

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ДРУЧОК Максим Юрійович

УДК 532.74; 544.354; 544.355-128

**СТАТИСТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ  
ЕФЕКТІВ ІОННОЇ АСОЦІАЦІЇ ТА КАТІОННОГО ГІДРОЛІЗУ  
В КОЛОЇДНО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ РОЗЧИНАХ**

01.04.24 – фізика колоїдних систем

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2006

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України, м. Львів.

- Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук **Калюжний Юрій Володимирович**, провідний науковий співробітник відділу теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів.
- Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук **Затовський Олександр Всеволодович**, професор кафедри теоретичної фізики Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, м. Одеса;  
– кандидат фізико-математичних наук **Пацаган Оксана Вадимівна**, старший науковий співробітник відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів.
- Провідна організація – Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України, відділ обчислювальних методів теоретичної фізики, м. Київ.

Захист відбудеться 7 червня 2006 року о 15:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79011 Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:

79026 Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано 4 травня 2006 року.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,

кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є. Крохмальський

**Актуальність теми.** Вивчення колоїдно-електролітичних розчинів посідає важливе місце в природничих науках і технологічних дослідженнях. Іони в розчинах, як і колоїди, часто зустрічаються в середовищі, що нас оточує. Інформація про структурні і термодинамічні властивості таких систем є ключем до розуміння природи процесів, що в них відбуваються, і сил міжйонної взаємодії, що є визначальними для їх поведінки, а, отже, і областей їх застосування. Умовно розрізняють два рівні опису розчинів електролітів: іонний, якщо розчинник до розгляду входить як неперервне діелектричне середовище, та іон-молекулярний, при цьому розчинник представлено явно. У рамках цих підходів протягом останніх років розвиваються методи для опису ефектів іонної асоціації, що базуються на багатогустинній теорії інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке. Джерелом такої асоціації може бути сильна притягальна взаємодія між іонами, що приводить до утворення димерів, ланцюжків чи більш складних асоціатів. Згодом асоціативна теорія була застосована до опису колоїдних розчинів, що моделюються асиметричним за розмірами і зарядами поліелектролітом. Внаслідок великої різниці розмірів і зарядів іонів відбувається “обліплення” великих колоїдних частинок малими частинками простого електроліту. Додатково ситуація може ускладнюватися утворенням димерів колоїдних частинок. У зв’язку з цим необхідно згадати низку публікацій [Vilker V.L., Colton C.L., Smith K.A. // J. Colloid. Interface Sci. – 1981. – Vol. 79. – P. 548; Reščič J., Vlachy V., Jamnik A., Glatter O. // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – Vol. 239. – P. 49] за результатами осмометричних експериментів для певних колоїдних розчинів. Нетипова поведінка осмотичного коефіцієнта колоїдів у цих дослідженнях може бути пояснена утворенням димерів.

Інший аспект цієї дисертації пов’язаний з описом катіонного гідролізу на іон-молекулярному рівні. Впродовж кількох останніх десятиліть досягнуто значних успіхів в області комп’ютерного моделювання структури одно- і двовалентних лужноземельних катіонів [Heinzinger K. Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids. – Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1990]. Показано, що у випадку двовалентних катіонів електростатичне відштовхування між катіонами і протонами молекул води гідратної оболонки може приводити до суттєвих змін у внутрішньомолекулярній структурі води. До чинників, сприятливих для перебігу реакції гідролізу, можна віднести високий заряд катіона і/або його малий розмір, тому можна припустити, що відштовхування між катіоном з вищим зарядом і протонами сусідніх молекул води може привести до гідролізу. Однак не дивлячись на важливість згаданих процесів, дослідження гідратної структури катіонів з урахуванням ефектів гідролізу є малочисленими. Це пояснюється незастосовністю більшості стандартних моделей води до опису ефектів гідролізу і складнощами квантово-механічних розрахунків гідратно-гідролізних комплексів з достатнім ступенем достовірності для подальшого використання у комп’ютерних симуляціях. Більше того, квантово-механічні розрахунки, за сучасних комп’ютерних потужностей, є надзвичайно довготривалими і,

на відміну від класичних симуляцій, дозволяють включити в систему лише невелику кількість частинок (максимум перша і друга гідратні оболонки), що призводить до неадекватності періодичних умов при відтворенні середовища або розгляду таких кластерів у вакуумі. У комп'ютерних симуляціях, щоби врахувати ефекти катіонного гідролізу, для опису води необхідно користуватися нежорсткими моделями на зразок моделі центральних сил (ЦС) [Lemberg H.L., Stillinger F.H. // J. Chem. Phys. – 1975. – Vol. 62. – P. 1677], або поляризаційної моделі [Stillinger F.H., David C.W. // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 69. – P. 1473; 1980. – Vol. 73. – P. 3384; Halley J.W., Rustad J.R., Rahman A. // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 4110].

Складність задачі моделювання гідратно-гідролізних форм високовалентних катіонів вказує на необхідність формулювання спрощеної моделі, на основі якої можна було б дослідити вплив саме електростатичної взаємодії, безвідносно до вкладів, пов'язаних з впливом розмірів іонів, неадитивністю взаємодій іон-вода, особливостями електронної конфігурації катіона та ін. Теоретичне дослідження такої моделі дало б інформацію про роль електростатичних взаємодій у формуванні гідратно-гідролізних структур катіонів залежно від заряду катіонів.

Дослідивши явище катіонного гідролізу на прикладі модельної системи, було б цікавим у рамках відпрацьованої схеми провести дослідження для водних розчинів реалістичних іонів. У світлі проблеми контакту радіоактивних відходів з водою після аварії на Чорнобильській АЕС надзвичайно важливим є вивчення водних розчинів актинідів  $AnO_2$ . Останніми роками з'явилися публікації, у яких або з допомогою мінімізації вільної енергії, або квантово-хімічними розрахунками [Tsushima S., Suzuki A. // J. Mol. Struct. – 2000. – Vol. 529. – P. 21; Tsushima S., Yang T., Suzuki A. // Chem. Phys. Lett. – 2001. Vol. 334. – P. 365; Hay P.J., Martin R.L., Schreckenbach G. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – Vol. 104. – P. 6259; Мисакович Т.С. // Проблеми Чорнобиля. – 2002. – Т. 11. – С. 111] розглянуто водні розчини актинідів. У цих роботах було показано, що переважає конфігурація з п'яти сусідів, розміщених у площині, перпендикулярній до осі O-An-O. Зокрема, для уранілу  $UO_2$  спрогнозовано гідроліз однієї з молекул води гідратної оболонки. Проте до труднощів цих підходів слід віднести високі часові затрати для розрахунків і ефекти періодичних умов. Моделювання методом молекулярної динаміки позбавлене цих недоліків, що і визначило наш вибір. Крім досліджень водного розчину уранілу, нами проведено моделювання розчину алюмінію  $Al^{3+}$ . Цей катіон володіє достатньо високим зарядом і є найменшим з тривалентних катіонів, тому можна сподіватися, що ефекти катіонного гідролізу є суттєвими при формуванні його гідратно-гідролізної структури.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України згідно з планами робіт у рамках держбюджетних тем “Врахування ефектів асоціації, орієнтаційного впорядкування та просторової неоднорідності в статистичній теорії складних рідин” (держреєстрація 0199U001137), “Дослідження кластеризаційних ефектів в

статистичній теорії складних рідин” (держреєстрація 0102U000215) і “Розвиток та застосування статистико-механічних підходів у теорії складних рідин” (держреєстрація 0105U002082).

