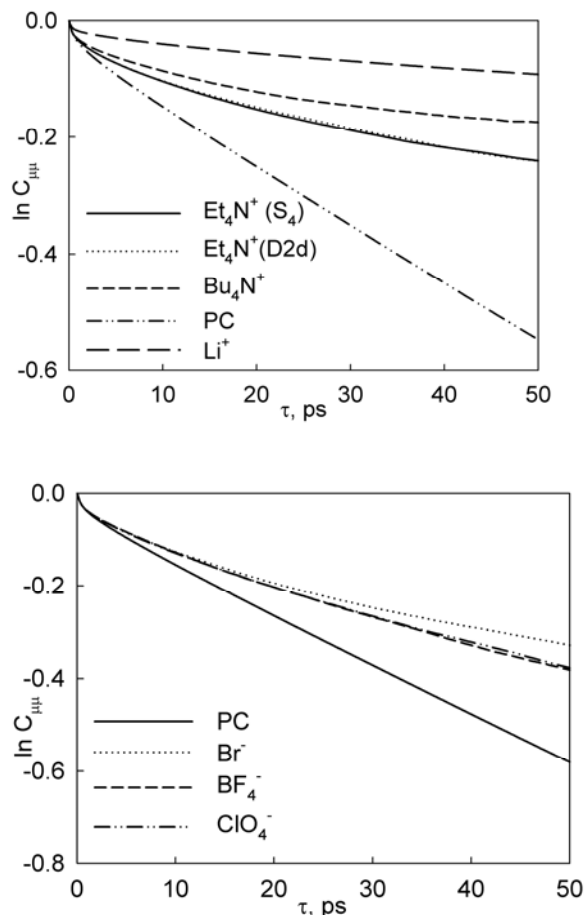


Рисунок 9. АКФ переориентации дипольных моментов молекулы ПК.

### Заключение

В работе выполнено детальное исследование микроструктуры и микродинамики молекулярного окружения в пределах первых сольватных оболочек ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  в пропиленкарбонате при  $25^\circ\text{C}$  с использованием метода молекулярно-динамического моделирования и авторских моделей силовых полей для растворителя и ионов.

Микроструктура ПСО ионов описана в терминах ФРП, ориентационных пространственных корреляционных функций, текущих координационных чисел, распределения сольватных чисел и трехмерных распределений центров координационных ионов.

Динамика ионной сольватации в пределах ПСО ионов представлена трансляционными коэффициентами самодиффузии, спектрами заторможенных трансляций и либраций, автокорреляционными функциями переориентации дипольных моментов молекулы ПК и соответствующими временами дипольной переориентации.

На основании совокупности структурных и динамических характеристик исследованные ионы можно разделить на три группы: 1) катион  $\text{Li}^+$ , 2) анионы и катион  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , 3) катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

Для катиона  $\text{Li}^+$  характерно образование прочной, хорошо структурированной ПСО, образованной за счет интенсивного катион-дипольного взаимодействия с окружающим молекулярным растворителем. Как следствие, трансляционная и переориентационная динамика молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  замедляется. Подобного рода ион-молекулярные взаимодействия, по аналогии с гидрофильной сольватацией, можно охарактеризовать как ярко выраженную сольвофильную сольватацию.

Для анионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , а также катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  влияние на окружающий растворитель выражено в минимальной степени. Эти ионы можно отнести к слабосольватированным ионам в ПК.

В случае  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в силу его относительно большого размера, как и для предыдущей группы ионов, можно было бы ожидать еще менее выраженное воздействие на растворитель в пределах ПСО за счет ион-дипольных взаимодействий. Однако, благодаря проникновению молекул ПК в пустоты между углеводородными радикалами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , что фиксируется на соответствующих ФРР, можно идентифицировать незначительное замедление переориентационной динамики молекул растворителя в ближайшем молекулярном окружении этого ТАА иона. Подобного рода сольватационные эффекты, порождаемые пространственными ограничениями, принято считать сольвофобной сольватацией, по аналогии с гидрофобной сольватацией в водных растворах.

