

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.74

СТРУКТУРНОЕ И ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ ИОНОВ Na^+ , K^+ И Cs^+

© 1995 г. А. Гайгер*, М. Н. Родникова**, С. А. Засыпкин**

* Университет, Дортмунд, Германия

** Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 24.05.94 г.

Методами компьютерного моделирования изучены кластеры ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ с 63 молекулами H_2O . Получены структурные и динамические характеристики исследуемых кластеров. Исследован механизм обмена молекул воды около выбранных ионов. Проведено сравнение полученных результатов с данными предыдущего исследования авторов – кластеров этих же ионов с 24 молекулами H_2O . Увеличение подвижности молекул воды в кластерах ионов K^+ и Cs^+ объяснено значительным количеством "бифуркатных" Н-связей в этих кластерах.

Водные кластеры ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ широко исследовались методами компьютерного моделирования [1 - 7]. Это связано с важной ролью этих ионов в природных и технологических процессах, а также с возможностью рассмотрения их водных кластеров как модельных систем. В указанных работах ставились различные задачи, как, например, влияние вида потенциала на различные характеристики кластера, учет многочастичных эффектов, расчет локального электрического поля вблизи иона, расчет наиболее вероятных конфигураций молекул воды в гидратных сферах и т.д. Ранее нами были исследованы кластеры ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ с 24 молекулами воды [5 - 7]. Нам интересовали, прежде всего, структурные и связанные с ними динамические характеристики этих кластеров. Был показан разный механизм обмена молекул воды вблизи ионов Na^+ и K^+ : одночастичный в случае кластера Na^+ и в значительной степени – многочастичный, кооперативный, в случае кластера K^+ . Кластер Cs^+ – 24 молекулы H_2O слишком мал, чтобы делать какие-либо выводы о механизме обмена: вторая координационная сфера иона Cs^+ в этом кластере не заполнена. Особенность механизма обмена молекул воды вблизи иона K^+ была объяснена значительной долей "бифуркатных" водородных связей в первой гидратной сфере этого иона, которые рассматривались как дефекты сетки Н-связей воды [6].

Цель данной работы – исследование изменения структурных и динамических характеристик в кластерах ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ при увеличении количества молекул воды в этих кластерах до 63. Мы отдаем себе отчет в том, что для этого, чтобы избежать ситуацию в водном растворе, следует иметь значительно большее количество молекул воды. Данная работа является определенной ступе-

пенью в переходе от малых кластеров к ситуации в водном растворе.

Основным методом исследования был выбран метод молекулярной динамики, с помощью которого можно получить не только структурные и энергетические, но и динамические характеристики кластеров. В основу программы расчета ионных кластеров была положена программа для чистой воды, предложенная Д.Л. Тытником [8]. В программе был использован алгоритм А.Г. Гривцова [9], позволяющий при хорошей точности получаемых результатов увеличить шаг интегрирования в 10 раз по сравнению с аналогичными предыдущими расчетами. Этот алгоритм весьма чувствителен к начальной конфигурации, поэтому выбранный нами кластер из 63 молекул воды с ионом в центре "каркаса" приводился к термодинамическому равновесию методом Монте-Карло с помощью процедуры Метрополиса [10], причем для ускорения этого процесса кластер несколько раз "загораживался" и "подогревался". Температура кластера подбиралась эмпирически, чтобы соответствовать величине 290 К. Шаг интегрирования составлял 2×10^{-15} с. Наблюдение за кластером начиналось через 5000 шагов после установления термодинамического равновесия. Длительность наблюдения составляла 40000 - 50000 шагов, т.е. $\sim 100 \times 10^{-12}$ с. Для каждой системы проведено не менее пяти расчетов. Счет вели в Институте физической химии РАН и в Центральном вычислительном центре Дортмундского университета (Германия).

Для описания взаимодействия вода-вода был использован атом-атомный потенциал Полтева-Маленкова [11] – трехточечная модель молекулы воды с силовыми центрами на атомах. Потенциалы взаимодействия ион-вода были выбраны так, чтобы они удовлетворяли квантово-химическим

расчетам группы Клементи [12], а также соответствовали расстояниям в кристаллогидратах [13, 14] и координационным числам исследуемых ионов в газовой фазе [15].

Потенциал имел следующий вид:

$$U_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

Параметры потенциала приведены в табл. 1.

