

## The Hydration Mechanism of Tetramethylammonium Ion

M. N. Rodnikova, A. Gaiger, and S. A. Zasyarkin

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117907 Russia*

Received December 28, 1999

**Abstract**—Structural and dynamic parameters of tetramethylammonium ion hydration are studied by molecular dynamic simulations. A water cluster 1 ion–509H<sub>2</sub>O and systems with cubic periodic boundary conditions—1 ion–209H<sub>2</sub>O, 1 ion–214H<sub>2</sub>O, and 1 ion–219H<sub>2</sub>O—were studied. The study of the systems of various density showed a nonequivalence of the positions of the four methyl groups, of which three groups are at closer distances to each other and one group lies apart. The results obtained are explained by the elasticity of the spacial H-bond network of water. The dynamic parameters of the hydrate water do not differ from those of pure water, which confirms our earlier suggestion that the tetramethylammonium ion occupies an intermediate position at the boundary between negative and hydrophobic hydration. The hydrate water of the tetramethylammonium ion has fewer “spoiled” H-bonds than is contained in the vicinity of the cesium ion, which indicates a decreased water mobility and is associated with the considerably larger size of the (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ion and the hindrance effect it causes.

Tetraalkylammonium ions are single-charge ions of a large size: the radius of the tetramethylammonium ion is 3.47 Å and that of the tetrabutylammonium ion is 4.94 Å [1, 2]. These ions can be considered as being intermediate between alkali metal cations (the radius of Cs<sup>+</sup> ion is 1.65 Å [3]) and large surface-active ions. Therefore, they can be referred to as pseudosurfactants [2]. Aqueous solutions of salts of tetraalkylammonium ions were studied by various physicochemical methods [2, 4], including computer simulations [5, 6]. It was found for these ions that their hydration has a dual character: hydrophilic, determined by the small charge on the ion, and hydrophobic, associated with the large size of these ion. Any property is a manifestation of one or another character of the hydration.

In an earlier study [7], the dynamic parameters of hydration of single-charge ions were calculated, and it was shown that, for the (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ion, hydration is near the boundary between negative and hydrophobic hydration, and for the (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ion, the dynamic parameters of hydration are the same as for the lithium ion. In the vicinity of the tetrabutylammonium ion, water molecules live considerably longer than in the hydration shells of alkali metal ions.

The aim of this work was to study the hydration of the tetramethylammonium ion on a molecular level and to elucidate the hydration mechanism. Molecular dynamic simulations offer the most informative tool to solve this problem. Earlier, this method was used by us to study water clusters of alkali metals: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup>. An increased mobility of water molecules near K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> ions was established, and the mechanism of negative hydration of these ions was discovered. The

low surface charge density on these ions is not sufficient to destroy the H-bond network but can largely distort it.

The H-bond angle distribution shows a peak near 90°. This peak was related by us to a bifurcate hydrogen bond, which we consider as a defect of the network [8]. It is the increased amount of such network defects that accounts for the increased mobility of water molecules in the vicinity of a sufficiently large single-charge ion. It was of interest to study hydration of a single-charge ion of a size larger than that of the cesium ion. Therefore, we have chosen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

As a continuation of our studies of water clusters of alkali metal cations, we investigated the water cluster (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>–509H<sub>2</sub>O. The interaction potential for the water molecules was the three-point Poltev–Malenkov potential [9]. For ion–water interaction, the OPLS potential set was used. Unfortunately, the work with the cluster was not successful since the ion left the cluster and went out beyond it 20 ps after the computation started. Despite the fact that the system did not have time to reach the state of equilibrium, we measured some parameters of ion hydration, which will be discussed below.

After we failed to study the cluster, systems of water of various density (1 ion–209H<sub>2</sub>O, 1 ion–214H<sub>2</sub>O, 1 ion–219H<sub>2</sub>O) with cubic periodic boundary conditions were investigated. The computation was performed in the Hyper Chem system using the TIP3P interaction potential for water and the OPLS potential set for the ion–water interaction [10, 11]. The parameters of the tetramethylammonium ion were calculated by the MNDO method (Table 1).

Atom charge distribution for the tetramethylammonium ion was obtained by the MNDO method (Fig. 1). Using MNDO and CNDO methods, the optimal configuration of the  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+-\text{H}_2\text{O}$  dimer was calculated. The calculation has shown that the position of a water molecule between two  $\text{CH}_3$  groups, oriented by the bisector of the angle formed by the lone electron pairs of the hydrogen atom, gives the optimal configuration. At the distance of 4.8 Å from the nitrogen in the tetramethylammonium ion, the configuration in which the water molecule lies near the  $\text{CH}_3$  group, becomes the optimal one. The ion-water interaction potential functions are shown in Fig. 2

The atom-atom interaction potential has the form

$$U_{ij} = \epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\delta_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

The parameters of the potential are given in Table 2.

