

УДК 532.74:541.8

**ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ ИОНОВ
В НАНОКЛАСТЕРАХ ВОДНОГО РАСТВОРА NaCl**

© 2011 А.В. Теплухин*

*Институт математических проблем биологии РАН, Пущино**Статья поступила 5 мая 2011 г.*

Методом Монте-Карло рассчитаны радиальные функции распределения (РФР) ионных пар Na^+Cl^- , Na^+Na^+ и Cl^-Cl^- в водных кластерах, различающихся как по составу, так и по размерам. Анализ РФР показал, что одноименно заряженные ионы могут сближаться до предельно малых расстояний (прямой контакт ионов) без участия третьего иона противоположного знака. В сильно разбавленных растворах вероятность образования ионных пар Na^+Na^+ (межионное расстояние 3,5 Å) и Cl^-Cl^- (межионное расстояние 5,25 Å) наибольшая. С ростом концентрации ионов в растворе состав ионных ассоциатов меняется (об этом свидетельствует появление и дальнейший рост с концентрацией пика РФР на 4,25 Å, а также выборочный визуальный анализ мгновенных конфигураций кластера): появляются группы по 3, 5 и т.д. ионов разного знака, несущие суммарный заряд $1+$ или $1-$.

Ключевые слова: вода, раствор NaCl, структура, поляризация, компьютерное моделирование, метод Монте-Карло.

ВВЕДЕНИЕ

Водные растворы NaCl уже несколько десятилетий являются одним из самых популярных объектов компьютерного моделирования [1–4]. В соответствующих публикациях основное внимание обычно уделяется либо обсуждению свойств гидратных оболочек отдельных ионов, либо рассмотрению методических аспектов моделирования (параметры атом-атомных потенциальных функций, способы корректного учета дальнедействующих электростатических взаимодействий и т.п.). Исследования пространственных корреляций ионов представлены в научной литературе не столь широко (в основном для концентрированных (1–4 М) водных растворов). Очень часто о степени ассоциированности ионов судят лишь по бинарной функции распределения разноименно заряженных ионов. Функции распределения одноименно заряженных ионов (Na^+Na^+ и Cl^-Cl^-) если и приводятся, то, скорее, как побочный продукт и почти не обсуждаются. Цель данной работы — на основе анализа радиальных функций распределения ионов получить новую информацию о структурных и энергетических характеристиках их взаимного расположения в водной среде.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Изучаемые в данной работе объекты — водные кластеры (рис. 1) при температуре 300 К, содержащие от 512 до 3000 молекул воды и до 50 пар ионов Na^+Cl^- . "Кластерное приближение" позволяет использовать точный (а не модифицированный или "укороченный") кулоновский потенциал для моделирования электростатического взаимодействия атомов и ионов. Влияние

* E-mail: tepl@impb.psn.ru

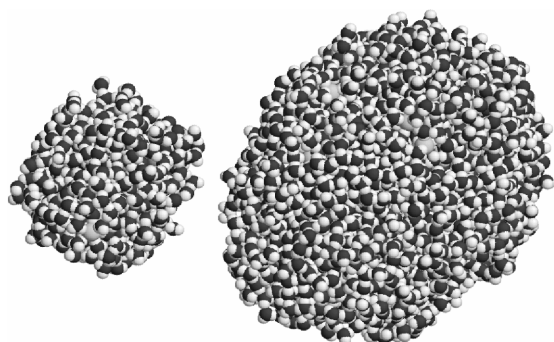


Рис. 1. Кластеры, содержащие ионы Na^+ , Cl^- и 512 (слева) или 3000 (справа) молекул воды

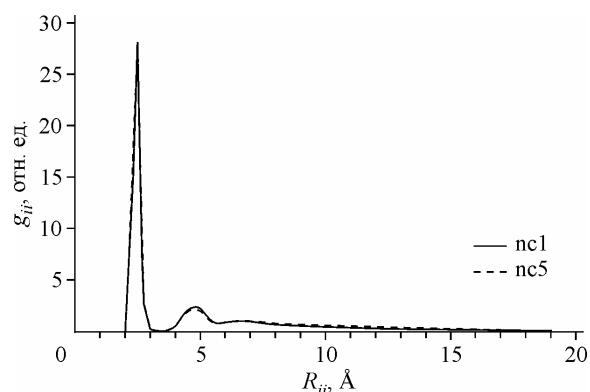


Рис. 2. РФР ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) в водном кластере из 512 молекул воды, содержащем либо одну (nc1), либо 5 пар (nc5) этих ионов