Были исследованы кластеры ионов Na^+ , K^+ , Cs^+ с 63 молекулами воды. Выбранные ионы имеют разные кристаллографические радиусы [16]: $r(\text{Na}^+) = 0.96 \text{ \AA}$, $r(\text{K}^+) = 1.33 \text{ \AA}$, $r(\text{Cs}^+) = 1.65 \text{ \AA}$ и разную степень "ковалентности" во взаимодействии с водой: $\text{Na}^+ - 10\%$, $\text{Cs}^+ - 3\%$ [17, 18]. Мы приводим эти характеристики исследуемых ионов, так как во френкелевской картине теплового движения частиц в жидкости подчеркивается определяющая роль короткодействующих сил в обменных процессах и величина энергии активации зависит не от полных энергий взаимодействия частиц, а от их изменений на малых расстояниях [19, 20]. Поэтому весьма важно знать, какую долю во взаимодействии ион-вода составляют некулоновские эффекты, так как они в гораздо большей степени зависят от расстояния, чем кулоновское взаимодействие. В табл. 2 приведены энергетические характеристики кластеров Na^+ , K^+ и Cs^+ с 24 и 63 молекулами воды. Показано уменьшение

энергии взаимодействия ион-вода при переходе от кластеров Na^+ к кластерам Cs^+ , при этом взаимодействие вода-вода в указанных кластерах возрастает от кластера Na^+ к кластеру Cs^+ .

Структурные характеристики водных кластеров исследуемых ионов с 24 и 63 молекулами воды сведены в табл. 3. Прежде чем обсуждать эту таблицу, рассмотрим рис. 1, где представлены кривые радиального распределения (КРР) ион-кислород в кластерах с 63 молекулами воды и рис. 2 с КРР ион-кислород в кластерах Cs^+ с 24 и 63 молекулами воды. Мы выделили данные по кластерам Cs^+ в отдельный рисунок, так как только для этого иона при переходе к кластеру с большим количеством воды картина качественно меняется: сложный второй максимум КРР ион-кислород в кластере с 24 молекулами H_2O расщепляется на два вполне определенных максимума, показывая, что в кластере с 63 молекулами H_2O имеются три отчетливые гидратные сферы, причем положение 2-го и 3-го максимумов КРР ион-кислород в кластере $\text{Cs}^+ - 63 \text{ H}_2\text{O}$ соответствует КРР для чистой воды. Следует отметить, что через 40×10^{-12} с после начала счета ион Cs^+ перемещается к границе кластера, так как кластер как бы выталкивает из себя большую частицу с единичным зарядом. На примере кластера $\text{Cs}^+ - 63 \text{ H}_2\text{O}$ наглядно видно противостояние двух сил: ион-дипольного взаимодействия и упругости сетки Н-связей в воде [21].

Таблица 1. Параметры потенциалов взаимодействия

Взаимодействие	A	B	n
O-O	410 000	3700	12
H-H	3600	3760	12
O-H	3800	40	10
$\text{Na}^+ - \text{O}$	235 000	1500	12
$\text{K}^+ - \text{O}$	1391 000	3680	12
$\text{Cs}^+ - \text{O}$	2 500 000	1035	12

Таблица 2. Энергетические характеристики взаимодействий в водных кластерах $\text{M}^+ - 24 \text{ H}_2\text{O}$ и $\text{M}^+ - 63 \text{ H}_2\text{O}$

Кластер	$-E_{\text{и-в}}$	$-E_{\text{в-в}}$	$-E_{\text{пол}}$
$\text{Na}^+ - 24 \text{ H}_2\text{O}$	151	102	253
$\text{Na}^+ - 63 \text{ H}_2\text{O}$	230	353	583
$\text{K}^+ - 24 \text{ H}_2\text{O}$	127	119	246
$\text{K}^+ - 63 \text{ H}_2\text{O}$	181	405	586
$\text{Cs}^+ - 24 \text{ H}_2\text{O}$	74	129	203
$\text{Cs}^+ - 63 \text{ H}_2\text{O}$	92	426	518

Примечание. $E_{\text{пол}}$ — полная энергия исследуемого кластера; $E_{\text{и-в}}$, $E_{\text{в-в}}$ — энергии взаимодействия ион-вода и вода-вода.