**Метою дисертації** є дослідження впливу іонної асоціації на структурні властивості водних розчинів сильноасиметричних поліелектролітів, а також опис ефектів катіонного гідролізу. Коротко ці завдання можна сформулювати так:

- вивчення впливу різних типів димеризації на структурні і термодинамічні властивості водних розчинів сильноасиметричних поліелектролітів;
- опис рівноваги Донана у водних розчинах сильноасиметричних поліелектролітів з димеризацією протеїнів;
- побудова адекватної моделі для вивчення ефектів гідролізу у водних розчинах катіонів високої валентності;
- дослідження впливу заряду катіона на структурні та динамічні властивості його гідратної оболонки;
- опис процесів гідратації і гідролізу реалістичних систем водних розчинів катіонів.

**Об’єктом дослідження** - є явища асоціації та катіонного гідролізу в розчинах електролітів, **предметом дослідження** - асоційовані рідини і водні розчини катіонів. Для розв’язання поставлених задач **використані такі методи і підходи**: теорія інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке, метод молекулярної динаміки, метод Монте-Карло.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в наступному:

- вперше для опису водних розчинів глобулярних протеїнів використано трисортну модель сильноасиметричного поліелектроліту, що допускає димеризацію частинок різних його сортів;
- вперше отримано вирази для хімічних потенціалів і вільної енергії в рамках асоціативного гіперланцюжкового замикання для випадку сильноасиметричного поліелектроліту. Порівняння з відповідними даними комп’ютерного моделювання методом Монте-Карло показало хороше узгодження цих величин;
- урахування можливості димеризації макроіонів дало змогу описати ряд експериментальних кривих для осмотичних коефіцієнтів глобулярних протеїнів лізоциму і сироваткових альбумінів у водних розчинах електролітів, які в рамках звичайних неасоціативних теорій неможливо було описати;
- запропоновано відносно просту модель примітивного катіона змінної валентності у воді. Використання в ній нежорсткої моделі центральних сил ЦС1 для опису води дало змогу дослідити, як зміна заряду на катіоні впливає на внутрішньомолекулярну структуру молекул води з гідратної оболонки катіона. За високих валентностей катіона нами зафіксовано втрату протонів гідратною оболонкою, що інтерпретуємо як катіонний

гідроліз;

- показано, що зростання валентності примітивного катіона значно модифікує динамічні властивості катіона та іонів кисню його гідратної оболонки, а саме: виявлено появу нових високочастотних коливань у спектрах цих частинок, зміну їхніх коефіцієнтів дифузії, підвищення стабільності таких гідратно-гідролізних структур і, як наслідок, появу нормальних коливань;
- у рамках моделі водного розчину алюмінію з використанням нежорсткої моделі ЦС1 для опису води виконано дослідження ефектів гідролізу в гідратній оболонці цього катіона. У коливних спектрах алюмінію та іонів кисню гідратної оболонки виявлено спільні частоти, що свідчить про наявність нормальних коливань у такому кластері;
- для моделі водного розчину уранілу проведено моделювання методом молекулярної динаміки і вивчено структурні і динамічні властивості уранілу та його гідратної оболонки. Дослідження показало, що гідратна оболонка уранілу характеризується пентакоординованим біпірамідальним впорядкуванням сусідів, при цьому відбувся гідроліз однієї з ліганд. Цей результат узгоджується з результатами *ab initio* розрахунків.

**Практичне значення одержаних результатів.** У роботі досліджено вплив ефектів димеризації на структурні і термодинамічні властивості водних розчинів глобулярних протеїнів. Представлення таких систем у рамках трисортної моделі поліелектроліту з урахуванням димеризації між макроіонами дало змогу описати низку даних осмометричних експериментів, що не могли бути описані в рамках традиційних неасоціативних підходів. Таким чином, запропонований підхід може служити для оцінки ступеню димеризації протеїнів у водних розчинах. Схема дослідження рівноваги Донана, що використовується при цьому, передбачає розрахунок хімічних потенціалів, осмотичного тиску і вільної енергії поліелектролітів; отримано добре узгодження цих величин з даними комп'ютерного експерименту, хоча часові затрати на їх розрахунок у рамках теорії інтегральних рівнянь є суттєво нижчими.

Запропоновано відносно просту модель примітивного катіона у воді. У рамках цієї моделі показано, що високовалентні катіони можуть порушувати внутрішньомолекулярну геометрію молекул води їхньої гідратної оболонки і навіть гідролізувати їх. У роботі вивчено вплив заряду катіона на коефіцієнти самодифузії і коливні спектри частинок таких гідратно-гідролізних комплексів. Отримані залежності для вищезгаданих властивостей дозволяють прогнозувати принципові тенденції впливу катіонів на їхню гідратну оболонку. Також нами проведено комп'ютерні симуляції для водних розчинів алюмінію і уранілу та досліджено структурні і динамічні властивості цих гідратно-гідролізних комплексів.

**Особистий внесок здобувача.** Автором отримано аналітичні вирази для хімічних потенціалів і вільної енергії, а також чисельні розв'язки системи рівнянь Орнштейна-Церніке в

асоціативному гіперланцюжковому наближенні для систем водних розчинів сильноасиметричних поліелектролітів з димеризацією; проведено всі розрахунки і моделювання для моделі примітивного катіона змінної валентності у воді. Автор брав безпосередню участь в узагальненні моделей водних розчинів алюмінію і уранілу для вивчення ефектів катіонного гідролізу, а також виконав моделювання для цих систем. Здобувачем розширено моделі водних розчинів примітивного катіона і уранілу для врахування ефектів перерозподілу заряду на продуктах гідролізу. Автор брав безпосередню участь в аналізі та інтерпретації усіх отриманих результатів.

**Апробація роботи** здійснена під час доповідей і обговорення основних результатів дисертації на загальноінститутських семінарах та семінарах відділу теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Ці результати також доповідалися, дискутувалися і опубліковані в матеріалах таких конференцій:

- Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory, 2000, Львів, Україна;
- II Міжнародний Смакуловий симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики”, 2000, Тернопіль, Україна;
- International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 2001, Київ, Україна;
- II International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 2003, Київ, Україна;
- Workshop on Short Range Interactions in Soft Condensed Matter, 2004, Regensburg, Germany;
- NATO Advanced Research Workshop “Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications”, 2004, Львів, Україна;
- III International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 2005, Київ, Україна;
- 6th Liquid Matter Conference, 2005, Utrecht, Netherlands;
- 29th International Conference on Solution Chemistry, 2005, Portoroz, Slovenia;
- Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications, 2005, Львів, Україна.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 23 роботи, у тому числі 9 статей у реферованих журналах, визначених у переліках ВАК України, 3 препринти, 11 тез у матеріалах міжнародних конференцій.