The computations were carried out with the help of the HyperChem program package. A cube with an edge of 18.7 Å and periodic boundary conditions were used. The computation time was 30 ps. The integration step was  $5 \times 10^{16}$  s. The calculation of the three water systems of different density was performed at a fixed energy. We also calculated a system of pure water with the density 1 g/cm<sup>3</sup> (216 water molecules in the chosen cube). The tetramethylammonium ion displaces seven water molecules, so the system 1 ion-209H<sub>2</sub>O was chosen as the starting one. The structural and dynamic parameters of the hydration of the  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  ion were obtained. Let us consider the most important results that allowed us to elucidate the character and the mechanism of hydration of the tetramethylammonium ion.

From the  $\text{C}_{\text{ion}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  radial distribution functions for the system 1 ion-209H<sub>2</sub>O shown in Fig. 3, we may conclude that the positions of the methyl groups are non-equivalent: three of them are at closer distances to each other, with one group lying apart. The first peak in the C-O radial distribution function for the three methyl groups has the abscissa of 3.5 Å. The abscissa of the group lying apart is 5.5 Å. We explain these results by the elasticity of the H-bond network of water and its trend to decrease the hydrophobic surface.

The  $\text{N}_{\text{ion}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  radial distribution functions for the three studied water systems of different density are plotted in Fig. 4. The first peak in this curve is composite: it includes the water molecules that lie between two  $\text{CH}_3$  groups at the distance of 4.2 Å, the water molecules near the  $\text{CH}_3$  group at the distance of 4.8 Å, and one more peak at the distance of 5.2 Å in the high-density systems. The second peak at 6.2 Å is most pronounced in the system with 214 water molecules and vanishes in the system with 219 water molecules. Comparison of the N-O and N-H radial distribution functions for the studied systems shows that the largest distance between the first peaks in these curves is observed

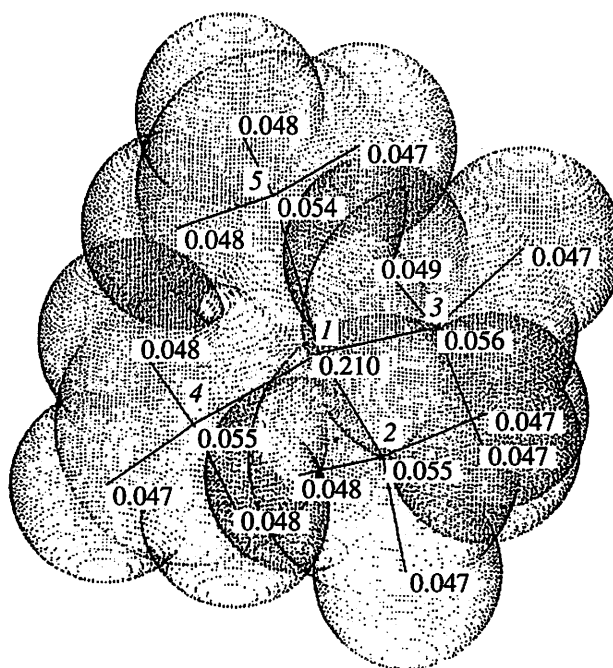


Fig. 1. Atom-charge distribution for the tetramethylammonium atom ion: (1) N and (2-5) C.

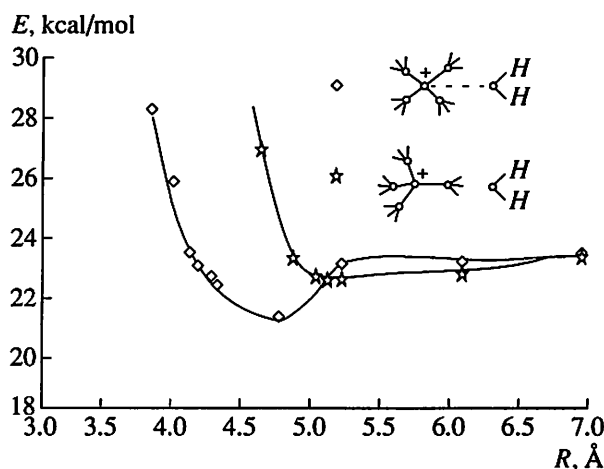


Fig. 2.  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+-\text{H}_2\text{O}$  interaction potential functions for different ion orientations.

in the system with 214 water molecules. This indicates that the water molecules are oriented by their oxygens to the hydrophobic group, the best orientation being in the system with 214 water molecules. This is confirmed

Table 1. Parameters of the tetramethylammonium ion

Interatomic distance, Å		Bond angle, deg	
N-C	1.47	CNC	113.0
C-H	1.09	NCH	109.5
N-H	2.13	HCH	109.5

