

УДК 541.135

## ДИНАМИКА СОЛЬВАТИРОВАННОГО ИОНА В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ: ОТ ФЕНОМЕНОЛОГИИ ДО МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ

© 2002 О.Н.Калугин

Выполнен детальный анализ известных теоретических подходов к описанию динамики сольватированного иона в полярном растворителе. Особое внимание уделено последним достижениям микроскопических (молекулярных) теорий, включая теорию связанных мод. Показано место кинетической теории ионной гидратации Самойлова в современной концепции динамики ионной сольватации. Предложено обобщение теории Самойлова для неводных электролитных растворов, основанное на принципиальных результатах современных теорий ионной подвижности.

### 1. Введение

Исследование транспортных свойств растворов электролитов, таких как электропроводность, вязкость и диффузия, исторически является одной из центральных проблем классической физической химии. Как минимум два фактора определяют столь пристальное внимание к этим явлениям. Во-первых, это их чрезвычайная практическая значимость, особенно в свете интенсивного развития химических источников тока и суперконденсаторов на основе неводных электролитных систем [1]. Во-вторых, это значительный разрыв между огромным количеством экспериментального материала, накопленного за более чем вековую историю физической химии растворов, и несовершенством существующих теоретических концепций, призванных не только дать толкование установленным эмпирическим закономерностям, но и способных прогнозировать транспортные свойства жидких ион-молекулярных систем на основании информации об их составе и заданных термодинамических параметрах состояния.

С другой стороны, динамика сольватированного иона в полярной среде тесно связана с явлением динамики ион-молекулярных взаимодействий, или, другими словами, с динамикой ионной сольватации. С этой точки зрения, как будет показано ниже, ионная подвижность позволяет получить уникальные по своей доступности, достоверности и информативности количественные характеристики структуры и динамики ионной сольватации.

Следует также отметить, что интенсивное развитие компьютерного моделирования конденсированных неупорядоченных систем, прежде всего методом молекулярной динамики (МД) [2,3], позволило по-новому взглянуть на микроскопическую интерпретацию динамики сольватированного иона и динамики ионной сольватации в электролитном растворе [4-6]. Кроме того, ионные проводимости относятся к числу немногих кинетических характеристик, которые могут быть надежно определены как в реальном физическом, так и в машинном эксперименте, что, естественно, повысило интерес к этим величинам в последние годы.

Движение (подвижность) ионов в электролитном растворе обычно характеризуют удельной ( $\kappa$ ), либо молярной ( $\Lambda$ ) проводимостью, представляющей собой удельную проводимость, отнесенную к единичной молярной концентрации электролита. Экстраполяция молярной электропроводности на нулевую концентрацию (бесконечное разбавление) позволяет исключить межионное взаимодействие в растворе и получить величину предельной молярной электропроводности,  $\Lambda_0$ , которая в соответствии с законом Кольрауша равна сумме соответствующих ионных величин,  $\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$ . Таким образом, проблему теоретического описания ионной подвижности (электропроводности) можно условно разделить на две относительно самостоятельные проблемы.

Первой важной проблемой является описание концентрационной зависимости электропроводности. В настоящее время для разбавленных и слабо концентрированных растворов предложено несколько более или менее адекватных теорий [7,8], позволяющих с привле-

чением методов математической статистики и теории оптимизации надежно определять величины  $\Lambda_0$  и  $\lambda_0^i$  как для симметричных [9], так и несимметричных электролитов [10]. Второй и не менее трудной проблемой общей теории ионной подвижности является теоретическая интерпретация предельной ионной проводимости, которая определяется энергетикой и динамикой ион-молекулярных взаимодействий в растворе. Несмотря на интенсивные исследования в этой области на протяжении почти 100 лет, современные теории ионной подвижности далеки от совершенства.

Настоящая работа представляет собой попытку дать обобщение существующих моделей и теоретических концепций предельной ионной проводимости при бесконечном разведении в терминах ионного коэффициента трения

$$\zeta = |z_i|eF/\lambda_0^i, \quad (1.1)$$

где  $|z_i|e$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея.

Рассмотрены наиболее известные подходы, начиная от простейших гидродинамических моделей и заканчивая последними достижениями, основанными на применении неравновесной статистической механики. Особое внимание в работе уделено современным микроскопическим подходам, развитым главным образом в работах научных групп Хирата [11-13], Багчи и Чандры [14-16]. Как показывает обзор литературы, критический анализ этих работ отсутствует не только в русскоязычной литературе, но и в англоязычной. Наконец, основываясь на принципиальных результатах современных теорий ионного транспорта, предложено развитие кинетической теории ионной сольватации Самойлова в приложении к неводным электролитным растворам.

## 2. Гидродинамическое описание динамики иона в растворе

В рамках простейшей гидродинамической теории ионной подвижности в электролитном растворе [17] ион рассматривается как твердая заряженная частица, подобная броуновской и движущаяся в вязкой бесструктурной среде (континууме) под действием внешнего электрического поля. В стационарном режиме, который в обычных молекулярных жидкостях достигается в течении  $10^{-14} - 10^{-13}$  с после включения поля [17], электрическая сила  $\mathbf{F}_{el}$ , действующая на изолированной ион в вязкой среде, уравновешивает силу вязкого трения  $\mathbf{F}_v$ , обусловленную конечным размером движущейся частицы. Постоянная электрическая сила определяется напряженностью внешнего поля  $E$  и зарядом иона  $|z|e$ , а сила вязкого трения – скоростью движения иона  $v_i$  и его “вязкостным” коэффициентом трения  $\zeta_v$ . Тогда баланс сил для движения иона вдоль линий электрического поля можно записать в скалярной форме в следующем виде

$$|z|eE = \zeta_v v_i. \quad (2.1)$$

Скорость движения иона в стационарном режиме может быть выражена через молярную электрическую проводимость соотношением

$$\lambda^i = v_i F/E. \quad (2.2)$$

Комбинация уравнений (2.1) и (2.2) для бесконечно разбавленного раствора дает

$$\lambda_0^i = |z|eF/\zeta_v. \quad (2.3)$$

“Вязкостный” коэффициент трения иона в рамках простейшей гидродинамической теории движения твердого шарика в несжимаемой жидкости может быть найден из решения уравнения Навье-Стокса для малых чисел Рейнольдса [18]

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p, \quad (2.4)$$

где  $\eta$  – макроскопическая вязкость жидкости,  $p$  – гидродинамическое давление. Решение уравнения (2.4) для сферической частицы радиуса  $R_i$ , известное под названием закона Стокса, можно записать в виде

$$\zeta_v = y \eta R_i, \quad y = \begin{cases} 4\pi, & \text{slip} \\ 6\pi, & \text{stick} \end{cases} \quad (2.5)$$

для граничного условия “скольжения” (slip) или “прилипания” (stick), соответственно.

Комбинация уравнений (2.3) и (2.5) дает математическое обоснование известного правила Писаржевского-Вальдена

$$\lambda_0^i \eta = \frac{|z|eF}{yR_i} = \frac{const}{R_i}, \quad (2.6)$$

утверждающего, что для данного иона произведение  $\lambda_0^i \eta$  должно быть постоянной величиной вне зависимости от температуры (для данного растворителя) или растворителя (в ряду растворителей при заданной температуре).

На рис.2.1 представлены зависимости экспериментальных коэффициентов трения от размера (радиуса) ряда однозарядных ионов в воде, метаноле (MeOH), диметилсульфоксиде (DMSO) и ацетонитриле (AN) при 25 °C, рассчитанные из экспериментальных ионных проводимостей [19,20]. Для сравнения сплошными и пунктирными линиями показаны зависимости коэффициента трения, рассчитанного по закону Стокса (уравнение (2.5)) для гидродинамических условий скольжения и прилипания, соответственно. Необходимые для расчетов радиусы ионов и вязкость растворителей брали из [20,21]. В области больших ионных радиусов закон Стокса по крайней мере качественно правильно предсказывает рост коэффициента трения с ростом ионного радиуса. Однако для галогенид-ионов в водородно-связанных растворителях ( $H_2O$ , MeOH), и для катионов щелочных металлов во всех растворителях, экспериментальное значение коэффициента трения растет с уменьшением радиуса иона в противоположность предсказаниям гидродинамической теории.

Указанные расхождения послужили основанием для введения так называемого “эффективного” кинетического радиуса иона, или “стоксовского” радиуса  $R_{St}$  [17], который можно рассчитать из уравнения (2.6) по экспериментальному значению  $\lambda_0^i$  путем замены  $R_i$  на  $R_{St}$

$$\lambda_0^i \eta = |ze|F/(4\pi R_{St}). \quad (2.7)$$

Такая интерпретация, особенно для ионов малого размера или большого заряда, фактически постулирует движение иона со своим ближайшим молекулярным окружением (сольватной оболочкой) как единого кинетического образования – ионного сольватата (“solvent-berg” model) [22,23]. Очевидно, что толщина кинетической сольватной оболочки должна быть (а) сопоставима с размерами молекулы растворителя, (б) уменьшаться с увеличением размера иона, (в) быть только положительной величиной.

В таблице 2.1 приведены значения толщины сольватной оболочки ( $R_{St}-R_i$ ) однозарядных ионов в  $H_2O$ , MeOH, AN, DMSO и этиленгликоле (ETG) при 25 °C, рассчитанные по экспериментальным данным [19-21, 24, 25].