Рассмотрим табл. 3, обращая внимание на изменение структурных характеристик кластеров при переходе к кластерам с большим количеством воды. Прежде всего, отметим некоторое увеличение координационного числа ионов, наибольшее в случае Cs^+ . Положение первого максимума КРР ион-кислород практически не изменяется в кластерах всех трех ионов при переходе к кластерам с большим количеством воды. Положение второго максимума сдвигается в сторону больших значений r в кластерах Na^+ и K^+ и в сторону меньших значений r в случае кластера Cs^+ , что уже было отмечено выше. Расстояние между 1-м и 2-м максимумами КРР ион-кислород несколько увеличивается в кластерах Na^+ и K^+ и уменьшается в кластере Cs^+ . Положение первого минимума для кластеров всех трех ионов практически не меняется, глубина минимума несколько уменьшается в кластерах Na^+ и K^+ и увеличивается в кластере Cs^+ при переходе к кластеру с большим количеством воды.

Сопоставление КРР ион-кислород и ион-водород дает информацию об ориентации молекул воды в 1-ой и 2-ой гидратных сферах ионов, а также в промежуточной между ними области. Отметим наименьшее расстояние между указанными

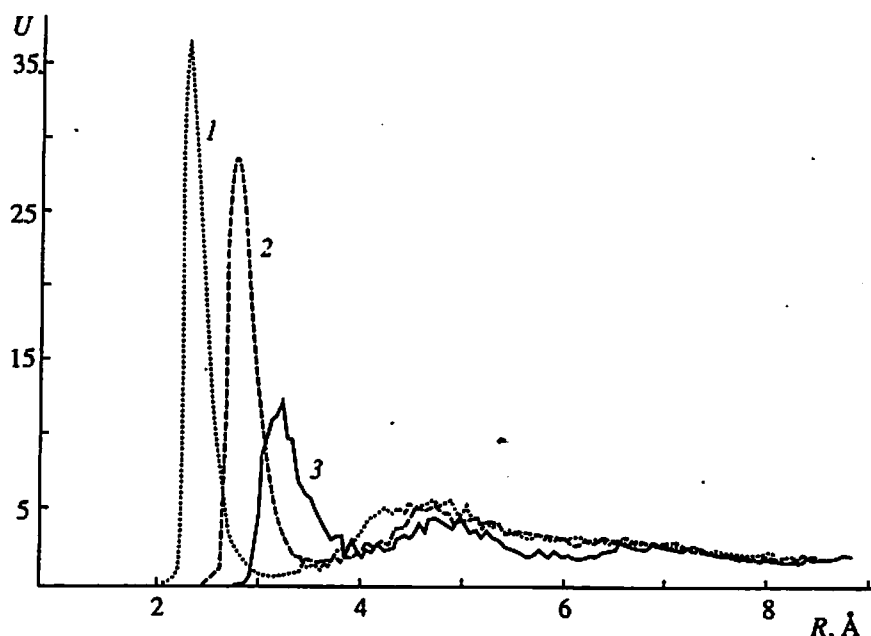


Рис. 1. Функции радиального распределения ион-кислород в кластерах ион-63 H₂O: 1 – Na⁺, 2 – K⁺, 3 – Cs⁺.

максимумами в кластере Cs⁺, увеличивающееся при переходе к кластеру с ббльшим количеством воды.

КРР кислород-кислород и кислород-водород в исследованных кластерах позволяют делать заключение об изменении угла водородных связей в гидратных сферах ионов в исследуемых нами водных кластерах. При переходе к кластерам с ббльшим количеством воды расстояние между 1-м

и 2-м максимумами КРР (O–O) немного увеличивается в кластере Na⁺ и значительно уменьшается в кластерах K⁺ и Cs⁺.

На основании данных табл. 2 были построены распределения по углам между дипольным моментом молекулы воды и направлением на ион в 1-ой и 2-ой гидратных сферах, а также ориентация молекул воды в промежуточной области. Ион Na⁺ обладает наилучшим ориентирующим