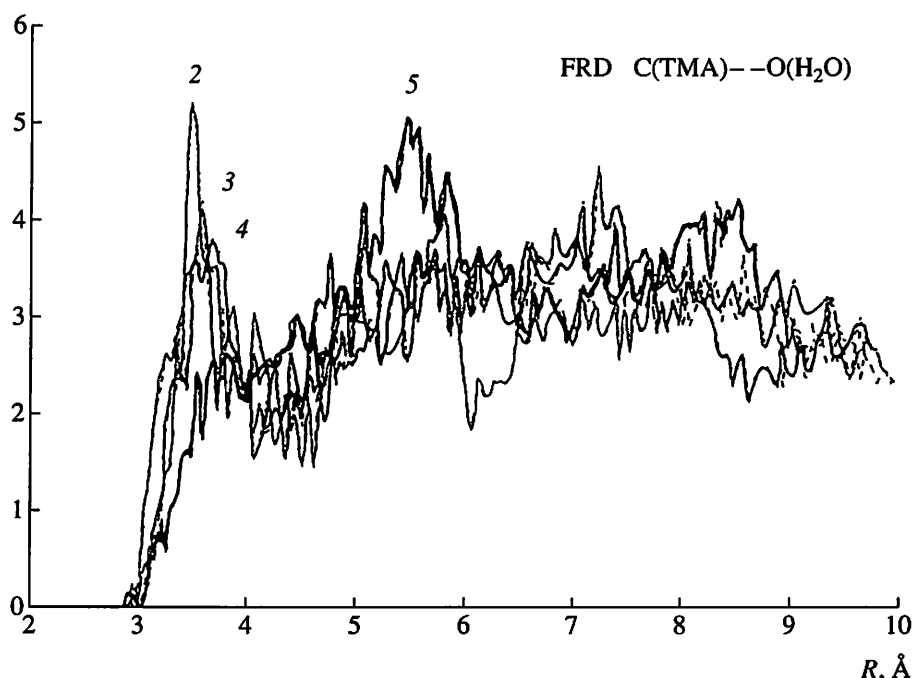


Fig. 3.  $C_{\text{ion}}-O_{\text{H}_2\text{O}}$  radial distribution functions for the system ion-209 $\text{H}_2\text{O}$ ; (2-5) the numbers of C atoms from Fig. 1.

by the obtained  $\alpha$  angle distributions ( $\alpha$  is the angle between the dipole moment of the water molecule and the direction to the ion).

Table 2. Parameters of intermolecular potentials

Interacting atoms	$\delta$	$\epsilon$
N- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	3.2	0.16
C- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	3.6	0.1
N- $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$	0.0	0.0
C- $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$	0.0	0.0
$\text{H}_{\text{ion}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	2.8	0.09
$\text{H}_{\text{ion}}-\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$	0.0	0.0
$\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(1)-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(2)$	3.15	0.15
$\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}(1)-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(2)$	0.0	0.0

Table 3. Coordination numbers of the tetramethylammonium ion and the mean self-diffusion coefficients of molecular water in the studied systems

System	CN of the $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ion	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{s}$
1 ion-209 $\text{H}_2\text{O}$	22	0.02
1 ion-214 $\text{H}_2\text{O}$	23	0.12
1 ion-219 $\text{H}_2\text{O}$	22	0.07

Analysis of the O-O and O-H radial distribution functions for water molecules in the studied systems leads to the conclusion that the number of "spoiled" H bonds is the greatest in the system with 214 water molecules. This is confirmed by the bar diagrams of the H-bond angle distribution (Fig. 5). While the bar diagram for the system with 209 molecules has no maxima due to "spoiled" hydrogen bonds, the system with 214 water molecules shows a peak near  $90^\circ$  in the transitional zone between the first hydration sphere and the bulk water. In [8], such a peak was assigned to bifurcate hydrogen bonds, which can be considered as a defect of the H-bond network. It is through these defects that the motion of water molecules takes place. The larger the amount of the defects, the greater the mobility. Thus, judging from the bar diagrams, of the three studied systems, the greatest water mobility must be in the system with 214 water molecules. Moreover, water motion does not take place in the first coordination sphere, where the orientation of the water molecules is the rigidest, suggesting a quasi-clathrate environment. Rather, it takes place in the transitional region between the first hydration sphere and the bulk water. This is confirmed by the values of the self-diffusion coefficients calculated from the squared displacement. The self-diffusion coefficients are shown in Table 3, together with the coordination numbers (CN) of the tetramethylammonium ion.

