ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 4 (2003) с. 402–412

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 4 (2003) p. 402–412

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ КАТІОННОГО ГІДРОЛІЗУ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

М. Ю. Дручок[1], Т. М. Брик[1], М. Ф. Головко[1,2]
[1]*Інститут фізики конденсованих систем, Національна академія наук України, вул. Свєнціцького, 1, 79011, Львів, Україна*
[2]*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики, вул. Драгоманова, 12, 79005, Львів, Україна*

(Отримано 5 вересня 2003 р.; в остаточному вигляді — 3 жовтня 2003 р.)

У межах нежорсткої моделі води CF1 для введеної в [М. Ф. Головко, Ю. В. Калюжний, М. Ю. Дручок, Журн. фіз. досл. **4**, 100 (2000)] моделі водного розчину йонів різної валентности методом молекулярної динаміки досліджено вплив заряду катіона на структуру його гідратної оболонки. Показано, що зі зростанням заряду катіона зменшуються розміри його гідратної оболонки і стабілізується октаедричність її структури. Для високовалентних катіонів отримано ефект утрати певної кількости атомів водню молекул води гідратною оболонкою, який інтерпретується катіонним гідролізом. Показано, що врахування перерозподілу заряду між продуктами гідролізу суттєво змінює структуру гідратної оболонки катіона і є принципово важливим для її правильного опису.

Ключові слова: катіонний гідроліз, водний розчин електроліту, гідратація, модель центральних сил, метод молекулярної динаміки.

PACS number(s): 61.20.Ja, 31.15.Qg, 61.20.Qg

I. ВСТУП

Первинним етапом багатьох процесів, що відбуваються у водних розчинах при наявності катіонів металу M^{+Z}, є йонна гідратація, яка полягає в утворенні комплексів $[M(\mathrm{H_2O})_n]^{+Z}$, де n — число молекул води в гідратній оболонці, так зване число гідратації, Z — безрозмірна величина заряду катіона, що відповідає його валентності. При переході одновалентних до багатовалентних йонів збільшення заряду посилює електростатичну взаємодію катіона з молекулами води, що приводить до стабілізації гідратної оболонки катіона. З другого боку, сильне електростатичне відштовхування між катіоном і протонами молекул води першої гідратної оболонки спричиняє значну модифікацію внутрімолекулярної геометрії цих молекул, що зрештою приводить до відриву певної кількости протонів з першої гідратної оболонки. Це явище добре відоме в хемічній літературі [2,3] як явище катіонного гідролізу, у результаті якого гідратований йон $[M(\mathrm{H_2O})_n]^{+Z}$ перетворюється в гідратно-гідролізну форму $[M\mathrm{O}_n\mathrm{H}_{2n-h}]^{+Z+h}$, де h — так зване молярне відношення гідролізу, що характеризує кількість протонів, відірваних від молекул води першої гідратної оболонки внаслідок катіонного гідролізу.

Гідроліз є першим етапом на шляху утворення багатоядерних йонних структур у водних розчинах електролітів [4]. Вияснення природи катіонного гідролізу становить фундаментальний інтерес для фізичної хемії розчинів і є важливим для розуміння багатьох хемічних, індустріяльних та екологічних процесів. Серед них, зокрема, актуальні екологічні проблеми, зумовлені поширенням радіонуклідів у водних середовищах унаслідок аварій на атомних електростанціях [2–4]. Від часу піонерської роботи групи К. Гайцінґера [5] із застосування методу молекулярної динаміки (МД) в теорії водних розчинів електролітів протягом кількох останніх десятиліть досягнуто значних успіхів у комп'ютерному моделюванні гідратної структури катіонів [6–8]. Традиційно такі дослідження базуються на використанні жорстких або нежорстких моделей води та попарно адитивних моделей йонно-молекулярної взаємодії. Зокрема жорстка модель води ST2 [9] виявилась успішною при описі гідратної структури одновалентних катіонів лужних металів ($\mathrm{Li^+}$, $\mathrm{Na^+}$, $\mathrm{K^+}$, $\mathrm{Rb^+}$, $\mathrm{Cs^+}$), оскільки вплив електростатичного поля цих катіонів на молекули води їх гідратної оболонки є несуттєвим. Проте вже для двовалентних катіонів лужноземельних металів ($\mathrm{Be^{+2}}$, $\mathrm{Mg^{+2}}$, $\mathrm{Ca^{+2}}$, $\mathrm{Sr^{+2}}$) цей ефект стає важливим. Тому для їх опису виникає потреба в застосуванні нежорстких моделей води, найпростішою з яких є модель центральних сил (CF) [10,11]. У межах цієї моделі молекула води розглядається як суміш атомів кисню та водню з відповідними ефективними зарядами й потенціялами міжчастинкової взаємодії, які також забезпечують коректне відтворення реальної геометрії молекули води. Нежорсткий характер моделі CF дає змогу дослідити вплив високовалентних катіонів на внутрімолекулярні властивості молекул води гідратної оболонки. Зокрема виконані в групі Гайцінґера комп'ютерні моделювання методом МД для водних розчинів катіонів лужноземельних металів з використанням для води моделі BJH [12], яка є дещо модифікованою версією моделі CF, показали, що сильна електростатична взаємодія двовалентних катіонів з молекулами води веде до зростання внутрімолекулярної відстані O–H для молекул води в йонній гідратній оболонці порівняно з чистою водою.

Вплив електричного поля катіона на внутрімолекулярну структуру молекул води його гідратної оболонки стає ще важливішим при розгляді три- і вище валентних катіонів, наприклад йонів алюмінію, перехідних металів, лантаноїдів та актинідів. Збільшення заряду катіона і/або зменшення його розмірів посилює електростатичну взаємодію катіона з молекулами води, яка при певній величині стає достатньою, щоби спричинити дисоціяцію молекул води в першій гідратній оболонці з виходом протона за її межі й утворення комплексів типу гідроксонію $(H_3O)^+$, приводячи, таким чином, до катіонного гідролізу. На фундаментальну роль електростатичної взаємодії між катіоном та молекулами води для розуміння явища катіонного гідролізу вказує також електростатичний характер лінійної кореляції між константою кислотности (першою константою гідролізу) pK_a і стабільністю гідратованих катіонів у водних розчинах [2]

$$pK_a = A - 11.0(Z/d), \tag{1}$$

де Z — безрозмірна величина заряду катіона, що відповідає його валентності; d — віддаль між катіоном і киснем молекул води в першій гідратній оболонці (в Å); A — константа, величина якої є дещо різною для катіонів з різною електронною конфіґурацією катіонів. Зокрема для катіонів з електронною оболонкою типу інертних газів $A = 22.0$, а для катіонів перехідних металів $A = 19.8$. Існування лінійного співвідношення типу (1) було недавно підтверджено квантово-механічними розрахунками, виконаними в межах методу функціонала електронної густини [13].

Однак, незважаючи на актуальність, комп'ютерні моделювання гідратної структури високовалентних катіонів та пов'язані з ними дослідження проблеми катіонного гідролізу залишаються малочисельними і мають несистематичний характер [14]. Складність комп'ютерного моделювання гідратної структури багатовалентних катіонів, порівняно з одно- та двовалентними йонами відповідно лужних та лужноземельних металів, пов'язана передусім з потребою врахування низки додаткових чинників у взаємодії багатовалентних катіонів з молекулами води. Серед них насамперед ефект неадитивности цієї взаємодії, роль якого зростає зі збільшенням заряду катіона і/або зменшенням його розмірів, тобто при збільшенні електростатичного внеску у взаємодію катіона з молекулами води. Важливість внеску тричастинкової взаємодії катіона з молекулами води насамперед для правильного відтворення координаційних чисел була продемонстрована для йона Be^{+2} [15], найменшого з двовалентних катіонів, та для тривалентного йона Al^{+3} [16,17].