### Литература

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4303-4417.
2. Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N. High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 14394-14402.
3. Structure and dynamics of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  solvation shells in liquid DMSO: molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, A. V. Ishchenko, A. K. Adya // J. Mol. Liquids. – 2000. – Vol. 85, N 3. – P. 299-312.
4. Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations / A. K. Adya, O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // Mol. Phys. – 2001. – Vol. 99, N 10. – P. 835-854.
5. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. Молекулярно-динамическое моделирование микроструктуры и динамики ионной сольватации в диметилсульфоксиде: влияние заряда иона // Хим. Физика. – 2002. – Т. 21, № 7. – С. 16-29.
6. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Спектри автокореляційних функцій струму розчинів  $\text{LiBF}_4$  в ацетонітрилі // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 42-44.
7. Калугін О. М. Мікроструктура, динаміка іонів і молекул та міжчастинкові взаємодії в неводних електролітних розчинах: комп'ютерне моделювання // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 63-65.
8. Колесник Я. В., Калугин О. Н. Коллективное движение зарядов в растворах тетрафторбората лития в ацетонитриле // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 485-487.
9. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Структурные особенности сольватации и ассоциации в растворах  $\text{LiClO}_4$  в метаноле // Ж. физ. Химии. – 2003. – Т. 77, № 6. – С. 1-3.
10. Solvation of solvophilic and solvophobic ions in dimethyl sulphoxide: microscopic structure by molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, A. K. Adya, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 5, N 8. – P. 1536-1546.
11. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Микроскопические модели трансляционной динамики ионов и молекул растворителя в электролитных растворах в метаноле // Вестник Харьковского национального университета. Химия. – 2003. – Вип. 10(33), № 596. – С. 23-29.
12. Калугин О. Н., Пазюра Ю. И., Колесник Я. В. Внутренняя структура тетраалкиламмониевых ионов в бесконечно разбавленных растворах в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и метаноле // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2005. – Вип. 13 (36), № 669. – С. 162-168.
13. Чабан В. В., Колесник Я. В., Калугин О. Н. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и динамики неводных электролитных растворов в углеродных нанотрубках. Ацетонитрил и диметилсульфоксид // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2005. – Вип. 12 (35), № 648. – С. 223-226.
14. Калугин О. Н., Чабан В. В., Колесник Я. В. Корреляции вращательного и поступательного движений молекул метанола в чистом растворителе и в бесконечно разбавленном растворе перхлората лития // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 8. – С. 1-8.
15. Чабан В. В., Калугин О. Н. Трансляционная и вращательная динамика молекул диметилсульфоксида в чистом растворителе и в присутствии  $\text{Li}^+$  // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 6. – С. 3-12.

16. Adya A. K., Kalugin O. N., Howells W. S. Dynamics and structure of nickel chloride – methanol solutions: quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19, N 3. – P. 415120.
17. Chaban V. V., Kalugin O. N. Structure and dynamics in methanol and its lithium ion solution confined by carbon nanotubes // *Journal of Molecular Liquids.* – 2009. – Vol. 145. – P. 145-151.
18. Microscopic Structure and Dynamics of LiBF<sub>4</sub> solutions in Cyclic and Linear Carbonates / O.O. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // *J. Phys. Chem. B.* –2011. – V. 115.– P. 14563-14571.
19. Калугин О. Н., Колесник Я. В., Волобуев М. Н. Микроскопическая структура и динамика частиц в ион-молекулярных системах на основе ацетонитрила, диметилсульфоксида и метанола: молекулярно-динамическое моделирование / Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии. Под ред. В. И. Лебеда, Н. О. Мчедлова-Петросяна и Ю. В. Холина. –Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2007. – С. 408-524.
20. Kalugin O.N. Microscopic structure and dynamics of molecular liquids and electrolyte solutions confined by Carbon NanoTubes: molecular dynamics simulations / O.N. Kalugin, V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. Chapter 16, pp.325-344. In: *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* / [Ed. by S.Yellampalli]. – Rijeka, Croatia: InTECH, 2011.– 454 p.
21. Поступная Е.А., Колесник Я.В., Калугин О.Н. Микроскопическая структура растворов LiBF<sub>4</sub> в смесях циклических и линейных эфиров // *Вісник Харківського національного університету.* – 2009, Вип. 17(40), № 870 – с. 75-86.
22. Computational and NMR study of quaternary ammonium ion conformations in solution / V.B. Luzhkov, F. Österberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya, J. Åqvist // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, No 21. – P. 4640-4647.
23. Markus Y., Kamlet M.J., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. Standard gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, No 12. – P. 3613–3622.
24. Derivation of Class II Force Fields. 4. van der Waals Parameters of Alkali Metal Cations and Halide Anions / Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J., Waldman M., Hagler A.T. // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 107, No. 39. – P. 7243-7252.
25. Heinje G., Luck W.A.P., Heinzinger K. Molecular dynamics simulation of an aqueous NaClO<sub>4</sub> solution // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, No. 2. – P. 331-338.
26. Soetens J.C., Millot C., Maigret B. Molecular Dynamics Simulation of LiBF<sub>4</sub> in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate Solvents // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102, No. 7. – P. 1055-1061.
27. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики (МД) // *Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия.* – 1999. – Т. 454, No 4(27). – С. 58-79.
28. Moumouzias G., Ritzoulis G. Relative Permittivities and Refractive Indices of Propylene Carbonate + Toluene Mixtures from 283.15 K to 313.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – Vol. 42, N 4. – 710-713.

