

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В.Н. Каразіна

ВОЛОБУЄВ МАКСИМ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 544.354.5:004.94

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ
ТА ЙОГО ЕЛЕКТРОЛІТНИХ РОЗЧИНІВ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 2000

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та методики викладання хімії Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, м. Харків

Науковий керівник – кандидат хімічних наук, доцент
Калугін Олег Миколайович,
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
доцент кафедри неорганічної хімії та методики викладання хімії,
м. Харків

Офіційні опоненти – доктор хімічних наук, чл.-кор. НАНУ
Присяжний Віталій Дем'янович,
директор міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАНУ,
м. Київ

доктор хімічних наук
Педаш Юрій Федорович,
завідувач відділу теоретичної хімії та астрохімії НДІ хімії Харківського
національного університету ім. В.Н. Каразіна,
м. Харків

Провідна установа: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", кафедра фізичної хімії, Міністерство освіти та науки України, м. Київ

Захист відбудеться "23" березня 2001 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80)

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці ХНУ ім. В.Н. Каразіна.

Автореферат розіслано "22" лютого 2001 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Логінова Л.П.

Загальна характеристика роботи

Актуальність роботи. Диметилсульфоксид (ДМСО) та його електролітні розчини широко застосовуються у біології, медицині та хімічній промисловості завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Можливість прогнозування макроскопічних властивостей подібних систем пов'язана з розвитком мікроскопічних уявлень про структурну організацію та динаміку частинок у чистому ДМСО і його електролітних розчинах. Наявність у іон-молекулярних системах агрегатів різноманітного складу та будови призводить до появи локальної анізотропії багатьох мікроскопічних властивостей. Використання сучасних експериментальних методів для вивчення систем із локальною анізотропністю нашою вимагається на серйозні труднощі принципового характеру, оскільки інформація, яку отримують у класичному фізико-хімічному експерименті, є усередненою по загальному об'єму системи. Методи комп'ютерного моделювання, зокрема метод молекулярної динаміки (МД), є незамінним доповненням експериментальних методів при побудові мікроскопічних моделей іон-молекулярних систем та вивченні динаміки іонної сольватації. Сучасний рівень проведення МД моделювання робить актуальною розробку послідовного та єдиного підходу в розгляді структурних і динамічних властивостей іон-молекулярних систем, а також розробку відповідного програмного забезпечення.

Мета роботи. Мета роботи полягає у розвитку концептуальних уявлень про структурну організацію та динаміку молекул ДМСО в іон-молекулярних системах на підставі аналізу впливу на ці властивості типу іона та величини його заряду, а також температури і концентрації електроліта. У роботі, зокрема, вирішуються такі задачі:

- побудова єдиного підходу в описі структурної організації розчинника і динаміки його молекул у сольватних оболонках іонів, а також розробка відповідного програмного забезпечення для проведення комп'ютерного моделювання методом МД;
- розрахунок структурних характеристик і побудова на їх підставі моделі сольватних оболонок іонів Cl^- , Na^+ та Ca^{2+} у ДМСО, а також іонних асоціатів, що утворюються в досліджених системах;
- побудова на підставі отриманих динамічних характеристик молекул ДМСО і іонів динамічної моделі поведінки вказаних частинок;
- встановлення закономірностей впливу заряду іона, температури і концентрації електроліта на структурну організацію та динамічні характеристики частинок у системах NaCl - ДМСО і CaCl_2 - ДМСО.

Наукова новизна. Запропонована та обґрунтована концепція, що дозволяє з позицій

єдиного підходу описувати особливості структурної організації сольватних оболонок іонів у термінах ймовірності розподілу координаційних центрів і орієнтації характеристичних векторів молекули розчинника. Вперше на Україні розроблено та реалізовано програмний комплекс MDNAES для МД моделювання неводних розчинників та неводних електролітних розчинів, що дозволяє досліджувати структурні та динамічні властивості іон-молекулярних систем з виділенням підсистем: сольватних оболонок іонів та об'ємного розчинника. Проведене комп'ютерне моделювання дозволило вперше запропонувати мікроскопічні моделі першої сольватної оболонки (ПСО) іонів Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} а також контактної (КП) та сольватнорозділеної іонних пар у ДМСО. Описано та пояснено анізотропію обертальної і переорієнтаційної динаміки молекул ДМСО у чистому розчиннику та сольватних оболонках іонів. На підставі комплексного аналізу динамічних властивостей іонної підсистеми і молекул ДМСО у сольватних оболонках іонів побудована динамічна модель, що описує особливості поведінки іонів у ДМСО. Розкрито сутність впливу температури і концентрації електроліта на структуру сольватних оболонок іонів та динаміку частинок у досліджених іон-молекулярних системах.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблений програмний комплекс MDNAES може бути використаний для комп'ютерного моделювання і дослідження широкого набору термодинамічних, структурних і динамічних характеристик неводних іон-молекулярних систем з метою перевірки існуючих та побудови нових теоретичних моделей та концепцій, а також для прогнозування практично важливих властивостей електролітних розчинів. Запропоновані моделі динаміки іонів і будови їх ПСО можуть бути використані для розвитку теоретичних уявлень з електропровідності та в'язкості розчинів; при створенні сучасних високоефективних хімічних джерел струму. Результати дослідження механізму переорієнтації молекул ДМСО у чистому розчиннику і сольватних оболонках іонів мають важливе значення для теорії діелектричної релаксації та інтерпретації ІЧ та КР спектрів.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планом науково-дослідної роботи "Динаміка іонної сольватації та міжчастинкові взаємодії в розчинах симетричних та несиметричних електролітів в неводних розчинниках" координаційного плану міжвузівських науково-дослідних робіт Міністерства освіти України № 01970008103 (координатор: науково-експертна рада з фізики, секція "Теплофізика і молекулярна фізика" тематика 6, розділ 6.6, тема 6.6.1.4), а також у рамках проекту № 3.3/63 "Молекулярна динаміка та спектроскопія іон-молекулярних систем" Державного фонду фундаментальних досліджень і гранта Міжнародного Фонду Дж. Сороса № UAC000-UAC2000.