Неадитивність взаємодії катіона з молекулами води, в основному, зумовлена поляризаційними ефектами, спричиненими електронною поляризованістю молекул води, необхідність урахування якої стимулювала розвиток поляризаційних моделей води [18,19]. Позитивною рисою останніх є те, що в межах поляризаційної моделі протон H^+ та йон кисню O^{-2} мають ефективні заряди $+1$ і -2 відповідно, що не спричиняє жодних проблем при описі катіонного гідролізу, оскільки новоутворені йони OH^- та H_3O^+ мають заряди -1 і $+1$ відповідно. Водночас у межах моделі CF, наприклад, така проблема існує, оскільки йонам водню й кисню приписуються ефективні заряди, значно менші за своєю величиною, ніж у поляризаційній моделі.

Нові додаткові проблеми опису взаємодії катіона з молекулами води виникають при комп'ютерному моделюванні гідратної структури йонів з електронною оболонкою, відмінною від оболонки інертних газів. Так, при моделюванні гідратної структури катіонів перехідних металів, таких, як Zn^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3} та інших, важливим при описі їх взаємодії з молекулами води стає врахування специфіки d-електронної структури [20–22], а при моделюванні катіонів лантанідів і актинідів — відповідних f-електронів [23]. Урахування цих аспектів є досить складною задачею і вимагає поєднання квантово-механічних розрахунків з методами комп'ютерного моделювання. Складність такої задачі часто спонукає дослідників до спрощень, які не завжди є достатньо контрольованими. Прикладом таких досліджень є недавно проведені розрахунки вільної енерґії гідратно-гідролізних комплексів $[Fe(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{+(3-n)}$ з $n = 0, 1, 2$, що базувалися на поєднанні техніки функціонала електронної густини для комплексу й моделі діелектричного континууму для води [24].

Складність та комплексність проблем, що виникають при мікроскопічному моделюванні гідратно-гідролізної структури високовалентних катіонів, вказує, на нашу думку, на необхідність формулювання та розгляду спрощеної моделі, яка в перспективі могла би бути вихідною при розгляді більш реалістичних моделей. Оскільки основним чинником при формуванні гідратно-гідролізної структури катіона є його електростатична взаємодія з молекулами води, то, вибираючи таку спрощену модель, доцільно зосередитись насамперед на вивченні впливу заряду катіона, відділяючи тим самим ефект його електростатичної взаємодії з молекулами води від інших ефектів, зумовлених впливом катіонних розмірів, неадитивністю взаємодії, впливом електронної структури катіона тощо. З цією метою зупинимось на моделі водного розчину модельних катіонів M^{+Z} змінної валентності [1,25], яку ми нещодавно запропонували. У межах цієї моделі потенціял взаємодії катіона з молекулою води є подібним до потенціялу взаємодії йона Na^+ з водою, успішно використовуваного в групі Гайцінґера [26] при дослідженні водного розчину кухонної солі. Єдиною відмінністю є те, що йон M^{+Z} має заряд Ze і у випадку $Z = 1$ точно збігається з вибраним в [26] потенціялом взаємодії йона Na^+ з водою. Оскільки гідратна структура йона Na^+ близька до октаедричної, можна сподіватись, що збільшення заряду катіона тільки посилить октаедричність його структури. Цим і пояснюється такий вибір моделі, оскільки більшість високовалентних йонів, для яких характерним є катіонний гідроліз, мають октаедричну гідратну структуру [2,13]. З метою ліпшого опису властивостей води порівняно з ориґінальною моделлю CF, опис води в розгляданій моделі здійснюємо в межах моделі CF1 [27], яка є дещо модифікованою версією моделі центральних сил.

Відносна простота моделі і сферичний характер міжчастинкових взаємодій дозволив нам у [1,25] скористатись для її опису технікою інтеґральних рівнянь у наближенні типу гіперланцюжкового наближення (HNC). При цьому для коректного опису води наближення HNC було доповнене внеском елементарних діяграм, опис яких було здійснено на основі даних комп'ютерного моделювання чистої води [28,29]. Отримані в такий спосіб результати виявили можливість відриву певної кількости протонів від гідратної оболонки катіона зі зростанням заряду, що було проінтерпретовано як ефект катіонного гідролізу. Однак оскільки при зростанні заряду катіона повинна посилюватись роль елементарних діяграм також і для йонно-молекулярних функцій розподілу, внеском яких у наближенні HNC нехтуємо, отримані результати потребували уточнення на основі методів комп'ютерного моделювання.

Проведені дослідження гідратної структури M^{+Z}-подібного катіона в межах методу молекулярної динаміки підтвердили існування ефекту катіонного гідролізу, хоча кількісно результати МД значною мірою відрізняються від результатів, отриманих раніше на основі техніки інтеґральних рівнянь. Одержані в межах методу МД гідратно-гідролізні йонні комплекси мають октаедричну структуру, стабільність яких посилюється зі зростанням заряду катіона.

Викладу результатів комп'ютерного моделювання гідратно-гідролізної структури модельних катіонів M^{+Z} і присвячена наша праця. Деякі з розглядуваних результатів ми вже попередньо обговорювали в статті [30]. Однак для врахування далекосяжного характеру електростатичної взаємодії катіона з молекулами води в праці [30] використано процедуру методу зсунутих сил [28,32,33], яка, хоч є достатньо коректною для самої води, недооцінює роль далекосяжної частини електростатичної взаємодії катіона з водою, що посилюється зі зростанням заряду катіона. У цій статті врахування далекосяжних електростатичних взаємодій здійснено на основі процедури Евальда [31,32], позбавленої вказаного вище недоліку.

Отримані таким чином результати кількісно, а в деяких випадках і якісно, відрізняються від результатів попередньої роботи [30]. Зокрема, на відміну від [30], де для стабілізації октаедричної структури гідратної оболонки катіона було достатньо електростатичних взаємодій його з молекулами води, в цій роботі буде показано, що в межах розгляданої моделі M^{+Z}-подібних катіонів для $Z = 3,4$ поряд з йонами з октаедричною структурою гідратної оболонки існує також значна доля катіонів з складнішою гідратною структурою. Водночас катіони із зарядом $Z = 2$ та $Z = 5$ мають, відповідно до попередніх результататів [30], строгу октаедричну структуру. При цьому у випадку $Z = 5$ спостерігається ефект гідролізу, внаслідок якого, першу гідратну оболонку, замість шести молекул води утворюють шість йонних груп гідроксилу OH^-. У цій статті ми також обговоримо роль зміни ефективного заряду протона при катіонному гідролізі. Оскільки при цьому одночасно зростає величина неґативного заряду на кисні відповідної молекули води, то цей ефект приводить до несиметричности гідратно-гідролізної структури катіона, змінюючи октаедричність на структуру з координаційним числом п'ять, що включає три йони гідроксилу і дві молекули води.