Таблица 3. Структурные характеристики водных кластеров ионов Na⁺, K⁺ и Cs⁺

Параметр	24 H ₂ O			63 H ₂ O		
	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
Среднее координационное число	7.2	8.8	9.0	7.5	9.5	10.6
Положение 1-го максимума КРР ион-кислород (Å)	2.40	2.85	3.20	2.40	2.85	3.25
Положение 2-го максимума КРР ион-кислород (Å)	4.45	4.55	5.65	4.55	4.65	4.80
Расстояние между 1-м и 2-м максимумами КРР ион-кислород (Å)	2.05	1.70	2.45	2.15	1.80	1.55
Положение 1-го минимума КРР ион-кислород (Å)	3.25	3.50	4.15	3.15	3.50	4.00
Ордината 1-го минимума КРР ион-кислород (отн. ед.)				0.5	1.0	1.7
Положение 1-го максимума КРР ион-водород (Å)	3.05	3.40	3.60	3.00	3.40	3.70
Положение 2-го максимума КРР ион-водород (Å)	5.10	5.30	5.75	5.10	5.30	5.35
Расстояние между первыми максимумами КРР ион-водород и ион-кислород (Å)	0.65	0.55	0.40	0.60	0.55	0.45
Расстояние между вторыми максимумами ион-водород и ион-кислород (Å)	0.65	0.75	0.10	0.55	0.55	0.55
Положение 1-го максимума КРР кислород-кислород (Å)	2.75	2.70	2.71	2.72	2.71	2.71
Положение 2-го максимума КРР кислород-кислород (Å)	4.75	4.80	4.45	4.70	4.30	4.30
Расстояние между 1-м и 2-м максимумами КРР кислород-кислород (Å)	1.95	2.25	1.75	1.98	1.59	1.59

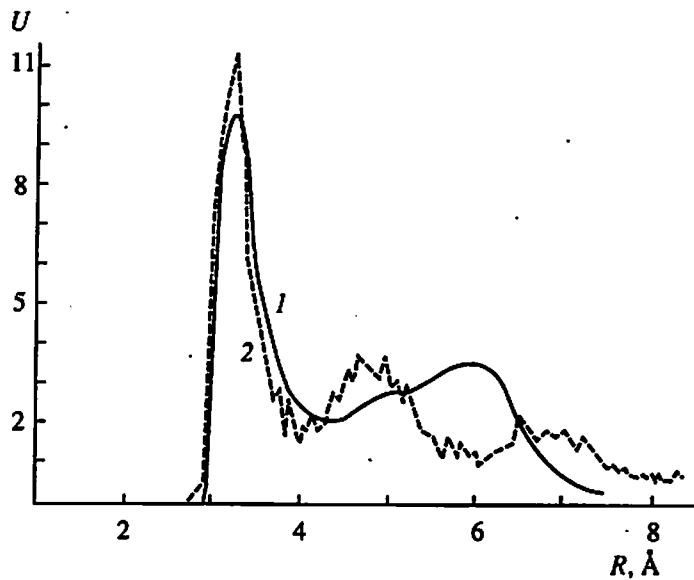


Рис. 2. Функции радиального распределения ион-кислород в кластерах Cs^+ : 1 и 2 – кластеры с 24 и 63 молекулами воды.

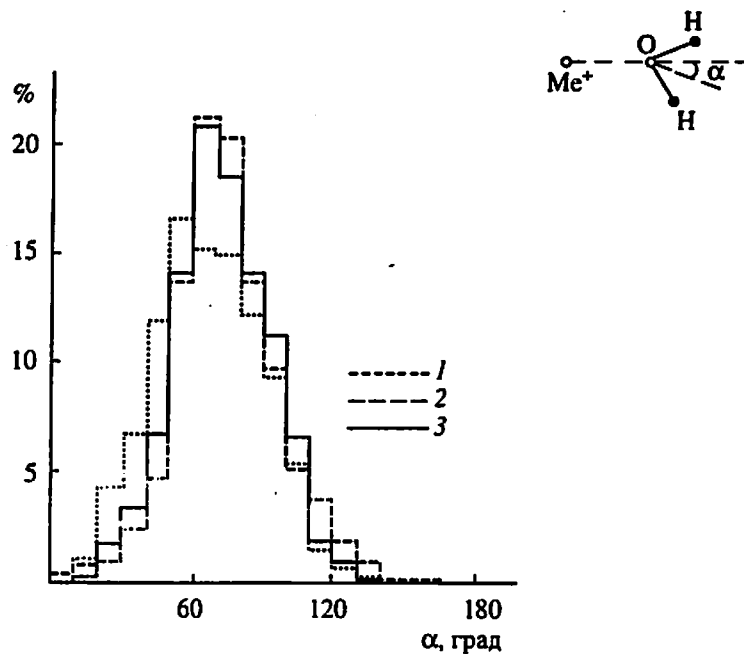


Рис. 3. Распределение молекул воды по углам α (угол между дипольным моментом молекулы воды и направлением на ион) в промежуточной области – район 1-го минимума ФРП ион-кислород в кластерах с 63 молекулами H_2O : 1 – Na^+ , 2 – K^+ , 3 – Cs^+ .