Особистий внесок автора. Автором запропоновано та розвинуто концепцію дослідження структури сольватних оболонок іонів в термінах орієнтації характеристичних векторів молекул, що входять до складу найближчого оточення іону. Виконано комп'ютерне моделювання систем NaCl – ДМСО і CaCl_2 – ДМСО. На підставі проведеного аналізу отриманих із МД моделювання результатів запропоновано структурні моделі ПСО іонів Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} і КП у ДМСО, визначено механізми переорієнтації молекул ДМСО і руху іонів. Використані у роботі комп'ютерні програми написані у співавторстві зі студентом Колесником Я.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати були представлені на 6-й та 7-й міжнародних конференціях "The problems of solvation and complex formation in solutions" (Іваново, 1995, 1998 pp.), 2-ому Українському електрохімічному з'їзді (Дніпропетровськ,

1999 р.), Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Харків, 2000 р.) та конференції “International Workshop On Dynamics In Confinement” (Гренобль, 2000 р.).

Публікації результатів наукових досліджень. За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті в фахових виданнях та тези 5-ти доповідей на українських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел й додатку. Загальний обсяг роботи 186 стор. На 80 стор. розміщено 51 рисунок та 26 таблиць. Список використаних джерел містить 105 найменувань.

Основний зміст роботи

У вступі обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, показана її актуальність, сформульовані мета та задачі роботи, відображена новизна і практична цінність отриманих результатів.

У першому розділі наведено літературний огляд даних про структуру і динамічні характеристики чистого ДМСО та його електролітних розчинів, отриманих як у класичних фізико-хімічних експериментах, так і за допомогою комп'ютерного моделювання. Охарактеризовано загальний стан досліджень у даній галузі. Показано протиріччя літературних даних щодо структурної організації систем, які розглядаються. Зокрема, відзначено суттєву розбіжність в оцінці вкладів димерів ДМСО з паралельною й антипаралельною орієнтацією молекул і відсутність однозначного висновку щодо структури ДМСО та його електролітних розчинів. Показано потребу в створенні мікроскопічних моделей структурної організації вказаних систем, а також моделей руху молекул ДМСО та іонів. Відзначено, що тільки розробка таких моделей дозволить суттєво просунутися в розумінні процесів, що протікають на мікрорівні та впливають на макрохарактеристики системи. Для ефективної побудови моделей без значних матеріальних і часових витрат обрано метод МД, який набув в останнє десятиріччя широкого розповсюдження як потужний інструмент побудови таких моделей завдяки можливості дослідження не тільки структурних, а й динамічних характеристик системи. На підставі аналізу сучасного стану методики проведення МД моделювання зроблено висновок про принципову придатність цього методу в якості інструменту для вирішення поставлених задач.

У другому розділі описана методика проведення МД моделювання. Розглянуто фундаментальні характеристики, що використовуються у комп'ютерному моделюванні для опису структури та динаміки іон-молекулярних систем, такі, як функції радіального розподілу (ФРР), просторові кореляційні функції характеристичних векторів молекул та часові автокореляційні функції (АКФ). Особливу увагу приділено проблемі вибору моделі молекули, аналітичної форми та параметрів потенціалу межчастинкової взаємодії. Критеріями такого вибору є відтворення в комп'ютерному моделюванні одночасно термодинамічних, структурних та динамічних характеристик розчинника. Лише за таких умов за допомогою МД моделювання можна отримати достовірну інформацію щодо мікроструктури та динаміки, яка недоступна у фізико-хімічному експерименті. Показано, що найбільшою мірою наведеним вимогам відповідає чотирьохцентрова модель молекули ДМСО (рис. 1). Міжчастинкові взаємодії описувались за атом-атомною схемою як сума потенціалів Леннард-Джонса та кулонівського у формі

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (1)$$

з параметрами, наведеними в таблиці 1.

Вперше розроблена концепція єдиного підходу до вивчення структури сольватних

оболонки іонів, що полягає у введенні основного й додаткового центрів координації стосовно катіона й аніона (рис. 1). Показано доцільність виділення для розгляду в іон-молекулярних системах першої та другої сольватних оболонок іонів (PCO, DCO), а також об'ємного розчинника в нескінченно розведених розчинах; PCO, області перекриття PCO протиіонів (OPPCO) й об'ємного розчинника в розчинах кінцевої концентрації. Описано методику проведення МД моделювання на основі авторського програмного комплексу MDNAES. Системи, що моделювалися, являли собою кубічну комірку з довжиною ребра, обчисленою з експериментальної густини. Чистий ДМСО був представлений 216 молекулами, а системи, що містять іони, отримані шляхом заміни відповідного числа молекул розчинника іонами (табл. 2). Моделювання всіх систем проводилося при 298 К, а систем 1 - 4 додатково при 398 К.

Таблиця 1. Параметри атом-атомних потенціалів для чотирьохцентрової моделі молекули ДМСО та іонів.