неизбежных при таком подходе поверхностных эффектов можно снизить до приемлемого уровня, выбрав достаточно большой размер кластера. К сожалению, вычислительные затраты при "точном кластерном методе" (каждая частица взаимодействует со всеми остальными) возрастают пропорционально радиусу кластера, возведенному в шестую степень, поэтому кластеры из 3000 молекул воды уже находятся на пределе возможностей современных компьютеров (в данной работе применение распределенных вычислений на уровне поатомной декомпозиции не планировали).

Моделирование выполняли методом Монте-Карло (стандартная процедура Метрополиса для NVT -ансамбля) [5]. Каждый кластер располагали в ячейке кубической формы с объемом пространства, многократно превышающем собственный объем кластера. На моделируемую ячейку налагали специальные периодические граничные условия: молекулам (ионам) разрешалось пересекать границу ячейки с возвращением через противоположную грань, но взаимодействия с частицами в соседних ячейках не учитывались. В то же время полностью учитывались взаимодействия всех молекул и ионов, принадлежащих одной моделируемой ячейке (т.е. внутри ячейки "обрезание" потенциальных функций не применялось). Тем самым имитировали среду с очень разреженным водяным паром вокруг кластера. Средние диаметры капель из 512 и 3000 молекул воды — 30 и 55 Å соответственно. Размер ребра ячейки кластера из 512 молекул воды составлял 45 Å, а у кластера из 3000 молекул — 90 Å. При таких параметрах примерно половину времени все молекулы составляют единый кластер, а в остальных случаях в ячейке может находиться в среднем 1—3 временно "испарившихся" молекул воды.

В работе применяли трехцентровую модель молекулы воды SPC/E [6]. Энергию электростатического взаимодействия зарядов рассчитывали в соответствии с законом Кулона (диэлектрическая константа среды полагалась равной 1), а энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий — по формуле: $E(r) = 4\epsilon \cdot [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$. Здесь r — расстояние между центрами атомов кислорода воды и/или ионов. Параметры ϵ (ккал/моль) и σ (Å) взяты из работы [3], где они приводятся в явном виде со ссылками на работы [6, 7] и равны соответственно 0,1553 и 3,1655 для атомов кислорода молекул воды (O_w), 0,0479 и 2,8551 для пары Na^+O_w , 0,1286 и 3,7524 для Cl^-O_w , 0,0148 и 2,5752 для Na^+Na^+ , 0,0396 и 3,3844 для Na^+Cl^- , 0,1064 и 4,448 для Cl^-Cl^- . Атомы водорода молекул воды участвуют только в электростатических взаимодействиях.

Для каждой изученной системы генерировались марковские цепи по 20—300 (в зависимости от величины кластера) миллионов испытаний в расчете на одну частицу. Начальные термодинамически неравновесные участки (по 2—5 миллионов испытаний на частицу) из рассмотрения исключались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены РФР разноименно заряженных ионов Na^+ и Cl^- в водном кластере из 512 молекул воды (512W), содержащем либо одну, либо 5 пар этих ионов. За исключением затухания на больших расстояниях, неизбежного в любой кластерной системе, основные характеристики рассчитанных РФР очень близки соответствующим параметрам распределений (положение и количество пиков) для "объемных" систем с периодическими граничными условиями [1—4]. Увеличение концентрации соли не приводит к каким-либо качественным изменениям вида РФР ($\text{Na}^+—\text{Cl}^-$) — графики для кластера с одной и пятью парами ионов практически неразличимы.