**Дисертація складається** зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел. Робота викладена на 122 сторінках (з літературою – 135 сторінок), включає бібліографічний список, що містить 123 найменування у вітчизняних та закордонних виданнях.

## ЗМІСТ РОБОТИ

**Перший розділ** дисертації містить огляд літературних джерел та аналіз сучасного стану досліджень за тематикою роботи, а також обґрунтування вибору напрямків і методів дослідження.

**Другий розділ** присвячено вивченню впливу іонної димеризації різного типу на структурні і термодинамічні властивості водних розчинів колоїдів. Їх моделюємо трисортною моделлю заряджених твердих сфер різного розміру і заряду: 1) великі сильнозаряджені полііони  $p$ , 2) малі одновалентні катіони  $c$  протилежного знаку, 3) невеликі коіони  $a$ , однойменно заряджені з полііоном. Розчинник у модель входить через діелектричну сталу середовища. У першій частині цього розділу розглядається випадок утворення димерів з коіонів. Дослідження структурних властивостей цих систем зручно провести на мові парних кореляційних функцій, які можна отримати з розв'язку рівняння Орнштейна-Церніке. Для цього ми записали відповідний двогустинний орієнтаційно усереднений варіант цього рівняння. Для замикання системи рівнянь використано асоціативне гіперланцюжкове наближення і проведено розв'язування з допомогою прямих ітерацій на логарифмічній шкалі по відстанях. Розглянуто два граничних випадки: повної димеризації і відсутньої димеризації коіонів, на прикладі системи з зарядами частинок  $Z_p=-52$ ,  $Z_c=1$ ,  $Z_a=-10$ , розмірами  $\sigma_p=120$  Å,  $\sigma_c=4$  Å,  $\sigma_a=30$  Å за густини полііонів  $C_p=5 \cdot 10^{-6}$  моль/л і густин коіонів  $C_a=2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. На рис. 1 показано вплив димеризації на радіальні функції розподілу типу полііон-контріон, полііон-коіон, контріон-контріон. Вплив димеризації коіонів краще проявляється за нижчої упаковки.

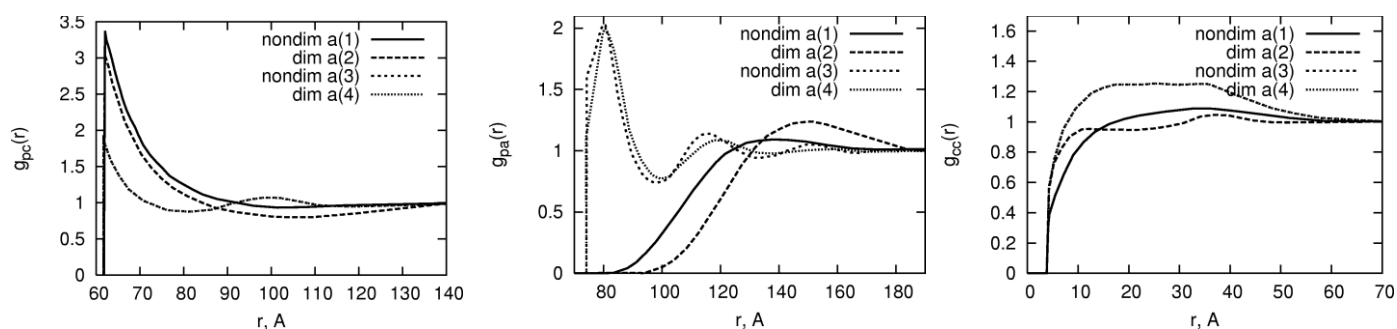


Рис. 1. Радіальні функції розподілу типу полііон-контріон  $g_{pc}(r)$ , полііон-коіон  $g_{pa}(r)$ , контріон-контріон  $g_{cc}(r)$ . Криві (1), (2) відповідають випадкам відсутньої і повної димеризації коіонів за густини  $C_a=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, (3), (4) – аналогічно за густини  $C_a=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Крім того, досліджено вплив димеризації полііонів на властивості розчинів поліелектролітів і в рамках асоціативного гіперланцюжкового наближення вперше отримано аналітичні вирази для хімічних потенціалів і вільної енергії. Параметром теорії є частка димеризованих полііонів. Для



верифікації запропонованої теорії проведено порівняння результатів з даними моделювання методом Монте-Карло і теорії в асоціативному середньосферичному наближенні. Врахування можливості димеризації полііонів дало змогу описати низку експериментальних залежностей осмотичних коефіцієнтів глобулярних протеїнів у водних розчинах. Ступінь димеризації вибирався згідно умови найкращого узгодження з експериментом. На рис. 2 показано криві осмотичних коефіцієнтів для ялового сироваткового альбуміну за різних значень рН розчину. Для рН=7.3 найкраще узгодження з експериментом отримано, якщо частка димерів рівна 10 %, для рН=5.4 – 0 %, для рН=4.5 – 50 %. У дисертаційній роботі досліджено водні розчини лізоциму, ялового і людського сироваткових альбумінів і виявлено різні ступені димеризації цих протеїнів за різних значень рівня рН і залежно від доданого простого електроліту.

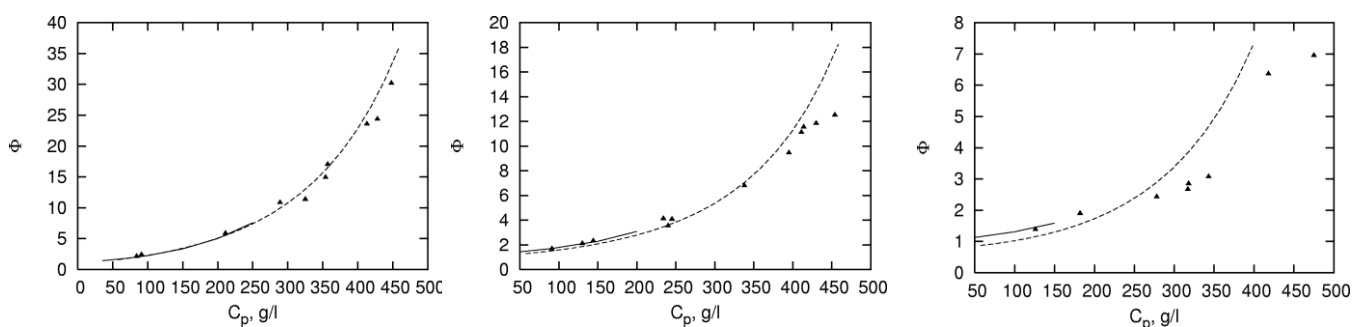


Рис. 2. Залежність осмотичного коефіцієнта ялового сироваткового альбуміну від його концентрації для рН=7.3 (зліва), 5.4 (центр), 4.5 (справа). Експериментальні дані позначено символами, результати теорії в асоціативному гіперланцюжковому наближенні – суцільними лініями, в асоціативному середньосферичному – штриховими лініями.