Параметр	O	S	C	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺
s, нм	0.263	0.356	0.366	0.486	0.273	0.236
e, кДж/моль	1.7154	1.2970	0.9414	0.168	0.358	1.89
q, (e)	-0.459	+0.139	+0.160	-1	1	2
r(SO) = 0.153 нм, r(SC) = 0.195 нм, POSC = 106.75°, PCSC = 97.4°						

Було використано періодичні граничні умови. Корекція потенціалу на межі комірки виконувалася методом зсунутої сили й реакційного поля для коротко- і дальнодіючих взаємодій відповідно. Інтегрування рівнянь руху проводилося з використанням оригінального алгоритму. Моделювання виконане в NVT ансамблі з застосуванням термостата Берендсена.

Таблиця 2. Склад досліджених систем.

Система	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	CaCl ₂	NaCl					
Електроліт	0	1	1	1	1	1	2	4	8	1	2
ДМСО	216	215	215	215	213	210	204	192	214	212	208

Одержані за результатами моделювання чистого ДМСО зміна ентальпії випарювання $D_{\text{var}}H^0_{298} = 52.3 \pm 0.3$ кДж/моль, коефіцієнт дифузії центра мас молекули ДМСО $D_{298} = 1.064 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ та час релаксації вектора дипольного моменту (**m**) $t_{298} = 10.7$ пс

узгоджуються з експериментом (відповідно 52.2 кДж/моль, $0.844 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ та 10.6 пс), що свідчить як про адекватність обраної моделі молекули, так і про валідність використаного програмного комплексу MDNAES.

У третьому розділі досліджена структурна організація та динаміка молекул чистого ДМСО при 298 та 398 К. Обчислені атом-атомні ФРП (рис. 2) дозволяють ідентифікувати взаємозалежність орієнтації зв'язків **S=O** та векторів **m** найближчих молекул, але не дають можливості однозначно визначити наявність асоціату та його структури. Особливістю ДМСО є те, що асоціати з можливою паралельною й антипаралельною орієнтацією зв'язків **S=O** дають багато в чому схожі положення піків на ФРП S-S і O-O. Для вирішення цієї проблеми було спеціально побудовано функцію ймовірності розподілу взаємної орієнтації векторів **m** в залежності від відстані між центрами мас молекул та кута між векторами **m**. Показано переважний внесок димеру з антипаралельною орієнтацією зв'язків **S=O** на коротких відстанях (рис. 3).

Температура виступає згладжуючим чинником щодо усіх ФРР, але максимуми при підвищенні температури з 298 К до 398 К не змінюють свого положення. Така поведінка функцій обумовлена міцністю існуючих асоціатів за рахунок інтенсивних

диполь-дипольних взаємодій. Аналіз потенціалу середньої сили $W_{ij}(r) = -kT \ln g_{ij}(r)$ показав, що температурні зміни ФРР пов'язані виключно з посиленням теплового руху частинок без зміни характеру міжчастинкових взаємодій в системі.

Висновок про наявність асоціатів у ДМСО підтверджується аналізом АКФ лінійної швидкості центру мас молекул ДМСО $C_{VV}(t)$ і компонент кутової швидкості молекул ДМСО уздовж головних осей інерції $C_{Wx}(t)$, $C_{Wy}(t)$ і $C_{Wz}(t)$. Наявні в літературі дані про обертальну і переорієнтаційну динаміку молекул ДМСО дуже бідні, що робить подібний аналіз особливо актуальним.

Показано, що обертання молекул ДМСО є істотно анізотропним. Анізотропією характеризується переорієнтаційна динаміка молекул цього розчинника, вивчена на основі АКФ поліномів Лежандра першої і другої ступенів характеристичних векторів

($S=O$, m , eX , eY , eZ) одиничної довжини (u): $C(P_1(u, t)) = \langle u(0)u(t) \rangle_i$

$C(P_2(u, t)) = \langle (3(u(0)u(t))^2 - 1) / 2 \rangle$. Встановлено, що чітко виділеним напрямком є напрямок вектора m , з яким у значній мірі співнаправлені вектор зв'язку $S=O$ та одиничний вектор уздовж осі інерції Y . Переорієнтація цих векторів відбувається набагато повільніше, ніж векторів уздовж осей інерції X і Z . Обертання ж навколо останніх двох осей є набагато більш загальмованим, ніж навколо Y осі (рис. 4): глибина мінімуму на АКФ кутової швидкості для Y компоненти складає -0.169, а для X і Z компонент — -0.227 та -0.236 відповідно при однаковому положенні мінімуму при 0.2 пс. Така поведінка молекул ДМСО пояснюється високим ступенем асоціації ДМСО, у першу чергу присутністю димерів.

Четвертий розділ присвячений вивченню структурної організації нескінченно розведених розчинів, а також динаміки молекул ДМСО в цих системах. Порівняння отриманих характеристик, зокрема, коефіцієнтів дифузії іонів у розчині (табл. 3) з експериментальними даними показало придатність обраної моделі іон-молекулярних взаємодій.

Таблиця 3. Коефіцієнти дифузії центра мас молекул ДМСО та іонів, розраховані відповідно за абсолютними і середньоквадратичними зміщеннями та за формулою Гріна-Кубо.

Система			
$D \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	$Cl^- + \text{ДМСО}$	$Na^+ + \text{ДМСО}$	$Ca^{2+} + \text{ДМСО}$
ДМСО, ПСО	0.81 / 0.89 / 1.18	0.50 / 0.52 / 0.31	0.33 / 0.33 / 0.43
ДМСО, ВСО	0.84 / 0.83 / 1.17	0.68 / 0.71 / 0.83	0.78 / 0.81 / 0.81
ДМСО, об'єм	1.01 / 1.03 / 1.17	0.97 / 1.00 / 1.07	0.99 / 1.02 / 1.03
Іон	1.23 / 1.38 / 1.02 (0.65)	0.30 / 0.31 / 0.38 (0.40)	0.26 / 0.25 / 0.24 (0.48)

У дужках наведені експериментальні значення.

