

**Структура гидратных оболочек ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с использованием ТПЗР модели*****Е.Ф.Ширяева<sup>1,2</sup>, В.В.Стегайлов<sup>1,2,3</sup>***<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»<sup>2</sup>Объединённый институт высоких температур РАН<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

В данной работе с помощью молекулярно-динамического моделирования была реализована трехчастичная модель воды типа ТПЗР, для которой используется следующее уравнение для расчета общей энергии:

$$E = \sum_{i,j=1}^N \left\{ \frac{k_e q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $N$  – количество атомов в системе,  $k_e$  – электростатическая постоянная,  $r_{ij}$  – расстояние между атомами с номерами  $i$  и  $j$ ,  $\epsilon$  и  $\sigma$  – коэффициенты парного взаимодействия, соответственно равные 0.102 и 3.188 для пары О-О,  $q_i$  – заряд  $i$  –го атома,  $q_O = -0.830$ ,  $q_H = 0.415$ .

Моделирование было проведено с помощью пакета молекулярной динамики LAMMPS, с использованием периодических граничных условий. Начальная конфигурация была реализована репликацией кубической ячейки, состоящей из одной молекулы воды.

С помощью процедуры релаксации дипольного момента, была получена равновесная конфигурация системы. Релаксация дипольного момента составила порядка 70000 шагов или 14пс. Для полученных равновесных структур была рассчитана радиальная функция распределения в соответствии со следующей формулой:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1, \quad (2)$$

где  $g(r)$  – радиальная функция распределения,  $\rho$  – средняя плотность числа частиц.

В модель были добавлены два противоположно заряженных иона  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Были проведены расчеты радиальной функции распределения для гидратных оболочек, образованных вокруг ионов, для интервала температур 100-1000К. Полученные значения  $g(r)$  были усреднены по всей рассчитанной траектории на 1000000 шагов. Радиальная функция распределения, рассчитанная для воды, показала наличие двух ближайших пиков, что отражает ближний порядок жидкой воды [1].

На Рис.1 отражена структура гидратных оболочек, для добавленных ионов. Первый пик соответствует первой гидратной оболочке. Высота пика отражает количество соседей в составе гидратной оболочки. Расстояние, на котором образуется гидратная оболочка, зависит от зарядов частиц. Для одинаково заряженных частиц, пику соответствует большие значения радиусов, чем для противоположно заряженных частиц, в силу кулоновского взаимодействия. Также на Рис.1 показана зависимость структуры гидратных оболочек от температуры. При повышении температуры наблюдается уменьшение числа частиц в составе гидратных оболочек, однако дистанция между ионом и оболочкой не меняется.

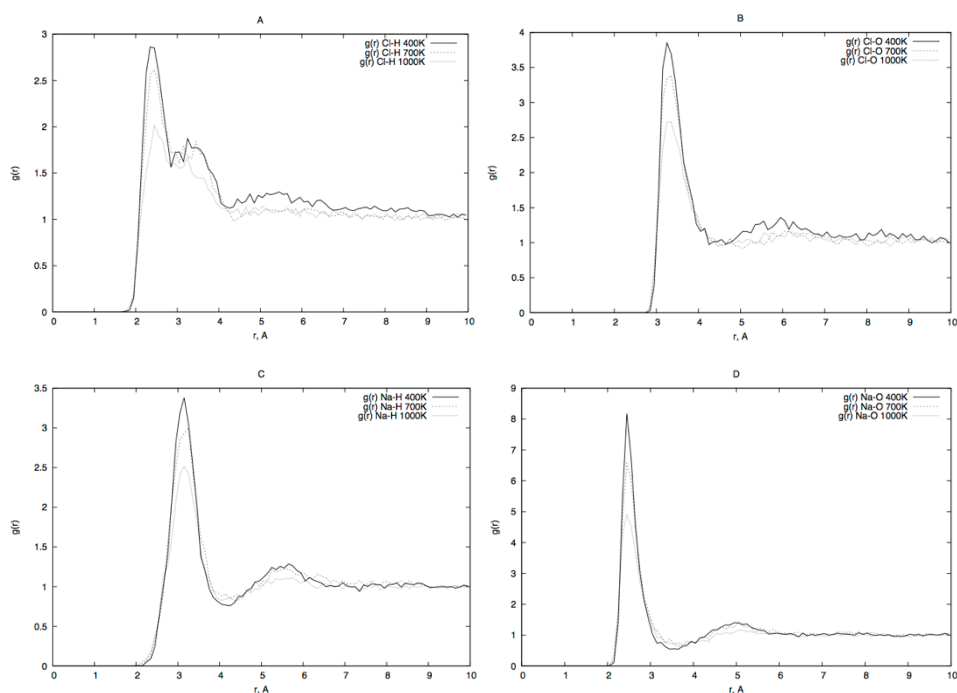


Рисунок 1. Радиальная функция распределения при температурах 400, 700, 1000К: (А) – для пары Cl и H, (В) – для пары Cl и O, (С) – для пары Na и H, (D) – для пары Na и O.

Была разработана процедура создания равновесных конфигураций жидкой воды, с учетом релаксации дипольного момента при отсутствии внешнего поля. Полученные структуры воды соответствуют экспериментальным данным и предыдущим исследованиям [2][3]. Была установлена зависимость структуры гидратных оболочек от изменения температуры. При понижении температуры возрастает число соседей в гидратной оболочке, образованной вокруг иона.

### Литература

1. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. The missing term in effective pair potentials // The Journal of Physical Chemistry. 1987. V. 91, P. 6269-6271.
2. Malenkov G.G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // Journal of Structural Chemistry. 2006. V. 47. P. 1-31.
3. Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A. How Ions Affect the Structure of Water // Journal of the American Chemical Society. 2002. V.124. N.41. P. 12302–12311.