

УДК 544.353.21

**МИКРОСТРУКТУРА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА—НИТРАТ ЛИТИЯ—НИТРАТ КАЛЬЦИЯ
ПО ДАННЫМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ****М.И. Аверина, А.В. Егоров, В.И. Чижик***ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет", физический факультет*
E-mail: maryaverina@gmail.com*Статья поступила 14 марта 2013 г.*

Методом классической молекулярной динамики промоделирована серия растворов тройной системы вода—нитрат лития—нитрат кальция. Рассчитаны функции радиального распределения для различных пар атомов, оценены координационные числа катионов и проанализирован характер изменения состава их первых сольватных оболочек при изменении соотношения компонентов в моделируемой системе. Подробно рассмотрена первая сфера молекулы воды в растворах различных концентраций. Выделено 8 основных типов структуры ближайшего окружения молекулы воды и их основные особенности, оценены вероятности появления указанных структур в тройной системе.

Ключевые слова: концентрированные и многокомпонентные водные растворы, метод молекулярной динамики, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Описание микроструктуры и характера взаимодействия компонентов в жидкофазных системах крайне важно для объяснения многообразия их макроскопических физико-химических свойств и развития как химии растворов и смежных с ней областей науки (электрохимия, биохимия и др.), так и большого числа практических приложений (разделения катионов металлов методом катионообменной экстракции в гидрометаллургии, разработки технологий извлечения элементов из природных рассолов, целенаправленного синтеза веществ с заранее заданными свойствами и др.). При этом недостаточно изученными объектами являются концентрированные многокомпонентные водные растворы электролитов [1—4]. Характерная особенность таких систем — это относительно малое количество молекул воды и достаточно высокая концентрация растворенных веществ. В этом случае первостепенное значение приобретают ионные взаимодействия. В отличие от разбавленных растворов формирование микроструктуры концентрированного раствора может определяться не только процессами гидратации, но и коллективным взаимодействием ионов [1].

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по свойствам концентрированных многокомпонентных водных растворов (см., например, [1, 4—7] и ссылки в них). Однако, как известно, до сих пор отсутствует единая теоретическая модель описания подобных систем. Сложность и малая предсказуемость параллельно протекающих взаимосвязанных процессов (комплексообразования, диссоциации и др.) не позволяют однозначно интерпретировать имеющиеся данные. Для всестороннего корректного исследования подобных объектов целесообразно использовать методы компьютерного моделирования. Основным подходом к решению такого рода задач является классический метод молекулярной динамики

Т а б л и ц а 2

Параметры ФРР для серии растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{LiNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

n	Ca—O _w		Ca—O _n		Li—O _w		Li—O _n	
	КЧ	τ_{res} , пс	КЧ	τ_{res} , пс	КЧ	τ_{res} , пс	КЧ	τ_{res} , пс
8,5	4,4	378	3,0	67	1,4	75	2,7	18
10	5,5	321	2,1	52	1,6	50	2,6	15
12	5,3	333	2,2	50	2,1	51	2,1	12
14	6,2	314	1,5	40	2,1	47	2,1	12
16	6,4	282	1,2	38	2,4	44	1,8	11
18	6,5	269	1,1	31	2,7	38	1,5	9
20	6,9	249	0,8	31	2,7	37	1,5	10
24	7,1	240	0,6	28	3,0	34	1,2	9
30	7,3	213	0,5	23	3,3	32	0,9	8
36	7,3	180	0,3	21	3,5	30	0,6	8
r_{min} , Å	3,28		3,13		2,68		2,58	

РЕЗУЛЬТАТЫ

В научной литературе при описании структуры концентрированных растворов можно выделить два основных подхода. В первом варианте рассматривается сольватация катионов и анионов. Однако в концентрированных растворах однозначное распределение молекул воды и ионов между различными сольватными оболочками становится затруднительным. Более того, определение границ сольватной оболочки для многоатомных ионов является достаточно сложной задачей (см., например, [18, 19]) даже в случае бесконечно разбавленного раствора. При другом подходе рассматривается структура ближайшего окружения молекул воды. В этом случае ионы рассматриваются как дефекты, которые с увеличением концентрации раствора разрушают структуру чистой воды. В данной работе использовались оба вышеуказанных подхода.