У ході дослідження виявлена наявність в іонів двох структурно виражених сольватних оболонок, межі яких визначаються положеннями мінімумів характеристичної ФРР

(іон – O для катіонів та іон – C для Cl^-). Структура розчинника поблизу іона детально вивчена як за допомогою іон-атомних ФРР (рис. 2), так і в термінах орієнтації характеристичних векторів (рис. 5). Встановлено істотні відмінності в орієнтації молекул ДМСО навколо катіонів (Na^+ і Ca^{2+}) та аніона Cl^- . Навколо катіонів молекули

розчинника намагаються орієнтуватися таким чином, щоб вектори $\mathbf{S}=\mathbf{O}$ були орієнтовані по радіальних лініях, що виходять з іона. Вплив величини заряду полягає в більш жорсткій координації молекул навколо Ca^{2+} , у порівнянні з Na^{+} , що виявляється на розподілі косинуса кута між характеристичними векторами в ПСО: ширина розподілу для Na^{+} складає 90° , а для Ca^{2+} - 60° . Максимум для Ca^{2+} розташований точно в 0° , причому його висота в три рази більше висоти максимуму розподілу для Na^{+} , що лежить біля 50° . У ПСО Cl^- молекули ДМСО орієнтуються таким чином, щоб центр із найбільшим позитивним зарядом (С) розташовувався якнайближче до аніона, а центр із найбільшим негативним зарядом (О) - якнайдалі від нього. Ця тенденція в орієнтації молекул накладає обмеження на розташування молекул навколо іона, але набагато менші, ніж у випадку катіонів, про що можна судити і за орієнтацією характеристичних векторів у ПСО.

На підставі проведеного аналізу просторових кореляцій вперше запропонована модель найбільш ймовірної орієнтації молекул ДМСО навколо іонів у нескінченно розведених розчинах (рис. 6). Вважаючи молекулу ДМСО нерухомою, місце розташування іонів можна уявити у вигляді основи конусів із різними кутами при вершині, по-різному спрямованими щодо молекули для катіонів і аніона. Більший кут при вершині відповідає менш жорсткій координації молекул навколо іона.

Геометрія сольватних оболонок вивчена на підставі розподілу координаційних центрів молекул навколо іона, що будується в системі координат, пов'язаною з іоном. Ця координатна система орієнтована таким чином, щоб вісь $\mathbf{Z}$ була спрямована на один із найближчих координаційних центрів, а площина $\mathbf{ZY}$ містила другий центр. Аналіз

показав (рис. 7), що у випадку Na^{+} реалізується октаедрична конфігурація розташування координаційних центрів навколо іона: чотири атоми кисню утворюють на площині кільце, а два інших атоми лежать на осі $\mathbf{Z}$ вище і нижче площини кільця. Для Ca^{2+} це квадратна антипризма, а у випадку Cl^- розподіл центрів координації молекул ДМСО в межах ПСО є сферично симетричним.

На підставі дослідження АКФ лінійної швидкості центру мас $\mathbf{CvV}(t)$ у сольватних оболонках іонів виявлена відмінність у впливі іонів різного типу на трансляційну динаміку молекул розчинника. Показано, що аніон не має помітного впливу навіть у ПСО, тоді як катіони значно гальмують трансляційну рухомість молекул ДМСО.

Положення мінімумів на АКФ зміщуються від 0.44 пс для чистого ДМСО до 0.12 пс в ПСО Ca^{2+} і 0.20 пс в ПСО Na^{+} . Вплив іонів на обертальну динаміку є анізотропним: $\mathbf{Y}$ компонента практично не модифікується (рис. 4), що пояснюється близькою спрямованістю з цим напрямком вектора $\mathbf{m}$. Розташування молекул ДМСО навколо катіонів з орієнтацією векторів $\mathbf{m}$ по радіальних лініях, що виходять з іона, має наслідком можливість вільного обертання молекул навколо осі $\mathbf{Y}$. Обертання навколо двох інших осей ускладнене: обертання навколо осі $\mathbf{X}$ фактично зводиться до лібрації. Анізотропним є також вплив іонів на переорієнтаційну динаміку. Цей вплив є зворотним впливу на обертальну динаміку: АКФ одиничних векторів, спрямованих уздовж осей $\mathbf{X}$ і $\mathbf{Z}$ практично не модифікуються (рис. 4).

Аналіз АКФ поліномів Лежандра першого та другого ступенів характеристичних векторів ($\mathbf{S}=\mathbf{O}$, $\mathbf{m}$, $\mathbf{eX}$, $\mathbf{eY}$, $\mathbf{eZ}$) дозволив установити механізм релаксації досліджуваних векторів у сольватних оболонках іона й об'ємного розчинника (табл. 4). Близькість відношення часів релаксації векторів $\mathbf{S}=\mathbf{O}$, $\mathbf{m}$ і $\mathbf{eY}$ до 3 у сольватних оболонках катіонів

указує на дебаєвський характер релаксації, тоді як релаксація векторів eX і eZ , відношення часів для яких складає біля 1.5, має вільно-дифузійний характер. Підвищення температури призводить до прискорення релаксації усіх векторів, але не змінює її механізму.