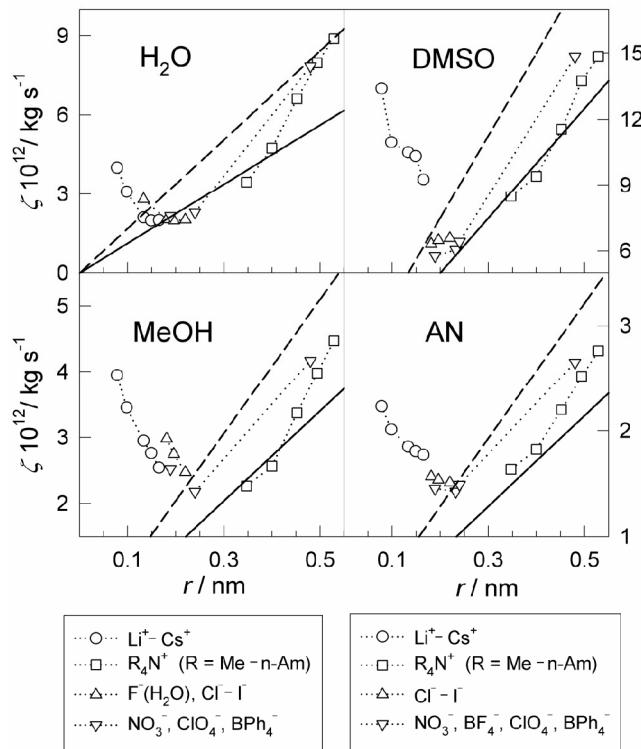


Рис.2.1. Зависимости экспериментальных коэффициентов трения от размера (радиуса) ряда однозарядных ионов в воде, метаноле (MeOH), диметилсульфоксиде (DMSO) и ацетонитриле (AN) при 25 °C. Сплошные и пунктирные линии соответствуют коэффициентам трения, рассчитанным по закону Стокса (уравнение (2.5)) для гидродинамических условий скольжения и прилипания, соответственно.

**Таблица 2.1.** Значения толщины сольватной оболочки движущегося иона ( $R_{St} - R_i$ ) для гидродинамического условия скольжения ( $y = 4\pi$ ), рассчитанные из предельных молярных электрических проводимостей, а также произведения Писаржевского-Вальдена ( $\lambda_0^i \eta$ ) для однозарядных ионов при 25 °C.

Ион	$R_i$ , нм	$R_{St} - R_i$ , нм				
		H <sub>2</sub> O	ETG	MeOH	AN	DMSO
Li <sup>+</sup>	0.078	0.279	0.303	0.504	0.443	0.458
Na <sup>+</sup>	0.098	0.177	0.155	0.410	0.371	0.340
K <sup>+</sup>	0.133	0.054	0.032	0.301	0.299	0.287
Rb <sup>+</sup>	0.149	0.028	0.009	0.257	0.273	0.264
Cs <sup>+</sup>	0.165	0.013	-0.004	0.209	0.248	0.205
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.137	0.050	0.591	0.258	0.235	0.199
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.347	-0.040	-0.100	-0.014	0.035	-0.008
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.400	0.022	-0.064	-0.023	0.026	-0.024
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.452	0.136	-0.027	0.043	0.061	0.010
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.494	0.216	-0.004	0.092	0.094	0.055
n-Am <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.529	0.262	0.199	0.129	0.115	0.065
F <sup>-</sup>	0.133	0.115	0.595	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	0.181	-0.001	-0.044	0.257	0.185	0.071
Br <sup>-</sup>	0.196	-0.020	-0.056	0.208	0.162	0.063
I <sup>-</sup>	0.220	-0.041	-0.068	0.144	0.132	0.043
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.189	0.004	-0.045	0.182	0.150	0.042
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.232	-	0.496	-	0.101	0.010
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.240	-0.035	-0.076	0.080	0.108	0.017
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.480	0.219	0.248	0.134	0.139	0.114
		$\lambda_0^i \eta \cdot 10^5$ , Кл/ (м·моль)				
Li <sup>+</sup>	0.078	0.3450	0.3228	0.2115	0.2362	0.2294
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.494	0.1734	0.2508	0.2100	0.2093	0.2239
Cl <sup>-</sup>	0.181	0.6832	0.8957	0.2808	0.3365	0.4877
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.480	0.1761	0.1690	0.2005	0.1987	0.2072

Анализ таблицы 2.1 показывает, что для катионов щелочных металлов толщина сольватной оболочки действительно больше нуля (за исключением иона Cs<sup>+</sup> в ETG) и растет с уменьшением радиуса иона, что находится в полном согласии с простейшей электростатической моделью ион-молекулярных взаимодействий. Действительно, в ряду ионов одинакового знака уменьшение радиуса иона сопровождается увеличением напряженности электростатического поля на его поверхности и как следствие, усилением ион-дипольного взаимодействия с окружающими молекулами растворителя. Однако в рамках “solvent-berg” модели не может найти объяснения как минимум два экспериментальных факта. Во-первых, это отрицательные значения ( $R_{St} - R_i$ ), особенно в H-связанных растворителях. Во-вторых, это существенно отличные от нуля значения толщины сольватной оболочки для больших многоатомных ионов (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, n-Am<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>). Очевидно, что для этих ионов образование прочных сольватных оболочек невозможно ни по ион-дипольному ме-

низму, ни по донорно-акцепторному, предполагающему перенос заряда между ионом и атомами молекулы растворителя.

Наконец, в таблице 2.1 приведены также величины произведения Писаржевского-Вальдена для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{BPh}_4^-$  в ряде растворителей при 25 °C. Эти результаты однозначно указывают на то, что для всех указанных ионов величина  $\lambda_0 i \eta$  не остается постоянной при переходе от растворителя к растворителю, то есть фактически не являются постоянной величиной. Ограничено постоянство можно заметить лишь для больших органических многозарядных ионов ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ) в неводных растворителях, не имеющих явно выраженной 3-х мерной сетки водородных связей (AN, DMSO, MeOH).

Таким образом, гидродинамическая модель ионной подвижности в электролитном растворе в форме, основанной на законе Стокса, оказывается малопригодной для предсказания коэффициента трения ионов. Тем более она не позволяет дать теоретическое объяснение “solvent-berg” модели, так как полностью игнорирует как макроскопические диэлектрические, так и молекулярные свойства растворителя.

Тем не менее, закономерности в изменении величины  $R_{St}$ , обнаруженные для катионов щелочных металлов, послужили толчком для развития теории диэлектрического трения, изложенной в следующем разделе.

### 3. Континуальный подход: теории диэлектрического трения

Большинство континуальных моделей ионной подвижности основано на расширенном законе Стокса, включающем эффект “диэлектрического трения”, сущность которого заключается в возникновении дополнительной (к силе вязкого терния) силы, тормозящей движение иона в результате взаимодействия между движущимся ионом и диполями молекул растворителя, расположенныхми в непосредственной близости от иона. В наиболее законченном виде теория диэлектрического трения была сформулирована Хаббардом и Онзагером [26, 27].

В теории диэлектрического трения ион рассматривается как непроницаемая сфера с симметричным распределением заряда, окруженная непрерывным несжимаемым жидким диэлектриком с макроскопической вязкостью  $\eta$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Электростатическое поле иона с зарядом  $|z|e$  и напряженностью  $E_0$  вызывает поляризацию ( $P_0$ ) вязкого диэлектрика вокруг заряженной сферы

$$E_0 = \frac{|ze|r}{\epsilon r^2}, \quad P_0 = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)}{4\pi} E_0, \quad (3.1), (3.2)$$

где  $\epsilon_\infty$  – диэлектрическая проницаемость растворителя на бесконечной частоте. При этом предполагается, что каждый элемент объема жидкости характеризуется простым дебаевским временем диэлектрической релаксации  $\tau_D$ , одинаковым по всему диэлектрику. Так как диэлектрическая релаксация в среде не осуществляется одновременно в пределах действия электростатического поля иона, локальная поляризация жидкости приводит к возникновению дополнительной силы трения  $F_{df}$ , действующей на движущийся ион и пропорциональной произведению времени диэлектрической релаксации  $\tau_D$  и скорости движения иона  $v_i$ ,  $\tau_D v_i$ . Поскольку ион в жидкости движется под действием внешней постоянной электрической силы  $F_{el}$ , баланс сил, действующих на ион, можно записать в виде

$$F_{el} = F_v + F_{df} = \zeta_v v_i + \Delta\zeta v_i = \zeta v_i, \quad (3.3)$$

где  $\Delta\zeta$  – остаточный или диэлектрический вклад в общий коэффициент трения  $\zeta$ . В первом приближении теории коэффициент вязкого трения иона  $\zeta_v$  задается законом Стокса, уравнение (2.5).

Отправным пунктом теории Хаббарда-Онзагера является рассмотрение движения элемента жидкости относительно иона. Для жидкого континуального диэлектрика с плотностью  $\rho$ , движущегося с локальной скоростью  $v$  относительно иона, закон сохранения линейного момента количества движения принимают форму

$$\rho dv/dt = \nabla \cdot S, \quad (3.4)$$

где  $S$  является суммой симметричных частей гидродинамического ( $S_h$ ) и электрического (Максвелловского) ( $S_{el}$ ) тензоров напряжения

$$\mathbf{S}_h = -p\mathbf{I} + 2\eta(\nabla\mathbf{v})^s, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{S}_{el} = [\mathbf{D}\mathbf{E} - \mathbf{E}\mathbf{D} - \mathbf{E}\cdot\mathbf{D}\mathbf{I}]/(8\pi). \quad (3.6)$$

Здесь  $p$  – гидродинамическое давление,  $(\nabla\mathbf{v})^s$  – симметричная часть тензора градиента скорости элемента жидкости,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{D}$  – векторы напряженности поля и электрической индукции в диэлектрической среде, соответственно,  $\mathbf{I}$  – единичный тензор.