#### References

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4303-4417.
2. Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N. High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 14394-14402.
3. Structure and dynamics of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> solvation shells in liquid DMSO: molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, A. V. Ishchenko, A. K. Adya // *J. Mol. Liquids.* – 2000. – Vol. 85, N 3. – P. 299-312.
4. Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations / A. K. Adya, O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // *Mol. Phys.* – 2001. – Vol. 99, N 10. – P. 835-854.

5. O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // *Khimicheskaya Fizika*. – 2002. – V. 21, No. 7. – P. 16-29. [in Russian]
6. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Visnyk Lvivskogo universitetu. Seria khimichna*. – 2002. – Issue 42, Part 1. – P. 42-44. [in Ukrainian]
7. O. N. Kalugin // *Visnyk Lvivskogo universitetu. Seria khimichna*. – 2002. – Issue 42, Part 1. – P. 63-65. [in Ukrainian]
8. Ya. V. Kolesnik, O. N. Kalugin // *Elektrokhimiya*. – 2003. – Vol. 39, No 4. –P. 485-487. [in Russian]
9. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Zhurnal fizicheskoi khimii* – 2003. –Vol. 77, No 6. – P. 1-3. [in Russian]
10. Solvation of solvophilic and solvophobic ions in dimethyl sulphoxide: microscopic structure by molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, A. K. Adya, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5, N 8. – P. 1536-1546.
11. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Visn. Hark. Nac. Univ.*, № 596, Ser. Him., issue 10(33), P. 23. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2003/03.pdf>]
12. O. N. Kalugin, Yu. I. Pazjura, Ya. V. Kolesnik // *Visn. Hark. Nac. Univ.*, № 669, Ser. Him., issue 13(36), P. 162. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2005/28.pdf>].
13. V. V. Chaban, O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Visn. Hark. Nac. Univ.*, № 648, Ser. Him., issue 12(35), P. 223. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/>].
14. O. N. Kalugin, V. V. Chaban, Ya. V. Kolesnik // *Zhurnal fizicheskoi khimii*. –2006. – Vol. 80, No 8.– P. 1-8.
15. O. N. Kalugin, V. V. Chaban // *Khimicheskaya Fizika*. – 2006. – Vol. 25, No 6. – P. 3-12.
16. Adya A. K., Kalugin O. N. , Howells W. S. Dynamics and structure of nickel chloride – methanol solutions: quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – Vol. 19, N 3. – P. 415120.
17. Chaban V. V., Kalugin O. N. Structure and dynamics in methanol and its lithium ion solution confined by carbon nanotubes // *Journal of Molecular Liquids*. – 2009. – Vol. 145. – P. 145-151.
18. Microscopic Structure and Dynamics of LiBF<sub>4</sub> solutions in Cyclic and Linear Carbonates / O.O. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // *J. Phys. Chem. B*. –2011. – V. 115.– P. 14563-14571.
19. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik, M. N. Volobuev. Nauchnoe nasledie N. A. Ismailova i aktualnie problemi fizicheskoi khimii / Pod red. V. I. Lebedia, N. O. Mchedlova-Petrosiana i Yu. V. Holina. –Kh.: KhNU imeni V. N. Karazina, 2007. – S. 408-524. [in Russian]
20. Kalugin O.N. Microscopic structure and dynamics of molecular liquids and electrolyte solutions confined by Carbon NanoTubes: molecular dynamics simulations / O.N. Kalugin, V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. Chapter 16, pp.325-344. In: *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* / [Ed. by S.Yellampalli]. – Rijeka, Croatia: InTECH, 2011.– 454 p.
21. Postupnaya E.A., Kolesnik Ya.V., Kalugin O.N. // *Visn. Hark. nac. univ.* - 2009, V. 17(40), № 870 - P. 75-86. [in Russian]
22. Computational and NMR study of quaternary ammonium ion conformations in solution / V.B. Luzhkov, F. Österberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya, J. Ågvist // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, No 21. – P. 4640-4647.
23. Markus Y., Kamlet M.J., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. Standard gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, No 12. – P. 3613–3622.
24. Derivation of Class II Force Fields. 4. van der Waals Parameters of Alkali Metal Cations and Halide Anions / Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J., Waldman M., Hagler A.T. // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – Vol. 107, No. 39. – P. 7243-7252.
25. Heinje G., Luck W.A.P., Heinzinger K. Molecular dynamics simulation of an aqueous NaClO<sub>4</sub> solution // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, No. 2. – P. 331-338.