Таблиця 4. Часи релаксації АКФ поліномів Лежандра першого ступеня й відношення часів релаксації АКФ поліном першого й другого ступенів в об'ємному розчиннику, ПСО і ВСО іона при 298 К.

Функція	Чистий ДМСО		Cl ⁻ +ДМСО		Na ⁺ +ДМСО		Ca ²⁺ +ДМСО	
S _{uu} (t)	Час релаксації АКФ, пс							
m·m	10.7 (2.5)	11.3 (2.5)	29.5 (2.4)	11.1 (2.3)		11.4 (2.2)	57.2 (3.0)	16.1 (2.5)
	11.3 (2.4)	191.6 (3.0)	33.2 (2.9)					
S=O·S=O	10.4 (2.4)	10.7 (2.4)	22.2 (2.7)	12.1 (2.4)		11.3 (2.3)	47.1 (2.9)	15.3 (2.2)
	11.0 (2.4)	119.8 (3.1)	31.6 (3.1)					
eX·eX	7.6 (1.9)	7.9 (1.9)	9.1 (1.0)	9.7 (2.3)	7.5 (1.7)	12.5 (1.3)	10.0 (2.2)	7.6 (1.8)
	(1.0)	12.1 (1.2)						15.5
eY·eY	10.3 (2.5)	10.9 (2.5)	27.3 (2.3)	10.8 (2.3)		11.1 (2.2)	52.3 (2.9)	15.5 (2.5)
	11.1 (2.4)	138.2 (3.0)	30.2 (3.0)					
eZ·eZ	6.9 (2.0)	7.3 (2.0)	9.1 (1.4)	7.3 (1.9)	7.3 (1.6)	13.8 (1.4)	8.2 (2.3)	7.2 (2.1)
	(1.3)	11.3 (1.4)						17.0

Встановлено, що Ca^{2+} і Na^+ формують навколо себе дві сольватні оболонки, структура і динаміка молекул ДМСО в яких відрізняється від об'ємного розчинника. Для Cl^- можлива лише структурна ідентифікація ПСО, тоді як динаміка молекул в найближчому оточенні іону майже не відрізняється від динаміки в об'ємному розчиннику.

У п'ятому розділі проаналізовано концентраційні зміни в структурній організації сольватних оболонок і динаміку молекул розчинника в них. У діапазоні концентрацій 0.066-0.576 моль/дм³ і 0.066-0.268 моль/дм³ для систем $CaCl_2$ - ДМСО і $NaCl$ - ДМСО відповідно вдалося зафіксувати наявність іонних асоціатів двох типів: сольвато розділених і контактних іонних пар (СРІП і КІП). Встановлено, що підвищення концентрації електроліту призводить до утворення зазначених асоціатів та викликає руйнування ВСО всіх іонів. З огляду на це, визнане доцільним виділення таких підсистем: ПСО іона, область перекривання ПСО (ОППСО) протиіонів і об'ємного розчинника.

З метою детального вивчення впливу протиіону та концентрації електроліта додатково до середніх координатних чисел ($\langle KЧ \rangle$) іонів (рис. 7) за спеціальним алгоритмом були побудовані функції розподілу ймовірності КЧ у ПСО іонів (рис. 8). Встановлено, що ці функції для катіонів є унімодальними з максимумами, що співпадають з $\langle KЧ \rangle$. Для хлорид-іону функція розподілу ймовірності КЧ близька до гаусової кривої, при цьому форма функції не змінюється зі зміною концен-трації чи протиіону; зміню-ється лише її положення. У розведених розчинах катіони виявляють єдине КЧ, 6 для Na^+ і 8 для Ca^{2+} , тоді як спектр значень КЧ аніона широкий і в нескінченно розведеному розчині. У більш концентрованих розчинах КЧ катіонів зменшується на 1-2 одиниці за рахунок заміни молекули розчинника на протиіон. Встановлено, що в розчинах $NaCl$ розподіл КЧ для Cl^- при всіх концентраціях має незмінне положення максимуму - 8, тоді як у системах із $CaCl_2$ воно зміщується вбік менших значень. Така поведінка КЧ Cl^- пов'язана з тим, що в ОППСО Na^+ - Cl^- молекули ДМСО орієнтуються менш жорстко навколо однозарядного

катіона, що дозволяє їхнім центрам координації Vis не виходити за межі ПСО Cl^- . Більш сильний вплив Ca^{2+} на молекули ДМСО з ОППСО виводить їхні центри Vis із ПСО Cl^- , і це призводить до зниження КЧ аніона.

На підставі аналізу структури сольватних оболонок іонів, що входять у КІП, вперше запропонована двохвимірна модель орієнтації молекул ДМСО навколо КІП (рис. 9). КІП утворюється шляхом видалення однієї (рідше - двох) молекули ДМСО з ПСО іона із заміною її на протиіон. Кожен з іонів зберігає навколо себе своє молекулярне оточення з тієї сторони пари, де відсутній протиіон. В області конкуренції впливу обох іонів молекули ДМСО мають орієнтацію, характерну для ПСО ізольованого катіона.

Встановлено, що концентраційні зміни на АКФ лінійної й кутової швидкостей, а також переорієнтаційних АКФ, мають однаковий характер і свідчать про посилення взаємодії молекул розчинника зі своїм найближчим оточенням. Тотожність поведінки молекул розчинника в ОППСО та ПСО катіона вказує на домінуючий вплив катіона на динаміку молекул, які входять до ОППСО. Концентраційні зміни коефіцієнтів дифузії (табл. 5) описані на підставі припущення про наближення системи до межі повної сольватації з домінуючим впливом катіона на трансляційну рухливість усіх компонентів системи.