In addition, we studied pure water of various density: 216, 221, and 226 particles in a cubic cell with an edge of 18.7 Å and periodic boundary conditions. The results of the calculation indicated the largest number

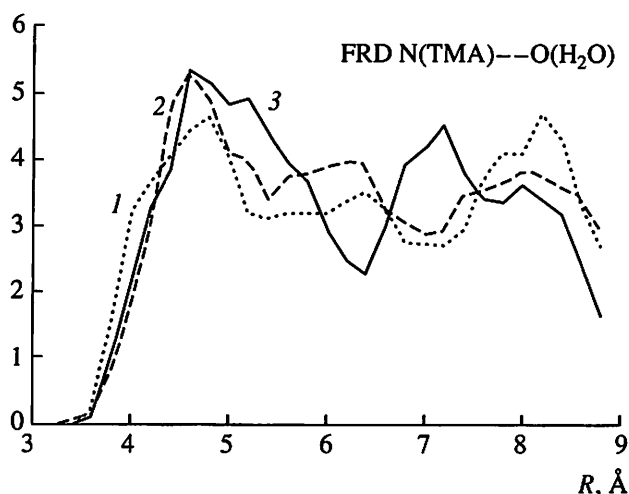


Fig. 4.  $N_{\text{ion-OH}_2\text{O}}$  radial distribution functions for three systems of different density: (1) ion-209 $\text{H}_2\text{O}$ , (2) ion-214 $\text{H}_2\text{O}$ , and (3) ion-219 $\text{H}_2\text{O}$ .

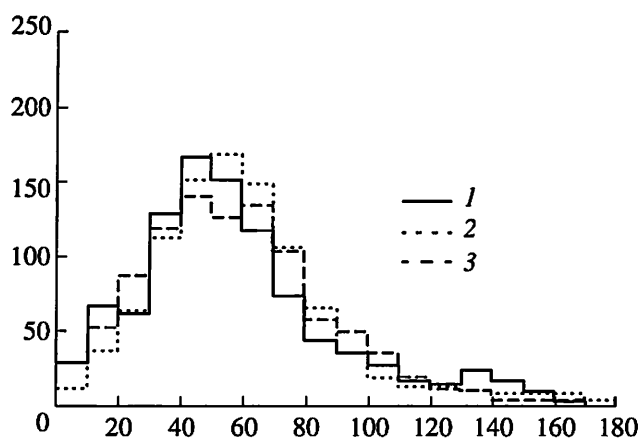


Fig. 5. H-bond angle distribution in the system ion-209 $\text{H}_2\text{O}$ : (1) the first hydration sphere, (2) bulk water, and (3) intermediate region.

of bifurcate bonds in the system with 221 water molecules. Still higher densities seem to not affect the water mobility.

The results obtained in this study bring us to the following conclusion:

Thanks to its charge, the tetramethylammonium ion orients water molecules by the lone pairs of electrons of the oxygen atom, which is in accord with neutron diffraction data [12]. Because of the large size of the tetramethyl ion (the thermochemical radius, 3.47; Stokes radius, 2.04 Å [1]; the radius used in our calculations, 2.31 Å), it causes a hindrance effect on the mobility of its nearest neighbor water molecules, i.e., acts as a hydrophobic particle. This is indicated both by the results for the water cluster and for the system 1 ion-209 $\text{H}_2\text{O}$ . The increase in density gives rise to a large number of network defects, which leads to an increased water mobility. Still higher system densities lead to the reverse effect. It is likely that the increase in water mobility is caused only by some specific defects.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 00-03-32073a).

#### REFERENCES

1. Robinson, R. and Stokes, R., *Electrolyte Solutions*, London, 1959.
2. Wen, W.Y., *Water and Aqueous Solutions*, Horne, R.A., Ed., Wiley, 1972.
3. Bokii, G.B., *Kristallokhimiya* (Crystal Chemistry), Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1960.
4. Huot, J.-Y., and Jolicoeur, C., *The Chemical Physics of Solvation*, Dogonadze, R. et al., Eds., Amsterdam: Elsevier, 1985, part A.
5. Buchner, J.K. and Jorgensen, W.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, p. 2507.
6. Hawlicka, E. and Dlugoboski, T., *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 268, p. 325.
7. Buslaeva, M.N. and Samoilov, O.Ya., *The Chemical Physics of Solvation*, Dogonadze, R. et al., Eds., Amsterdam: Elsevier, 1985, part A.
8. Gaiger, A., Rodnikova, M.N., and Zasytkin, S.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 1995, vol. 69, no. 7, p. 1322.
9. Poltev, V.I., Groichina, T.I., and Malenkov, G.G., *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 1989, vol. 2, no. 2, p. 413.
10. Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madara, J.D., et al., *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 79, p. 926.
11. Jorgensen, W. and Tirado-Rives, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, vol. 110, no. 6, p. 1657.
12. Turner, J.Z., Soper, A.K., and Finney, J.L., *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 1102, no. 13, p. 5438.

## ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.74

### МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИИ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЕВОГО ИОНА

© 2001 г. М. Н. Родникова, А. Гайгер, С. А. Засыпкин

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

С помощью метода молекулярной динамики изучены структурные и динамические характеристики гидратации тетраметиламмониевого иона. Исследован водный кластер 1 ион–509H<sub>2</sub>O и системы с кубическими периодическими граничными условиями: 1 ион–209H<sub>2</sub>O, 1 ион–214 H<sub>2</sub>O и 1 ион–219H<sub>2</sub>O. Исследование систем различной плотности показало неравнозначность положений четырех метильных групп, три из которых находятся на более близком расстоянии друг от друга, одна – расположена отдельно. Полученные результаты объяснены упругостью пространственной сетки Н-связей воды. Динамические характеристики гидратной воды не отличаются от характеристик чистой воды, что подтверждает высказанное нами ранее предположение о нахождении тетраметиламмониевого иона на границе между отрицательной и гидрофобной гидратацией. Количество “испорченных” Н-связей в гидратной воде тетраметиламмониевого иона меньше, чем вблизи иона цезия, что указывает на меньшую подвижность молекул воды и связано со значительно большим размером (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-иона и создаваемым им “эффekten препятствия”.

Тетраалкиламмониевые ионы – однозарядные ионы больших размеров: радиус тетраметиламмониевого иона равен 3.47 Å, тетрабутиламмониевого – 4.94 Å [1, 2]. Они являются как бы промежуточным звеном между катионами щелочных металлов (радиус иона Cs<sup>+</sup> – 1.65 Å [3]) и большими поверхностно-активными ионами, что позволило назвать их “псевдо-суфрактанты” [2]. Водные растворы солей тетраалкиламмониевых ионов были исследованы различными физико-химическими методами [2, 4], включая методы компьютерного моделирования [5, 6]. Результаты этих исследований показали двойственный характер гидратации этих ионов: гидрофильный, обусловленный небольшим зарядом, и гидрофобный, связанный с большим размером этих ионов. В разных свойствах проявляется тот или иной характер гидратации.

Ранее [7] были рассчитаны динамические характеристики гидратации однозарядных ионов и показано, что (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-ион находится вблизи границы между отрицательной и гидрофобной гидратацией, а динамические характеристики гидратации (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-иона такие же, как у иона лития. Вблизи тетрабутиламмониевого иона молекулы воды живут значительно больше времени, чем в гидратной оболочке ионов щелочных металлов.

Цель нашей работы – исследование гидратации тетраметиламмониевого иона на молекулярном уровне и выявление ее механизма. Для решения этой задачи наиболее информативным является метод молекулярной динамики – компьютерный эксперимент. Ранее мы использовали этот метод для исследования водных кластеров катионов ще-

лочных металлов: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>. Установлено увеличение подвижности молекул воды вблизи ионов K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> и выявлен механизм их отрицательной гидратации. Малая поверхностная плотность зарядов этих ионов не позволяет разрушить сетку Н-связей воды, но достаточно ее искажает. На распределении по углам Н-связей виден максимум вблизи 90°, который ассоциирован нами с “бифуркатной” водородной связью, рассматриваемой как дефект пространственной сетки [8]. Именно с увеличением количества дефектов в пространственной сетке водородных связей воды связан рост подвижности молекул воды вблизи достаточно больших однозарядных ионов. Представляло интерес исследовать гидратацию однозарядного иона большего размера, чем ион цезия. Поэтому нами был выбран ион (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

В продолжение наших работ с водными кластерами катионов щелочных металлов мы исследовали водный кластер ион (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>–509H<sub>2</sub>O. Потенциалом для взаимодействия молекул воды служил трехточечный потенциал Полтева–Маленкова [9], для взаимодействия ион–вода – система потенциалов OPLS. К сожалению, работа с кластером не увенчалась успехом, так как через 20 пс после начала счета ион покидал кластер и выходил за его пределы. Учитывая, что система не успела прийти к состоянию равновесия, мы все же измерили некоторые характеристики гидратации тетраметиламмониевого иона, которые будут рассмотрены ниже.

После неудачи с кластером мы исследовали водные системы различной плотности (1 ион–209H<sub>2</sub>O,

Таблица 1. Параметры тетраметиламмониевого иона

Расстояние между атомами, Å		Угол между связями, град	
N-C	1.47	CNC	113.0
C-H	1.09	NCH	109.5
N-H	2.13	HCH	109.5

1 ион-214H<sub>2</sub>O и 1 ион-219H<sub>2</sub>O с кубическими периодическими граничными условиями. Счет проводили в системе Nuser Chem с потенциалом взаимодействия для воды TIP3P; для взаимодействия ион-вода использовали систему потенциалов OPLS [10, 11]. Методом MNDO были рассчитаны параметры тетраметиламмониевого иона (табл. 1).

Распределение зарядов на атомах тетраметиламмониевого иона получено методом MNDO (рис. 1). С помощью методов MNDO и CNDO рассчитана оптимальная конфигурация димера (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O. Расчет показал, что положение молекулы воды между двумя CH<sub>3</sub>-группами, ориентированное биссектрисой угла между неподеленными парами электронов атома кислорода, создает оптимальную конфигурацию. На расстоянии 4.8 Å от атома азота в тетраметиламмониевом ионе оптимальной конфигурацией становится та, в которой молекула воды расположена около группы CH<sub>3</sub>. Потенциальные кривые взаимодействия ион-вода представлены на рис. 2.

