



УДК 539.2,541.132

Н. О. Атамась, академік НАН України Л. А. Булавін, А. Британ,
Г. М. Вербинська

Вплив концентрації на динамічні властивості однорядних електролітів

Представлено результати експериментальних (метод квазіпружного розсіювання нейтронів) та теоретико-розрахункових (молекулярна динаміка) досліджень впливу концентрації на структурно-динамічні властивості водних розчинів NaCl при $T = 300$ К. Експериментальним шляхом показано, що в досліджуваній системі збільшення концентрації призводить до монотонного зменшення значень коефіцієнта самодифузії, його складових і значень часів осілого життя молекул в стані рівноваги, що підтверджено результатами комп'ютерного моделювання. Проаналізовано механізми формування структури розчинів при різних концентраціях і виділено області, для яких розраховані кількісні характеристики локальної структури і коефіцієнти дифузії компонент досліджуваної системи.

Водні розчини електролітів широко поширені в природі та використовуються в різних галузях науки і техніки (хімії, хімічних технологіях, біології, геохімії тощо). Дослідження їх структурних і кінетичних властивостей має важливе значення для розуміння комплексотворення, процесів розділення речовин та отримання матеріалів. Для їх водних розчинів характерні значні структурні і енергетичні зміни в гідратних оболонках іонів, які зумовлені специфічною структурою води і наявністю далекодіючих кулонівських сил. Саме цією обставиною пояснюється парадоксальна ситуація, коли, незважаючи на численні дослідження, відсутня однозначна картина сольватації навіть у випадку найпростіших водних розчинів однорядних електролітів. Все це свідчить про актуальність визначення динамічних властивостей водних розчинів електролітів, в тому числі і, одного із найрозповсюдженішого водного розчину хлориду натрію (NaCl).

Експериментально дослідити вплив концентрації на динамічні та структурні властивості системи NaCl–H₂O дозволяє використання методу квазіпружного розсіювання нейтронів (КПРН), який особливо чутливий до динаміки молекул в рідинах, що містять водень, і дозволяє спостерігати за дифузійними рухами молекул протягом часових відрізків 10^{-12} – 10^{-10} с та отримувати інформацію про колективні і одночастинкові рухи молекул.

© Н. О. Атамась, Л. А. Булавін, А. Британ, Г. М. Вербинська, 2015

Вимірювання спектрів КПРН системи NaCl–H₂O в широкому діапазоні концентрацій проводилось на багатодетекторному спектрометрі, що розташований на реакторі ВВР-М ІЯД НАН України, у діапазоні кутів розсіяння (25,1–101,3°) за допомогою монохроматичних нейтронів з енергією 13,2 МеВ та використанням тонких зразків, довжина прольоту нейтронів в яких не перевищувала 1 мм, що дозволило знехтувати поправками на багатократне розсіяння нейтронів [1]. Отримані КПРН спектри з врахуванням роздільної здатності спектрометра апроксимувались функцією Лоренца:

$$S(\vec{Q}, \varepsilon) = \frac{2\hbar\Delta E(\vec{Q}) \exp(-2W)}{\pi(\varepsilon^2 + \Delta E(\vec{Q})^2)}, \quad (1)$$

де $S(\vec{Q}, \varepsilon)$ — закон квазіупругого розсіяння нейтронів; $\exp\{-2W\}$ — фактор Дебая–Валлера; $\varepsilon = \hbar\omega$ — зміна енергії нейтрона при розсіянні; $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ — зміна хвильового вектора нейтрона в процесі розсіяння; $\Delta E(\vec{Q})$ — напівширина квазіупругого піку. Квазіупругий пік розсіяних нейтронів апроксимувався функцією (1), в результаті чого була отримана функціональна залежність $\Delta E(Q^2)$, що містить повну інформацію про дифузійні процеси в дослідженій системі [1]. Для аналізу одержаних залежностей $\Delta E(Q^2)$ використовувалась модель Булавіна–Іванова [2, 3], яка найбільш повно враховує дифузійні рухи молекул, а саме: коливання молекул навколо центра тимчасової рівноваги, стрибки молекул від одного центра рівноваги до іншого (френкелівський механізм дифузії), дифузія центрів рівноваги (лагранжевий механізм дифузії). В рамках цієї моделі розширення квазіпружного піка задається формулою:

$$\Delta E = 2\hbar D_L Q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + Q^2(D - D_K)\tau_0} \right], \quad (2)$$