II. МОДЕЛЬ ТА ДЕТАЛІ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Проведені в нашій роботі дослідження впливу заряду катіона на його гідратно-гідролізну структуру були виконані в рамках уведеної в [1] моделі катіонів M^{+Z} змінної валентности. Ми описуємо воду в межах моделі CF1 [27], яка є дещо модифікованою версією ориґінальної моделі CF, забезпечуючи, таким чином, більш реалістичні значення розрахованих з її допомогою тисків. У межах цієї моделі воду розглядаємо як бінарну суміш атомів кисню і водню, що мають ефективні безрозмірні заряди $Z_{\rm H} = 0.32983$ і $Z_{\rm O} = -2Z_{\rm H}$ і взаємодіють через парні потенціяли

$$U_{\rm OO}(r) = \frac{331.671 Z_{\rm O}^2}{r} + \frac{26758.2 C_1}{r^{8.8591}} - 0.25 e^{-4(r-3.4)^2} - 0.25 e^{-1.5(r-4.5)^2},$$

$$U_{\rm HH}(r) = \frac{331.671 Z_{\rm H}^2}{r} + \frac{18}{1+e^{40(r-2.05C_2)}} - 17 e^{-7.62177(r-1.45251)^2},$$

$$U_{\rm OH}(r) = \frac{331.671 Z_{\rm O} Z_{\rm H}}{r} + \frac{6.23403}{r^{9.19912}} - \frac{10}{1+e^{40(r-1.05)}} - \frac{4}{1+e^{5.49305(r-2.2)}}, \quad (2)$$

де $C_1 = 0.9$, $C_2 = 1/1.025$, при цьому відстань вимірюємо в Å, а енерґію — в ккал/моль.

Взаємодію модельного катіона M^{+Z} з молекулами води описуємо потенціялами:

$$U_{M\text{O}}(r) = \frac{331.671 Z_M Z_\text{O}}{r} - \frac{36.677}{r^2} + 116862\, e^{-4.526r},$$

$$U_{M\text{H}}(r) = \frac{331.671 Z_M Z_\text{H}}{r} + \frac{7.479}{r^2} + 99545\, e^{-7.06r}, \quad (3)$$

де Z_M — величина безрозмірного заряду катіона, яку ми надалі для зручності позначень вживатимемо замість величини Z.

Як уже зазначалося, у випадку $Z_M = 1$ ці потенціяли збігаються з відповідними потенціялами взаємодії йона Na^+, успішно використаними в [26] при комп'ютерному моделюванні водного розчину кухонної солі. В цій статті ми зупинимось на вивченні впливу заряду Z_M на гідратно-гідролізну структуру катіона.

Слід зауважити, що в дослідженнях катіонного гідролізу, які ми провели в межах моделі CF1, виникають певні проблеми, пов'язані з перерозподілом ефективного заряду між йонами кисню та водню в процесі дисоціяції молекул води на протон H^+ та йон гідроксилу OH^- згідно з реакцією:

$$\text{H}_2\text{O} \to \text{H}^{+Z^*} + (\text{OH})^{-Z^*}. \quad (4)$$

Проблема пов'язана з тим, що в межах моделі CF1 водень і кисень мають ефективні заряди $Z_\text{H} = 0.32983$ і $Z_\text{O} = -2Z_\text{H}$, а протон і гідроксил — відповідно заряди $+1$ і -1. У попередніх наших працях [1,25,30] для спрощення допускалося, що після гідролізу молекули води на протонах і киснях зберігаються ефективні заряди Z_H і Z_O, передбачені моделлю CF1. У принципі коректну асимптотику для заряду протона $(\text{H})^{+Z^*}$, утвореного в результаті катіонного гідролізу, можна задати певною функцією, яка би перенормовувала заряди на кисні та водні залежно від відстані OH_i, де $i = 1, 2$. Для подальших розрахунків ми обрали таку функцію у формі:

$$Z^*_{\text{H}_i} = Z^\text{CF}_\text{H} + (1 + \text{th}\,((r_{\text{OH}_i} - r_0)/w)) \cdot (1 - Z^\text{CF}_\text{H})/2, \quad (5)$$

яка містить два параметри r_0 і w. Перший з них, r_0, локалізує ділянку перенормування заряду щодо відстані до атома кисню, а другий, w, характеризує ширину ділянки, в якій відбувається це перенормування. $Z^\text{CF}_\text{H} = 0.32983$ — заряд на атомі водню молекули води в межах моделі CF1. Відповідно до (5) при дисоціяції молекул води (при великих відстанях r_OH) відірвані від молекули протони матимуть заряд $+1$, відповідно зміниться й заряд кисню. Згідно з умовою електронейтральности:

$$Z^*_\text{O} = -(Z^*_{\text{H}_1} + Z^*_{\text{H}_2}). \quad (6)$$

Проведені в цій роботі дослідження виконано на основі методу молекулярної динаміки для системи 1727 молекул води й одного катіона для різних значень його заряду $Z_M = 1, 2, 3, 4, 5$, поміщеного в центр елементарної комірки зі співвідношеннями сторін $L_x : L_y : L_z = 1 : 1 : 1.375$ з періодичними граничними умовами. Тривалість кожного моделювання становила $2 \cdot 10^5$ кроків. Рівняння руху інтеґрували на основі алґоритму Verlet Leapfrog [31] із часовим кроком $\tau = 10^{-16}$ сек. Нормальні умови (густину 1 г/см^3, тиск 1 атм і температуру 298 K) контролювали за допомогою баростата й термостата Нозе–Гувера в ізотропному NPT ансамблі [31]. Для коректного врахування далекосяжних взаємодій використовували техніку підсумовування за Евальдом з параметром збіжности $\eta = 0.372$ Å^{-1} та максимальними параметрами сумування за зворотною ґраткою $|n_x| = |n_y| = 11$ та $|n_z| = 15$ [31].

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Гідратно-гідролізна структура катіона характеризується радіяльними функціями розподілу $g_{M\text{O}}(r)$, $g_{M\text{H}}(r)$ і відповідними біжучими координаційними числами

$$n_{M\alpha}(r) = 4\pi\rho_\alpha \int_0^r g_{M\alpha}(r') r'^2 dr'. \quad (7)$$

де $\alpha = \text{O}, \text{H}$, ρ_α — густина атомів сорту α. Нижче ми проаналізуємо ці функції для зарядів катіона $Z_M = 1, 2, 3, 5$. Окремо зупинимось на аналізі зміни цих функцій для випадків, коли при катіонному гідролізі молекула води дисоціює на іони H^{+Z^*} і $(\text{OH})^{-Z^*}$ з ефективними зарядами такими ж, як і в моделі CF1 ($Z^* = 0.32983$), та в моделі, що враховує перерозподіл заряду відповідно до співвідношень (5) з метою реалістичнішого опису продуктів гідролізу.

A. Вплив заряду катіона на структуру його гідратної оболонки

Починаючи вивчення впливу заряду катіона на його гідратно-гідролізну структуру, зупинимось спочатку на випадку, коли ефект перерозподілу заряду між киснем і воднем молекули води в процесі катіонного гідролізу не береться до уваги. Хоча таку ситуацію вже попередньо ми розглядали в [1,25,30], результати, отримані в цій роботі, є надійнішими, оскільки наближення, що використовуються в техніці інтеґральних рівнянь у теорії рідкого стану, на яких ґрунтувався опис у працях [1,25], були недостатньо контрольованими, а також унаслідок коректнішого врахування внеску далекосяжних електростатичних взаємодій у методі МД, на основі техніки Евальда, порівняно з процедурою зсунутих сил, що використана в статті [30].

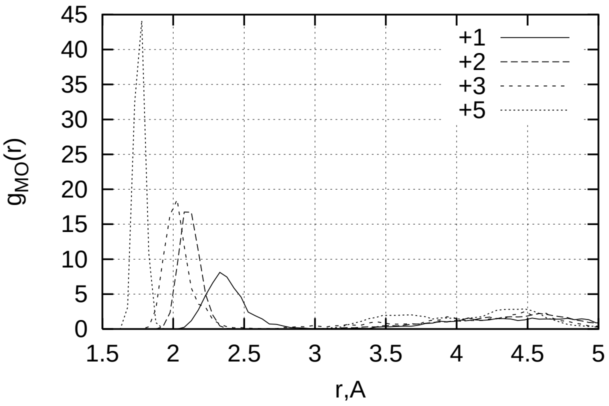

Рис. 1. Радіяльні функції розподілу катіон–кисень $g_{MO}(r)$ при різних значеннях заряду катіона.