Структура сольватных оболочек катионов. Для описания сольватации катионов Ca^{2+} и Li^+ были проанализированы функции радиального распределения (ФРР) катион — атом кислорода молекулы воды ($g_{\text{Ca—O}_w}$ и $g_{\text{Li—O}_w}$) и катион — атом кислорода аниона нитрата ($g_{\text{Ca—O}_n}$ и $g_{\text{Li—O}_n}$). Координационное число (КЧ) иона рассчитывали путем интегрирования соответствующей ФРР на промежутке от 0 до r_{min} . Форма ФРР оставалась постоянной для всех рассмотренных систем. Положения первого максимума и минимума менялись в пределах $\pm 0,05$ Å. Для каждого модельного раствора, согласно методике, предложенной в работе [20], были также оценены средние времена пребывания (τ_{res}) молекул воды и анионов нитрата в сольватных оболочках катионов. Величины координационных чисел, положений первого минимума и средних времен пребывания приведены в табл. 2. Расчетные данные показывают, что во всем рассмотренном диапазоне концентраций раствора наблюдается высокая подвижность молекул воды и нитрат-анионов в сольватных оболочках обоих катионов. Время моделирования для каждой системы значительно превышает характерные значения τ_{res} , что говорит о статистической корректности данных численного эксперимента.

Для функций радиального распределения $g_{\text{Ca—O}_w}$ и $g_{\text{Li—O}_w}$ при увеличении концентрации раствора наблюдается уменьшение интенсивности первого максимума и соответствующее уменьшение координационного числа. Об изменении состава сольватных оболочек катионов можно судить по ФРР $g_{\text{Ca—O}_n}$ и $g_{\text{Li—O}_n}$: с уменьшением количества молекул воды n в модельной системе интенсивность первого максимума увеличивается. Для самого разбавленного раствора ($n = 36$) среднее число анионов в первой оболочке кальция составляет 0,3, а лития — 0,6. В случае самого концентрированного раствора ($n = 8,5$) количество анионов возрастает до 3,0 в оболочке кальция и до 2,7 в оболочке лития. С увеличением концентрации для обеих функций распределения $g_{\text{Ca—O}_n}$ и $g_{\text{Li—O}_n}$ также наблюдается заметное сужение второго максимума (рис. 1).

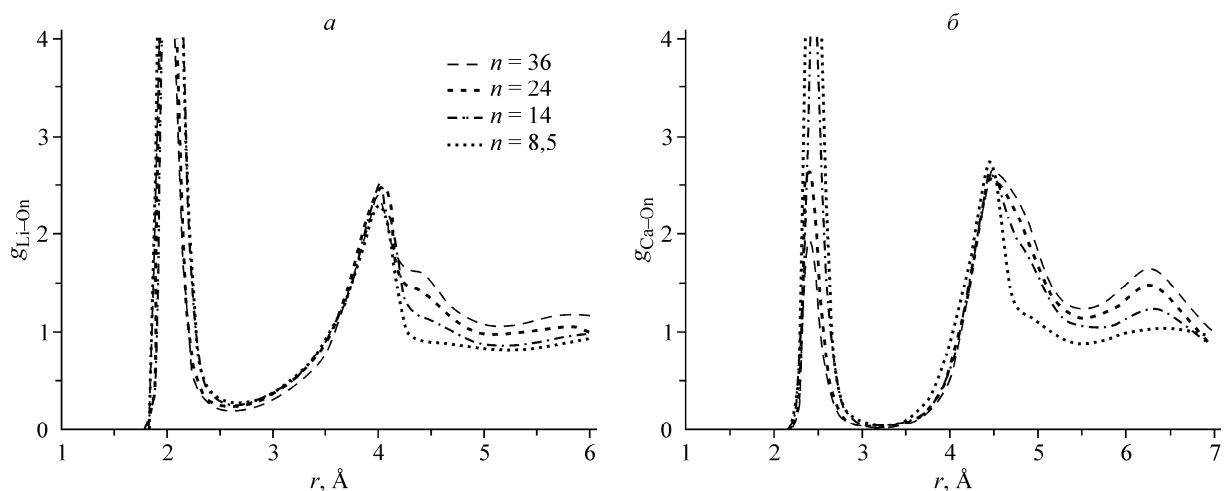


Рис. 1. Функция радиального распределения g_{Li-O_n} (а) и g_{Ca-O_n} (б)

Форму второго пика распределения определяют конфигурации двух типов: катион — атом кислорода нитрата—атом азота и катион — атом кислорода воды—атом водорода—атом кислорода нитрата—атом азота. С ростом концентрации раствора вклад конфигураций второго типа заметно уменьшается, что и приводит к сужению второго максимума ФРР.