В отсутствие инерционных эффектов ( $d\mathbf{v}/dt = 0$ ) дивергенция общего тензора напряжения стремится к нулю в пределах всей жидкости и уравнение движение элемента жидкости может быть записано в форме

$$\nabla \cdot [\mathbf{S}_h + \mathbf{S}_{el}] = 0. \quad (3.7)$$

При этом предполагается отсутствие свободных зарядов в жидкости (дискретный ион может быть рассмотрен как источник внешнего поля) и отсутствие электромагнитной индукции (вследствие медленного изменения электростатического поля). Эти условия могут быть записаны следующим образом

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (3.8)$$

где векторы  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$  связаны с электрической поляризацией  $\mathbf{P}$  соотношением

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}. \quad (3.9)$$

Для медленного изменяющегося электрического поля ориентационный (дипольный) вклад в поляризацию задается выражением

$$\mathbf{P}_D = \mathbf{P} - [(\epsilon_\infty - 1)/(4\pi)]\mathbf{E}. \quad (3.10)$$

Поскольку вектор поляризации жидкости не может реагировать мгновенно на изменение локального электрического поля, взаимная корреляция гидродинамического взаимодействия и дипольной релаксации элемента жидкости отражаются на величине и направлении вектора дипольной поляризации  $\mathbf{P}_D$ , который в этих условиях не будет параллелен вектору напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  даже в стационарном режиме течения. В качестве меры отклонения величины  $\mathbf{P}_D$  от равновесного значения в континуальной теории вводится так называемый “поляризационный недостаток”  $\mathbf{P}^*$

$$\mathbf{P}^* = (\epsilon - \epsilon_\infty)/(4\pi)\mathbf{E} - \mathbf{P}_D. \quad (3.11)$$

Как показали Хаббард и Онзагер, простейшим обобщением уравнения Дебая для  $\mathbf{P}^*$ , обладающим инвариантностью Пуанкаре, является выражение

$$\frac{\mathbf{P}^*}{\tau_D} = \frac{\partial \mathbf{P}_D}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{P}_D + \frac{1}{2} \mathbf{P}_D \times (\nabla \times \mathbf{v}). \quad (3.12)$$

В отсутствие инерционных эффектов первый член правой части уравнения (3.12) превращается в нуль. В случае течения при низких числах Рейнольдса величины  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{D}$  могут быть представлены как сумма соответствующих величин в отсутствие течения жидкости в центрально-симметричном электрическом поле ( $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{P}_0$  и  $\mathbf{D}_0$ ) плюс исчезающие малые поправки ( $\mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{P}'$  и  $\mathbf{D}'$ ). С учетом такого допущения во всех вышеупомянутых уравнениях вместо переменных  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{D}$  могут быть использованы их предельные значения  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{P}_0$  и  $\mathbf{D}_0$ .

Исходя из соображений простоты, Хаббард и Онзагер предположили, что жидкость является несжимаемой ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ), а членами более высокого порядка, чем линейные, относительно скорости  $\mathbf{v}$  можно пренебречь. Тогда линеаризованная форма уравнения (3.6) с учетом выражений (3.7)-(3.12) будет иметь вид

$$\nabla \cdot \mathbf{S}_{el} = 1/2 \left[ \mathbf{E}_0 \times (\nabla \times \mathbf{P}^*) + \mathbf{E}_0 (\nabla \cdot \mathbf{P}^*) \right] + \nabla (\text{scalar}). \quad (3.13)$$

Тогда уравнение Навье-Стокса, описывающее движение элемента жидкости с учетом диэлектрической релаксации, принимает форму

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p - 1/2 \left[ \mathbf{E}_0 \times (\nabla \times \mathbf{P}^*) + \mathbf{E}_0 (\nabla \cdot \mathbf{P}^*) \right], \quad (3.14)$$

где  $p$  теперь включает “поляризационное давление” в дополнении к гидродинамическому давлению.

Поле скоростей для несжимаемого потока вокруг сферического иона записывается далее в терминах скалярной функции  $f(r)$ , задающей аналитическую зависимость от расстояния радиальной скорости жидкости относительно иона

$$\mathbf{v} = 1/2 \nabla \times [\mathbf{u} \times \mathbf{r} f(r)]. \quad (3.15)$$

Здесь  $\mathbf{u}$  – скорость жидкости на бесконечном удалении от иона при условии, что начало системы координат совмещено с центром иона.

Подстановка выражения (3.15) в уравнение (3.14) дает дифференциальное уравнение 4-го порядка относительно функции  $f(r)$ , которое можно записать в виде

$$\hat{L} f(r) = 0, \quad (3.16)$$

где  $\hat{L}$  – линейный дифференциальный оператор 4-го порядка.

Решение уравнения (3.16) для функции  $f(r)$  получено Хаббардом и Онзагером в виде степенных рядов относительно безразмерной величины  $\omega$ , которая определяется соотношением

$$\omega = r^4/a_{HO}, \quad (3.17)$$

где  $a_{HO}$  – специфический параметр теории Хаббарда-ОНзагера

$$(a_{HO})^{1/4} = \left\{ \frac{(ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty)}{(4\pi\epsilon_0) 16\pi\eta\epsilon^2} \tau_D \right\}^{1/4} = R_{HO}. \quad (3.18)$$

Коэффициент трения иона  $\zeta$ , в свою очередь, может быть получен в рамках обычной гидродинамики как величина  $4\pi\eta$  умноженная на коэффициент при степени  $r^{-1}$  в аналитическом выражении для  $f(r)$ . При этом решение для  $f(r)$  определяется набором четырех граничных условий:

а) скорость конечна во всех точках жидкости, следовательно

$$f(r), f'(r) \neq \infty, \quad r \geq R_i;$$

б) скорость иона  $v_i$  равна  $-\mathbf{u}$  относительно жидкости, удаленной на бесконечное расстояние, то есть

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f(r) = 1;$$

в) ион является непроницаемым для растворителя

$$f(R_i) = 0;$$

г) растворитель “скользит” (*slip*) по поверхности иона или “прилипает” (*stick*) к ней

$$f'(R_i) + \frac{1}{2} R_i f''(R_i) = 0, \quad \text{slip},$$

$$f'(R_i) = 0, \quad \text{stick}.$$

Хаббард и Онзагер предложили также другой путь расчета коэффициента трения иона, основанный на использовании принципа минимума энергии диссипации для процесса электрогидродинамического трения иона в вязкой диэлектрической среде при движении под действием внешнего электрического поля [27]. Авторами теории диэлектрического трения было показано, что оба подхода в рамках одинаковых допущений дают идентичные результаты для ионного коэффициента трения.

Для предельного случая больших ионов,  $R_i^4/a_{HO} \gg 1$ , Хаббард и Онзагер получили следующие выражения для коэффициента трения иона

$$\zeta_{HO} = \begin{cases} 4\pi\eta R_i + \frac{1}{15} \frac{(ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty)}{R_i^3 \epsilon^2} \tau_D, & \text{slip}, \\ 6\pi\eta R_i + \frac{17}{280} \frac{(ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty)}{R_i^3 \epsilon^2} \tau_D, & \text{stick}. \end{cases} \quad (3.19)$$

Для растворителей с большим значением диэлектрической постоянной ранние результаты Цванцига [28] давали коэффициент  $3/8$  вместо  $1/15$  для условия *slip* и  $3/16$  вме-

сто 17/ 280 для условия **stick**. По мнению Хаббарда и Онзагера, такое отличие является следствием пренебрежения Цванцигом членов высшего порядка в выражении для  $S_{el}$ .

Весьма интересный результат получен Хаббардом и Онзагером для случая ионов с малыми радиусами. При  $R_i^4/a_{HO} \rightarrow 0$ , то есть для точечного (**point**) иона, коэффициент трения  $\zeta$  стремится к постоянной величине независимо от гидродинамических условий (прилипания или скольжения) – наблюдается эффект “гидродинамического насыщения”

$$\zeta_{point} = 15.62372 \eta (a_{HO})^{1/4}. \quad (3.20)$$

Закон Стокса (уравнение (2.5)) для этого случая дает  $\zeta=0$ . Следует отметить, что условие  $R_i^4/a_{HO} \rightarrow 0$  соблюдается не только для ионов с очень малыми радиусами, но и для ионов с конечным радиусом, но достаточно большим зарядом.

Решение для коэффициента трения иона  $\zeta$  для любого радиуса представлено Хаббардом и Онзагером в форме [26-28]

$$\zeta_{HO} = \begin{cases} x_{HO} y \eta R_i, & R_i^4 / a_{HO} > 1, \\ x_{HO} \zeta_{point}, & R_i^4 / a_{HO} < 1. \end{cases} \quad (3.21)$$

В уравнении (3.21)  $y=4\pi$  или  $y=6\pi$  для условий **slip** и **stick**, соответственно, и  $x_{HO}$  представляет собой безразмерную величину, значения которой представлены в виде таблиц в зависимости от соотношения  $R_i^4/a_{HO}$  [28].

Для облегчения систематического применения теории Хаббарда – Онзагера для различных систем ион – растворитель Ибуки и Накахара [29] представили выражение для  $\zeta$  в форме

$$\zeta_{HO} = x \eta R_{HO}, \quad (3.22)$$

где безразмерный параметр  $x$  задается полиномом

$$x = y(R_i/R_{HO}) + \sum_{j=1}^4 a_j (R_{HO}/R_i)^j \quad (3.23)$$

с коэффициентами:

$a_1 = -2.78664$ ,  $a_2 = -8.62163$ ,  $a_3 = -3.34252$ ,  $a_4 = 0.395501$  и  $y=4\pi$  для скольжения (**slip**);

$a_1 = -2.21448$ ,  $a_2 = 6.95787$ ,  $a_3 = -2.72959$ ,  $a_4 = 0.337796$  и  $y=6\pi$  для прилипания (**stick**).

Точность полиномиального представления величины  $x$  составляет 1.2% для  $0.3 \leq R_i/R_{HO} < 300$  (**slip**) и для  $0.35 \leq R_i/R_{HO} < 300$  (**stick**). Как показали наши расчеты [30], для ионов с малыми радиусами полином (3.23) может быть дополнен уравнением,

$$x = 15.62376 + b(R_i/R_{HO}) \quad (3.24)$$

с  $b = -1.05289$  для **slip** ( $0 < R_i/R_{HO} < 0.3$ ) и  $b = 0.83394$  для **stick** ( $0 < R_i/R_{HO} < 0.35$ ).

Ибуки и Накахара распространяли теорию Хаббарда-ОНзагера и на случай смешанных растворителей [29]. При этом отличие от индивидуальных растворителей заключается в иной форме выражения для величины  $R_{HO}$

$$R_{HO} = \left\{ \frac{(ze)^2}{(4\pi\epsilon_0)16\eta\epsilon^2} [(\epsilon - \epsilon_c)\tau_1 + (\epsilon_c - \epsilon_\infty)\tau_2] \right\}^{1/4}, \quad (3.25)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  обозначают два времени дебаевской релаксации, а  $\epsilon_c$  – диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя, соответствующая высокочастотной границе первой релаксационной области с временем  $\tau_1$ .

Таким образом, с использованием модификации Ибуки и Накахары (уравнение (3.23)) остаточный коэффициент трения в рамках теории диэлектрического трения может быть рассчитан по уравнению

$$\Delta\zeta = \zeta_{HO} - \zeta_v = x\eta R_{HO} - y\eta R_i = \eta R_{HO} \sum_{j=1}^4 a_j (R_{HO}/R_i)^j. \quad (3.26)$$

Как было показано Ибуки и Накахарой [29, 31-35], теория Хаббарда-ОНзагера гораздо лучше предсказывает зависимость для остаточного коэффициента трения от размера иона, температуры, давления и состава смешанного растворителя, чем для произведения Пицаржевского – Вальдена  $\lambda_0^i \eta$ .