де D — повний коефіцієнт самодифузії; D_K — коефіцієнт неперервної (лагранжевої) дифузії центрів коливань молекул; τ_0 — час осілого життя молекули в положенні рівноваги між двома стрибками. Розширення квазіпружного піка в цих розчинах визначалось за методикою, викладеною в роботі [3]. Виходячи з ієрархії часових масштабів молекулярних рухів у рідинній системі, розширення квазіпружного піка може бути подано у вигляді

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_o, \quad (3)$$

де ΔE_K ; ΔE_o — відповідно колективний і одночастковий внески в розширення квазіпружного піка. Такий підхід в моделі Булавіна–Іванова дозволяє розділити коефіцієнт самодифузії D на колективний (лагранжевий) D_K і одночастинковий (френкелівський) D_o внески:

$$D = D_K + D_o. \quad (4)$$

Концентраційні залежності коефіцієнта самодифузії молекул води, його колективного внеску отримані з КПРН експерименту для водних розчинів NaCl, представлені на рис. 1. Одержані дані показують, що з ростом концентрації у розчинах NaCl–H₂O збільшується величина колективного внеску в коефіцієнт самодифузії при одночасному зменшенні повного коефіцієнта самодифузії, що пов'язано, на наш погляд, з ефектом гідратації.

Наявність гідратної оболонки приводить до того, що молекули, які знаходяться в ній, мають меншу можливість для дифузії в сусідній з гідратною оболонкою об'єм води або в іншу гідратну оболонку. Крім того, з ростом концентрації NaCl в результаті гідратації

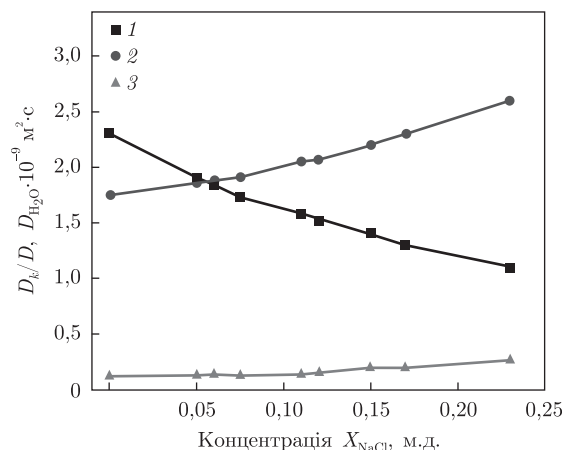


Рис. 1. Експериментальні концентраційні залежності коефіцієнтів самодифузії молекул води (1), колективного внеску (2) у коефіцієнт самодифузії води та часу осілого життя (3) у водному розчині NaCl при температурі $T = 300$ К

збільшується число і розмір “лагранжевих” частинок, що збільшує ефект перешкод і зумовлює ріст колективного внеску в коефіцієнт самодифузії молекул води. В умовах позитивної гідратації час перебування сусідніх молекул води поблизу іона, у середньому перевищує час зв’язку, їх між собою. При цьому час осілого життя молекул води у положенні рівноваги в розчині збільшується у порівнянні з водою, що також підтверджено експериментом.

Концентраційна залежність коефіцієнта самодифузії та часу осілого життя стають зрозумілішими, якщо результати КПРН порівняти з даними, отриманими в результаті комп’ютерного експерименту методом молекулярної динаміки (МД), що реалізовувався за допомогою програмного пакету DL_POLY_4,5 [5] з часовим кроком 2фс. Далекодіюча електростатична взаємодія враховувалася з використанням евальдового підсумовування [6]. Для визначення енергетичних характеристик проводилося декілька серій незалежних розрахунків з кроком 200, 160 та 80фс. Всі радіальні функції розподілу були отримані з кроком 200фс. При проведенні досліджень було обрано молекулярну модель рідини та парний потенціал, який є сумою леннард-джонсовської та кулонівської складових [7]. Значення параметрів моделі σ і ϵ для молекул води та іонів, а також їх заряди та маси представлені в роботі [8].