На рис. 2 представлена зависимость как общего количества атомов кислорода в первых сольватных оболочках катионов Ca^{2+} и Li^+ , так и доли атомов кислорода, входящих в состав аниона нитрата и молекулы воды. Следует отметить, что общее число атомов кислорода в оболочке катионов Li^+ и Ca^{2+} с изменением концентрации раствора практически не меняется, отклонения от среднего значения не превышают 3%. Для $n = 12 \div 14$ в оболочке катиона Li^+ количество атомов кислорода аниона нитрата и молекул воды становится одинаковым. С дальнейшим увеличением концентрации раствора (при $n < 12$) доля атомов кислорода аниона превышает долю атомов кислорода воды. В случае катиона Ca^{2+} во всем рассмотренном диапазоне концентраций основную часть первой сольватной оболочки занимают атомы кислорода молекул воды.

Однако анализ данных моделирования показывает, что в растворе наблюдается набор возможных конфигураций сольватных оболочек, который необходимо описывать в терминах рас-

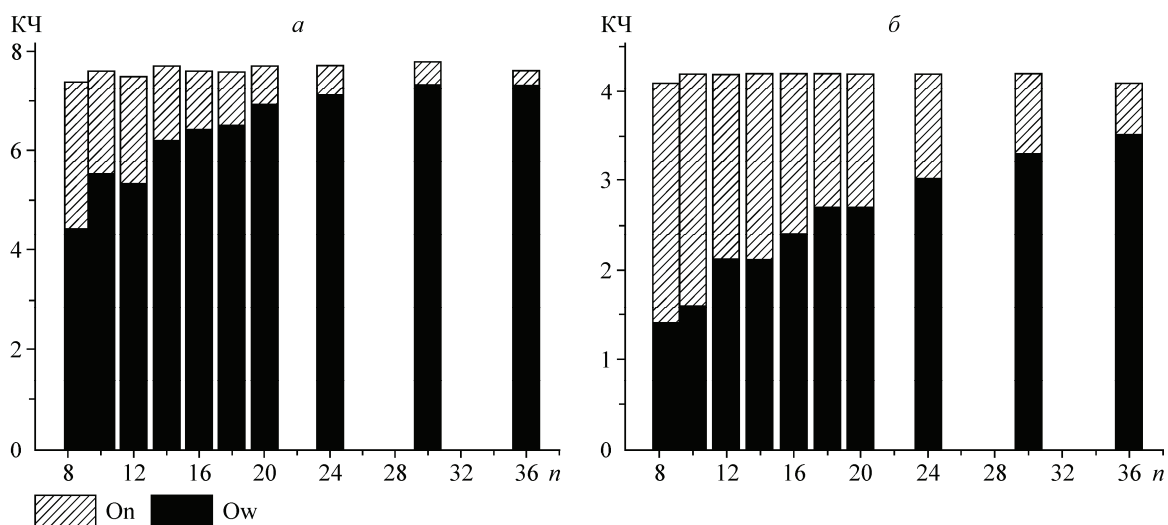


Рис. 2. Число атомов кислорода в первой сольватной оболочке Ca^{2+} (а) и Li^+ (б)