На рис. 3.1 и 3.2 представлены теоретические значения остаточных коэффициентов трения (ур. (3.26)) однозарядных ионов в воде и ряде неводных растворителей как функция ионного радиуса и температуры, соответственно, в сравнении с экспериментальными значениями  $\Delta\zeta = \zeta^{exp} - \zeta_v$ . Соответствующие экспериментальные данные по ионным проводимостям, свойствам ионов и растворителей были взяты из работ [19-25, 36-38].

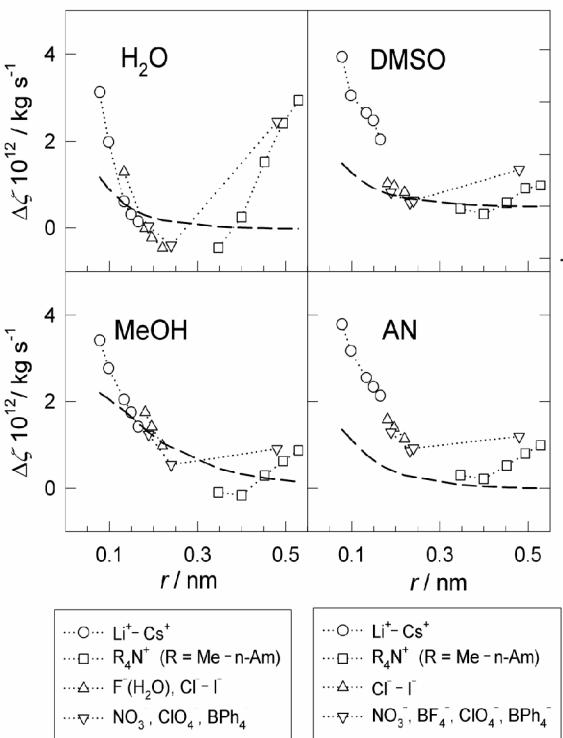


Рис.3.1. Зависимость теоретических значений остаточных коэффициентов трения (уравнение (3.26)) от размера однозарядных ионов в воде и ряде неводных растворителей при 25 °C (штриховая линия) в сравнении с экспериментальными значениями (см. обозначения символов).

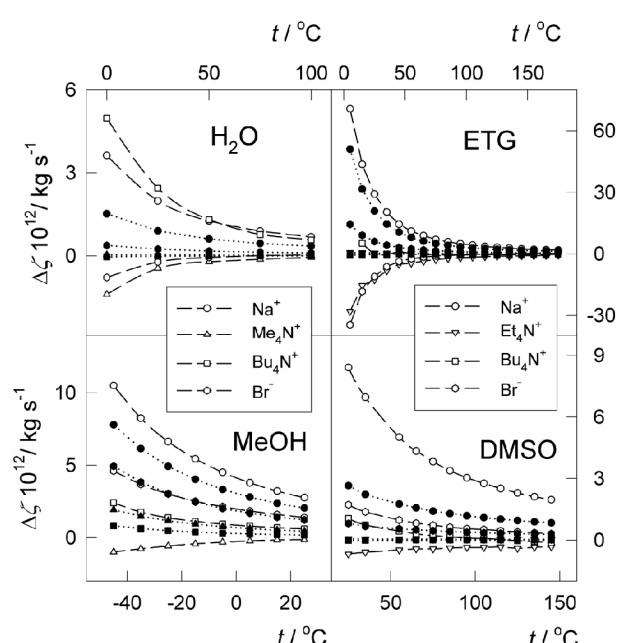


Рис.3.2. Зависимость теоретических значений остаточных коэффициентов трения (уравнения (3.26)) однозарядных ионов в воде и ряде неводных растворителей от температуры (заполненные символы) в сравнении с экспериментальными значениями (пустые символы).

Анализ рисунков позволяет отметить следующие закономерности.

1. Теория диэлектрического трения правильно передает тенденцию увеличения  $\Delta\zeta$  с уменьшением ионного радиуса для катионов щелочных металлов. Однако, во всех растворителях расчетные значения  $\Delta\zeta$  для ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  оказываются значительно заниженными по сравнению с экспериментом.

2. С увеличением ионного радиуса теоретические значения  $\Delta\zeta$  стремятся к нулю в следствие существенного ослабления ион-дипольного взаимодействия. В противоположность теоретическим предсказаниям, для многоатомных катионов  $\text{R}_4\text{N}^+$  и иона  $\text{BPh}_4^-$  в эксперименте наблюдается противоположная тенденция, что особенно заметно для воды.

3. В рамках континуальной теории анионы и катионы, имеющие одинаковый радиус, имеют одинаковый остаточный коэффициент трения и, следовательно, расчетная зависи-

мость  $\Delta\zeta$  от ионного радиуса в данном растворителе образует единую кривую для всех ионов. В отличие от теории, экспериментальные значения  $\Delta\zeta$  для ионов разной химической природы (одноатомные катионы, неорганические анионы, большие органические катионы) образуют разные кривые, что указывает на разный характер динамики ион-молекулярных взаимодействий для этих ионов. Ясно, что различное поведение катионов и анионов, как и ионов с одинаковым зарядом, но разной химической природы, в данном растворителе не может найти удовлетворительного объяснения в рамках континуальной модели, не учитывающей влияния знака заряда или природы иона на интенсивность и характер ион-молекулярных взаимодействий.

4. Как видно из рисунков, для ионов средних размеров (0.2 – 0.3 нм) в растворителях с водородными связями (вода, метанол, этиленгликоль) экспериментальные значения  $\Delta\zeta$  отрицательны, что принципиально не может быть объяснено в рамках теории диэлектрического трения, предсказывающей  $\Delta\zeta > 0$  для любых ионов, растворителей и температур.

5. Континуальная теория качественно правильно предсказывает уменьшение  $\Delta\zeta$  с ростом температуры, но только для ионов с  $\Delta\zeta > 0$ . Для ионов с отрицательным значением остаточного коэффициента трения, теория и эксперимент дают противоположные тенденции в изменении  $\Delta\zeta$  с ростом температуры.

Дальнейшее развитие континуальной теории, целиком основываясь на фундаментальных разработках Хаббарда и Онзагера [26-28], заключалось в попытках максимального приблизить гидродинамическую модель ионной проводимости, модифицированную диэлектрическим трением, к реальной физической картине движения иона в жидким диэлектрике.

В 80-х годах прошлого века в рамках континуальной модели диэлектрического трения были учтены следующие эффекты:

- новые электрогидродинамические граничные условия (Фельдергоф [39,40], Новак [41]);
- зависимость вращательной вязкости растворителя от напряженности электрического поля (Хаббард и Кайзер [42]);
- диэлектрическое насыщение (Стилес, Хаббард, Кайзер [43]);
- трансляционная диффузия молекул растворителя вблизи иона (Стилес и Хаббард [44, 45]);
- электрострикция растворителя (Стилес, Хаббард [46]).

Очередную попытку в рамках континуальной теории учесть локальное изменение физико-химических свойств растворителя вблизи иона предприняли Чен и Адельман [47]. Они предложили так модифицировать плотность, диэлектрическую проницаемость и вязкость растворителя вблизи иона, чтобы теоретическая кривая зависимости  $\lambda_0^i$  от радиуса иона адекватно описывала экспериментальные данные для конкретного растворителя. С этой целью Чен и Адельман ввели функцию “десольватации” иона  $\Delta_i$ , которая может изменяться в пределах от единицы (“жесткая” сольватация) до нуля (несольвированный ион). Значение  $\Delta_i$  для каждого иона вычисляется по эмпирическому уравнению

$$\Delta_i = \left[ 1 + \exp \{ (A/R_i) - (A/B) \} \right]^{-1}, \quad (3.27)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные для данного растворителя, которые рассчитывают из условия наилучшего описания экспериментальных данных по проводимости ионов различного размера в данном растворителе. Для произведения Писаржевского-Вальдена Чен и Адельман получили выражение

$$\lambda_0^i \eta = (1.23 |z_i|/\sigma_i) \left[ (1 + \Delta_i \sigma_i / R_i - \Delta_i) / H \right], \quad (3.28)$$

в котором

$$H = 1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{1.38 z_i^2 \tau_D (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) [1 + 4\Delta_i (\sigma_i / R_i - 1)]}{\varepsilon_0 (1 + 2\varepsilon_0) \sigma_i^4} \quad (3.29)$$

а  $\sigma_i = R_i + 2R_s$  – радиус сольвированного иона.

Хаббард и Кейзер [42] подвергли критике подход Чена и Адельмана к описанию ионной подвижности. По их мнению подобная подгонка теории под эксперимент с физической точки зрения не совсем понятна. Хаббард и Кейзер обратили внимание, что хотя Чен и Адельман учли локальное изменение плотности, диэлектрической проницаемости и вязкости вблизи иона, изменение времени диэлектрической релаксации под действием электрического поля иона осталось без внимания.

Хотя наличие подгоночных параметров делает подход Чена и Адельмана малопригодным для теоретического предсказания ионной подвижности, он может быть использован для полуколичественной оценки интенсивности ион-молекулярных взаимодействий движущегося иона с помощью функции “десольватации”  $\Delta_i$ . К сожалению, подобная оценка имеет ограниченное применение, так как: (а) не для всех растворителей и температур известны предельные ионные проводимости для достаточно широкого набора ионов; (б) ионы разной химической природы и знака не образуют монотонных зависимостей величин  $\lambda_0^i \eta$  и  $\lambda_0^i$  от размера иона.

Анализ результатов, представленный авторами вышеупомянутых модификаций позволяет заключить, что многочисленные попытки приблизить модель диэлектрического трения к реальной физической картине движения иона в растворе путем учета отдельно взятых явлений (вращательная вязкость, диэлектрическое насыщение, электрострикция, трансляционная диффузия) не достигли своей цели. Все теории дают для малых ионов значения  $\lambda_0^i$ , отличающиеся от соответствующей величины по теории Хаббарда-Онзагера не более чем на 20-30%, тогда как экспериментальные подвижности малых ионов в некоторых растворителях в несколько раз меньше теоретических. По-видимому, определенный прогресс в рамках континуальной теории может быть достигнут лишь при одновременном учете всех перечисленных выше факторов, дополняющих обычную диэлектрическую релаксацию дебаевского типа. При современном состоянии проблемы для анализа экспериментальных результатов по проводимости с привлечением континуальных теорий, как нам представляется, целесообразно пользоваться теорией Хаббарда-Онзагера в том виде, как она представлена в оригинальных работах [26-28]. Любые другие континуальные теории либо не дают видимых преимуществ, либо не разработаны в такой степени, чтобы могли быть приемлемы к конкретной системе ион-растворитель в широком диапазоне параметров состояния (температура и давление).