РФР одноименно заряженных ионов более чувствительны к изменению концентрации. На рис. 3, а сопоставлены графики РФР ($\text{Na}^+—\text{Na}^+$) для кластеров 512W+2 Na^+ и 512W+5(Na^+Cl^-). Видно, что высота и форма первого пика резко изменяются. Расщепление первого пика РФР ($\text{Na}^+—\text{Na}^+$) для кластера с пятью парами Na^+Cl^- не случайная флуктуация, а проявление двух механизмов ассоциации одноименно заряженных ионов в водной среде. Один из способов сближения одинаковых ионов хорошо известен — образование тройников $\text{Na}^+\text{Cl}^-\text{Na}^+$ (конфигурация C_{2v} , наиболее вероятное расстояние между ионами натрия — 4,25 Å) и более сложных агрегатов из ионов обоих знаков [4, 8]. Однако наличие аналогичного пика (3,5 Å) у модели без контриона (512W+2 Na^+) указывает на иной механизм ассоциации одноименно заряженных ионов в водном окружении. В связи с этим расщепление первого пика РФР ($\text{Na}^+—\text{Na}^+$) для системы 512W+5(Na^+Cl^-) и есть результат работы обоих механизмов. РФР ($\text{Na}^+—\text{Na}^+$) для кластеров как с контрионами, так и без них выглядят на дистанциях свыше 5 Å во многом аналогично, отражая дискретную молекулярную природу растворителя (образование водных мостиков, встраивание молекул воды между ионами и т.п.).

Увеличение количества молекул воды в кластере (отдельный расчет для 1024 молекул воды и двух ионов Na^+) способствует усилению корреляций взаимного расположения одноименно заряженных ионов (рис. 3, б, серия пиков через 2,25—3 Å). Возможная причина этого — рост отношения долей объемного и поверхностного вкладов в общую поляризацию кластера, ведущий к увеличению эффективной диэлектрической проницаемости среды и, тем самым, к ослаблению электростатического отталкивания ионов одного знака заряда.

Чтобы снизить влияние поверхностных эффектов, было проведено моделирование четырех кластеров большего размера, содержащих 3000 молекул воды и одну, 5, 25 и 50 ионных пар Na^+Cl^- . На рис. 4 приведены РФР для всех трех типов ионных паросочетаний. Даже в ходе дли-

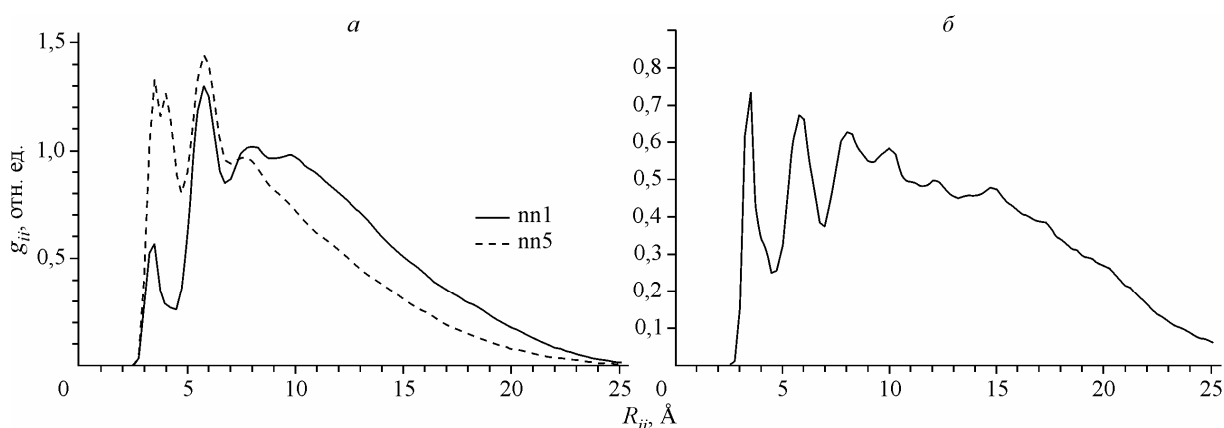


Рис. 3. РФР ($\text{Na}^+—\text{Na}^+$) в кластере из 512 молекул воды, содержащем либо два иона Na^+ (nn1), либо 5 пар Na^+Cl^- (nn5) (а); в кластере из 1024 молекул воды, содержащем два иона Na^+ (б)