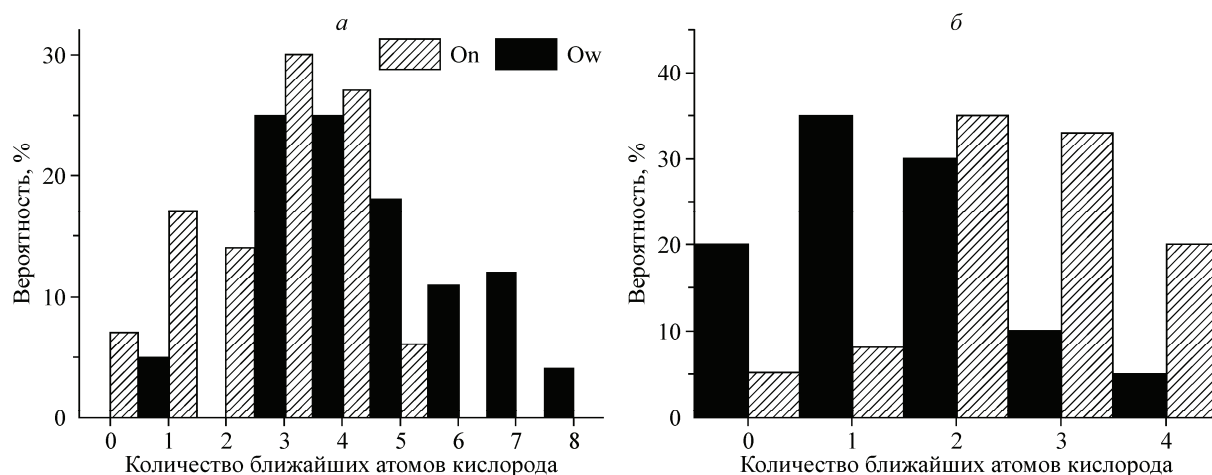
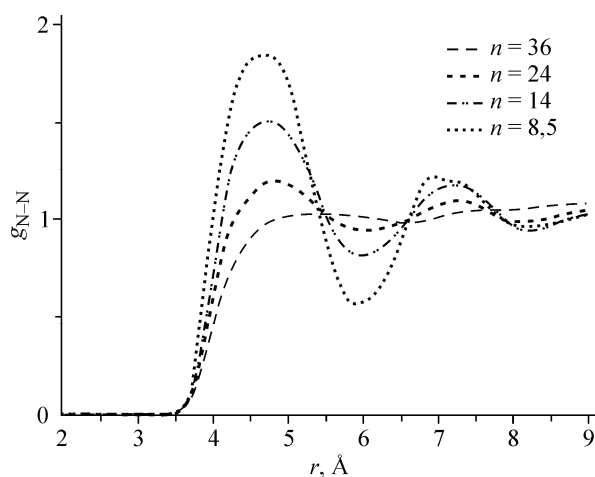


Рис. 3. Распределение вероятности (в %) нахождения соответствующего числа атомов кислорода молекулы воды и аниона нитрата в сольватной оболочке ионов Ca^{2+} (а) и Li^+ (б) ($n = 8,5$)

пределений. Пример подобных распределений приведен на рис. 3. При этом координационные числа, рассчитанные в рамках стандартной методики, дают только малоинформативные средние значения.

Необходимо отметить, что результаты моделирования не согласуются с предположениями об особенностях строения тройного раствора, выдвинутыми в работе [8]. Согласно расчетам доля структур типа $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ не превышает 5 % всех возможных конфигураций, а у катионов Ca^{2+} не наблюдались полностью безводные сольватные оболочки. Мы полагаем, что интерпретация экспериментальных данных, предложенная в работе [8], содержит ряд неточностей. В частности, эти авторы считают, что величина константы квадрупольного взаимодействия для нитрат-аниона не зависит от концентрации раствора и изменения времен спин-решеточной релаксации ядер ^{14}N и ^{17}O связаны исключительно с замедлением молекулярного движения. Однако известно, что для квадрупольных ядер как многоатомных ионов, так и, особенно, одноатомных ионов наблюдалось сильное влияние ион-ионного взаимодействия при увеличении концентрации (см., например, [21—23]). Учет этого эффекта неизбежно должен изменить численные оценки и, следовательно, выводы авторов работы [8].

Структура сольватной оболочки нитрат-аниона. Анализ структуры сольватной оболочки нитрата в терминах функций радиального распределения и координационных чисел также оказывается малоинформативным. Расположение атомов, составляющих анион, в одной плоскости приводит к существенной анизотропии его ближайшего окружения. В этом случае усреднение по сфере, реализуемое при расчете ФРП, приводит к смешиванию конфигураций различ-



ного типа и на основании этих данных можно сделать только самые общие выводы. На рис. 4 приведен вид функции радиального распределения атом азота—атом азота $g_{\text{N-N}}$ в растворах различной концентрации. В самом разбавленном растворе ($n = 36$) не наблюдается никакой структурированности в расположении анионов. Однако с увеличением концентрации появляются два хорошо выраженных максимума соответствующей функции радиального распределения, что свидетельствует о появлении упорядоченности во взаимном расположении анионов.