Таблиця 5. Концентраційні зміни трансляційних коефіцієнтів дифузії молекул ДМСО та іонів.

Частинки та їх локалізація	Число молекул електроліта в системі				
$D \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	1	2	4	8	
ДМСО, об'єм (CaCl_2)			1.02	0.85	0.66 0.28
ДМСО, ПСО Cl^- (CaCl_2)			0.91	0.80	0.52 0.26
Na^+	0.68	0.59	0.52	—	
Ca^{2+}	0.46	0.41	0.30	0.16	
ДМСО, ОППСО	NaCl	0.57	0.48	0.51	—
CaCl_2	0.61	0.63	0.23	0.17	
Іон Cl^- (CaCl_2)	0.95	0.87	0.51	0.22	
Na^+	0.41	0.30	0.29	—	
Ca^{2+}	0.22	0.23	0.15	0.07	

Примітка. Курсивом виділені величини, що відносяться до перенасичених (по відношенню до електроліту) систем.

У шостому розділі вивчена динаміка іонів. Вигляд АКФ $S_{VV}(t)$ Ca^{2+} і Na^+ (рис. 10) вказує на наявність значної осциляції, котра відсутня в аніона. Звертає на себе увагу подібність АКФ швидкості Cl^- та лінійної швидкості центру мас молекули ДМСО, що вказує на схожість механізмів руху цих частинок. Останній висновок підтверджується й близькістю коефіцієнтів дифузії Cl^- та ДМСО (табл. 3). Обчислені на основі АКФ відповідні спектри загальмованих трансляцій (рис. 10) дозволяють дати кількісний опис руху іонів. Спектри катіонів мають чітко виражений єдиний пік, що відповідає коливанням іона всередині клітини з молекул, які входять до його ПСО. Частота коливань Na^+ , отримана в комп'ютерному експерименті (270 см^{-1}), добре узгоджується з результатами ДІЧ спектроскопії (200 см^{-1}) й може служити кількісною характеристикою інтенсивності взаємодії іона з молекулярним оточенням.

Показано, що часова залежність АКФ катіонів найбільш адекватно може бути описана за допомогою моделі затухаючих осциляцій:

$$C_{\text{VV}}(t) = C_{\text{vib}}(t)C_{\text{dif}}(t) = \cos(at)\exp(-bt), \quad (2)$$

де $C_{\text{vib}}(t), C_{\text{dif}}(t)$ — коливальна й дифузійна складова відповідно. Цей факт вказує на суттєвий внесок коливальної складової в трансляційну рухомість катіонів через електролітний розчин.

Спектр АКФ швидкості Cl^- подібний до спектру для АКФ лінійної швидкості центру мас чистого розчинника та вказує на принципово інший механізм руху цих частинок.

ВИСНОВКИ

В роботі розвинено один з найпотужніших методів комп'ютерного експерименту — молекулярно динамічне моделювання іон-молекулярних систем; за його допомогою розв'язано наукову проблему мікроскопічного опису структури та динаміки іонних сольватів у диметилсульфоксиді і на цій основі запропоновано структурно-динамічні моделі розчинів електролітів в широкому інтервалі концентрацій.

1. Запропонована й обґрунтована концепція основних і додаткових центрів координації іонів по відношенню до молекул розчинника, а також характеристичних векторів молекули розчинника для детального дослідження мікроструктури іон-молекулярних систем, і в першу чергу першої сольватної оболонки (ПСО) іонів.

2. З використанням об'єктно-орієнтованого підходу мовою C++ вперше розроблений і реалізований програмний комплекс MDNAES для молекулярно динамічного моделювання іон-молекулярних систем з метою дослідження структурних і динамічних характеристик іонної сольватації на мікроскопічному рівні.

3. Аналіз функцій радіального розподілу й орієнтації векторів дипольного моменту свідчить про те, що в чистому ДМСО домінує вплив асоціатів з антипаралельною орієнтацією векторів дипольного моменту (та зв'язків $\text{S}=\text{O}$) на структуру цього розчинника. Наявність подібних асоціатів призводить до анізотропії обертальної та переорієнтаційної динаміки молекул ДМСО.

4. На підставі аналізу просторових кореляцій молекул ДМСО запропоновані моделі переважної орієнтації молекул розчинника в ПСО іонів. Дослідження розподілу центрів координації молекул ДМСО навколо іонів, а також координаційних чисел іонів

дозволили встановити, що ПСО катіонів представляють собою октаедр для Na^+ і квадратну антипризму для Ca^{2+} . У ПСО Cl^- розподіл центрів координації молекул ДМСО є близьким до сферично симетричного.

5. Аналіз динаміки молекул ДМСО, виконаний із використанням апарату автокореляційних функцій лінійної швидкості центру мас і кутової швидкості молекул ДМСО, а також одиничних векторів дипольного моменту, зв'язку $\text{S}=\text{O}$ й головних осей інерції показав, що для катіонів характерна наявність двох сольватних оболонок, що структурно і динамічно ідентифікуються, у яких коефіцієнти дифузії молекул ДМСО закономірно зменшуються по мірі наближення до іону. Аніон не впливає на динаміку навіть найближчого молекулярного оточення. Характер змін АКФ компонент кутової швидкості й переорієнтаційних АКФ молекул ДМСО свідчить про анізотропію впливу катіонів на обертальний і переорієнтаційний рух молекул розчинника. На обертання молекул навколо напрямку дипольного моменту іони істотно не впливають, тоді як переорієнтація векторів, що мають напрямок, близький до вектора дипольного моменту, істотно уповільнюється. Механізм обертання молекул навколо осей інерції,

перпендикулярних вектору дипольного моменту, модифікується катіонами від згасаючого обертання в чистому ДМСО до сильно загальмованого обертання в ПСО Na^+ і лібрації в ПСО Ca^{2+} . Механізм переорієнтування молекул ДМСО навколо напрямку дипольного моменту близький до дебаєвського, а щодо інших осей інерції - до вільно-дифузійного.