#### 4. Молекулярная (микроскопическая) теория динамики сольватированного иона

Очевидно, что микроскопическая теория ионной подвижности в бесконечно разбавленном растворе должна объяснить механизм ионного транспорта исходя из детального рассмотрения ион-молекулярных взаимодействий и основываться на статистико-механическом (микроскопическом) описании движения молекул растворителя вблизи иона.

Как и в континуальной теории диэлектрического трения, обобщенной динамической характеристикой движения сольватированного иона в молекулярной (микроскопической) теории является коэффициент трения иона  $\zeta$ . Однако, в отличие от континуальных теорий, вывод аналитического выражения для  $\zeta$  основывается не на решении уравнения Навье-Стокса (или его модификаций), а на использовании соотношения Грина-Кубо [48], связывающего коэффициент трения иона с временной автокорреляционной функцией (АКФ) случайных сил, действующих на ион со стороны молекул растворителя. Реальные успехи в количественном описании подвижности ионов с микроскопических позиций связаны в первую очередь с работами Волинеса [28, 49-51].

В рамках микроскопического подхода коэффициент трения иона, который рассматривается как броуновская частица с бесконечно большой массой, может быть выражен как временной интеграл от АКФ  $z$ -компоненты случайных сил, действующих на ион со стороны всех молекул

$$\zeta = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle F_z(0)F_z(t) \rangle dt. \quad (4.1)$$

Согласно Волинесу, ключевое отличие динамики простой жидкости от динамики сольватированного иона заключается в том, что силы притяжения между ионом и молекулами растворителя намного сильнее, чем силы притяжения межмолекулярного взаимодействия, и естественно, играют главную роль в движении иона.

Простейшая модель ион-молекулярной системы, включающей в себя описанную выше особенность, заключается в следующем. Простая бесконечно-массивная броуновская частица – ион помещена в растворитель, состоящий из анизотропных частиц. Координаты молекул растворителя описываются радиусом-вектором  $\mathbf{r}$  и ориентационными углами  $\Omega$ . Ион-молекулярные взаимодействия характеризуются потенциалом

$$U_{im}(\mathbf{r}, \Omega) = U_{im}^h(\mathbf{r}, \Omega) + U_{im}^s(\mathbf{r}, \Omega). \quad (4.2)$$

Потенциал  $U_{im}^h(\mathbf{r}, \Omega)$  является потенциалом взаимодействия жестких шаров (**hard core interactions**). Потенциал  $U_{im}^s(\mathbf{r}, \Omega)$  – потенциал мягких (**soft**) взаимодействий, включающий аттракционную часть ион-молекулярных взаимодействий. В соответствии с таким делением потенциала, общую АКФ случайных сил можно представить как сумму четырех слагаемых

$$\begin{aligned} & \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle F_z(0) F_z(t) \rangle dt = \\ & \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \left\{ \langle F_z^h(0) F_z^h(t) \rangle + \langle F_z^s(0) F_z^h(t) \rangle + \langle F_z^h(0) F_z^s(t) \rangle + \langle F_z^s(0) F_z^s(t) \rangle \right\} = \\ & \zeta^{hh} + \zeta^{sh} + \zeta^{hs} + \zeta^{ss}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Следует ожидать, что каждая корреляционная функция в уравнении (4.3) имеет существенно различную временную зависимость, так как жесткие (**h**) и мягкие (**s**) силы имеют разные временные шкалы. Функция  $\langle F_z^h(0) F_z^h(t) \rangle$  будет содержать дельта-функцию за счет парных столкновений молекул растворителя и более медленно изменяющуюся часть благодаря повторным столкновениям молекул растворителя с ионом. Эта более медленная часть корреляционной функции случайных сил в системе жестких шаров должна затухать в пределах гидродинамической временной шкалы. Корреляционная функция  $\langle F_z^s(0) F_z^s(t) \rangle$  не будет содержать дельта-функцию, наоборот ее временная шкала будет близка к временной шкале структурной реорганизации растворителя, то есть имеет тот же порядок, что и длительность вращательной или трансляционной релаксации молекул растворителя. Естественно, кросс-корреляционные функции (**sh**) и (**hs**) будут изменяться в обеих временных шкалах.

Наличие ион-молекулярных аттракционных сил приводит к изменению частоты столкновений молекул растворителя с ионом, а так же к изменению временной зависимости последующих столкновений между самими молекулами. В первом приближении Волинес пренебрежет этими эффектами и аппроксимировал вклад от жестких столкновений  $\zeta^{hh}$  в общий коэффициент трения стоксовским коэффициентом трения для гидродинамического условия скольжения  $\zeta^{hh} = \zeta_v = 4\pi\eta R_i$ , а перекрестные члены были приравнены к нулю,  $\zeta^{hs} = \zeta^{sh} = 0$ . Тогда уравнение (4.3) можно упростить

$$\zeta = \zeta^{hh} + \zeta^{ss} = \zeta_v + \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle F_z^s(0) F_z^s(t) \rangle dt. \quad (4.4)$$

Рассмотрим более детально поведение корреляционной функции мягких сил притяжения (рис.4.1). Для малых значений аргумента корреляционную функцию, стоящую под знаком интеграла в уравнении (4.4) можно представить в виде ряда Тейлора, ограничившись первыми двумя членами

$$\langle F_z^s(0) F_z^s(t) \rangle = \langle F_z^s(0)^2 \rangle - \frac{1}{2} t^2 \langle \dot{F}_z^s(0) \dot{F}_z^s(t) \rangle + \dots, \quad (4.5)$$

где  $\dot{F}_z^s$  означает производную мягкой силы по времени. Квадратичная временная зависимость (4.5) будет вполне удовлетворительно описывать поведение корреляционной функции в пределах от нуля до времени релаксации АКФ скорости молекул растворителя  $\tau_v$ . В жидкости расстояние свободного смещения частицы намного меньше молекулярного диаметра, так что время релаксации скорости намного меньше чем временная шкала значительной структурной перестройки растворителя. Следовательно, корреляционная функция мягких сил  $\tau_F$  будет изменяться незначительно от своего начального значения благодаря инерционным эффектам. Если разделение временных шкал соответствующих различным процессам в жидкости, произведено правильно, следует ожидать, что в пределах временной шкалы структурной реорганизации растворителя функция  $\langle F_z^s(0)F_z^s(t) \rangle$  будет характеризоваться экспоненциальной зависимостью.

При временах, превышающих время релаксации структурной реорганизации растворителя, корреляционная функция вновь будет отклоняться от экспоненциальной зависимости, вследствие значительной структурной перестройки растворителя вблизи иона.

В таком приближении элементарная неравновесная механика для корреляционной функции мягких сил позволяет записать (для времен, превышающих время релаксации АКФ скорости молекул растворителя)

$$\langle F_z^s(0)F_z^s(t) \rangle = \langle F_z^s(0)F_z^s(0) \rangle \exp(-t/\tau_F). \quad (4.6)$$

Подстановка уравнения (4.6) в уравнение (4.4) после интегрирования приводит к простой форме для ионного коэффициента трения

$$\zeta = \zeta_v + \frac{1}{k_B T} \langle F_z^s(0)^2 \rangle \tau_F. \quad (4.7)$$

Время релаксации случайных сил  $\tau_F$  может быть выражено как временной интеграл от АКФ временной производной мягких сил притяжения

$$(\tau_F)^{-1} = \frac{1}{\langle F_z^s(0)^2 \rangle} \int_0^\infty \langle \dot{F}_z^s(0) \dot{F}_z^s(t) \rangle dt. \quad (4.8)$$

Если разделение временных шкал релаксации АКФ скорости и структуры (конфигурации) молекул растворителя справедливо, структурная перестройка молекул растворителя может быть описана многочастичным диффузионным уравнением. При выводе выражения для релаксации АКФ  $\langle \dot{F}_z^s(0) \dot{F}_z^s(t) \rangle$  существенным приближением является то, что временные вариации  $\dot{F}_z^s$  лежат в пределах той же временной шкалы, что и для  $F_z^s$ . Другими словами, скорости молекул растворителя релаксируют более быстро, чем обе функции,

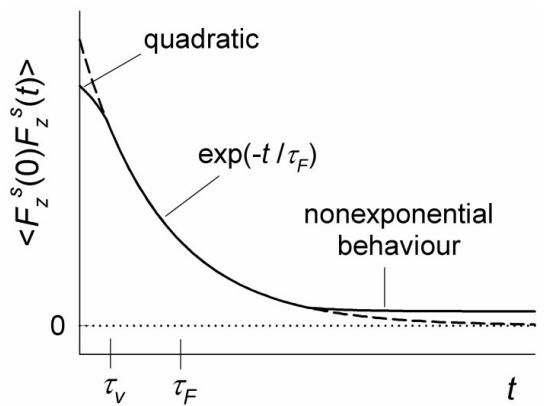


Рис.4.1. Временная зависимость АКФ  $z$ -компоненты мягкой части случайных сил, действующих на ион со стороны молекул растворителя (сплошная линия). Экспоненциальная зависимость с характеристическим временем релаксации (штриховая линия) соответствует приближению, используемому в молекулярной теории Волинеса. Отклонения от экспоненциального поведения наблюдаются на коротких временах благодаря инерционным эффектам с временем релаксации  $\tau_v$  и на временах значительно больших  $\tau_F$  в следствие структурной релаксации растворителя.