действием на молекулы воды 1-ой и 2-ой гидратных сфер. Интересно, что в промежуточной области распределение по углам ориентации молекул воды приблизительно одинаково для кластеров всех трех ионов (рис. 3).

На рис. 4 представлены гистограммы распределения по углам Н-связей в 1-ой и промежуточной области кластера Cs^+ – 63 H_2O для разных

длин Н-связей. На рис. 4 видны значительные максимумы в районе углов $90^\circ - 100^\circ$, отвечающие так называемым “бифуркатным” связям, т.е. связям, когда один протон вступает в две водородные связи [27, 23]. Определяющая роль “бифуркатных” связей в подвижности молекул воды в чистой воде показана в работах [24, 25]. Большим числом “бифуркатных” связей в кластере K^+ мы объяснили механизм отрицательной гидратации

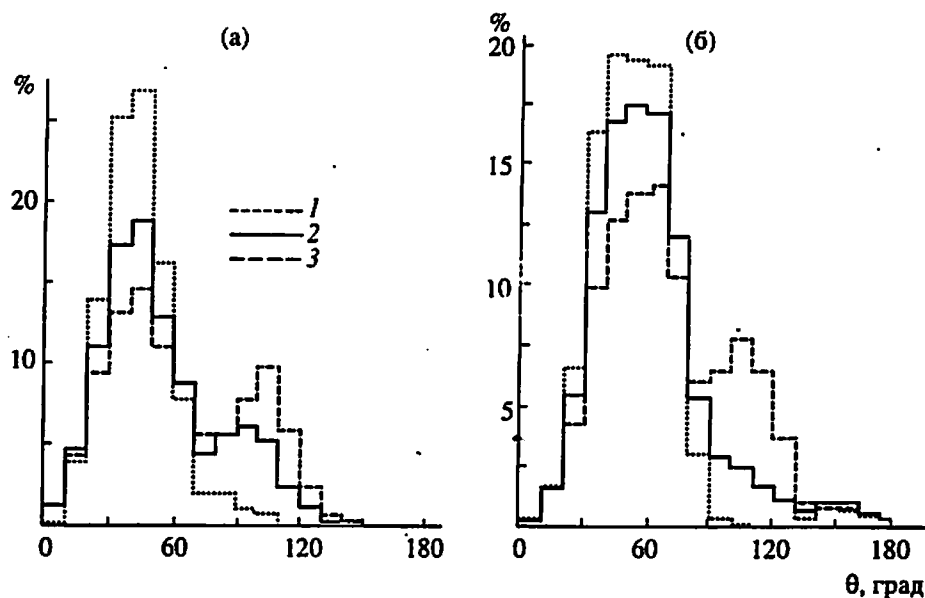


Рис. 4. Распределение молекул воды по углам водородных связей в 1-ой гидратной сфере и промежуточной области в кластерах $Cs^7-63 H_2O$ для разных критериев Н-связи: $r(O-O) = 2.9$ (1), 3.2 (2), 3.5 Å (3).