Оцінка динамічних властивостей досліджуваних водних систем методом МД базується на аналізі розрахованих значень коефіцієнта дифузії частинок, який одержувався шляхом інтегрування часової автокореляційної функції:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle V(t)V(0) \rangle dt. \quad (5)$$

Отримані в результаті комп’ютерного експерименту значення коефіцієнта самодифузії D іонів, катіонів та молекул води при різних концентраціях надано на рис. 2. Аналіз цих даних показує, що із збільшенням вмісту електроліту у розчині зменшення значень коефіцієнта дифузії молекул води відбувається нелінійно. Похибка визначення значення D води зменшується із збільшенням концентрації електроліту у системі, що вказує на зменшення ролі флуктуаційних процесів у формуванні локальної структури рідинної системи. Тому існує можливість виділити області концентрацій, у межах яких локальна структура

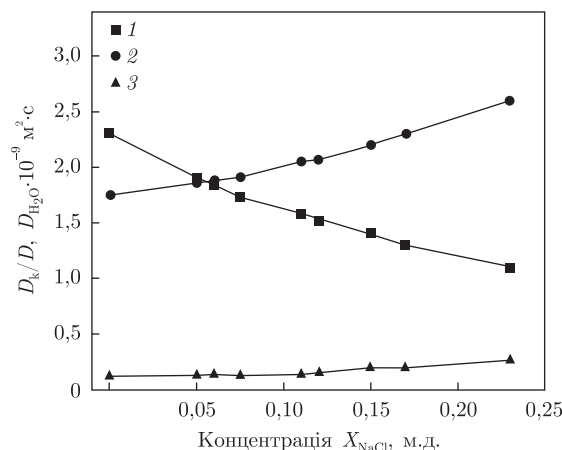


Рис. 2. Розраховані концентраційні залежності коефіцієнтів самодифузії молекул води (1) іонів Na (2), катіонів Cl (3) у водному розчині NaCl при температурі $T = 300$ К

розчинів суттєво відрізняється одна від одної. Кількісно оцінити вплив концентрації NaCl у системі NaCl–H₂O на розмір “лагранжевих частинок” та число молекул води та іонів, які визначають локальну структуру досліджуваних систем, дозволяють проведені розрахунки числа найближчих сусідів.

Їх аналіз показує, що збільшення концентрації солі у розчині зумовлює зміну кількості молекул води, що утворюють водні асоціати: концентрації $X_{\text{NaCl}} \leq 0,1$ м. д. у розчині існують водні асоціати, що складаються як із двох так із трьох молекул води. Тобто при цих концентраціях у досліджуваній рідинній системі іони та катіони, що розчинені у воді, призводять до розриву сітки водневих зв’язків та інтенсивно відбувається процес їх взаємодії між собою з утворенням аніонно-катіонних систем. При $0,14$ м. д. $\leq X_{\text{NaCl}} \leq 0,20$ м. д. спостерігається зменшення значень $D_{\text{аніон}}$, що зумовлено утворенням за рахунок їх взаємодії відносно великих за розміром кластерів, внаслідок чого поступово уповільнюється їх рух. В свою чергу, при $X_{\text{NaCl}} \geq 0,2$ м. д. значення коефіцієнтів $D_{\text{аніон}}$ та $D_{\text{катіон}}$ однакові. Одержаний результат свідчить про те, що при $X_{\text{NaCl}} \geq 0,2$ м. д. переважна більшість Na^+ і Cl^- взаємодіяли між собою. При $X_{\text{NaCl}} \approx 0,26$ м. д. за рахунок взаємодії Na^+ і Cl^- між собою утворюються кластери, до складу яких входить ~ 15 частинок. Водночас в околі $X_{\text{NaCl}} \approx 0,26$ м. д. існують кластери, які складаються із Na^+ , що оточені ~ 6 молекулами води та Cl^- , які оточені ~ 4 молекулами води та асоціатів із трьох молекул води. Збільшення вмісту солі до $X_{\text{NaCl}} \approx 0,26$ м. д. призводить до збільшення числа молекул води в асоціатах до 5, що свідчить про стабілізацію структури розчину.