$\langle F_z^s(0)F_z^s(t) \rangle$  и  $\langle \dot{F}_z^s(0)\dot{F}_z^s(t) \rangle$ . Исходя из этого, Волинес предложил следующее выражение для корреляционной функции временных производных мягких сил притяжения

$$\begin{aligned} \langle \dot{F}_z^s(0)\dot{F}_z^s(t) \rangle = \sum_{i,j} \left\{ \left\langle \left( \nabla_i F_z^s \right) \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{v}_j(t) \rangle \left( \nabla_j F_z^s \right) + \left( \nabla_i F_z^s \right) \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{w}_j(t) \rangle \left( \mathbb{R}_j F_z^s \right) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \left( \mathbb{R}_i F_z^s \right) \langle \mathbf{w}_i(0) \mathbf{v}_j(t) \rangle \left( \nabla_j F_z^s \right) + \left( \mathbb{R}_i F_z^s \right) \langle \mathbf{w}_i(0) \mathbf{w}_j(t) \rangle \left( \mathbb{R}_j F_z^s \right) \right\rangle \right\}. \quad (4.9) \end{aligned}$$

В уравнении (4.9)  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{w}$  – векторы линейной и угловой скоростей молекул растворителя, соответственно,  $\mathbb{R}$  – ориентационный (вращательный) аналог оператора градиента  $\nabla$ . Первичные усреднения в уравнении (4.9) проводятся по скоростям всех частиц но с фиксированными координатами частиц  $i$  и  $j$ . Подставляя уравнение (4.9) в (4.8) получим

$$\begin{aligned} \tau_F^{-1} = \frac{1}{\langle F_z^s(0)^2 \rangle} \sum_{i,j} \left\{ \left\langle (\nabla_i F_z^s) D_{ij}^{TT} (\nabla_j F_z^s) + (\nabla_i F_z^s) D_{ij}^{TR} (\mathbb{R}_j F_z^s) + \right. \right. \\ \left. \left. (\mathbb{R}_i F_z^s) D_{ij}^{RT} (\nabla_j F_z^s) + (\mathbb{R}_i F_z^s) D_{ij}^{RR} (\mathbb{R}_j F_z^s) \right\rangle \right\}. \quad (4.10) \end{aligned}$$

Коэффициенты диффузии в уравнении (4.10) являются обычными временными интегралами от АКФ функций скоростей

$$\begin{aligned} D_{ij}^{TT} &= \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{v}_j(t) \rangle dt, \quad D_{ij}^{TR} = \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{w}_j(t) \rangle dt, \\ D_{ij}^{RT} &= \int_0^\infty \langle \mathbf{w}_i(0) \mathbf{v}_j(t) \rangle dt, \quad D_{ij}^{RR} = \int_0^\infty \langle \mathbf{w}_i(0) \mathbf{w}_j(t) \rangle dt. \quad (4.11) \end{aligned}$$

Из уравнения (4.10) видно, что величина  $\tau_F$  определяется как поступательными так и вращательными движениями молекул растворителя, потому что силы, действующие на ион со стороны молекул растворителя зависят не только от их положений, но и от их ориентаций.

Комбинируя уравнение (4.7) и (4.10), для общего коэффициента трения можем записать

$$\zeta = \zeta_v + \frac{1}{k_B T} \frac{\langle F_z^s(0)^2 \rangle^2}{\left\langle \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \left( \nabla_i^\alpha F_z^s \right) D_{ij}^{\alpha\beta} \left( \nabla_j^\alpha F_z^s \right) \right\rangle}, \quad (4.12)$$

где индексы  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают, соответственно, поступательную и вращательную степень свободы. Выражение (4.12) является одним из важнейших результатов молекулярной теории Волинеса.

Значительным успехом молекулярной теории следует считать тот факт, что в ее рамках удалось дать микроскопическое, динамическое толкование двух классических подходов к интерпретации ионной подвижности: модели диэлектрического трения и модели жестко сольватированного иона.

Модель диэлектрического трения соответствует пределу очень слабого, но дальнодействующего ион-молекулярного потенциала, когда силы ион-дипольного взаимодействия слабо убывают с ростом расстояния до иона. Для потенциала с практически бесконечным радиусом действия трансляционное перемещение молекул растворителя изменяет силы действия с их стороны на ион в значительно меньшей степени, чем вращательное движение. Следовательно, величина времени релаксации  $\tau_F$  определяется только вращательными диффузионными константами молекул растворителя. С другой стороны, в случае дальнодействующего потенциала для расчета равновесных средних в молекулярной теории достаточно знать структуру растворителя на больших расстояниях от иона, которая, в свою очередь, успешно предсказывается простейшими континуальными теориями.

Молекулярная теория так же дает ясное толкование в противоположном случае сильных но короткодействующих ион-молекулярных взаимодействий. Этот предел соответствует классической “химической” модели (“solvent-berg” model) движения иона со своей сольватной оболочкой, что в наибольшей мере реализуется для ионов малого радиуса или большого заряда. При этом несущественно насколько интенсивны ион-молекулярные взаимодействия, приводящие к торможению иона. Важен сам факт наличия довольно жесткой сольватной оболочки. С увеличением интенсивности ион-молекулярных взаимодействий в первой сольватной оболочке флуктуации расстояний между ионом и соответствующими молекулами уменьшаются. Кроме того, смещение всех окружающих молекул приходит на более короткие расстояния и корреляционная функция  $\langle F_z^s(0)F_z^s(t) \rangle$  затухает быстрее. Увеличение начального значения (при  $t=0$ ) корреляционной функции случайных сил в точности компенсируется уменьшением и времени релаксации  $\tau_F$ .

Фактически, коэффициент трения, рассчитанный в рамках молекулярной теории для рассматриваемого предельного случая очень близок к тому, что следует из континуальной гидродинамики для сферической частицы представляющей собой жестко сольватированный ион

$$\zeta = u\eta(r_{im} + r_s), \quad (4.13)$$

где  $r_s$  – радиус молекулы растворителя как твердого шара,  $r_{im}$  – среднее расстояние между центрами ионов и молекул растворителя,  $u = (4\pi \text{ или } 6\pi)$ .

Молекулярная теория, естественно, может быть применена для описания динамики сольватированного иона не только в предельных случаях, рассмотренных выше. Однако, до недавнего времени известна лишь одна работа, в которой произведены количественные расчеты на основании молекулярной теории. Колономос и Волинес [50] рассчитали эффективные стоксовские радиусы  $R_{St}$  для ионов щелочных металлов и тетраалкиламмония в воде, метаноле, ацетонитриле и формамиде при одной температуре. Экспериментальные и теоретические значения стоксовских радиусов были получены соответственно из уравнений (2.7) и (4.14)

$$R_{St} = R_i + \Delta\zeta/(4\pi\eta). \quad (4.14)$$

В уравнении (4.14)  $\Delta\zeta$  соответствует остаточному (или аттракционному) коэффициенту трения иона

$$\Delta\zeta = \zeta^{ss} = \frac{1}{k_B T} \frac{\langle F_z^s(0)^2 \rangle^2}{\left\langle \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} (\nabla_i^\alpha F_z^s) D_{ij}^{\alpha\beta} (\nabla_j^\alpha F_z^s) \right\rangle}. \quad (4.15)$$

Для упрощения вычисления  $\Delta\zeta$  авторами были сделаны следующие допущения.

А. Вращательно-трансляционные и вращательные кросс-корреляционные функции в уравнении (4.10) были приняты равными нулю

$$\left\langle \sum_{i,j} (\mathbb{R}_i F_z^s) D_{ij}^{RT} (\nabla_j F_z^s) \right\rangle = 0, \quad \left\langle \sum_{i,j} (\mathbb{R}_i F_z^s) D_{ij}^{RR} (\mathbb{R}_j F_z^s) \right\rangle = 0. \quad (4.16)$$

Б. Коэффициенты самодиффузии молекул растворителя были взяты из эксперимента для воды и метанола; для других растворителей использовалось соотношение Стокса-Эйнштейна. Вращательные коэффициенты самодиффузии были оценены по экспериментальным данным по  $\tau_D$  с использованием соотношений теории Кейса и Кивельсона. Коэффициенты типа  $D_{ij}^{TT}$ , появляющиеся в уравнении (4.10), получены Колономосом и Волинесом в рамках классической гидродинамики.

В. Предполагается, что молекулы растворителя взаимодействуют с ионами исключительно посредством электростатических сил, то есть принимаются во внимание только ион-дипольные взаимодействия. Для расчета величины  $\langle F_z^s(0)^2 \rangle$  авторы использовали

понятие потенциала средней силы, действующего между ионами и диполями растворителя.

Г. Молекулы растворителя были аппроксимированы сферами, радиус которых рассчитывался из молекулярного объема по методу атомных инкрементов.

Полученные таким образом численные результаты, как оказалось, незначительно отличаются от предсказаний континуальной теории Хаббарда-ОНзагера. Максимумы на кривых  $1/R_{St}$  от  $1/R_i$  и сами значения  $R_{St}$  согласуются с экспериментом лишь для воды. Для ионов малых размеров в других растворителях молекулярная теория дает значительно завышенные значения ионной проводимости. Например, для иона  $\text{Li}^+$ , экспериментальные и теоретические значения коэффициентов трения отличаются почти в 2 раза. Кроме того, максимумы на расчетных кривых  $1/R_{St} - 1/R_i$  в метаноле, ацетонитриле и формамиде лежат в области меньших ионных радиусов, чем это дает эксперимент.

Тем не менее, выполненные Волинесом и Колономосом расчеты позволили более глубоко, в отличие от континуальной теории, понять микроскопическую картину динамики сольватированного иона.

Во-первых, континуальная теория переоценивает значение флуктуаций случайных сил, что является следствием допущения о возможности проникновения любых молекул растворителя к поверхности иона. В противоположность этому, молекулярная теория предсказывает, что диполи не могут приблизиться к иону ближе, чем на расстояние одного радиуса молекулы растворителя. Для примера, отношение  $\langle F_z^s(0)^2 \rangle / \langle F_z^s(0)^2 \rangle_{\text{continuum}}$  для воды при 25°C изменяется в пределах от 0.6 до 0.2 с уменьшением радиуса иона от 500 до 100 пм.

Во-вторых, главный вклад в величину  $1/\tau_F$ , как это следует из молекулярной теории, вносит трансляционное движение молекулы растворителя, а не вращательное. Например, отношение трансляционного трения к вращательному в выражении для коэффициента трения увеличивается от 0.4 до 2.5 и от 4 до 30 для воды и метанола соответственно.