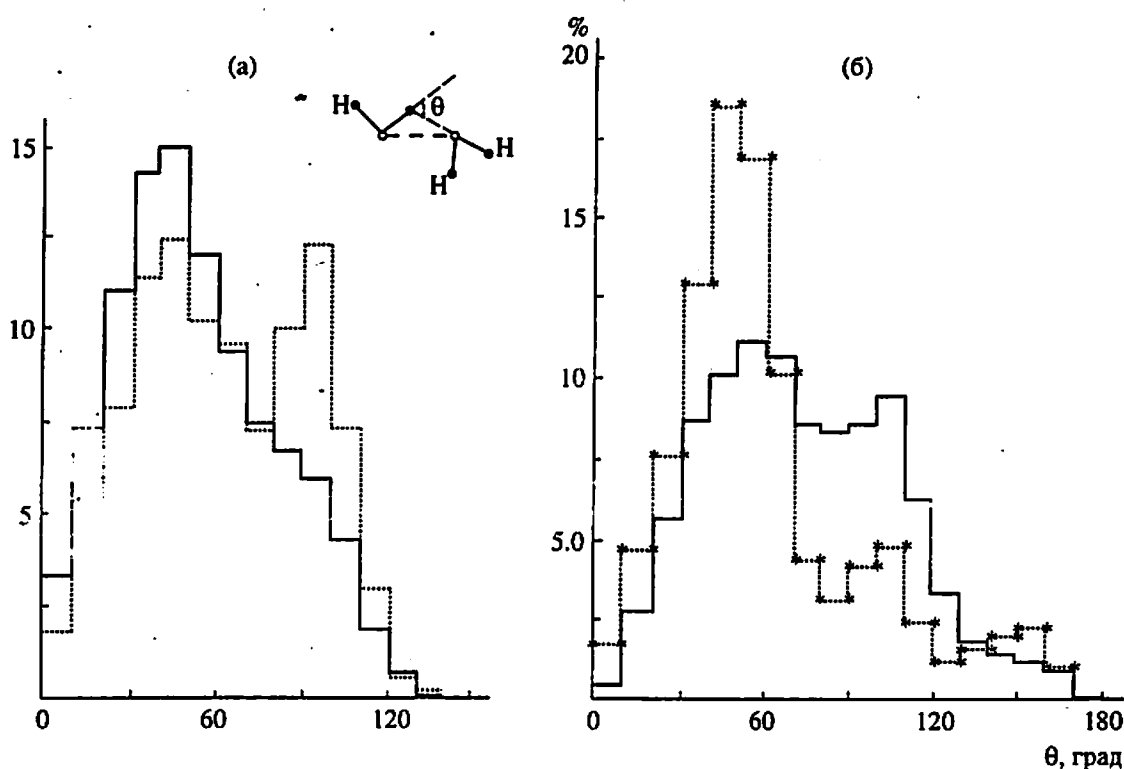


Рис. 5. Распределение молекул воды по углам Н-связей в кластерах K^+ при расстоянии $O-O$, равном 3.2 Å: 1 и 2 – кластеры с 24 и 63 молекулами воды.

этого иона [5]. На рис. 5 продемонстрировано изменение в распределении по углам Н-связей в кластере K^+ при переходе к кластеру с большим количеством воды. Геометрическим критерием Н-связей являлось расстояние $r(O-O) < 3.2$ Å.

Обращает на себя внимание уменьшение числа "бифуркатных" связей в 1-ой гидратной сфере и увеличение их в промежуточной области. В кластерах Na^+ наличие "бифуркатных" связей минимальное.

Таблица 4. Динамические характеристики кластеров Na^+ , K^+ и Cs^+

Кластер	$\bar{D}_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^9$, м ² /с	$k_{\text{красс}} \times 10^{-12}$, с ⁻¹	$\tau \times 10^{12}$, с
$\text{Na}^+ - 24 \text{H}_2\text{O}$ (290 K)	4.0	2.0	15
$\text{Na}^+ - 63 \text{H}_2\text{O}$ (305 K)	7.0	1.4	15
$\text{Na}^+ - 63 \text{H}_2\text{O}$ (235 K)	1.0	0.8	50
$\text{K}^+ - 24 \text{H}_2\text{O}$ (290 K)	4.3	15.0	1.5
$\text{K}^+ - 63 \text{H}_2\text{O}$ (270 K)	1.6	12.8	2
$\text{Cs}^+ - 24 \text{H}_2\text{O}$ (285 K)	3.1		
$\text{Cs}^+ - 63 \text{H}_2\text{O}$ (285 K)	2.6	14.8	1.5

Примечание. $\bar{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ – средний коэффициент самодиффузии молекул воды в кластере, $k_{\text{красс}}$ – константа скорости прохождения молекул воды через 1-ый минимум КРР ион-кислород, τ – время жизни молекулы воды в 1-ой координационной сфере иона.

Рассмотрим теперь динамические характеристики гидратации исследуемых ионов в кластерах с 24 и 63 молекулами воды. В табл. 4 приведены средние коэффициенты самодиффузии молекул воды в исследованных кластерах. Они были рассчитаны по формуле

$$\bar{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (r_i(t_0) - r_i(t_0 + t))^2 \rangle. \quad (2)$$