У **третьому розділі** дисертації запропоновано модель примітивного катіона  $M^{Z+}$  у воді і досліджено вплив його заряду на внутрішньомолекулярну структуру молекул води з його гідратної оболонки. Воду описано з допомогою нежорсткої моделі центральних сил ЦС1, у рамках якої її представлено як суміш іонів кисню і водню з певними ефективними зарядами, а потенціали взаємодії є такими, що відтворюють внутрішньомолекулярну структуру води. Взаємодію катіона з водою вибрано у такому вигляді:

$$U_{MO}(r) = \frac{331.671Z_M Z_O}{r} - \frac{36.677}{r^2} + 116862e^{-4.526r} \quad (1)$$

$$U_{MH}(r) = \frac{331.671Z_M Z_H}{r} - \frac{7.479}{r^2} + 99545e^{-7.06r}$$

відстані вимірюють в ангстремах, енергії – у ккал/моль. У наших дослідженнях змінювалася валентність катіона  $Z_M$ , тоді як короткосяжна частина взаємодії залишалася незмінною. В

частковому випадку валентності катіона +1, модель збігається з моделлю для водного розчину  $\text{Na}^+$  [Jancso G., Heinzinger K., Vopp P. // Z. Naturforsch. – 1985. – Vol. A40. – P. 1235]. Як один з методів дослідження цієї системи, використано теорію інтегральних рівнянь у гіперланцюжковому наближенні. У рамках цього підходу проведено дослідження змін радіальних функцій розподілу  $g_{MO}(r)$ ,  $g_{MH}(r)$  і відповідних біжучих координаційних чисел  $n_{MO}(r)$ ,  $n_{MH}(r)$  за різних валентностей катіона. Показано, що зі збільшенням валентності катіона перші піки розподілів  $g_{MO}(r)$  і  $g_{MH}(r)$  звужуються і зміщуються в область менших відстаней. Більш виразною стає щілина, що відділяє їх від інших піків розподілу, а це, у свою чергу, приводить до утворення плато на відповідних координаційних числах. Це свідчить про те, що перша гідратна оболонка стягується до катіона, а порушення пропорції 1:2 між кількістю іонів кисню і водню означає відрив частини протонів з молекул води в першій гідратній оболонці. У силу того, що з ростом валентності катіона гіперланцюжкове наближення є менш надійним, проведено моделювання методом молекулярної динаміки, що дало змогу висвітлити зміну як структурних, так і динамічних властивостей таких систем.

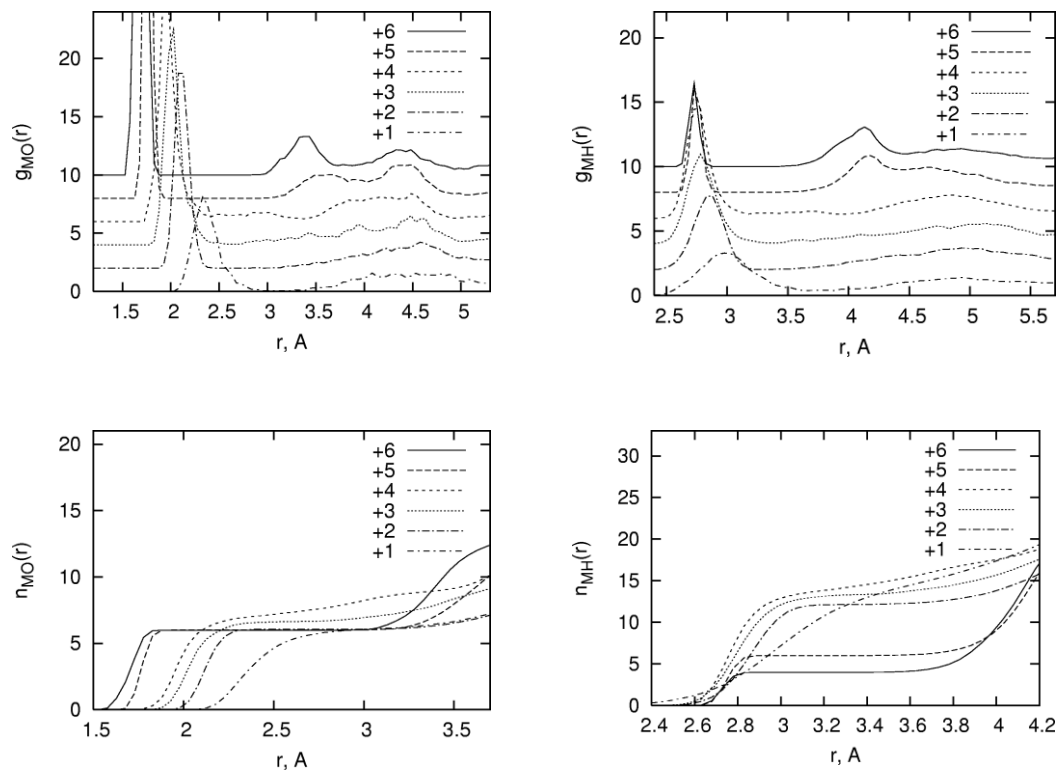


Рис. 3. Радіальні функції розподілу  $g_{MO}(r)$ ,  $g_{MH}(r)$  і відповідні біжучі координаційні числа  $n_{MO}(r)$ ,  $n_{MH}(r)$  для різних валентностей катіона.

На рис. 3 показано радіальні функції розподілу  $g_{MO}(r)$ ,  $g_{MH}(r)$  і відповідні біжучі

координаційні числа  $n_{MO}(r)$ ,  $n_{MH}(r)$  для валентностей катіона від +1 до +6, отримані з моделювання методом молекулярної динаміки. Як і у випадку інтегральних рівнянь, можна зробити висновок про стягування гідратної оболонки до катіона з ростом його валентності. Різниця в тому, що плато на графіку функції  $n_{MO}(r)$  (кількість найближчих сусідів) не перевищує 7, а кількість протонів з ростом валентності поступово спадає. Це узгоджується з миттєвими конфігураціями перших гідратних оболонок, наведених на рис. 4. Можна бачити, що гідроліз починається за  $Z_M=+4$  і з ростом валентності посилюється.