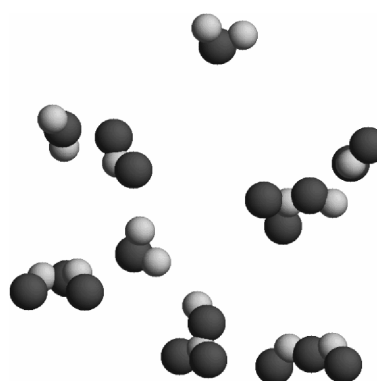
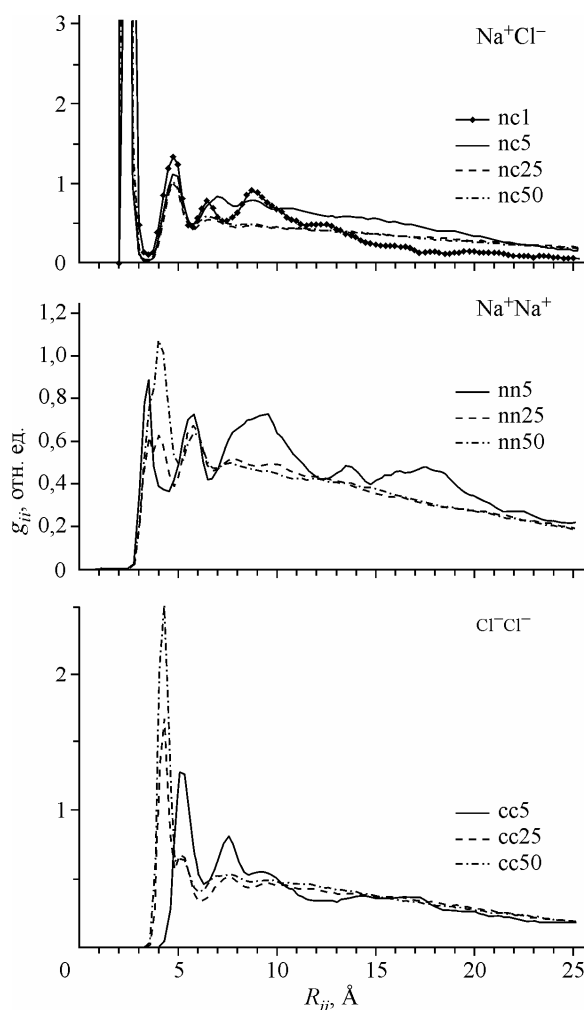


Рис. 4 (слева). РФР ионов в кластере из 3000 молекул воды

Рис. 5 (справа). Агрегаты ионов в одной из мгновенных конфигураций кластера из 3000 молекул воды и 50 пар Na^+Cl^- . Молекулы воды и неассоциированные ионы не показаны

тельных расчетов для этих систем не удалось получить большие выборки мгновенных конфигураций для усреднения, что негативно отразилось на статистической достоверности значений РФР. Однако, несмотря на то что высоты пиков распределений определены с невысокой точностью (особенно при низких концентрациях), их положения (соответствующие межионные расстояния) установлены достаточно достоверно, а основные выводы, полученные для кластеров меньшего размера, по-прежнему остаются в силе.

Так, в процессе повышения концентрации ионов с графиками РФР (Na^+Cl^-) не происходит каких-либо качественных изменений (в пределах достигнутой точности расчетов). В то же время изменения РФР одноименно заряженных ионов сосредоточены в области первого пика, как и у кластеров меньшего размера. С ростом концентрации соли смещение первого пика РФР (Cl^-Cl^-) противоположно смещению пика у РФР (Na^+Na^+) (максимум РФР (Cl^-Cl^-) смещается к более коротким R_{ij} , а у натриевых пар соответствующее расстояние увеличивается), но положения пиков стремятся к одному и тому же значению $4,25 \text{ \AA}$, соответствующему среднему расстоянию между центрами ближайшей пары одноименно заряженных ионов в "гетерозарядном" (тройки, пятерки и т.д., рис. 5) ассоциате. Таким образом, при малых концентрациях соли ассоциация ионов может происходить и путем образования пар одноименно заряженных ионов, причем натриевая пара может сближаться до их непосредственного контакта ($3,5 \text{ \AA}$), а пара ионов хлора с большой вероятностью расположится на расстоянии $5,25 \text{ \AA}$, оптимальном для образования водных мостиков.