Атом-атомный потенциал взаимодействия имеет следующий вид:

$$U_{ij} = \epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\delta_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Параметры потенциала приведены в табл. 2.

Счет проводили с помощью пакета программ Nuser Chem. Использовали куб со стороной 18.7 Å и периодические граничные условия. Время счета 30 пс. Шаг интегрирования  $5 \times 10^{-16}$  с. Расчет трех водных систем различной плотности проводили при постоянной энергии. Кроме того, была рассчитана система чистой воды с плотностью 1 г/см<sup>3</sup> (216 молекул воды в выбранном кубе). Семь молекул воды вытесняются из системы тетраметиламмониевым ионом, поэтому в качестве исходной системы выбрана система 1 ион - 209H<sub>2</sub>O. Получены структурные и динамические характеристики гидратации иона (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. Остановимся на наиболее важных результатах, позволивших выявить характер и механизм гидратации тетраметиламмониевого иона.

Из кривых радиального распределения  $C_{\text{ион-OH}_2\text{O}}$ , представленных на рис. 3 для системы 1 ион - 209H<sub>2</sub>O, можно сделать вывод о неравнозначности расположения метильных групп: три группы

находятся на более близком расстоянии друг от друга, одна группа расположена отдельно. Первый максимум кривой радиального распределения C-O для трех метильных групп имеет абсцис-

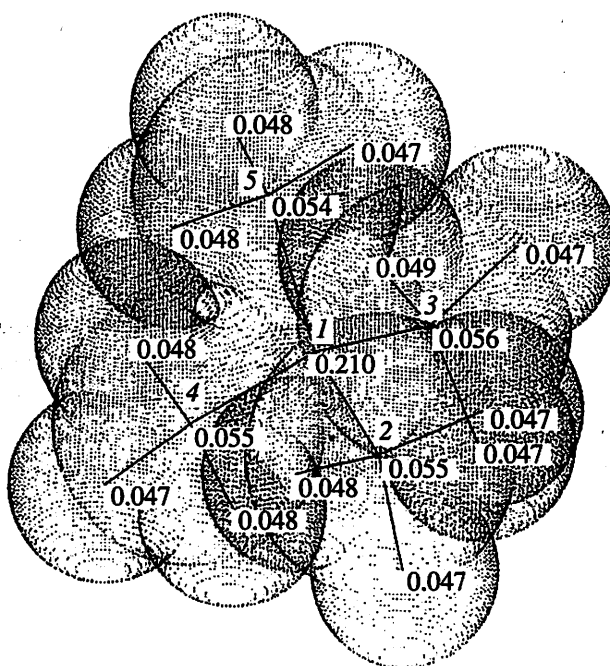


Рис. 1. Распределение зарядов на атомах тетраметиламмониевого иона. 1 - N; 2-5 - C.

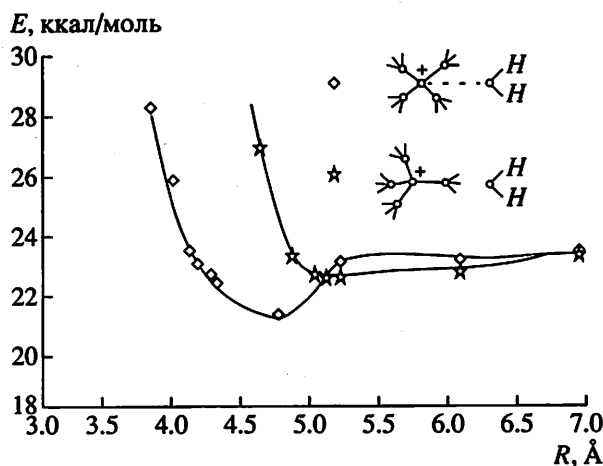


Рис. 2. Потенциальные кривые взаимодействия (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O для разных ориентаций иона.

Таблица 2. Параметры межмолекулярных потенциалов

Взаимодействующие атомы	$\delta$	$\epsilon$
N-O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	3.2	0.16
C-O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	3.6	0.1
N-H <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.0	0.0
C-H <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.0	0.0
N <sub>иона</sub> -O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.8	0.09
N <sub>иона</sub> -H <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.0	0.0
O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (1)-O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (2)	3.15	0.15
H <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (1)-O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (2)	0.0	0.0

су 3.5 Å, а для одной – 5.5 Å. Мы объясняем этот результат упругостью сетки Н-связей, стремлением пространственной сетки уменьшить гидрофобную поверхность.