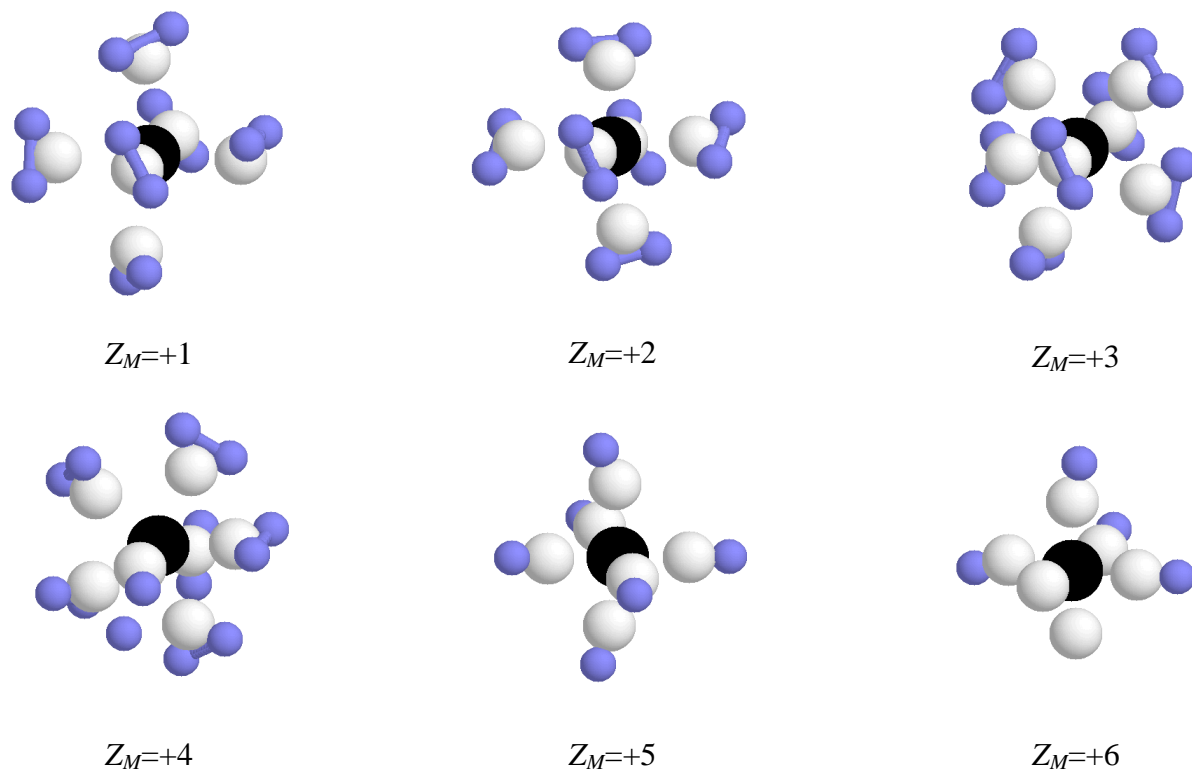


Рис. 4. Миттєві конфігурації гідратних оболонок катіона для різних валентностей.

Зростання валентності катіона  $M^{Z+}$  значно модифікує і динамічні властивості катіона та іонів кисню його гідратної оболонки, зокрема, у роботі досліджено зміну автокореляційних функцій, коливних спектрів і коефіцієнтів дифузії катіона та іонів кисню його гідратної оболонки. На рис. 5 показано зміну коефіцієнтів дифузії катіона та іонів кисню його гідратної оболонки при зміні валентності катіона. Така немонотонна поведінка пояснюється змінами гідратної структури катіона.

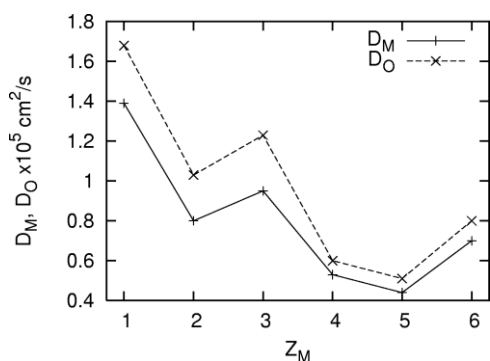


Рис. 5. Вплив валентності катіона на коефіцієнти дифузії катіона  $D_M$  та іонів кисню його гідратної оболонки  $D_O$ .

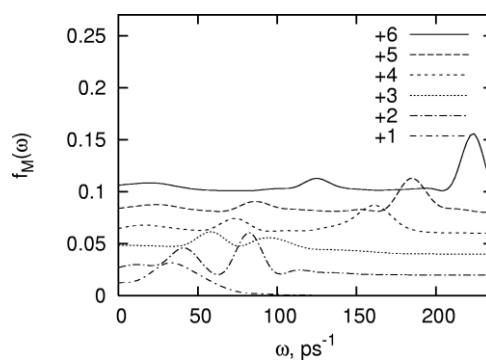


Рис. 6. Коливні спектри катіона різної валентності.

Суттєвих змін зазнають і коливні спектри катіона і найближчих до нього іонів кисню. Зростання валентності катіона зумовлює появу нових високочастотних коливань цих частинок, це добре видно на рис. 6, де показано еволюцію коливного спектру катіона при збільшенні його валентності. Необхідно зазначити, що частоти коливань катіона та іонів кисню збігаються, що свідчить про виникнення нормальних коливань у гідратній оболонці. У табл. 1 зібрано ці частоти для різних валентностей катіона.

Табл. 1. Характерні частоти коливних спектрів катіона та іонів кисню його гідратної оболонки.

	$\omega_1, \text{ps}^{-1}$	$\omega_2, \text{ps}^{-1}$	$\omega_3, \text{ps}^{-1}$
$M^+$	30	-	-
$M^{2+}$	41	82	110
$M^{3+}$	59	89	-
$M^{4+}$	15	74	162
$M^{5+}$	28	85	184
$M^{6+}$	25	125	224

Оскільки в рамках моделі ЦС1 іонам кисню і водню приписано певні ефективні заряди, необхідно враховувати ефекти перерозподілу заряду на продуктах гідролізу. Тому описану модель доповнено додатковою функціональною залежністю заряду протона від відстані між ним і іоном кисню його “рідної” молекули води у такому вигляді:

$$Z_H = \frac{1 + \tanh \left[ \frac{1.0 \kappa_{OH} - 1.7}{r} \right]}{2} (1 - 0.32983), \quad (2)$$

і на прикладі катіона  $M^{5+}$  показано, що це приводить до перебудови гідратної оболонки і модифікації динамічних властивостей катіона та іонів кисню його гідратної оболонки.



Рис. 7. Миттєві конфігурації гідратної оболонки катіона  $M^{5+}$  після врахування перерозподілу заряду на продуктах гідролізу.

На рис. 7 показано дві результуючі миттєві конфігурації гідратної оболонки катіона  $M^{5+}$ . Суттєвих змін зазнали і динамічні властивості катіона та іонів кисню: в їх коливних спектрах з'явилися нові високочастотні коливання і зросли коефіцієнти дифузії.