Основні результати проведених у цій роботі досліджень впливу заряду катіона на його гідратну структуру зображені на рисунках 1–4 та таблиці 1. Дані наведено для чотирьох різних значень заряду катіона $Z_M = 1, 2, 3, 5$. Як видно з рис. 1, на якому показана функція розподілу типу катіон–кисень $g_{MO}(r)$, зі збільшенням заряду на катіоні перший максимум функції стає чіткішим і зсувається в ділянку менших відстаней. Така поведінка функції $g_{MO}(r)$ вказує на стабілізацію гідратної структури катіона та зменшення розмірів першої гідратної оболонки при зростанні заряду йона за рахунок посилення електростатичної взаємодії його з молекулами води. Середня відстань між катіоном і найближчими атомами кисню, що відповідає відстані між катіоном і молекулами води, зменшується з 2.33 Å для $Z_M = 1$ до 1.78 Å для $Z_M = 5$. При цьому число молекул у першій гідратній оболонці, за винятком $Z_M = 3, 4$, залишається рівним шести (див. рис. 2), що свідчить про октаедричність гідратної структури катіона. Існуванням октаедричної структури першої гідратної оболонки одержаний результат принципово відрізняється від результатів попередніх досліджень на основі методу інтеґральних рівнянь [1,25]. Відзначимо, що зі збільшенням заряду катіона ця октаедричність стабілізується, тоді як з попередніх досліджень на основі методу інтеґральних рівнянь випливало, що зі збільшенням заряду катіона гідратаційне число $n_{MO}(r_{\min})$ зростало.

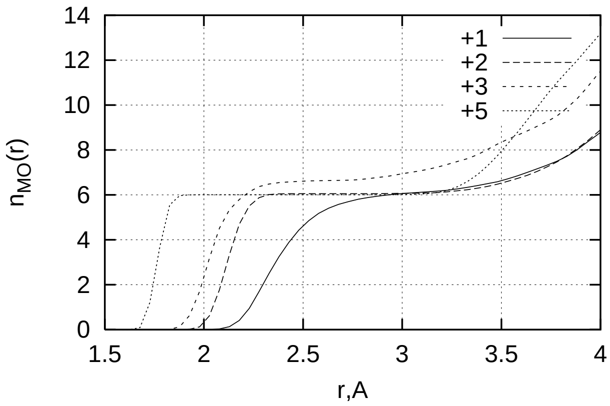

Рис. 2. Біжучі координаційні числа катіон–кисень $n_{MO}(r)$ при різних значеннях заряду катіона.

Для катіонів із зарядами $Z_M = 3, 4$ ми не отримали чіткого розділення основного максимуму щілиною, для якої $g_{MO}(r) = 0$, як це спостерігається у випадку $Z_M = 2$ і $Z_M = 5$. При цьому для катіона із зарядом $Z_M = 3$ площа під основним максимумом відповідає значенню 6.649. Відносно високий заряд катіона є достатнім, щоби притягнути сьому молекулу, для якої, проте, немає достатньо місця, щоб утворити симетричну гідратну оболонку. Тому гідратна оболонка навколо катіона із зарядом $Z_M = 3$ має структуру із шести або семи найближчих молекул з можливим обміном місцями з однією з молекул другої гідратної оболонки. У результаті біжучі координаційні числа $n_{MO}(r)$ не мають явного плато, як для катіонів з $Z_M = 2$ або $Z_M = 5$. Аналогічну картину, як і для $Z_M = 3$, спостерігаємо також і для $Z_M = 4$. Можна припустити, що для стабілізації октаедричної структури катіонів з $Z_M = 3, 4$ необхідне явне врахування неадитивного характеру взаємодії йонів з молекулами води, що виходить за межі розглядаданої моделі.

	$r_{\max_1}$, Å	$g(r_{\max_1})$	$r_{\min_1}$, Å	$n(r_{\min_1})$	$r_{\min_2}$, Å	$n(r_{\min_2})$
M^{+1}O	2.328	8.114	3.029	6.076	5.282	22.731
M^{+1}H	2.979	3.303	3.630	14.694	6.234	69.454
M^{+2}O	2.078	16.751	2.479–2.829	6.052	5.232	24.450
M^{+2}H	2.879	5.731	3.280	12.121	5.833	58.974
M^{+3}O	2.028	18.523	2.679	6.649	4.982	23.519
M^{+3}H	2.779	6.971	3.380	13.342	5.783	55.083
M^{+5}O	1.778	44.144	1.978–2.979	6.000	5.082	27.431
M^{+5}H	2.729	8.125	2.979–3.380	6.000	5.733	56.604

Таблиця 1. Вплив заряду катіона на параметри його гідратної оболонки.

Ширина плато, в ділянці якого $n_{M\mathrm{O}}(r) = 6$, відповідає ширині щілини між першою і другою гідратними оболонками. Вона суттєво збільшується зі зростанням заряду катіона. Якщо для катіона з зарядом $Z_M = 1$ таке плато відсутнє, що відповідає можливості обміну молекулами між першою та другою гідратними оболонками, то вже для катіонів із зарядом $Z_M = 2$ плато має ширину близько 0.4 Å, що вказує на стабільний поділ молекул на першу та другу гідратні оболонки. Для катіонів із зарядом $Z_M = 5$ ширина плато є порядку 1 Å. В останньому випадку ми маємо в першій гідратній оболонці не тільки молекули води, а й йонні групи OH^{-Z^*}, утворені внаслідок катіонного гідролізу.

Ефект катіонного гідролізу можна дослідити на основі аналізу функцій розподілу типу катіон–водень $g_{M\mathrm{H}}(r)$ і відповідних біжучих координаційних чисел $n_{M\mathrm{H}}(r)$, показаних на рис. 3 і 4 відповідно. При цьому кількість атомів водню, які перебувають за межами першої гідратної оболонки, визначається співвідношенням:

$$\hat{h} = 2n_{M\mathrm{O}}(r_{\min}) - n_{M\mathrm{H}}(r_{\min}), \tag{8}$$

що певною мірою може бути пов'язане з молярним відношенням гідролізу h.

Як і у випадку з функціями розподілу $g_{M\mathrm{O}}(r)$, зі зростанням заряду катіона головний максимум функції $g_{M\mathrm{H}}(r)$ зміщується в ділянку менших відстаней і стає чіткішим. Наявність доволі розмитого першого максимуму в $g_{M\mathrm{H}}(r)$ для катіона з зарядом $Z_M = 1$ вказує на досить вільний рух та обертання молекул води в гідратній оболонці. При цьому відсутність явного плато на залежності $n_{M\mathrm{H}}(r)$ свідчить що поділ на першу та другу гідратні оболонки є досить відносним. Молекули води можуть легко покинути першу гідратну оболонку. Однак уже для катіонів з $Z_M = 2$ такі міґраційні процеси суттєво зменшуються, хоча не зникають. На залежності $n_{M\mathrm{H}}(r)$ для $Z_M = 2$ є характерне плато зі значенням $n_{M\mathrm{H}}$, близьким до 12, хоч і дещо розмитим. При $Z_M = 3$, відповідно до наведеного вище аналізу функції $g_{M\mathrm{O}}(r)$, кількість воднів у першій гідратній оболонці більша ніж 12, що свідчить про наявність більше ніж шість молекул води навколо катіона без чіткого поділу на першу та другу гідратні оболонки. При подальшому зростанні заряду катіона, під впливом сильного електричного поля йона молекули води першої гідратної оболонки можуть втрачати частину своїх протонів. Це добре видно із зіставлення біжучих координаційних чисел у ділянці плато для $n_{M\mathrm{O}}(r)$ і для $n_{M\mathrm{H}}(r)$.