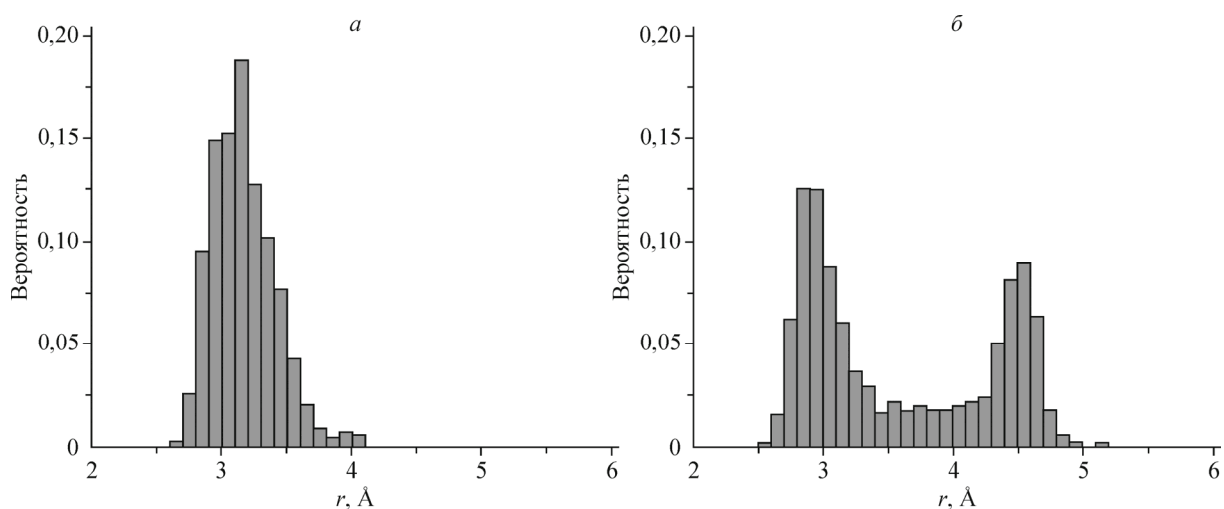
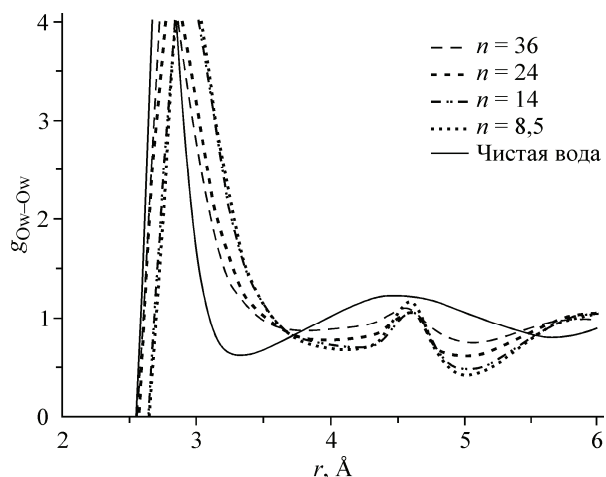
Рис. 4. Функция радиального распределения $g_{\text{N-N}}$

Рис. 5. Функция радиального распределения g_{Ow-Ow}

Структура ближайшего окружения молекул воды. Изменение структуры раствора с увеличением концентрации солей нитрата наиболее ярко проявляется в изменении ближайшего окружения молекул воды. Нами были рассчитаны функции радиального распределения g_{Ow-Ow} как для чистой воды [24], так и для тройных систем (рис. 5). Структура чистой воды характеризуется двумя четко выраженными максимумами на расстоянии 2,73 Å и около 4,5 Å. По мере роста концентрации соли в растворе данная структура постепенно разрушается, что должно приводить к уширению пиков соответствующей ФРП и, как следствие, к "исчезновению" второго максимума (см., например, [15]).