**Четвертий розділ** дисертації включає результати досліджень явищ катіонного гідролізу у водних розчинах реалістичних катіонів, зокрема уранілу ( $UO_2^{2+}$ ). Воду в цих дослідженнях описано в рамках моделі ЦС1 із урахуванням ефектів перерозподілу заряду. Взаємодію уранілу з водою представлено через потенціали типу:

$$U_{ij}(r) = \frac{331.671 Z_i Z_j}{r} + \frac{A_i A_j}{r^{12}} - \frac{B_i B_j}{r^6} \quad (3)$$

Параметри  $A_i$ ,  $B_i$  було запозичено з робіт [Guilbaud P., Wipff G. // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 5685; Guilbaud P., Wipff G. // J. Mol. Struct. – 1996. – Vol. 366. – P. 55]. Виконано моделювання методом молекулярної динаміки і на Рис. 8 показано миттєву конфігурацію гідратної оболонки уранілу. Добре видно, що п'ять найближчих сусідів розміщені у площині, перпендикулярній до осі уранілу O-U-O. Одна з молекул води втратила один протон. Внаслідок перерозподілу заряду група  $OH^-$  розміщена ближче до уранілу, що приводить до роздвоєння першого піку розподілу  $g_{UO}(r)$  (Рис. 9).

Крім дослідження структурних властивостей, вивчено і динамічні властивості уранілу та найближчих до нього іонів кисню. У коливних спектрах цих частинок знайдено спільні частоти, проте внаслідок того, що на уранілі є порівняно невисокий заряд, коливні рухи в такому комплексі

є слабо скорельовані.

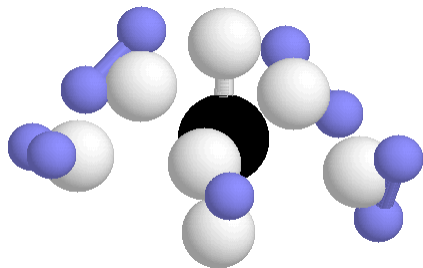


Рис. 8. Миттєва конфігурація гідратної оболонки уранілю.

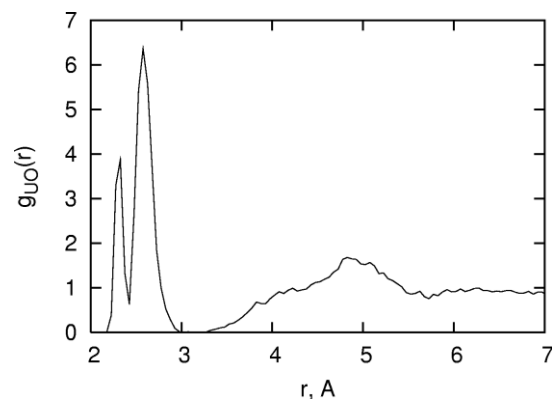


Рис. 9. Радіальна функція розподілу уран-кисень  $g_{UO}(r)$ .

Також нами проведено дослідження водного розчину алюмінію  $Al^{3+}$ . Традиційно для цієї роботи, воду описано моделлю ЦС1. Потенціали взаємодії іона алюмінію з водою було запозичено з роботи [Bakker A., Hermansson K., Lindgren J., Probst M.M., Vopp P. // Int. J. Quant. Chem. – 1999. – Vol. 75. – P. 659], і вони мають такий вигляд:

$$U_{AlO}(r) = -\frac{656.95}{r} - \frac{596.09}{r^2} + 63533.01e^{-3.89948r}, \quad (4)$$

$$U_{AlH}(r) = \frac{328.47}{r} + \frac{38.37}{r^2} + 68.66e^{-0.35461r},$$

де відстані вимірюються в ангстремах, а енергії – у ккал/моль. У вищезгаданій роботі воду описано за допомогою моделі Боппа-Янчо-Гайцінгера, що не допускала гідролізу. Моделювання методом молекулярної динаміки показало октаедричне впорядкування найближчих сусідів іона алюмінію. При цьому відбувся гідроліз чотирьох молекул води, а відірвані протони перейшли в другу гідратну оболонку (рис. 10).

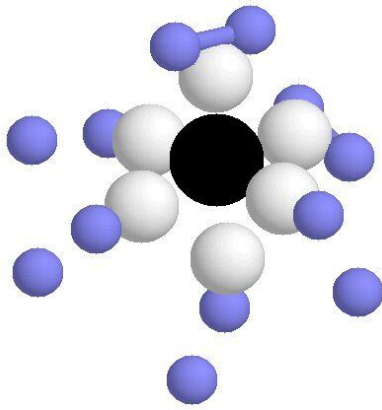


Рис. 10. Миттєва конфігурація гідратної оболонки алюмінію.

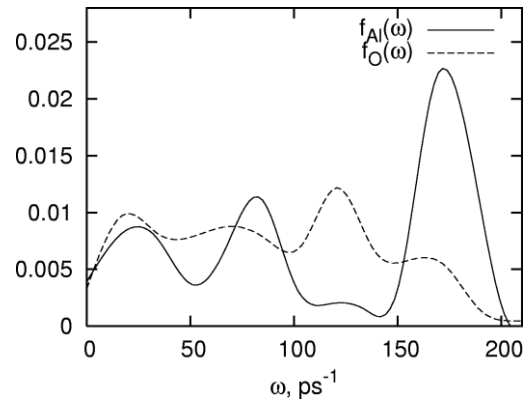


Рис. 11. Коливні спектри алюмінію  $f_{Al}(\omega)$  та іонів кисню його гідратної оболонки  $f_O(\omega)$ .

Крім структурних, проведено вивчення і динамічних властивостей цієї системи: отримано автокореляційні функції швидкостей і коливні спектри іона алюмінію  $f_{Al}(\omega)$  та іонів кисню з його гідратної оболонки  $f_O(\omega)$ . На рис. 11 показано ці коливні спектри; бачимо збіг позицій чотирьох коливних піків за 20-25, 70-80, 120, 165-170  $\text{ps}^{-1}$ . Це узгодження свідчить про те, що електростатичне притягання між катіоном і іонами кисню є достатньо сильним і такий гідратно-гідролізний комплекс характеризується нормальними коливаннями. У цій же частині роботи розраховано коефіцієнт самодифузії алюмінію, що виявився рівним  $0.46 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ . Цей результат добре узгоджується з експериментальним значенням  $0.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ , отриманим у роботі [van der Maaren J.R.C., de Bleijser J. // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 141. – P. 251].

### Основні результати та висновки можна сформулювати таким чином:

1. Нами описано водні розчини глобулярних протеїнів з допомогою трисортної моделі сильноасиметричного поліелектроліту з можливістю димеризації частинок різних його сортів. На прикладі цієї моделі показано, що вплив димеризації ко- і контріонів краще проявляється за низьких концентрацій поліелектроліту. Досліджено вплив заряду полііонів на здатність контріонів димеризуватися і показано, що в присутності полііонів високого заряду ймовірність двом контріонам утворити димер зростає.
2. Трикомпонентну модель водного розчину поліелектроліту вперше нами використано щоби описати рівновагу Донана для протеїнів; з цією метою нами отримано вирази хімічних потенціалів і вільної енергії в рамках асоціативного гіперланцюжкового замикання. Проведене порівняння з відповідними даними комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло показало хороше узгодження цих величин. Врахування можливості

димеризації макроіонів дало змогу описати низку експериментальних залежностей осмотичних коефіцієнтів глобулярних протеїнів у водних розчинах електролітів за різних рівнів рН, чого не можна було зробити у рамках звичайних неасоціативних теорій. Зокрема, у розчинах протеїнів лізоциму, ялового і людського сироваткових альбумінів виявлено різний ступінь димеризації цих протеїнів.