Як видно з рис. 4, для катіонів із $Z_M = 5$ у першій гідратній оболонці наявні лише 6 атомів водню, тоді як кількість атомів кисню залишається також 6 (рис. 2). Відповідна миттєва конфіґурація гідратної оболонки катіона із зарядом $Z_M = 5$ показана на рис. 5. Як бачимо, першу гідратну оболонку замість молекул води формують шість йонних груп OH^{-Z^*}, орієнтованих воднями від катіона. При цьому інші шість протонів переходять у другу гідратну оболонку, утримуючись у ній електростатичними силами. Про факт переходу протонів у другу гідратну оболонку для катіонів $Z_M = 5$ свідчить поява чіткого другого максимуму на функції $g_{M\mathrm{H}}(r)$ на відстані 4.2 Å. Зрозуміло, що, як і раніше, при дальшому зростанні заряду катіона, як відзначалося в [30], гідролізовані протони віддаляються від катіона, утворюючи йони гідроксонію чи складніші комплекси.

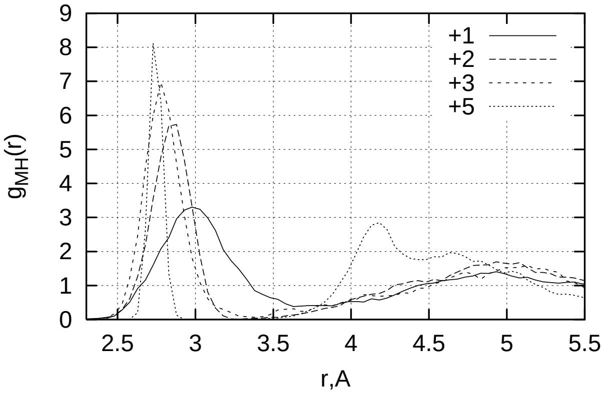

Рис. 3. Радіяльні функції розподілу катіон–водень $g_{M\mathrm{H}}(r)$ при різних значеннях заряду катіона.

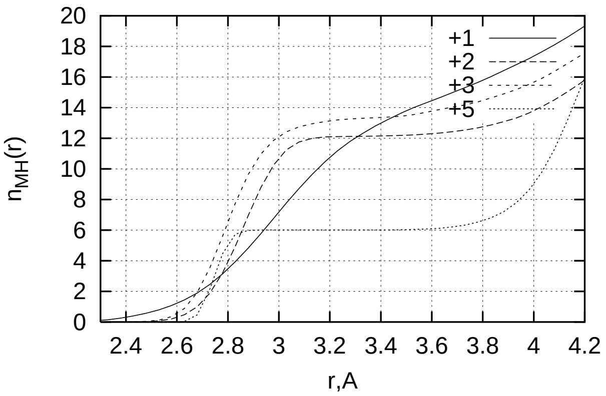

Рис. 4. Біжучі координаційні числа катіон–водень $n_{M\mathrm{H}}(r)$ при різних значеннях заряду катіона.

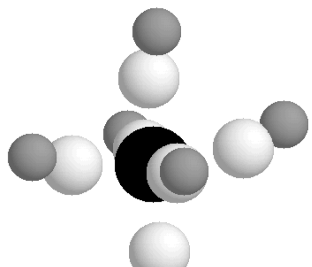

Рис. 5. Миттєва конфіґурація гідратної оболонки катіона із зарядом +5 після гідролізу.

Відзначимо також, що, як і в наших попередніх дослідженнях [1,25,30], при збільшенні заряду катіона чіткішим стає другий максимум функцій $g_{M\text{O}}(r)$ і $g_{M\text{H}}(r)$, його висота зростає, і він зміщується в ділянку менших відстаней. При цьому у другій гідратній оболонці, згідно з таблицею 1 перебуває в 2–3 рази більше молекул, ніж у першій. Однак жодного плато на функціях $n_{M\text{O}}(r)$ і $n_{M\text{H}}(r)$ в ділянці за другим максимумом не спостерігається, що свідчить про нестабільність та розмитість другої гідратної оболонки порівняно з першою.

Для з'ясування механізму катіонного гідролізу в межах моделі CF1 прослідкуємо за зміною геометрії молекул води в електричному полі катіона залежно від його заряду. Модель води CF1 допускає внутрімолекулярні коливання (нормальні моди), серед яких є й такі, коли два різні зв'язки O–H в молекулі змінюють свою довжину в протифазі. Тобто миттєві конфіґурації молекул води в моделі CF1 в МД мають, як правило, слабку асиметрію, тоді як усереднені за часом конфіґурації дають певну середню довжину $\bar{r}_{\text{OH}}$. Для того, щоб охарактеризувати асиметрію молекул води, в тому числі і в першій гідратній оболонці, ми обчислили середні значення довжин меншого та більшого зв'язків $r_{\text{OH}}^{\min}$ та $r_{\text{OH}}^{\max}$ відповідно. Величини $r_{\text{OH}}^{\min}$, $r_{\text{OH}}^{\max}$, $\bar{r}_{\text{OH}}$ та кута HOH під впливом поля катіона, які ми оцінили на основі проведених розрахунків, вказані в таблиці 2. Наведені дані свідчать про певне видовження молекули під впливом поля катіона, що посилюється зі збільшенням заряду йона. Можна припустити, що існує певна межа збільшення відстані r_{OH}, починаючи з якої атом водню може покинути молекулу H_2O, тобто відбудеться ефект гідролізу. Також, за наявности суттєвої асиметрії, явище гідролізу можна було б зобразити як видовження одного з двох зв'язків O–H до певного критичного значення, тоді як при відсутності асиметрії процес гідролізу представляється як процес у зовнішньому електричному полі катіона. З даних таблиці 2 видно, що незначна асиметрія молекулярних зв'язків у першій гідратній оболонці існує, однак, очевидно, її недостатньо для опису гідролізу лише через видовження одного з внутрімолекулярних зв'язків. Проте ця тенденція може значно посилитись за рахунок перерозподілу заряду між киснем і воднем молекули при самому гідролізі.

	$r_{\text{OH}}^{\min}$, Å	$r_{\text{OH}}^{\max}$, Å	$\bar{r}_{\text{OH}}$, Å	$\widehat{\text{HOH}}$, grad
вода CF1	0.962	0.986	0.974	99.83
$Z_M = +1$	0.963	0.987	0.975	99.46
$Z_M = +2$	0.973	0.996	0.9845	95.86
$Z_M = +3$	0.980	1.003	0.9915	93.69

Таблиця 2. Вплив заряду катіона на внутрімолекулярні параметри молекули води в першій гідратній оболонці.

B. Вплив перерозподілу заряду між киснем і воднем молекул води на гідратно-гідролізну структуру катіона

Зупинимось тепер на аналізі гідратно-гідролізної структури катіона із зарядом $Z_M = 5$, наявність ефекту гідролізу для якого ми вже відзначали вище. З метою коректнішого опису продуктів гідролізу доповнимо модель CF1 перерозподілом заряду між воднем і киснем молекули води в першій гідратній оболонці згідно зі співвідношеннями (5)–(6). Такий перерозподіл приводить до нееквівалентности атомів кисню в групах OH^{-Z^*} і атомів водню H^{Z^*} як продуктів гідролізу та атомів кисню і водню звичайних молекул води, що не зазнали гідролізу. Продукти гідролізу мають значно більший заряд, ніж атоми кисню й водню в моделі CF1, що приводить до суттєвої модифікації гідратної оболонки катіона порівняно з обговореними вище результатами.