Таким чином, використання експериментальних (метод квазіпружного розсіювання нейтронів) і теоретико-розрахункових (МД) методів для дослідження концентраційних особливостей водних розчинів NaCl дозволило виділити області концентрацій, в межах яких існують відмінності в процесах формуванні локальної структури розчину NaCl–H₂O і визначити їх динамічні характеристики. Згідно з даними КПРН, в досліджуваній системі збільшення концентрації NaCl у воді призводить до монотонного зменшення значень коефіцієнта самодифузії, його складових і значень часу осілого життя молекул в стані рівноваги. Зростання колективного внеску в коефіцієнт самодифузії засвідчує наявність в розчинах центрів коливальних, оточених гідратаційними оболонками, якими служать Na^+ і Cl^- , оточені гідратними оболонками. Проведені методом малокутового розсіювання нейтронів та методом

МД дослідження процесів дифузії в розчинах NaCl показали, що спостерігається хороше узгодження експериментальних та теоретичних даних.

1. Кротенко В. Т., Дорош А. К., Іваницький П. Г. Нейтронные исследования самодиффузии молекул воды в растворах электролитов // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 1. – С. 72–75.
2. Локотюш Т. В., Маломуж Н. П., Панкратов К. П. Коллективный дрейф молекул в жидкостях по данным некогерентного рассеяния тепловых нейтронов // Журн. фіз. хімії. – 2011. – **85**, № 10. – С. 1892–1895.
3. Булавин Л. А., Кармазина Т. В., Клепко В. В. Нейтронная спектроскопия конденсированных сред. – Киев: Академперіодика, 2005. – 462 с.
4. Оскотский В. С. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости // Физика твердого тела. – 1963. – **5**, No 4. – С. 1082–1085.
5. Forester T. R. The DL-POLY – 2.0. Reference Manual and Version 2.0 / Ed. T. R. Forester, W. Smith. – Warrington: CCLRC, Daresbury Laboratory. – 1995. – 342 p.
6. Schlick T. Molecular modeling and simulation: An interdisciplinary guide / Interdisciplinary Applied Mathematics, Math. Biology. – New York: Springer, 2002. – 723 p.
7. Allen M. P., Tildesley D. Y. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 2010. – 345 p.
8. Balbuena P. B., Johnston K. P., Rosky P. J. Molecular dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water: 1. Ion solvation // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 2706–2715.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 13.10.2014

Н. А. Атамась, академик НАН Украины **Л. А. Булавин**, **А. Британ**,
Г. М. Вербинская

Влияние концентрации на динамические свойства однозарядных электролитов

Представлены результаты экспериментальных (метод квазиупругого рассеяния нейтронов) и теоретико-расчетных (молекулярная динамика) исследований влияния концентрации на структурно-динамические свойства водных растворов NaCl при $T = 300$ К. Экспериментальным путем показано, что в исследуемой системе увеличение концентрации приводит к монотонному уменьшению значений коэффициента самодиффузии, его составляющих и значений времен оседлой жизни молекул в состоянии равновесия, что подтверждено результатами компьютерного моделирования. Проанализированы механизмы формирования структуры растворов при различных концентрациях и выделены области, для которых рассчитаны количественные характеристики локальной структуры и коэффициенты диффузии компонент исследуемой системы.

N. O. Atamas, Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin**, **A. Brytan**,
G. M. Verbynska

Effect of the concentration on dynamic properties of single-charged electrolytes

The results of the experimental (quasielastic neutron scattering) and theoretical-computational (molecular dynamics) studies of the effect of the concentration on structural and dynamical properties of aqueous solutions of NaCl at $T = 300$ K are presented. It is experimentally shown that

increasing the concentration of the studied system leads to a monotonic decrease of the coefficient of self-diffusion, its components, and the times of sedentary molecules in equilibrium, as confirmed by the results of computer simulation. The mechanisms of formation of the structure of solutions at various concentrations are analyzed, and the quantitative characteristics of a local structure and the diffusion coefficients of components of the system under study are calculated for some separate regions.