3. Для виявлення ролі електростатичних взаємодій у процесах гідратації і гідролізу нами запропоновано модель примітивного катіона змінної валентності  $M^{Z+}$  у воді. Використання в ній нежорсткої моделі центральних сил ЦС1 для опису води дало змогу дослідити, як зміна заряду на катіоні впливає на внутрішньомолекулярну структуру молекул води з гідратної оболонки катіона. Зростання валентності катіона спричиняє деформацію молекул води з його першої гідратної оболонки, а за високих валентностей відбувається втрата протонів гідратною оболонкою, що ми інтерпретуємо як явище катіонного гідролізу.
4. Зростання валентності примітивного катіона  $M^{Z+}$  значно модифікує динамічні властивості катіона та іонів кисню його гідратної оболонки, зокрема, виявлено появу нових високочастотних коливань у спектрах цих частинок, зміну їхніх коефіцієнтів дифузії, підвищення стабільності таких гідратно-гідролізних структур і, як наслідок, появу нормальних коливань.
5. Побудовано модель водного розчину уранілу  $(UO_2)^{2+}$  з моделлю ЦС1 для опису молекул води і врахуванням ефектів перерозподілу заряду на продуктах реакції гідролізу. У рамках представленої моделі проведено дослідження методом молекулярної динаміки і вивчено структурні і динамічні властивості уранілу і його гідратної оболонки. Дослідження показало, що гідратна оболонка уранілу характеризується пентакоординованим біпірамідальним впорядкуванням сусідів, при цьому відбувся гідроліз однієї з ліганд і утворилася група ОН.
6. Використання моделі водного розчину алюмінію  $Al^{3+}$  з моделлю ЦС1 для опису води дало змогу дослідити ефекти гідролізу в гідратній оболонці цього катіона. Гідратна оболонка алюмінію характеризується октаедричним впорядкуванням, при цьому зафіксовано гідроліз частини молекул води гідратної оболонки. У коливних спектрах алюмінію та іонів кисню його гідратної оболонки виявлено спільні частоти, що свідчить про наявність нормальних коливань у такому кластері.

#### **Результати роботи опубліковано в роботах:**

1. Головка М.Ф., Калюжний Ю.В., Дручок М.Ю. До теорії катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів. // Журн. фіз. досл. – 2000. – Т.4, № 1. – С. 100-107.



2. Kalyuzhnyi Yu.V., Druchok M.Yu. Structure of a 3-component polyelectrolyte solution model with dimerizing counterions and coions. // *J. Mol. Liq.* – 2001. – Vol. 92. – P. 97-103.
3. Дручок М.Ю., Брик Т.М., Головка М.Ф. Моделювання процесів катіонного гідролізу методом молекулярної динаміки. // *Журн. фіз. досл.* – 2003. – Т.7, № 4. – С. 402-412.
4. Holovko M., Druchok M., Bryk T. Computer modelling of hydration structure of highly charged ions and cationic hydrolysis effects. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 9. – P. 64-66.
5. Druchok M., Holovko M., Bryk T. A molecular dynamics study of  $Al^{3+}$  in water: hydrolysis effects. // *Condens. Matter Phys.* – 2004. – Vol. 7, № 4(40). – P. 699-707.
6. Holovko M., Druchok M., Bryk T. A molecular dynamics modelling of cation hydrolysis effects. // *J. Electroanalytical Chem.* – 2005. – Vol. 582. – P. 50-56.
7. Druchok M., Bryk T., Holovko M. A molecular dynamics study of uranyl hydration. // *J. Mol. Liq.* – 2005. – Vol. 120. – P. 11-14.
8. Holovko M., Druchok M., Bryk T. Primitive model for cation hydrolysis: A molecular-dynamics study. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – P. 154505-154517.
9. Головка М., Брик Т., Калюжний Ю., Дручок М. Мікроскопічна теорія катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів. // *Фіз. зб. НТШ.* – 2001. – Т. 4. – С. 168-173.
10. Головка М.Ф., Калюжний Ю.В., Дручок М.Ю. До теорії катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів: Препр. ІСМР-99-22U. - Львів: ІФКС НАН України, 1999. – 14с.
11. Bryk T.M., Druchok M.Yu., Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V. Molecular dynamics modeling of ionic valence influence on the properties of cations in aqueous solutions: Препр. ІСМР-01-03E. - Львів: ІФКС НАН України, 2001. – 19 с.
12. Druchok M., Kalyuzhnyi Yu., Rescic J., Vlachy V. Analysis of osmotic pressure data for aqueous protein solutions via a multi-component model: Препр. ІСМР-05-10E. - Львів: ІФКС НАН України, 2005. – 18 с.
13. Kalyuzhnyi Yu.V., Druchok M.Yu. Structure of a 3-component polyelectrolyte solution model with dimerizing counterions and coions. // Workshop “Modern Problems of Soft Matter Theory”, Lviv, Ukraine, 27.08-31.08, 2000. – Book of abstracts. – P.138.
14. Головка М.Ф., Калюжний Ю.В., Дручок М.Ю. Мікроскопічна теорія катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів. // II Міжнародний Смакуловий Симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики”, Тернопіль, Україна, 6.09-10.09, 2000. – с. 19.
15. Holovko M.F., Druchok M.Yu., Bryk T.M., Kalyuzhnyi Yu.V. The modeling of the influence of ionic valence on the properties of cations in aqueous solution: effects of the hydrolysis and polynuclear ion formation. // International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, Ukraine, 14.09-19.09, 2001. – Abstracts. – P. 144.