На рис. 4 представлены кривые радиального распределения N<sub>иона</sub>-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> для трех исследованных водных систем различной плотности. Первый максимум на этой кривой сложный: в него входят молекулы воды, расположенные между двумя груп-

пами CH<sub>3</sub> на расстоянии 4.2 Å, молекулы воды около групп CH<sub>3</sub> на расстоянии 4.8 Å и еще один пик на расстоянии 5.2 Å в системах повышенной плотности. Второй максимум при 6.2 Å лучше всего проявляется в системе с 214 молекулами воды и исчезает в системе с 219 молекулами H<sub>2</sub>O. Сопоставление кривых радиального распределения N-O и N-H в исследованных системах показывает, что самое большое расстояние между первыми пиками на этих кривых наблюдается в системе с 214 молекулами H<sub>2</sub>O. Это указывает на ориентацию молекулы воды атомами кислорода к гидрофобной группе, причем наилучшая ориентация – в системе с 214 молекулами H<sub>2</sub>O, что подтверждается и полученными распределениями по углам  $\alpha$  ( $\alpha$  – угол между дипольным моментом молекулы воды и направлением на ион).

Анализ кривых радиального распределения O-O и O-H молекул воды в исследованных системах приводит к выводу о наибольшем количестве “испорченных” Н-связей в системе с 214 молекулами H<sub>2</sub>O. Это подтверждают гистограммы распределения по углам Н-связей (рис. 5). Если на гистограмме распределения по углам Н-связей в системе с 209 молекулами H<sub>2</sub>O отсутствуют максимумы, определяющие “испорченные” водородные связи, то в системе с 214 молекулами H<sub>2</sub>O виден максимум вблизи 90° в переходной зоне – между первой гидратной сферой и объемной водой. В [8] такой

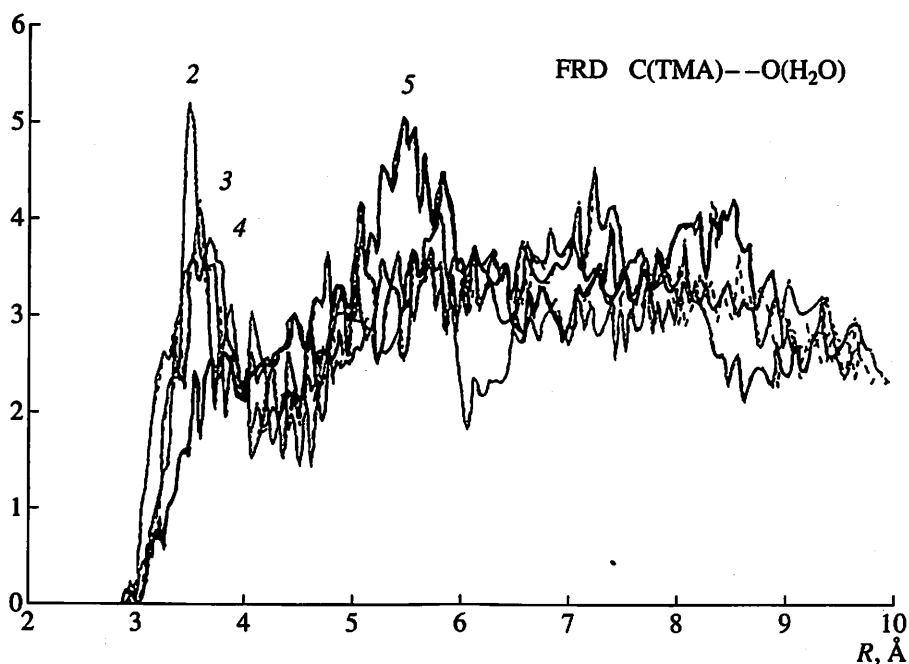


Рис. 3. Функции радиального распределения C<sub>иона</sub>-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> в системе ион-209H<sub>2</sub>O (2-5 – номера атомов C на рис. 1).

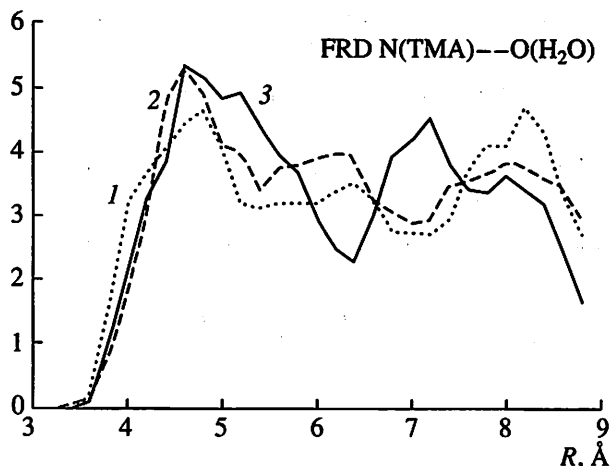


Рис. 4. Функции радиального распределения  $N_{\text{иона}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  для трех систем разной плотности: 1 – ион-209 $\text{H}_2\text{O}$ , 2 – ион-214 $\text{H}_2\text{O}$ , 3 – ион-219 $\text{H}_2\text{O}$ .