К сожалению, приведенные данные трудно сопоставимы из-за разных температур проведения эксперимента. В табл. 4 мы приводим также данные по частоте прохождения молекул воды через 1-ый минимум на КРР ион-кислород и времени жизни молекул воды в 1-ой гидратной сфере ионов. Несмотря на условность данного сопоставления, из табл. 4 можно сделать следующие выводы. Время жизни молекул воды в первой гидратной сфере иона Na^+ значительно больше, чем ионов K^+ и Cs^+ . Частота обмена молекул воды между 1-ой и 2-ой гидратными сферами значительно больше в кластерах K^+ и Cs^+ , чем в кластере Na^+ . Сравнение с аналогичными результатами для чистой воды [8] показывает положительную гидратацию иона Na^+ и отрицательную гидратацию ионов K^+ и Cs^+ . С этими данными плохо согласуется значение среднего коэффициента самодиффузии молекул воды в исследуемых кластерах. Вероятно, для усреднения движения молекул воды исследованные кластеры слишком малы.

Таким образом, исследование структурных и динамических характеристик водных кластеров ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ показало значительное увеличение подвижности молекул воды вблизи ионов K^+ и Cs^+ по сравнению с ионом Na^+ . Увеличение

подвижности связано с большим числом “бифуркатных” связей в 1-ой гидратной сфере и в промежуточной области между гидратными сферами ионов K^+ и Cs^+ , причем, в кластерах K^+ происходит как бы перекачка “бифуркатных” связей из 1-ой гидратной сферы в промежуточную область при переходе к кластерам с большим количеством воды. Возможно, что ситуация в растворе будет отвечать увеличению подвижности молекул воды не в первой, а во второй гидратной сфере иона K^+ , что согласуется с модельными расчетами [26]. Уменьшение среднего коэффициента самодиффузии молекул воды при переходе от кластеров Na^+ к кластерам Cs^+ связано с малым размером исследованных кластеров, в которых показано не только ослабление энергии взаимодействия ион-вода при переходе от кластеров Na^+ к кластерам Cs^+ , но и упрочнение связи $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Наличие “бифуркатных” связей можно рассматривать как дефекты сетки Н-связей воды, создаваемые достаточно большими однозарядными ионами.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку данной работы (код проекта 119-Ф/11-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clementi E., Barsotti R. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. № 1. P. 21.
2. Dang L.X., Rice J., Caldwell J., Kollman P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 7. P. 2481.
3. Brodskaya E., Rusanov A. // Mol. Phys. 1990. V. 71. № 3. P. 567.
4. Perera L., Bercowitz M.L. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 3. P. 1954.
5. Родникова М.Н., Засыткин С.А., Маленков Г.Г. // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 2. С. 368.
6. Засыткин С.А., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 323.
7. Засыткин С.А., Родникова М.Н., Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 2. С. 96.
8. Gritsov A.G., Frank-Kamenetskii M.M., Tytik D.L. // Abstr. Conf. on Solution Chemistry. Jerusalem, Israel, 1985. P. 102.
9. Гривцов А.Г., Журавлев Л.Т., Герасимова Г.А. и др. // Молекулярная динамика воды. Адсорбция на β -тридимите. Препринт Института прикладной математики им. М.В. Келдыша АН СССР, 1983. № 142. 30 с.
10. Metropolis N.A., Rosenblum F.W., Rosenblum M.N. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 3. P. 1087.
11. Polte V.J., Grokhina T.I., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dyn. 1989. V. 2. № 2. P. 413.
12. Kistemacher H., Popkie H., Clementi F. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1689.
13. Дракин С.И. // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 3. С. 514.

14. Дракин С.И., Шпаков С.Г., Дель Пино Х. // Физика молекул. Т. 2. Киев: Наук. думка, 1976. С. 75.
15. Dzidie I., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 2. P. 1466.
16. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960. 377 с.
17. Сырников Ю.П. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. № 4. С. 489.
18. Кругляк Ю.А. Изучение сольватации протона и ионов I и II групп элементов Периодической системы на основе квантовой механики: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Харьков, 1963.
19. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Наука, 1957. 82 с.
20. Buslaeva M.N., Samoilov O.Y. // The Chemical Physics of Solvation. Part A. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 391.
21. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
22. Gieger P.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 8. P. 4835.
23. Walrafenn G.E., Hokmabadi M.S., Yang W.-H. et al. // Ibid. 1989. V. 93. № 5. P. 2909.
24. Sciortiono F., Geiger A. // Nature. 1991. V. 354. P. 218.
25. Sciortiono F., Geiger A., Stanley H.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 5. P. 3857.
26. Geiger A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. B. 85. № 1. S. 52.