6. Підвищення температури від 298 до 398 К не призводить до зміни геометрії ПСО катіонів і механізму переорієнтаційної релаксації молекул ДМСО. У зазначеному діапазоні температур руйнуються ВСО всіх іонів і послаблюється ПСО Cl^- .

7. Аналіз концентраційної залежності структурних характеристик систем CaCl_2 -ДМСО і NaCl -ДМСО показав, що з підвищенням концентрації електроліту в розчині утворюються тривкі асоціати — сольватнорозподілені й контактні (КП) іонні пари. Вперше

запропонована мікроскопічна модель сольватних оболонок КП $[\text{NaCl}]^0_s$ і $[\text{CaCl}]^+_s$. Встановлено, що динамічна поведінка молекул ДМСО у всіх областях розчину з підвищенням концентрації наближається до поведінки в ПСО катіона.

8. На підставі аналізу АКФ лінійної швидкості центру мас молекул ДМСО й іонів, а також їхніх спектрів загальмованих трансляцій запропонована мікроскопічна модель трансляційного руху сольватованих іонів. Механізм руху Cl^- близький до дифузійного, у той час як для Na^+ і Ca^{2+} характерний рух разом з "клітиною" із молекул розчинника, у якій вони чинять інтенсивні коливання.

Основний зміст дисертації викладено у роботах

1. Волобуев М.Н., Калугин О.Н., Ищенко А.В. Особенности компьютерного моделирования жидкого диметилсульфоксида методом молекулярной динамики. // Вест. Харьк. ун-та. Хим. науки. – 1997. – № 1. С. 3-15.
2. Калугин О.Н., Адья А.К., Иванов В.В., Волобуев М.Н. Микроструктура сольватоккомплексов NiCl_2 в метаноле: комплиментарность методов рассеяния нейтронов и молекулярного моделирования. // Вопросы химии и хим. технологии. – 1999. - № 1. – С. 139-142.
3. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики // Вест. Харьк. ун-та. Химия. – 1999. - № 454. Вып. 4 (27). – С. 58-79.
4. Kalugin O.N., Volobuev M.N., Ishchenko A.V., Adya A.K. Structure and dynamics of Na^+ and Cl^- solvation shells in liquid DMSO: molecular dynamics simulation. // J. Mol. Liquids. –2000. – Vol. 85, № 3. P. 299-312.
5. Спектроскопия молекулярной динамики ацетонитрила в электролитных растворах. / Калугин О.Н., Нерух Д.А., Еременко С.А., Волобуев М.Н., Вьюнник И.Н. // 6-я Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах", Иваново, 10-12 октября 1995 г. – 1995. – S-33.
6. Structure and dynamics of ion solvation shells in DMSO: molecular dynamics simulation. / Kalugin O.N., Volobuev M.N., Ishchenko A.V., Pichugin K.Y., Adya A.K. // 7-а Міжнародна конференція "The problems of solvation and complex formation in solutions", Ivanovo, 29 June – 2 July 1998. – 1998. – P. 461.
7. Метрологические вопросы компьютерного моделирования растворов электролитов методом молекулярной динамики. / Волобуев М.Н., Колесник Я.В., Калугин О.Н. // Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, Харків, 15-19 травня 2000 р. – 2000. – С.31.

8. Dynamics and Structure of Ion Solvation Shells in Dimethyl Sulfoxide Solutions: Molecular Dynamic Simulations. / Oleg N. Kalugin, **Maxim N. Volobuev**, Yaroslav V. Kolesnik, Ashok K. Adya and Rebie M. N. Jallah. // International Workshop On Dynamics In Confinement, Grenoble, France, 26-29 January 2000. – 2000. – P. 43.

аннотация

Волобуев М.Н. - Компьютерное моделирование диметилсульфоксида и его электролитных растворов методом молекулярной динамики. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия. Харьковский национальный университет им.

В.Н. Каразина, Харьков. 2000.

В работе дано описание структурной организации чистого ДМСО и его электролитных растворов на микроскопическом уровне, полученное на основании молекулярно динамического моделирования указанных систем. Помимо классического аппарата ФРП для анализа использована разработанная концепция ориентации характеристических векторов молекулы растворителя в сольватных оболочках ионов. Установлено, что в чистом ДМСО доминирующей формой ассоциата является димер с антипараллельной ориентацией связей $S=O$ и векторов m .

Применение концепции координационных центров и характеристических векторов к бесконечно разбавленным растворам электролитов (1 ион + 215 молекул ДМСО) позволило предложить модель ориентации молекул ДМСО в первых сольватных оболочках (ПСО) ионов, а также с единых позиций объяснить концентрационные изменения структуры сольватных оболочек. Изучение распределения центров координации молекул ДМСО вокруг ионов, а также координационных чисел ионов позволило установить, что ПСО Na^+ представляет собой октаэдр, Ca^{2+} — квадратную антипризму. В ПСО Cl^- реализуется сферически симметричное распределение центров координации. Комплексное изучение микроструктуры электролитных растворов позволило установить наличие в этих системах устойчивых ионных ассоциатов — контактных и сольваторазделенных ионных пар, а также предложить микроскопические модели этих ассоциатов. В рамках предложенной концепции изучены и температурные изменения в строении сольватных оболочек ионов. Последние сводятся к разрушению вторых сольватных оболочек Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} и разрыхлению ПСО Cl^- .