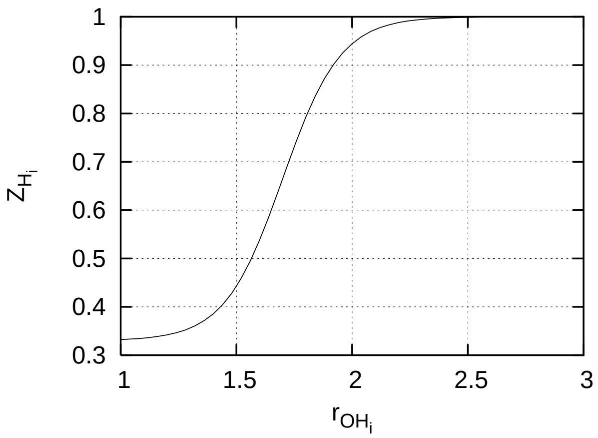

Рис. 6. Величина ефективного заряду на водні молекули води як функція його відстані від атома кисню.

Параметри функції перенормування заряду покладено рівними $r_0 = 1.7$ Å, $w = 0.25$ Å. Функція з рівняння 5 при такому виборі параметрів наведена на рис. 6. Такий вибір параметрів забезпечує для заряду атомів водню молекул води першої гідратної оболонки відповідно таке ж значення, як і в моделі CF1, якщо атом водню є в першій гідратній оболонці, і значення $Z_{\text{H}} = 1$, якщо він — поза її межами.

Результати наших досліджень гідратно-гідролізної структури катіона із зарядом $Z_M = 5$ з урахуванням перерозподілу заряду між продуктами гідролізу показані на рис. 7–10 (суцільні лінії) та у таблиці 3.

Для порівняння на цих рисунках штриховими лініями зображені аналогічні результати, які ми отримали вище в межах стандартної моделі CF1 без перенормування заряду між продуктами гідролізу.

Як видно з рис. 7 та 8, на яких зображені радіяльні функції розподілу $g_{M\text{O}}(r)$ та відповідні їм біжучі координаційні числа $n_{M\text{O}}(r)$, збільшення заряду на кисні групи $(\text{OH})^{-Z^*}$, утвореної в результаті катіонного гідролізу, приводить до роздвоєння першого максимуму на два відповідно на відстанях 1.476 Å та 2.025 Å.

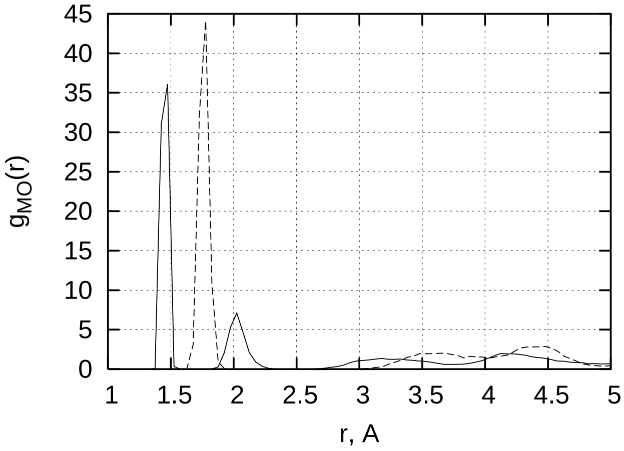

Рис. 7. Радіяльні функції розподілу катіон–кисень $g_{MO}(r)$ для катіона із зарядом $+5$ при врахуванні ефекту перерозподілу заряду між продуктами гідролізу (суцільна лінія) та у звичайній моделі CF1 (штрихова лінія).

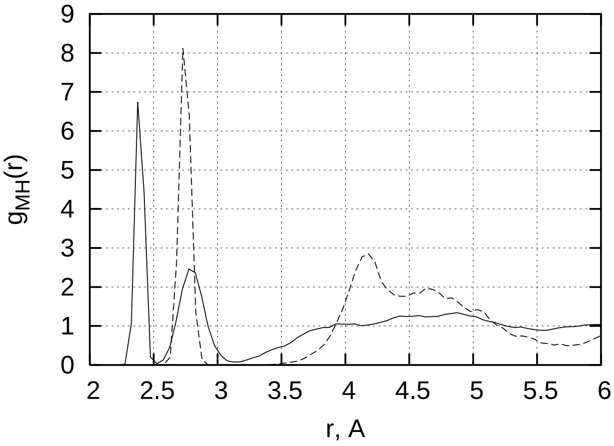

Рис. 9. Радіяльні функції розподілу катіон–водень $g_{MH}(r)$ для катіона із зарядом $+5$ при врахуванні ефекту перерозподілу заряду між продуктами гідролізу (суцільна лінія) та у звичайній моделі CF1 (штрихова лінія).

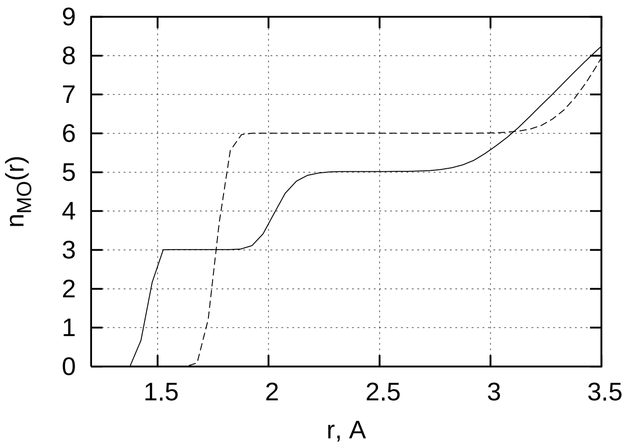

Рис. 8. Біжучі координаційні числа катіон–кисень $n_{MO}(r)$ для катіона із зарядом $+5$ при врахуванні ефекту перерозподілу заряду між продуктами гідролізу (суцільна лінія) та у звичайній моделі CF1 (штрихова лінія).

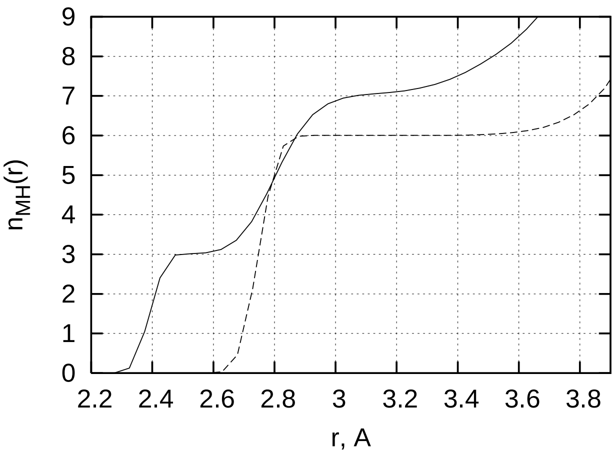

Рис. 10. Біжучі координаційні числа катіон–водень $n_{MH}(r)$ для катіона із зарядом $+5$ при врахуванні ефекту перерозподілу заряду між продуктами гідролізу (суцільна лінія) та у звичайній моделі CF1 (штрихова лінія).

Як випливає з аналізу функцій $g_{MH}(r)$ та $n_{MH}(r)$, зображених відповідно на рис. 9 та 10, перший максимум функції $g_{MO}(r)$ відповідає трьом кисням груп $(\mathrm{OH})^{-Z^*}$. Другий максимум — двом кисням негідролізованих молекул води. Така гідратно-гідролізна структура зумовлена тим, що кисні в групі $(\mathrm{OH})^{-Z^*}$ і у воді мають різну величину заряду, відповідно -1.32983 і -0.65966. Унаслідок цього перший з них притягується до катіона сильніше, ніж другий. Обидва максимуми розділені щілиною, що свідчить про стійкість такої структури. Принциповою відмінністю обговорюваного катіонного комплексу від отримуваних вище структур є відсутність його октаедричности.