По законам жанра далее следовало бы развить красивую гипотезу о том, как с увеличением концентрации соли в водном растворе происходит ассоциация ионов (сначала появляются пары ионов натрия, затем к ним присоединяются отдельные ионы хлора и т.д.). Однако эта тема явно

выходит за рамки данной работы (основная причина — неприемлемый для предлагаемой задачи уровень качества параметризации силовых полей, используемых при компьютерном моделировании [3, 9]) и требует для своего рассмотрения более широкого спектра подходов и методов. Вместо этого стоит обратить внимание на возможность сближения одноименно заряженных ионов до предельно близких расстояний, отражающуюся на форме РФР вне зависимости от выбора конкретной системы параметров атом-атомных потенциалов (см. в работе [3] примеры РФР ионов натрия, рассчитанные использованием различных силовых полей).

Следует отметить, что для кристаллогидратов контактирующие пары ионов натрия отнюдь не редкость. Встречаются даже цепочки из трех ионов натрия [10], перемежаемые фосфотионатным анионом, где каждую пару ионов натрия стабилизируют 3 мостика из молекул воды (группа "натрий, 3 молекулы воды, натрий" образует тригональную бипирамиду, при этом ионы натрия имеют октаэдрическое окружение кислородами молекул воды с общими гранями).

Для выявления причин, позволяющих ионам одного знака без участия противоионов преодолевать в водной среде электростатическое отталкивание, вплоть до их контакта, необходимо проанализировать зависимость основных компонентов энергии кластера (вкладов взаимодействия ион—ион, ион—вода и вода—вода) от расстояния между ионами. Соответствующие расчеты были выполнены в кластерном приближении (см. предыдущий раздел) для 3000 молекул воды в поле двух неподвижных ионов Na^+ , расположенных внутри кластера на заданном расстоянии друг от друга. Одно значение расстояния R_{ii} соответствует одной точке на графике каждой компоненты энергии. Фиксация ионов позволяет исключить энергию взаимодействия ионов из процедуры Метрополиса, что дает возможность рассчитать требуемые характеристики для очень коротких дистанций (до полного совмещения центров ионов), не доступных в реальном лабораторном эксперименте.

Компьютерная программа, применявшаяся на предыдущем этапе, была модифицирована с использованием библиотеки MPI 1.2 [11]. Вычисления проводили на суперкомпьютере MVS100K в МСЦ РАН (www.jssc.ru). Программа выполняла параллельные вычисления на 64-процессорных ядрах. Это дало возможность одновременно рассчитывать требуемые характеристики сразу для всего множества (64 точки) значений расстояний между парой ионов, охватывающего диапазон от 1 до 6,75 Å с шагом 0,25 Å (24 точки) и от 7 до 46 Å с шагом 1 Å (еще 40 точек).

На рис. 6 представлены зависимости основных компонентов энергии кластера от расстояния между ионами Na^+ . Здесь E_{ii} — значения энергии взаимодействия двух ионов, вычисленные для набора фиксированных расстояний R_{ii} . E_{iw} — среднее значение (расчет методом Монте-Карло) энергии взаимодействия иона со всеми молекулами воды (приведены графики для обоих ионов), а E_{ww} — среднее значение энергии взаимодействия между всеми молекулами воды, соответствующее данному R_{ii} ; E_t — зависимость средней потенциальной энергии кластера ($E_t = E_{ii} + E_{iw1} + E_{iw2} + E_{ww}$) от расстояния между ионами. С точки зрения статистической физики правильнее было бы рассмотреть не E_t , а соответствующую зависимость для так называемого "потенциала средней силы", суммируя приращения свободной энергии системы, вычисляемые для каждого шага R_{ii} каким-либо из методов, основанных на термодинамической теории возмущений (см. §32, [12]). Но в данном случае это не принципиально, так как речь идет о составляющих потенциальной энергии кластера.

Точность вычислений, достигнутая при расчетах E_{iw} , оказалась столь высокой, что графики для обоих ионов почти не различимы в масштабе рис. 6. Как следует из расчетов, энергия взаимодействия иона с его водным окружением не является константой, определяемой типом иона, а, напротив, может сильно варьировать в присутствии второго иона в зависимости от расстояния между ними. Так, величина E_{iw} для межионных расстояний свыше 20 Å соответствует типичным значениям, получаемым для одиночного (в бесконечном разбавленном растворе) иона натрия [13]. В то же время при сближении двух ионов натрия наблюдается значительное увеличение (в абсолютном выражении) энергии взаимодействия каждого из ионов с окружающей водой, явно стремящейся к уровню, характерному для двухвалентных катионов подходящего размера.