Наконец, один вопрос требует специального обсуждения. Молекулярная теория, так же как и континуальная теория, не объясняет поведение ионов средних размеров в водородно-связанных жидкостях, где их остаточный (аттракционный) коэффициент  $\Delta\zeta$  меньше нуля (стоксовский радиус  $R_{St}$  меньше кристаллографического радиуса иона  $R_i$ ). По нашему мнению, это ограничение обеих теорий является следствием игнорирования значительного влияния иона на равновесные и динамические свойства растворителя в непосредственной близости от себя в рамках рассматриваемой теории. Естественно, этот специфический эффект должен стать предметом более детального обсуждения.

## **5. Динамика ионной сольватации в воде и неводных растворителях (кинетическая теория сольватации Самойлова и ее развитие)**

Кинетическая теория гидратации Самойлова [52-54] – одна из наиболее успешных попыток использования данных по предельной ионной подвижности для оценки количественных характеристик динамики ионной сольватации. Главная особенность развитого Самойловым подхода заключается в том, что гидратация (сольватация) ионов может быть разделена на две части: ближнюю и дальнюю. Дальняя сольватация определяется преимущественно ион-дипольными взаимодействиями и вносит вклад в термодинамические характеристики ионной гидратации. Ближняя сольватация, определяющая динамическую структуру ближайшего ионного окружения и реакционную способность ион-молекулярных сольватов, рассматривается с кинетических позиций и определяется влиянием иона на трансляционное движение молекул воды в электролитном растворе.

В качестве количественной характеристики ближней сольватации Самойлов предложил считать отношение времени жизни молекул воды вблизи иона ( $\tau_i$ ) и в окружении молекул растворителя ( $\tau_0$ ). Отличие  $\tau_i$  от  $\tau_0$  связывается с изменением потенциального барьера для обмена ближайших молекул воды под действием иона на величину  $\Delta E_i$ , что может быть выражено уравнением

$$\tau_i / \tau_0 = \exp(\Delta E_i / RT). \quad (5.1)$$

Таким образом, характер гидратации определяется величиной  $\Delta E_i$  или  $\tau_i/\tau_0$ . Соответственно, все ионы могут быть разделены на две группы в зависимости от значений этих величин: 1)  $\Delta E_i > 0$  и  $\tau_i/\tau_0 > 1$  и 2)  $\Delta E_i < 0$  и  $\tau_i/\tau_0 < 1$ . Первый случай соответствует эффективному связыванию ионами ближайших молекул воды раствора в результате чего их трансляционная подвижность ослабляется (многозарядные и небольшие однозарядные ионы, например,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ). Это так называемая положительная гидратация. Во втором случае молекулы воды вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде (вокруг ионов в растворе молекулы воды обмениваются чаще, чем такой обмен происходит вокруг молекулы воды в воде) ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $I^-$ ). Это явление было названо отрицательной гидратацией. Самойлов также подчеркивал, что предложенный им подход находится в полном соответствии с представлениями Бернала и Фаулера о структуро-укрепляющем и структуро-разрушающем действии ионов. Согласно Берналу и Фаулеру, действие ионов на воду, являющуюся растворителем, можно уподобить действию на нее повышения или понижения температуры. Ионам, повышающим структурную температуру воды, свойственна отрицательная гидратация, понижающим – положительная.

Для расчета  $\Delta E_i$  в водных растворах было предложено использовать соотношения (5.2) и (5.3) [52]

$$\frac{1}{\lambda_0^i} \frac{d\lambda_0^i}{dT} = -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} + \frac{\Delta E_i}{RT^2}, \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{\lambda_0^i} \frac{d\lambda_0^i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E_i}{RT^2} \frac{1}{1 + \alpha(\Delta E_i/RT)}, \quad (5.3)$$

где  $\eta$ ,  $D$  – вязкость и коэффициент самодиффузии растворителя, соответственно,  $\alpha$  – коэффициент, определяемый предэкспоненциальными множителями в выражении (5.4) для трансляционного коэффициента самодиффузии иона за счет активированных скачков без сольватной оболочки ( $A_1$ ) и с сольватной оболочкой ( $A_2$ ), соответственно:

$$D_i = A_1 \exp(-E_1/RT) + A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (5.4)$$

Выражения (5.2), (5.3) выведены в предположении, что справедлив закон Стокса для движения иона в растворе в форме  $\lambda_0^i \eta' = \text{const}$  ( $\eta'$  – микровязкость растворителя) и  $\lambda_0^i$  определяется только трансляционным движением молекул воды по механизму активированных скачков. Последнее, в соответствии с классической теорией Френкеля-Эйринга, предполагает, что движение изолированной молекулы растворителя складывается из колебаний около положения равновесия вблизи энергетического минимума и периодических скачков через энергетический барьер в новое положение равновесия. Однако, весь объем современных экспериментальных и теоретических данных а также результатов молекулярно-динамического моделирования показывает, что движение в молекулярных жидкостях носит кооперативный характер и представляет собой дрейф одной частицы вместе с ее окружением [55, 56].

Таким образом, несмотря на концептуальную привлекательность кинетической теории сольватации Самойлова, предложенный им метод расчета количественных характеристик динамики растворителя вблизи иона из данных по температурной зависимости предельных ионных проводимостей ограничен как недостатком соответствующих экспериментальных данных (большинство значений  $\lambda_0^i$  относятся к  $25^\circ C$ ), так и неприменимостью модели активированных скачков для описания трансляционной динамики молекул растворителя вблизи ионов.

Перечисленные ограничения, как нам представляется, могут быть сняты использованием более адекватных моделей динамики сольватированного иона в растворе. При этом будем исходить из основного положения теории Самойлова о том, что влияние иона на растворитель может быть оценено сравнением динамических характеристик молекул растворителя вблизи иона и в объеме растворителя.

С этой целью рассмотрим основные выводы и соотношения двух теорий электрической проводимости: континуальной теории диэлектрического трения Хаббарда – Онзагера (раздел 3) и молекулярной теории Волинеса (раздел 4). Теория диэлектрического трения

не учитывает два принципиальных момента ион-молекулярной динамики: локального изменения динамических характеристик растворителя вблизи иона и взаимной корреляции вращательного и поступательного движения молекул. Кроме того, микроскопическое рассмотрение приводит к выводу, что величина вязкости, входящая в выражение (3.22) в явном виде и характеризующая быстрые, “жесткие” столкновения ионов с молекулами растворителя, не тождественна вязкости в уравнении (3.18) для радиуса Хаббарда–ОНзагера, соответствующей более медленному вращению диполей в жидкости под действием поля иона.

Как нам представляется, простейший учет этих факторов в рамках теории Хаббарда–ОНзагера может быть сделан заменой теоретического радиуса  $R_{\text{HO}}$  на некий эффективный радиус  $R_{\text{HO}}^{\text{ef}}$ , который должен удовлетворять экспериментальному значению коэффициента трения иона.

Рассмотрим, каким образом можно учесть отклонения величины  $R_{\text{HO}}$  от ее теоретического значения. В соответствии с теорией диэлектриков Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [57], величина  $(\varepsilon - \varepsilon_\infty)$ , входящая в уравнение (3.18), связана с вакуумным дипольным моментом  $\mu_v$  молекулы растворителя и корреляционным фактором Кирквуда соотношением

$$(\varepsilon - \varepsilon_\infty) = \frac{\mu_v^2 g_k}{(4\pi\varepsilon_0)^3 k_B T a^3} \frac{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2}{(2\varepsilon_\infty + \varepsilon)}, \quad (5.5)$$

где  $a$  – радиус сферического диполя молекулы растворителя, рассчитываемый обычно из молярного объема. В теории Онзагера–Кирквуда–Фрелиха отклонение фактора Кирквуда от единицы связывается с наличием короткодействующих ориентационных корреляций молекул в жидкой фазе.

В соответствии с предположением Дебая время диэлектрической релаксации  $\tau_D'$  полярной сферической молекулы с радиусом  $a$  в неполярной жидкости связано с ее вязкостью соотношением [57]

$$\tau_D' = \frac{4\pi a^3 \eta}{k_B T}. \quad (5.6)$$

Будем считать, что время диэлектрической релаксации полярной молекулы в полярной среде, обладающей такой же вязкостью, как и неполярная жидкость, определяется формулой Дебая (5.6), но с поправочным коэффициентом  $\gamma_D$

$$\tau_D = \gamma_D \tau_D' = \gamma_D \frac{4\pi a^3 \eta}{k_B T}. \quad (5.7)$$

Коэффициент  $\gamma_D$  при таком рассмотрении можно трактовать как коэффициент корреляции между поступательным и вращательным движением молекулы растворителя. Комбинируя уравнения (3.18), (5.5) и (5.7) для радиуса Хаббарда–ОНзагера  $R_{\text{HO}}$  получим

$$R_{\text{HO}} = \left\{ \frac{(ze\mu_v)^2 (\varepsilon_\infty + 2)^2}{12(4\pi\varepsilon_0 k_B T)^2 \varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_\infty)} (g_k \gamma_D)^0 \right\}^{1/4}, \quad (5.8)$$

где символ “нуль” при  $(g_k \gamma_D)^0$  относится к чистому растворителю. Примечательно, что уравнение (5.8) не содержит ни размера молекулы растворителя, ни его объемных динамических характеристик ( $\eta, \tau_D$ ), а содержит лишь произведение структурно-чувствительных факторов  $\gamma_D$  и  $g_k$ .

Вне всяких сомнений, помещение иона в растворитель должно приводить к существенному изменению величины  $g_k \gamma_D$ , являющейся, по сути, характеристикой динамической структуры растворителя. В данном случае под структурой понимается пространственно–временная самоорганизация флюида.