Динамика частиц в рассматриваемых системах охарактеризована в терминах временных автокорреляционных функций (АКФ), времен релаксации и коэффициентов диффузии. Показано, что вращательная и переориентационная динамика молекул ДМСО существенно анизотропна. Анализ вида вращательных АКФ, а также температурных изменений этих функций подтверждает наличие сильной ассоциации в ДМСО по типу димеров с антипараллельной ориентацией связей $S=O$. Показано, что вращение молекул ДМСО вокруг Y оси инерции оказывается менее заторможенным, чем вокруг остальных направлений. Переориентация этого вектора, а также связей $S=O$ и векторов m существенно замедлена и механизм переориентации близок к дебаевскому.

Динамика молекул ДМСО в растворах изучена на основании выделения в растворе трех областей — первой (ПСО) и второй (ВСО) сольватных оболочек ионов, а также объемного растворителя, в которых поведение молекул растворителя заметно различается. В ПСО катионов трансляционная и вращательная подвижность молекул

ДМСО значительно понижены, а в ПСО Ca^{2+} для них наблюдается заметная осцилляция. Cl^- даже при 298 К не влияет на динамику молекул ДМСО в ПСО, тогда как у Na^+ и Ca^{2+}

влияние на ВСО исчезает только при повышении температуры, а в ПСО сохраняется и при 398 К. Установлено, что динамическое поведение молекул ДМСО во всех областях раствора с повышением концентрации приближается к поведению в ПСО катиона. Предложенные модели переориентации молекул в сольватных оболочках ионов отражают особенности ион-молекулярных взаимодействий в электролитных растворах ДМСО. В объеме растворителя механизм переориентации вокруг всех направлений является свободно-диффузионным. В ПСО ионов молекулы ДМСО переориентируются вокруг оси Y по дебаевскому механизму, а вокруг остальных осей — по свободно-диффузионному.

На основании анализа АКФ скоростей ионов и соответствующих спектров заторможенных трансляций предложена модель движения ионов в системах $NaCl$ – ДМСО и $CaCl_2$ – ДМСО. Движение частиц может быть представлено в виде суммы колебательной и диффузионной составляющей, причем у катионов доминирует первое слагаемое, а у аниона — второе.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: диметилсульфоксид, компьютерное моделирование, структурная организация, координационный центр, характеристический вектор, ФРП, ион, ионный ассоциат, молекулярная динамика, электролитный раствор, сольватная оболочка, АКФ, динамика, диффузия, время релаксации.

анотація

Волобуєв М.М. Комп'ютерне моделювання диметилсульфоксиду та його електролітних розчинів методом молекулярної динаміки. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04.— фізична хімія. Харківський національний університет ім.В.Н. Каразіна, Харків. 2000.

У роботі з єдиних позицій, в основу яких покладено апарат функцій радіального розподілу та концепція орієнтації характеристичних векторів, описана структурна організація ДМСО та іон-молекулярних систем з Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $NaCl$, $CaCl_2$ на його основі. Запропоновані моделі асоціата ДМСО, сольватних оболонок індивідуальних іонів, а також іонних пар (КІП та СРІП). Досліджено анізотропію обертальної та переорієнтаційної динаміки чистого ДМСО, а також вплив іонів на динаміку молекул розчинника. Моделі переорієнтації молекул ДМСО у сольватних оболонках іонів відображають особливості іон-молекулярних взаємодій в електролітних розчинах ДМСО. Моделі руху іонів у системах $NaCl$ – ДМСО та $CaCl_2$ – ДМСО побудовані на основі аналізу АКФ швидкостей іонів та відповідних спектрів загальмованих трансляцій. Проведено аналіз температурних змін структурної організації чистого ДМСО та нескінченно розведених розчинів, а також динаміки частинок у них.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: диметилсульфоксид, комп'ютерне моделювання, структурна організація, координаційний центр, характеристичний вектор, ФРП, іон, іонний асоціат, електролітний розчин, сольватна оболонка, АКФ, молекулярна динаміка, динаміка, дифузія, час релаксації.

resume

Volobuev M.N. Computer simulations of dimethylsulphoxide and its electrolyte solutions by using molecular dynamics method. - Manuscript.

Thesis for a Candidate of Chemical Sciences (Ph. D) degree by speciality 02.00.04 – physical chemistry. V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2000

The structure of DMSO and its ion-molecular systems with Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $NaCl$ and $CaCl_2$ is described by using common approach, based on radial distribution functions tool and a concept

of characteristic vectors orientation. Models of a DMSO cluster, individual ions solvation shells and ion pairs, CIP andSSIP, are proposed. An anisotropy of rotational and reorientational dynamics of pure DMSO and influence of ions on solvent molecules dynamics are investigated. Models of DMSO molecules reorientation in solvation shells of ions reflect peculiarities of ion-molecular interactions in DMSO electrolyte solutions. Models of ionic motion in the systems NaCl – DMSO and CaCl₂ – DMSO are constructed on the basis of analysis of ionic velocities ACF's and corresponding spectra of hindered translations. Analysis of temperature changes in structure of pure DMSO and its infinitely diluted solutions and particles dynamics in them was done.

KEY WORDS: dymethylsulphoxide, computer simulation, structure, coordination centre, characteristic vector, RDF, ion, ionic cluster, electrolyte solution, solvation shell, ACF, molecular dynamics, dynamics, diffusion, relaxation time.