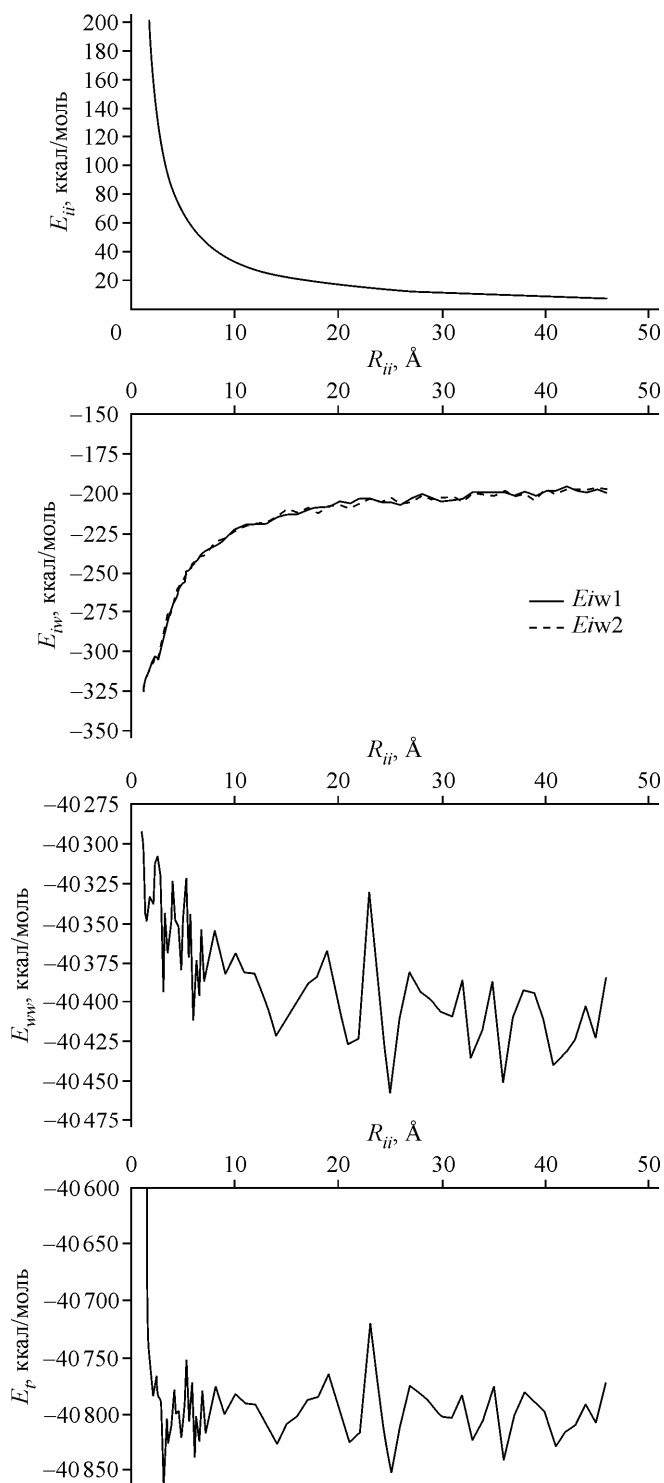


Рис. 6. Зависимость основных компонентов энергии кластера из 3000 молекул воды, содержащего 2 иона Na^+ , от расстояния между ионами (см. пояснения в тексте)

В то же время E_{ww} (энергия взаимодействия между молекулами воды в кластере) заметно растет при сближении двух ионов натрия и в сумме с E_{ii} (энергией взаимного отталкивания ионов натрия) практически полностью "нейтрализует" рассмотренный выше эффект понижения потенциальной энергии кластера за счет взаимодействий ионы—вода. Энтропийный фактор, стремящийся рассеять ионы по кластеру вне зависимости от знаков их зарядов, не является предметом обсуждения в данных обстоятельствах. Как видно из рис. 6, в пределах достигнутой точности расчетов E_i (потенциальная энергия кластера) практически не зависит от расстояния между ионами вплоть до самых минимальных значений.