Як видно з рис. 8, функція $n_{MO}(r)$ має дві полиці, перша з яких відповідає трьом кисням групи $(\mathrm{OH})^{-Z^*}$, а друга — двом додатковим атомам кисню негідролізованих молекул води. У підсумку кількість найближчих сусідів дорівнює п'яти замість шести, як це було раніше, коли перерозподіл заряду між продуктами гідролізу не брали до уваги. Аналогічно перший максимум функції $g_{MH}(r)$ також роздвоюється на два, перший з яких, згідно з поведінкою функції $n_{MH}(r)$, відповідає трьом атомам водню групи $(\mathrm{OH})^{-Z^*}$, що перебувають ближче до катіона. Другий максимум функції $g_{MH}(r)$ відповідає чотирьом атомам водню двох молекул води, що знаходяться на дещо більшій відстані від катіона. Таким чином, у першій гідратній оболонці є сім атомів водню.

	$r_{\max_1}$, Å	$g(r_{\max_1})$	$r_{\min_1}$, Å	$n(r_{\min_1})$	$r_{\min_2}$, Å	$n(r_{\min_2})$
M^{+5}O	1.476^a	36.092^a	1.575–1.824^a	3.001^a	4.923	20.434
	2.025^b	7.099^b	2.376–2.475^b	5.003^b		
M^{+5}H	2.375^a	6.742^a	2.526^a	3.004^a	5.571	52.626
	2.777^b	2.461^b	3.125^b	7.007^b		

Таблиця 3. Параметри гідратної оболонки катіона із зарядом +5 у моделі з урахуванням перерозподілу заряду між продуктами гідролізу. Індекс ^{a} стосується груп $(\mathrm{OH})^{-Z^*}$ першої гідратної оболонки, індекс ^{b} — молекул води першої гідратної оболонки.

Відповідна миттєва конфіґурація гідратної оболонки катіона із зарядом $Z_M = 5$ з урахуванням перерозподілу заряду між продуктами гідролізу зображена на рис. 11. Як видно з рисунка, три гідроксильні групи OH^- розміщені в площині, екваторіяльній до осі, що проходить через катіон і дві негідролізовані молекули води. На відміну від випадку, коли перерозподіл заряду між продуктами гідролізу не враховували, три протони, утворені в результаті гідролізу, не затримуються в другій гідратній оболонці. Про це свідчить відсутність чіткого максимуму функції $g_{M\mathrm{H}}(r)$ на відстанях більших за 4 Å. Таким чином, протони покидають межі дії катіона, утворюючи комплекси типу гідроксонію $\mathrm{H_3O^+}$ та складніші комплекси за участю молекул води. Відповідна миттєва конфіґурація комплексів з протонами, утворених у результаті катіонного гідролізу, зображена на рис. 12.

Як видно з рисунка, два з трьох протонів утворили димери $(\mathrm{H_5O_2})^+$, структура яких якісно узгоджується з відповідними розрахунками на основі *ab initio* МД [34]. Як і у випадку *ab initio* розрахунків, утворений у результаті гідролізу протон перебуває на відстані від кисню 1.34 Å (згідно з результатами [34] 1.23 Å), яка є значно більшою від довжини O–H зв'язку молекули води (0.98 Å). Третій протон, згідно з рис. 12, утворює своєрідну конфіґурацію $\mathrm{H_7O_3^+}$, у якій відстань між двома киснями і протоном близька до 1.34 Å, проте третій кисень знаходиться на дещо більшій відстані, яка дорівнює 1.56 Å.

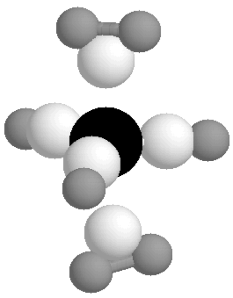

Рис. 11. Миттєва конфіґурація гідратної оболонки катіона з зарядом +5 після гідролізу в моделі із врахуванням ефекту перерозподілу заряду між продуктами гідролізу.

На закінчення слід відзначити, що утворений у результаті гідролізу протон, маючи досить малі розміри і заряд +1, може сам бути джерелом гідролізу молекули води. Вважаючи, що при цьому вихідний протон змінює свій заряд на $Z_\mathrm{H} = 0.32983$ і стає звичайним (у межах моделі CF1) атомом водню в молекулі води, приходимо до добре відомого [8] естафетного механізму переносу протона вздовж водневих зв'язків між молекулами води. Однак це є самостійна задача, яка вимагає додаткових досліджень.

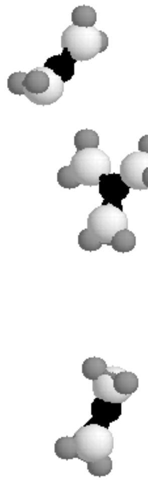

Рис. 12. Миттєва конфіґурація водних комплексів гідролізованих протонів у моделі з урахуванням ефекту перерозподілу заряду між продуктами гідролізу.

IV. ВИСНОВКИ

У цій роботі на прикладі простої моделі водного розчину катіонів змінної валентности проведені комп'ютерні моделювання впливу заряду катіона на структуру його гідратної оболонки. У досліджуваній моделі вода описується в межах моделі CF1 [27], а взаємодія катіона M^{+Z} з водою — парним потенціялом, який у випадку $Z_M = 1$ збігається з потенціялом, використовуваним при комп'ютерному моделюванні йона $\mathrm{Na^+}$ [26]. Оскільки йон $\mathrm{Na^+}$ має гідратну структуру близьку до октаедричної, то ми сподівались, що збільшення заряду катіона Z_M стабілізуватиме його октаедричну структуру. Цю модель вперше ми ввели в роботі [1] і дослідили в межах техніки інтеґральних рівнянь у теорії рідкого стану. Однак, унаслідок неконтрольованости використаних наближень, отримані при цьому результати потребували перевірки методами комп'ютерного моделювання. У цій роботі вивчення гідратної структури катіонів виконані на основі методу молекулярної динаміки з коректним урахуванням далекосяжних електростатичних взаємодій у межах техніки Евальда.

У результаті проведених досліджень показано, що при зростанні заряду катіона збільшення ролі електростатичної взаємодії його з молекулами води приводить до значного зменшення розмірів першої гідратної оболонки катіона і значною мірою стабілізує октаедричність його гідратної структури. Зокрема для катіонів із зарядом $Z_M = 2$ зафіксовано досить чітку октаедричну конфіґурацію гідратної оболонки йона з характерними плато на залежностях біжучих координаційних чисел з $n_{MO}(r_{\min}) = 6$ і $n_{MH}(r_{\min}) = 12$, що розділяють першу і другу гідратні оболонки. Для катіонів з зарядами $Z_M = 3, 4$ поряд з октаедричною конфіґурацією першої гідратної оболонки йона зафіксовано також значну долю конфіґурацій з координаційним числом більшим від шести. Проте при дальшому зростанні заряду катіона октаедрична структура його гідратної оболонки знову стабілізується, що проілюстровано наявністю чіткої октаедричної структури гідратної оболонки для катіонів із зарядом $Z_M = 5$.