Для рассмотренного в данной работе набора тройных систем изменение положения первого максимума функции g_{Ow-Ow} с увеличением концентрации солей незначительно. При этом второй максимум наблюдается на расстоянии 4,57 Å. Его положение совпадает с положением второго максимума для чистой воды, но форма заметно отличается – пик существенно более узкий. Это свидетельствует о том, что строение второй сферы молекулы воды заметно меняется. Так как большинство (около 85 % для $n = 8,5$) молекул воды входят в состав первой оболочки катионов, то положения максимумов ФРП g_{Ow-Ow} определяются главным образом вкладом от этих молекул. На рис. 6 представлено распределение расстояний между атомами кислорода молекул воды, входящих в состав первой сольватной оболочки катионов, рассчитанное для раствора с $n = 8,5$.

В оболочке иона Li^+ молекулы воды примерно равноудалены друг от друга и в 70 % случаев расположены на расстояниях 2,91÷3,41 Å. В случае катиона Ca^{2+} выделяются два характерных расстояния: до ближайших соседей (2,69÷2,99 Å) и до следующих за ними молекул оболочки (4,39÷4,69 Å). Максимумы на расстоянии ~3 Å объясняют происхождение уширения правого крыла первого максимума функции радиального распределения g_{Ow-Ow} (см. рис. 5), а максимум 4,39÷4,69 Å хорошо согласуется с положением второго максимума этой функции.

Рис. 6. Распределение расстояний между атомами кислорода молекул воды, входящих в состав первой сольватной оболочки ионов Li^+ (а) и Ca^{2+} (б) ($n = 8,5$)

Распределение вероятности (%) наблюдения различных типов ближайшего окружения молекулы воды в зависимости от соотношения компонентов раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{LiNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Состав первой сферы молекулы воды	<i>n</i>									
	8,5	10	12	14	16	18	20	24	30	36
Только молекулы воды	0,4	0,4	1,0	2,5	4,8	4,9	7,7	10,0	16,9	23,4
Только ионы	4,9	3,1	1,4	1,1	1,0	0,5	0,4	0	0	0
Анионы NO_3^- и молекулы воды	11,1	11,2	15,2	22,1	25,8	28,3	30,7	32,7	34,9	35,0
1 ион Ca^{2+} и молекулы воды	0,5	1,1	0,9	2,4	2,8	2,9	5,3	4,8	7,0	7,1
1 ион Ca^{2+} , анионы NO_3^- и молекулы воды	50,5	52,0	44,5	41,3	36,7	32,3	28,9	25,1	17,8	13,2
1 ион Li^+ и молекулы воды	0	0,3	0,3	1,0	1,7	2,2	1,7	4,1	5,0	6,1
1 ион Li^+ , анионы NO_3^- и молекулы воды	28,8	28	32,6	26,9	25,3	27,4	23,7	21,9	16,8	13,4
2 катиона, анионы NO_3^- и молекулы воды	0,7	0,7	1,6	0,1	0	0	0	0	0	0
Прочие варианты *	3,1	3,0	2,7	2,4	1,7	1,5	1,6	1,5	1,6	1,2

* Остальные возможные конфигурации, вероятность появления каждой из которых не превышала 0,1 %.

Анализ состава первой сферы молекулы воды, радиусом $3,3 \text{ \AA}$, что соответствует r_{\min} ФРП $g_{\text{Ow-Ow}}$ чистой воды, для растворов различных концентраций позволил выделить восемь возможных типов ближайшего окружения (табл. 3). При этом следует отметить следующие особенности:

1. "Свободные" молекулы воды, не входящие в состав сольватных оболочек каких-либо ионов, наблюдаются даже в самом концентрированном растворе. При этом доля молекул воды, окруженных только ионами (катионами и анионами) не превышает 5 %.

2. Доля молекул воды, не связанных с катионами, составляет около 60 % для $n = 36$ и около 12 % для $n = 8,5$.

3. Доля молекул воды, в состав первой сферы которых входит только 1 катион и молекулы воды, уменьшается с 13 % для $n = 36$ до 0,5 % для $n = 8,5$.

4. Случаи, когда два катиона входят в состав первой сферы молекулы воды, наблюдаются только в сильно концентрированных растворах с $n \leq 14$ и их доля не превышает нескольких процентов.