Для ионной пары Cl^-Cl^- также были получены зависимости компонентов потенциальной энергии кластера от расстояния между ионами. Выводы, сделанные для ионов натрия, остались в силе.

Аналогичные расчеты были выполнены и для разноименно заряженной пары ионов Na^+Cl^- . Соответствующие графики представлены на рис. 7. Снова вклад взаимодействий вода—ион нейтрализует совместный эффект вкладов вода—вода и ион—ион, только на этот раз противоборствующие группы меняются ролями. Теперь уже взаимодействия Na^+ и Cl^- с окружающей водой стремятся воспрепятствовать сближению ионов разного знака.

Приведенное выше феноменологическое описание явлений, происходящих при перемещениях ионов в водной среде, есть не что иное, как еще одна иллюстрация

универсального принципа Ле-Шателье (см. §22, [12]). Дальнейшее продвижение в понимании механизмов этих процессов требует рассмотрения с позиций молекулярной физики.

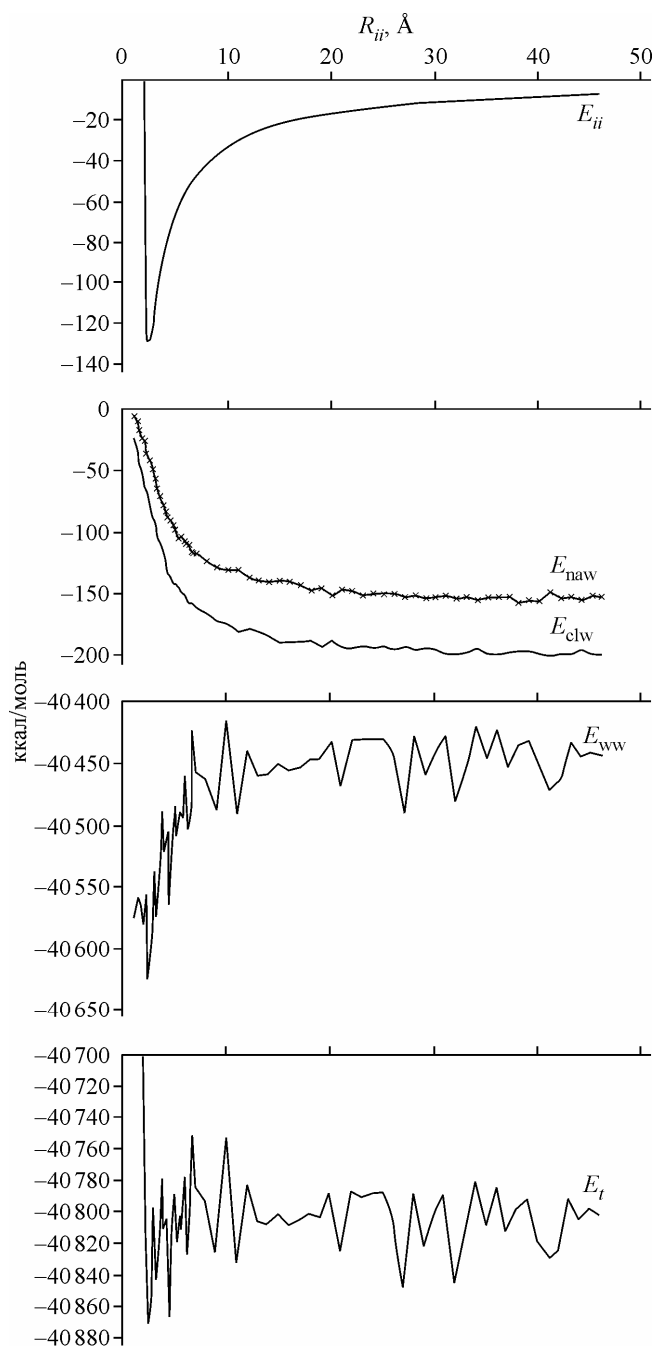
Подходы, основанные на концепции сетки водородных связей, в данной ситуации дают мало пользы, поскольку молекула воды с равным успехом может образовывать "мостики" и между двумя ионами натрия [10, 14], и между ионами хлора [14], и между катионом и анионом [10, 15]. Более того, даже, оказавшись в тесном контакте с ионом, молекула воды продолжает поддерживать тетраэдрическую координацию своих соседей (одна "связь" с ионом плюс, в сред-