26. Soetens J.C., Millot C., Maigret B. Molecular Dynamics Simulation of  $\text{LiBF}_4$  in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate Solvents // J. Phys. Chem. A. – 1998. – Vol. 102, No. 7. – P. 1055-1061.
27. Kalugin O.N., Volobuev M.N., Kolesnik Ya.V. // Vestn. Hark. Univ. Him. Ser. - 1999. - V. 454, No 4(27). - P. 58-79. [in Russian]
28. Moumouzias G., Ritzoulis G. Relative Permittivities and Refractive Indices of Propylene Carbonate + Toluene Mixtures from 283.15 K to 313.15 K // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – Vol. 42, N 4. – 710-713.

*Поступила в редакцію 24 октября 2013 г.*

Т. В. Черножук, О. М. Калугін, Я. В. Колесник. Мікроструктура та динаміка іонної сольватації однозарядних іонів у пропіленкарбонаті.

З використанням авторської моделі силового поля (О.О. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // J. Phys. Chem. B., 2011, V. 115, P. 14563-14571) для молекули пропіленкарбонату (ПК) виконано молекулярно-динамічне моделювання безмежно розведених розчинів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  та  $\text{ClO}_4^-$  в ПК при 25°C.

Показано, що катіон  $\text{Li}^+$  має достатньо структуровану першу сольватну оболонку (PCO) з КЧ = 6 та істотно сповільненою динамікою молекул у найближчому оточенні.

Катіон  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  характеризується сольвофобною сольватацією, яка виявляється у проникненні молекул розчинника в порожнини між вуглеводневими радикалами та у сповільненні переорієнтаційної динаміки у його PCO.

$\text{Et}_4\text{N}^+$ , а також усі аніони мають практично не структуровані PCO з мінімальною модифікацією трансляційної та переорієнтаційної динаміки молекул ПК в їх сольватних оболонках.

**Ключові слова:** пропіленкарбонат, однозарядні іони, молекулярно-динамічне моделювання, мікроструктура, сольватація.

T. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik. Microstructure and dynamics of single charged ions in propylene carbonate.

Molecular dynamics simulation of infinitely diluted solutions of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  in PC were performed at 25°C by using original model for PC molecule (O.O. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // J. Phys. Chem. B., 2011, V. 115, P. 14563-14571).

$\text{Li}^+$  possess well-structured first solvation shell (FSS) with coordination number 6 and slow dynamics of molecules in FSS.

$\text{Bu}_4\text{N}^+$  demonstrates solvophobic solvation behavior due to the penetration of solvent molecules into empty space between hydrocarbon radicals which results in changes of reorientational dynamics of molecules.

$\text{Et}_4\text{N}^+$  and all anions have virtually non-structured FSS and minimally modifies reorientational and translational dynamics of PC molecules in their FSS.

**Key words:** propylene carbonate, single charged ions, molecular-dynamics simulation, microscopic structure, solvation.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).