5. Основным (около 80 % для $n = 8,5$) типом окружения воды в концентрированных тройных растворах является структура, включающая 1 катион и комбинацию анионов нитрата и молекул воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом классической молекулярной динамики промоделирована серия растворов тройной системы вода—нитрат лития—нитрат кальция. Для описания сольватации Ca^{2+} и Li^+ были рассчитаны функции радиального распределения для различных пар атомов, оценены соответствующие координационные числа и средние времена пребывания молекул воды и анионов нитрата в сольватных оболочках катионов при изменении соотношения компонентов в растворе. Анализ полученных данных показал, что общее число атомов кислорода в оболочке катионов Li^+ и Ca^{2+} с изменением концентрации практически не меняется. Для $n = 12 \div 14$ в оболочке катиона Li^+ среднее число атомов кислорода аниона нитрата и молекул воды становится одинаковым и с дальнейшим увеличением концентрации доля атомов кислорода аниона заметно превышает долю атомов кислорода воды. В случае катиона Ca^{2+} во всем рассмотренном диапазоне концентраций основную часть первой сольватной оболочки занимают атомы кислорода молекул воды. Вместе с тем показано, что в растворе существует набор возможных кон-

фигураций сольватных оболочек, который необходимо описывать в терминах распределений, а координационные числа, рассчитанные в рамках стандартной методики, дают недостаточно информативные средние значения.

В работе проведен подробный количественный анализ состава первой сферы молекулы воды. Было выделено 8 характерных типов ближайшего окружения. Основным типом окружения воды в концентрированных тройных растворах является структура, включающая один катион и комбинацию анионов нитрата и молекул воды; в то же время "свободные" молекулы воды, не входящие в состав сольватных оболочек каких-либо ионов, наблюдаются при всех рассмотренных концентрациях.

Отметим также, что данные представленной работы не подтверждают вывод о наличии "микрорегетерогенности" в системе, изученной в работе [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-01043-а) и фонда "Династия" (Программа поддержки физиков — студентов, аспирантов и молодых ученых).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Концентрированные и насыщенные растворы* / Ред. А.М. Кутепов – М.: Наука, 2002.
2. *Christov C.* // J. Chem. Thermodyn. – 2005. – **37**. – P. 1036.
3. *Lileev I.V., Balakaeva I.V., Lyashchenko A.K.* // J. Mol. Liq. – 2000. – **87**. – P. 11.
4. *Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 11. – С. 1930.
5. *Хрипун М.К., Червоненко К.Ю., Киселев А.А.* // Журн. общ. химии. – 2002. – **72**, № 6. – С. 932.
6. *Zbranek V., Eysseltová J.* // Monat. Chem. – 2001. – **132**. – P. 1463.
7. *Хрипун М.К., Червоненко К.Ю., Ефимов А.Ю.* // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, № 2. – С. 217.
8. *Matveev V.V., Ingman P., Lähderanta E.* <http://arxiv.org/abs/1011.4594v1>.
9. *Lyubartsev A.P., Laaksonen A.* // Comp. Phys. Comm. – 2000. – **128**. – P. 565.
10. *Martyna G.J., Tobias D.J., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 4177.
11. *Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C.* // J. Comput. Phys. – 1977. – **23**. – P. 327.
12. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6269.
13. *Guillot B.* // J. Mol. Liq. – 2002. – **101**. – P. 219.
14. *Ebner C., Sansone R., Probst M.* // Int. J. Quant. Chem. – 1998. – **70**. – P. 877.
15. *Megyes T., Bálint S., Peter E., Grósz T. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 4054.
16. *Dang L.X.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 6970.
17. *Åqvist J.* // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 8021.
18. *Tongraar A., Tangkawanwanit P., Rode B.M.* // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**. – P. 12926.
19. *Vchirawongkwin V., Kritayakornupong C., Tongraar A.* // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**. – P. 12536.
20. *Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R.* // J. Chem. Phys. – 1983. – **87**. – P. 5071.
21. *Чижев В.И.* Ядерная магнитная релаксация. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004.
22. *Eisenstadt M., Friedman H.L.* // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**. – P. 1407.
23. *Chizhik V.I.* // Mol. Phys. – 1997. – **90**. – P. 653.
24. *Егоров А.В., Комолкин А.В., Чижев В.И. и др.* // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 10. – С. 1817.