максимум отнесен к “бифуркатным” водородным связям, которые можно рассматривать как дефект пространственной сетки Н-связей. Именно по дефектам сетки идет подвижность молекул воды: чем больше дефектов, тем больше подвижность. Таким образом, судя по гистограммам, наибольшая подвижность молекул воды из трех исследованных систем должна быть в системе с 214 молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , причем реализуется она не в первой координационной сфере, где наиболее жесткая ориентация молекул воды позволяет предполагать квазиклатратное окружение, а в переходной области от первой гидратной сферы к объемной воде. Это подтверждается величинами коэффициентов самодиффузии, рассчитанными из квадратов смещения. Коэффициенты самодиффузии представлены в табл. 3 вместе с координационными числами (КЧ) тетраметиламмониевого иона.

Параллельно мы исследовали чистую воду различной плотности: 216, 221 и 226 частиц в кубической ячейке с ребром 18.7 Å и периодическими граничными условиями. Методика расчета такая же, как и для систем с ионами. Результаты расчета показали наибольшее количество “би-

Таблица 3. Координационные числа тетраметиламмониевого иона и средние коэффициенты самодиффузии молекул воды в исследованных системах

Система	КЧ иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$
1 ион – 209 $\text{H}_2\text{O}$	22	0.02
1 ион – 214 $\text{H}_2\text{O}$	23	0.12
1 ион – 219 $\text{H}_2\text{O}$	22	0.07

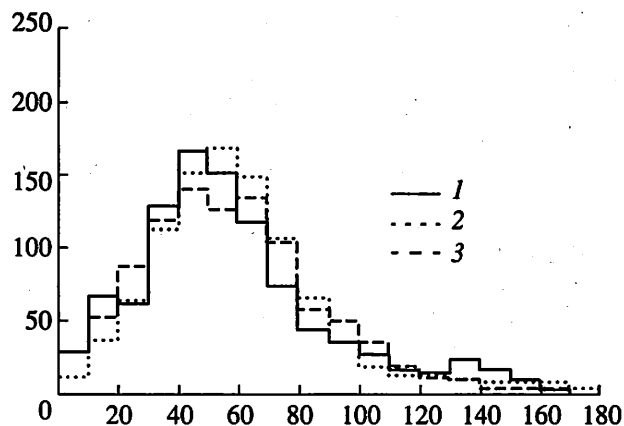


Рис. 5. Распределение по углам Н-связей в системе ион-209 $\text{H}_2\text{O}$ . 1 – первая гидратная сфера, 2 – объемная вода, 3 – промежуточная область.

фуркатных” связей в системе с 221 молекулой воды. Вероятно, дальнейшее увеличение плотности не сказывается на подвижности молекул воды.

Учитывая полученные результаты, можно сделать следующий вывод.

Тетраметиламмониевый ион благодаря своему заряду ориентирует молекулы воды неподеленными парами электронов атома кислорода, что согласуется с нейтронографическими исследованиями [12]. Из-за большого размера (термохимический радиус 3.47, стоксов – 2.04 Å [1], в расчетах мы принимали радиус тетраметиламмониевого иона 2.31 Å) ион  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  создает “эффект препятствия” для подвижности ближайших к нему молекул воды, т.е. действует как гидрофобная частица. На это указывают результаты исследования как водного кластера, так и системы 1 ион-209 $\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение плотности приводит к возникновению большего количества дефектов сетки Н-связей, что ведет к росту подвижности молекул воды; дальнейшее увеличение плотности системы ведет к обратному эффекту. Вероятно, только определенный характер дефектов пространственной сетки влияет на увеличение подвижности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32073а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 646 с.
2. Wen W.Y. // Water and Aqueous Solutions / Ed. R.A. Horne. N.Y., Wiley-Interscience, 1972.



3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960. 357 с.
4. Huot J-Y., Jolicœur C. // The chemical physics of solvation. Part A / Ed. Dogonadze R. et al. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 417.
5. Buchner J.K., Jorgensen W.L. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 2507.
6. Hawlicka E., Dlugoboski T. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 325.
7. Buslaeva M.N., Samoilov O.Ya. // The chemical physics of solvation. Part A / Ed. Dogonadze E. et al. Amsterdam: Elsevier, 1985.
8. Гайгер А., Родникова М.Н., Засыпкин С.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1322.
9. Poltev V.I., Groichina T.I., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dyn. 1989. V. 2. № 2. P. 413.
10. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madara J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
11. Jorgensen W., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 6. P. 1657.
12. Turner J.Z., Soper A.K., Finney J.L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 1102. № 13. P. 5438.