Рис. 7. Зависимость основных компонентов энергии кластера из 3000 молекул воды, содержащего ионную пару Na^+Cl^- , от расстояния между ионами (см. пояснения в тексте)

нем, 2,5 водородной связи с ближайшими молекулами воды; см. рис. 4 в работе [16]). Особенности водородного связывания молекул воды, несомненно, вносят свою лепту в стабилизацию определенных конфигураций ионов, об этом свидетельствуют и множественные пики на РФР ионных пар (см. рис. 3, б), тем не менее эти проявления "дискретности" водной среды являются следствием иного процесса, охватывающего значительно больший объем воды вокруг иона.

Электростатическое поле иона, вызывающее электрострикцию и устойчивую радиальную поляризацию сравнительно большого объема водной среды вокруг него, вполне может быть главной причиной обсуждаемых процессов, отображенных графиками на рис. 6 и 7. Сближение двух одноименно заряженных ионов позволяет им расширить свои поляризационные ареалы, совместными усилиями подавляя флуктуации направления дипольного момента более далеких молекул воды. Сближение двух ионов разных знаков, напротив, ведет к ослаблению равнодействующей их электрических полей в каждой точке окружающего пространства и, как следствие, к сокращению поляризационных ареалов каждого иона.

Сближение иона с электронейтральной, но достаточно крупной молекулой также ведет к уменьшению вклада взаимодействия вода—ион [17], но не за счет ослабления электрического поля (как у пары Na^+Cl^-), а просто в результате вытеснения большого числа "правильно" ориентированных водных диполей за пределы поляризационного ареала. Приведенные выше аргументы указывают на важную роль поляризационных механизмов ионной ассоциации в разбавленных водных растворах.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ деталей взаимодействия всех компонентов (вода—вода, ион—вода и ион—ион) в предельно разбавленных кластерах, содержащих одну ионную пару, продемонстрировал неаддитивный характер электростатического вклада в полную энергию систем. На расстояниях от 20 \AA и ближе ионы начинают сильно возмущать поляризацию водных оболочек друг друга. В случае одноименно заряженной пары суммарный эффект ведет к усилению поляризации ок-

ружающей среды и порождает тенденцию к объединению гидратных оболочек (энергетический выигрыш при этом превосходит работу по сближению одноименных зарядов). Близко расположенные разноименно заряженные ионы оказывают противоположные воздействия на ориентацию соседних молекул воды, причем в такой степени, что системе энергетически выгоднее разорвать эту пару. Получение количественного описания процессов ассоциации ионов в разбавленных водных растворах требует точного учета вкладов всех упомянутых факторов, включая энтропийный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lyubartsev A.P., Laaksonen A.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 16410.
2. *Lyubartsev A.P., Marcelja S.* // Phys. Rev. E. – 2002. – **65**. – P. 041202.
3. *Patra M., Karttunen M.* // J. Comput. Chem. – 2004. – **25**. – P. 678.
4. *Chen A.A., Pappu R.V.* // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**. – P. 6469.
5. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. – N.Y.: Oxford University Press, 1987.
6. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6269.
7. *Lindahl E., Hess B., van der Spoel D.* // J. Mol. Model. – 2001. – **7**. – P. 306.
8. *Воронцов-Вельяминов П.Н., Шевкунов С.В.* // Физика плазмы. – 1978. – **4**. – С. 1354.
9. *Auffinger P., Cheatham T.E., Vaiana A.C.* // J. Chem. Theory Comput. – 2007. – **3**. – P. 1851.
10. *Goldstein B.M.* // Acta Crystallogr. – 1982. – **B38**. – P. 1116.
11. *Snir M., Otto S., Huss-Lederman S. et al.* MPI: The Complete Reference. – Boston: MIT Press, 1996.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976.
13. *Straatsma T.P., Berendsen H.J.C.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 5876.
14. *Dang L.X., Pettitt B.M.* // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 4303.
15. *Belch A.C., Berkowitz M., McCammon J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – P. 1755.
16. *Теплухин А.В.* // Изв. АН. Сер. химич. – 1999. – № 5. – С. 852.
17. *Теплухин А.В.* // Изв. АН. Сер. химич. – 1998. – № 11. – С. 2174.