16. Holovko M.F., Druchok M.Yu., Bryk T.M. A molecular dynamics study of uranyl hydration. // II International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, Ukraine, 12.09-15.09, 2003. – Abstracts. – P. 131.
17. Holovko M., Druchok M., Bryk T. Computer modeling of hydration structure of highly charged ions and cationic hydrolysis effects. // Workshop “Short Range Interactions in Soft Condensed Matter”, Regensburg, Germany, 26.02-28.02, 2004. – Abstracts. – P. 18.
18. Druchok M., Holovko M., Bryk T. A molecular dynamics study of cationic hydrolysis effect. // NATO Advanced Research Workshop “Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications”, Lviv, Ukraine, 14.04-17.04, 2004. – Book of abstracts. – P. 71.
19. Druchok M.Yu., Holovko M.F., Bryk T.M. A molecular dynamics study of dynamic properties of primitive cation  $M^{Z+}$  in water. // III International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, Ukraine, 27.05-31.05, 2005. – Abstracts. – P. 154.
20. Holovko M., Druchok M., Bryk T. Molecular Dynamics Study of Hydration Structure of Highly Charged Cation and Cation Hydrolysis. // 6th Liquid Matter Conference, Utrecht, Netherlands, 2.07-6.07, 2005. – Abstracts book. – P. 83.
21. Holovko M., Druchok M., Bryk T. Hydration of highly charged cations and cation hydrolysis effects studied by molecular dynamics simulations. // 29th International Conference on Solution Chemistry, Portoroz, Slovenia, 21.08-25.08, 2005. – Book of abstracts. – P. 36.
22. Druchok M., Kalyuzhnyi Yu., Reščič J., Vlachy V. Analysis of osmotic pressure data for aqueous protein solutions via a multi-component model. // 29th International Conference on Solution Chemistry, Portoroz, Slovenia, 21.08-25.08, 2005. – Book of abstracts. – P. 148.
23. Druchok M., Holovko M., Bryk T. Primitive model for cation hydrolysis: A molecular dynamics study. // International Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications, Lviv, Ukraine, 28.08-30.08, 2005. – Book of abstracts. – P. 91.

**Дручок М.Ю. Статистичне моделювання ефектів іонної асоціації та катіонного гідролізу в колоїдно-електролітичних розчинах. – Рукопис.**

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2006.*

Метою роботи є опис та дослідження механізмів комплексоутворення у водних розчинах сильноасиметричних електролітів та електролітів з високовалентними іонами. У першій частині дисертації досліджено вплив іонної асоціації різного типу на структурні та термодинамічні властивості водних розчинів сильноасиметричних поліелектролітів. Як методи дослідження використані теорія інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке і комп'ютерні симуляції методом Монте-Карло. У рамках асоціативного гіперланцюжкового наближення вперше отримано аналітичні вирази для хімічних потенціалів та вільної енергії системи. Розвинуту методіку, паралельно із запропонованим раніше двогустинним середньосферичним наближенням, використано під час опису та інтерпретації даних осмометричних експериментів низки водних розчинів глобулярних протеїнів. У досліджуваних системах виявлено різні ступені димеризації протеїнів. Інший аспект цієї роботи пов'язаний з явищем катіонного гідролізу. Не зважаючи на важливість, дослідження цих ефектів є малочисленими з огляду на непридатність більшості класичних моделей води, а також складність *ab initio* розрахунків. У роботі запропоновано модель водного розчину високовалентного катіона і на її прикладі показано вплив заряду катіона на структурні і динамічні властивості його першої гідратної оболонки. За допомогою теорії інтегральних рівнянь і моделювання методом молекулярної динаміки показано, що з ростом заряду катіона молекули води першої гідратної оболонки деформуються і навіть втрачають протони, що ми інтерпретуємо як явище катіонного гідролізу. Відпрацьовану схему дослідження застосовано для опису водних розчинів алюмінію  $Al^{3+}$  і уранілу  $(UO_2)^{2+}$  та виявлено в цих системах гідроліз води.

**Ключові слова:** сильноасиметричний поліелектроліт, рівняння Орнштейна-Церніке, комп'ютерні симуляції, катіонний гідроліз, водний розчин електроліту, гідратація, колоїди, глобулярні протеїни.

**Дручок М.Ю. Статистическое моделирование эффектов ионной ассоциации и катионного гидролиза в коллоидно-электролитических растворах. – Рукопись.**

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.24 – физика коллоидных систем, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2006.*

Целью работы является описание и исследование механизмов комплексообразования в водных растворах сильноасимметрических электролитов и электролитов с ионами высокой валентности. В первой части диссертации исследовано влияние ионной ассоциации разного типа на структурные и термодинамические свойства водных растворов сильноасимметрических полиэлектролитов. В качестве методов исследования использованы теория интегральных уравнений Орнштейна-Цернике и компьютерные симуляции методом Монте-Карло. В рамках ассоциативного гиперцепного приближения впервые получены аналитические выражения для химических потенциалов и свободной энергии системы. Развита таким образом методика, параллельно с предложенным ранее ассоциативным среднесферическим приближением, используется для описания и интерпретации данных осмометрических экспериментов ряда водных растворов глобулярных протеинов. В исследованных системах характеризуются разной степенью димеризации протеинов. Еще один аспект этой работы связан с явлением катионного гидролиза. Несмотря на свою важность, исследования этих эффектов немногочисленны в связи с непригодностью большинства классических моделей воды, а также сложностью расчетов *ab initio*. В этой работе представлена модель катиона высокой валентности в воде и на ее примере показано влияние заряда катиона на структурные и динамические свойства его первой гидратной оболочки. С помощью теории интегральных уравнений и моделирования методом молекулярной динамики показано, что с ростом заряда катиона молекулы воды первой гидратной оболочки деформируются и теряют часть протонов, что мы интерпретируем как явление катионного гидролиза. В рамках отработанной схемы исследования были также описаны водные растворы ионов алюминия  $Al^{3+}$  и уранила  $(UO_2)^{2+}$ ; в этих системах обнаружен гидролиз воды.

**Ключевые слова:** сильноасимметрический полиэлектролит, уравнения Орнштейна-Цернике, компьютерные симуляции, катионный гидролиз, водный раствор электролита, гидратация, коллоиды, глобулярные протеины.

**Druchok M.Yu. Statistical modelling of effects of ionic association and cation hydrolysis in colloid-electrolyte solutions. – Manuscript.**

*Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.24 – physics of colloidal systems, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2006.*

The thesis is aimed to describe and explore mechanisms of complexation in aqueous solutions of highly asymmetric electrolytes and electrolytes with highly charged cations. First part of the thesis includes the results of investigations of an influence of different types of ionic association on structural and thermodynamic properties of highly asymmetric polyelectrolytes. The theory of Ornstein-Zernike integral equations and Monte-Carlo simulations were chosen as methods of investigation. The analytical expressions for chemical potentials and free energy were derived in the framework of associative hypernetted chain approximation for these systems. The associative hypernetted chain approximations, in parallel with previously presented associative mean-spherical approach, was used for description of osmometry experiments data for series of globular proteins. This study allowed one to detect different level of protein dimerization in considered systems. Another aspect discovered in this thesis is connected with cation hydrolysis phenomenon. Unfortunately the investigations of this effect are scarce due to inapplicability most of classical models for water or complexity of *ab initio* calculations. We presented a model of primitive cation in water. This model was used to explore the influence of cation charge on structural and dynamical properties of cation and its hydration shell. It is shown that an increase of cation charge leads to deformation and even to hydrolysis of water molecules of first hydration shell. The investigation scheme was successfully used for treatment of aqueous solutions of aluminium  $\text{Al}^{3+}$  and uranyl  $(\text{UO}_2)^{2+}$ .

**Keywords:** highly asymmetric polyelectrolyte, Ornstein-Zernike equation, computer simulations, cation hydrolysis, aqueous solution of electrolyte, hydration, colloids, globular proteins.