Зафіксовано, що одночасно зі стабілізацією октаедричної структури гідратної оболонки катіона із зарядом $Z_M = 5$ його першу гідратну оболонку покидає шість протонів. У результаті першу гідратну оболонку, замість шести молекул води, утворюють відповідно шість йонних груп гідроксилу $(\mathrm{OH})^{-Z^*}$, орієнтованих воднями від катіона. При цьому інші шість протонів переходять спочатку у другу гідратну оболонку, а при дальшому зростанні заряду катіона переходять на більші відстані. Одержаний ефект пов'язується з явищем катіонного гідролізу.

Для більш реалістичного опису процесу катіонного гідролізу розглядана модель модифікована врахуванням перерозподілу заряду між атомами кисню та водню гідролізованих молекул води. Введена функція зміни заряду протона при гідролізі у формі (5) з відповідним вибором параметрів забезпечує для заряду атомів водню молекул води першої гідратної оболонки таке ж значення, як і в моделі CF1, якщо довжина відповідного внутрімолекулярного зв'язку O–H відповідає такій у моделі CF1 і поступово збільшується до значення $Z_{\mathrm{H}} = 1$, якщо в результаті гідролізу довжина зв'язку O–H зростає і водень покидає молекулу води. При цьому, згідно з умовою електронейтральности (6), змінюється й заряд кисню відповідної гідролізованої молекули води.

У статті показано, що врахування ефекту перерозподілу заряду між киснем і воднем молекул води суттєво змінює гідратно-гідролізну структуру катіона. При врахуванні цього ефекту перша гідратна оболонка містить дві молекули води і три групи гідроксилу OH^-, розміщені в площині, екваторіяльній до осі, що проходить через катіон і негідролізовані молекули води. При цьому оскільки кисень у групі OH^- має значно більший заряд, ніж кисень негідролізованої молекули води, то в першій гідратній оболонці групи гідроксилу знаходяться приблизно на 0.5 Å ближче до катіона, ніж молекули води. Три протони, утворені в результаті катіонного гідролізу, на відміну від попередньо розглянутого випадку, тепер не затримуються у другій гідратній оболонці, утворюючи з водою димери $(\mathrm{H_5O_2})^+$ та складніші комплекси.

Слід додати, що реалістичнішу картину гідрації йонів та зміни геометрії молекул води гідратної оболонки можна спостерігати в межах *ab initio* молекулярної динаміки. Такі дослідження проводились, наприклад, для водних розчинів катіонів K^+ [35], Li^+ [36], Ca^{+2} [37], однак для високовалентних котіонів надзвичайно важко побудувати електрон–йонний псевдопотенціал. Тому на сьогодні лише модельні розрахунки методом класичної молекулярної динаміки можуть дати якісніший опис поведінки високовалентних катіонів у воді та явища катіонного гідролізу.

[1] М. Ф. Головко, Ю. В. Калюжний, М. Ю. Дручок, Журн. фіз. досл. **4**, 100 (2000).

[2] C. F. Baes, R. E. Mesmer. *The Hydrolysis of Cations* (Wiley, New York, 1976).

[3] J. Livage, H. Henry, C. Sanchez, Solid State Chem. **18**, 259 (1988).

[4] M. F. Holovko, Condens. Matter Phys. (Lviv) **12**, 57 (1997).

[5] K. Heinzinger, P. C. Vogel, Z. Naturforsch. A**29**, 1164 (1974).

[6] K. Heinzinger, in *Computer Modeling of Fluids, Polymers and Solids*, edited by C. R. A. Catlow, S. C. Parker, M. Allen (Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1990), p. 357.

[7] K. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, R. Heinzinger, *Molekuladynamik. Grundlagen und Anwendungen* (Friedr. Vieweg and Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995).

[8] В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Київ, 1991).

[9] F. H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. **60**, 1545 (1974).

[10] H. L. Lemberg, F. H. Stillinger, J. Chem. Phys. **62**, 1677 (1975).

[11] F. H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. **68**, 666 (1978).

[12] P. Bopp, G. Jansco, K. Heinzinger, Chem. Phys. Lett. **98**, 129 (1983).

[13] C. M. Chang, M. K. Wang. Chem. Phys. Lett. **286**, 46 (1998).
[14] K. Heinzinger, H. Schafer, Condens. Matter Phys. **2**(18), 273 (1999).
[15] M. M. Probst, E. Spohr, K. Heinzinger, P. Bopp, Molecular Simulation **7**, 43 (1991).
[16] E. Wasserman, J. R. Rustad, S. Xantheas. J. Chem. Phys. **106**, 9796 (1997).
[17] A. Bakker, K. Hermansson, J. Lindgren, M. M. Probst, P. P. Bopp, Int. J. Quantum Chem. **75**, 659 (1999).
[18] F. H. Stillinger, C. W. David, J. Chem. Phys. **69**, 1474 (1978); **73**, 3384 (1980).
[19] J. W. Halley, J. R. Rustad, A.Rahman, J. Chem. Phys. **98**, 4110 (1993).
[20] L. A. Curtis, J. W. Halley, J. Hautman, A. Rahman, J. Chem. Phys. **86**, 2319 (1987).
[21] J. R. Rustad, B. P. Hay, J. W. Halley, J. Chem. Phys. **102**, 427 (1998).
[22] G. Chilleni, P. D'Angelo, N. V. Pavel, N. Sanna, V. Barone, J. Am. Chem. Soc. **124**, 1968 (2002).
[23] F.M. Floris, A. Tani, J. Chem. Phys. **115**, 4750 (2001).
[24] R. L. Martin, P. J. Hay, L. R. Pratt, J. Phys. Chem. A**102**, 3565 (1998).
[25] М. Ф. Головко, Т. М. Брик, Ю. В. Калюжний, М. Ю. Дручок, Фіз. зб. НТШ **4**, 168 (2001).
[26] G. Jansco, K. Heinzinger, P. Bopp, Z. Naturforsch. A **40**, 1235 (1985).
[27] A. Nyberg, A. D. J. Haymet, in *Structure and Reactivity in Aqueous Solution*, edited by D. Trular, C. Kramer (Amer. Chem. Soc., New York, 1994).
[28] A. D. Trokhymchuk, M. F. Holovko, E. Spohr, K. Heinzinger, Mol. Phys. **77**, 903 (1992).
[29] D. M. Duh, D. N.Perera, A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys. **102**, 3736 (1995).
[30] T. M. Bryk, M. Yu. Druchok, M. F. Holovko, Yu. V. Kalyuzhnyi, preprint ICMP–01–03E, Lviv, 2001.
[31] M.P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
[32] J. M. Hayle, *Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods* (Wiley, New York, 1992).
[33] J. W. Arthur, A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys. **109**, 7991 (1998).
[34] D. Wei, D. R. Salahub, J. Chem. Phys. **106**, 6086 (1997).

MOLECULAR DYNAMICS MODELING OF CATIONIC HYDROLYSIS EFFECTS

M. Yu. Druchok[1], T. M. Bryk[1], M. F. Holovko[1,2]
[1] *Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine*
[2] *Ivan Franko National University of Lviv, Department for Theoretical Physics, 12 Drahomanov Str., 79005, Lviv, Ukraine*

The influence of the charge of cation has been studied with molecular dynamics simulations using the non-rigid CF1 model and ion–water pair potentials introduced in [M. F. Holovko, Yu. V. Kalyuzhnyi, M. Yu. Druchok, J. Phys. Stud. **4**, 100 (2000)]. It is shown that a strong ion–water electrostatic interaction leads to a stabilization of the octahedral geometry of the first hydration shell decreasing its size. An increase of cation valency makes the water molecules in a hydration shell stretch and even lose protons. This phenomenon is interpreted as a cationic hydrolysis. The effect of charge redistribution on the hydrolysis reaction products is investigated and hydration shell modification is noticed.