Таким образом, отличие эффективного радиуса  $R_{\text{HO}}^{\text{ef}}$  от его теоретического значения можно полностью отнести за счет изменения произведения  $g_k \gamma_D$  под действием иона

$$R_{\text{HO}}^{\text{ef}} = \left\{ \frac{(ze\mu_v)^2 (\varepsilon_\infty + 2)^2}{12(4\pi\varepsilon_0 k_B T)^2 \varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_\infty)} (g_k \gamma_D)^{\text{ef}} \right\}^{1/4} \quad (5.9)$$

Следуя Самойлову, в качестве меры воздействия иона на динамическую структуру растворителя, будем считать отношение эффективного значения  $(g_k \gamma_D)^{\text{ef}}$  к соответствующей величине для чистого растворителя [30]

$$\theta = (g_k \gamma_D)^{\text{ef}} / (g_k \gamma_D)^0. \quad (5.10)$$

Значение  $(g_k \gamma_D)^{\text{ef}}$  может быть получено из уравнения (5.9), а  $R_{\text{HO}}^{\text{ef}}$  – из экспериментальной предельной молярной проводимости  $\lambda_0^i$  с использованием соотношений (1.1), (3.18), (3.22) – (3.24). Так как все изменения свойств растворителя под действием ионов относятся за счет модификации вклада от диэлектрического трения, то логично использовать вышеупомянутые уравнения для граничного условия скольжения (*slip*), то есть отсутствия каких-либо аттракционных эффектов при жестком соударении иона с молекулами растворителя.

Параметр  $\theta$  можно также рассматривать как отношение величин, пропорциональных временам структурной релаксации молекул в чистом растворителе и вблизи иона. Тогда для энергии ближней сольватации ионов по аналогии с ур. (5.1) можно записать

$$\Delta E_i^\theta = RT \ln \theta = RT \ln \left[ (g_k \gamma_D)^{\text{ef}} / (g_k \gamma_D)^0 \right] \quad (5.11)$$

Примечательно, что развиваемый нами подход к интерпретации динамики ионной сольватации весьма близок к модели структуры жидкости как системы нелинейных взаимодействующих осцилляторов [56, 58]. По Сырникову, структура есть результат молекулярной динамики, а основное характерное время этой динамики – время потери устойчивости структуры. При этом топологические аспекты структуры, а именно топология взаимного расположения центров колебаний, существеннее, чем чисто геометрические характеристики структуры. Так как растворенное вещество существенно меняет колебательную устойчивость молекул растворителя, в терминах данной модели жидкости иное значение вкладывается в определение растворенного вещества как “укрепителя” и “разрушителя” структуры. Эти понятия становятся вполне естественными. “Укрепитель структуры” – это вещество, которое повышает колебательную устойчивость структур растворителя, “разрушитель”, соответственно, – понижает. При этом энергия межмолекулярных взаимодействий совсем необязательно увеличивается в случае “укрепителя” структуры и уменьшается в случае “разрушителя”. Дело именно в устойчивости колебательной структуры по отношению к возмущению. Вполне логично считать, что “укрепитель” характеризуется положительной сольватацией (по Самойлову), а “разрушитель” – отрицательной.

Таким образом, подход к структурным изменениям в жидкости с позиции нелинейных колебаний дает естественную связь структуры и молекулярной динамики. В связи с этим важно подчеркнуть, что основное положение концепции кинетической гидратации (сольватации) Самойлова о том, что динамика ближней сольватации иона может быть описана в терминах влияния последнего на молекулярную подвижность и структуру растворителя вблизи иона, оказалось плодотворным вне зависимости от выбранной модели теплового движения молекул растворителя.

В таблице 5.1 приведены количественные характеристики динамики ионной сольватации ( $\theta$ ,  $\Delta E_i^\theta$ ) однозарядных ионов в воде и неводных растворителях при 25 °C. Для расчета величин  $\theta$  и  $\Delta E_i^\theta$  использованы две комбинации уравнений, { (1.1), (3.18), (3.20) } и { (1.1), (3.18), (3.22) – (3.24) }, что соответствует обозначениям  $\theta_{\text{point}}$  и  $\theta$ , соответственно, в заголовках таблицы 5.1. Зависимость обеих величин в ряду ионов и растворителей имеет симбатный характер, однако использование второй комбинации уравнений для

расчета  $\theta$  оказалось малопригодным для ряда ионов с малыми значениями параметра  $\theta$ . Для сравнения в таблице приведены также энергии кинетической гидратации ионов по Самойлову,  $\Delta E_i$  [54], и ионные коэффициенты  $B_i$  уравнения Джонса-Дола [59,60]. Последние, как известно [17], наряду с  $\Delta E_i$  могут также служить количественной характеристикой динамики ионной сольватации. Преимущество предлагаемого нами параметра  $\theta$  ( $\theta_{\text{point}}$ ) перед  $B_i$  в том, что первая рассчитывается из предельных ионных проводимостей, которые могут быть определены экспериментально, тогда как ионные коэффициенты  $B_i$  вычисляют из суммарных значений для электролита с использованием нестрогих допущений [17, 60, 61].

Анализ таблицы 5.1 позволяет сформулировать следующие закономерности.

1. В водных растворах изменение параметра  $\theta$  ( $\theta_{\text{point}}$ ) в ряду ионов находится в хорошем согласии с изменением коэффициента  $B_i$  и  $\Delta E_i$ . Величина  $\Delta E_i^\theta$ , вычисленная по ур.(5.11), хотя и отличается от энергии кинетической гидратации ионов по Самойлову  $\Delta E_i$  для некоторых ионов в несколько раз, тем не менее ее зависимость от радиуса иона идентична аналогичному изменению  $\Delta E_i^\theta$ . Отрицательной гидратации ионов ( $\Delta E_i < 0$ ,  $B_i < 0$ ) соответствуют значения  $\theta_{\text{point}}$  меньше единицы и отрицательные значения  $\Delta E_i^\theta$ . Максимальными значениями  $\theta_{\text{point}}$  и  $\Delta E_i^\theta$  характеризуются ионы с наиболее ярко выраженной положительной гидратацией ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ).

2. Большинство одноатомных катионов и больших органических ионов в аprotонных растворителях имеют значения  $\theta$  ( $\theta_{\text{point}}$ ) больше единицы и положительные значения  $B_i$ , следовательно, они обладают структуро-укрепляющим действием по Самойлову или, по Сырникову, повышают колебательную устойчивость структуры растворителя благодаря специфическим взаимодействиям с ближайшими молекулами. В тоже время, некоторые ионы среднего размера в воде и метаноле характеризуются отрицательной сольватацией ( $\theta, \theta_{\text{point}} < 1$ ). Из этого следует, что в данных растворителях с H-связями эти ионы понижают колебательную устойчивость структур растворителя.

3. В ряду катионов щелочных металлов и тетраалкиламмония с увеличением ионного размера наблюдается минимум, который можно связать с переходом от сольвофильного к сольвофобному механизму сольватации [54,62]. Сольвофильный механизм обусловлен, в основном, участием заряда одноатомных ионов во взаимодействии с растворителем, а сольвофобный – структурой больших органических ионов. Положение минимума соответствует радиусу гипотетического иона, оказывающего минимальное структуро-укрепляющее действие на растворитель. Как видно из зависимостей положение минимума совпадает для всех обсуждаемых характеристик как воде, так и в неводных растворителях.

4. Катионы и анионы, имеющие сопоставимые размеры, в воде и метаноле имеет близкие значения параметра  $\theta_{\text{point}}$ , тогда как в аprotонных растворителях (ацетонитрил, диметилсульфоксид) катионы характеризуются явно более сильным структуро-укрепляющим действием на растворитель.

Таким образом, предложенный нами подход позволяет получить количественные характеристики динамики ионной сольватации ( $\theta$ ,  $\Delta E_i^\theta$ ) из экспериментальных ионных проводимостей без привлечения каких либо моделей о механизме влияния ионов на молекулярную динамику в отличие от кинетической теории гидратации Самойлова. Эта особенность предлагаемого подхода позволяет применять его для любых ионов и растворителей без ограничения диапазона термодинамических параметров состояния ( $P$ ,  $T$ ). Вместе с тем важно подчеркнуть, что развиваемый нами подход является естественным расширением теории кинетической сольватации Самойлова при условии смены методологии рассмотрения связи молекулярная структура – динамика, например, с позиций теории Сырникова. Отметим, однако, что обсуждаемые в этом разделе подходы и количественные соотношения носят в значительной мере феноменологический характер. Для более глубокого понимания сути обсуждаемых явлений необходимо использование аппарата статистической механики, что и сделано в следующем разделе.

**Таблица 5.1.** Качественные характеристики динамики ионной сольватации однозарядных ионов в воде и неводных растворителях при 25 °C. Символ “N” означает, что решение найдено не было или было нефизичным.

Ион / H <sub>2</sub> O	$\theta_{\text{point}} (\theta)$	$\Delta E_i^\theta$ , кДж/ моль	$\Delta E_i$ [54], кДж/ моль	$B_i$ [59], дм <sup>3</sup> / моль
Li <sup>+</sup>	11.4 (12.3)	6.04 (6.22)	1.17	0.146
Na <sup>+</sup>	4.0 (4.6)	3.46 (3.80)	0.29	0.085
K <sup>+</sup>	0.9 (1.2)	-0.34 (0.36)	-1.47	-0.009
Rb <sup>+</sup>	0.7 (0.6)	-0.91 (-1.10)	-1.93	-0.033
Cs <sup>+</sup>	0.7 (0.4)	-0.84 (-2.55)	-3.43	-0.047
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.9 (1.1)	-0.34 (0.28)	-	-0.008
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	6.3 (N)	4.54 (N)	0.13	0.123
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	22.5 (8.4)	7.72 (5.29)	1.05	0.385
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	84.7 (101)	11.0 (11.5)	2.47	0.916
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	179 (243)	12.9 (13.6)	3.35	1.275
n-Am <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	277 (385)	13.9 (14.8)	-	-
F <sup>-</sup>	2.7 (3.7)	2.46 (3.27)	-	0.107
Cl <sup>-</sup>	0.7 (N)	-0.72 (N)	-0.96	-0.005
Br <sup>-</sup>	0.7 (N)	-0.95 (N)	-1.30	-0.033
I <sup>-</sup>	0.7 (N)	-0.78 (N)	-1.38	-0.073
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0 (0.2)	-0.07 (N)	-	-0.043
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.2 (N)	0.53 (N)	-	-0.058

Ион	MeOH		AN		DMSO	
	$\theta_{\text{point}} (\theta)$	$B_i$ [59]	$\theta_{\text{point}} (\theta)$	$B_i$ [60]	$\theta_{\text{point}} (\theta)$	$B_i$ [60]
Li <sup>+</sup>	4.1 (4.3)	0.30 – 0.51	21.0 (22.1)	0.52	36.0 (37.8)	0.66
Na <sup>+</sup>	2.4 (2.6)	0.23 – 0.58	13.9 (14.9)	0.51	16.1 (17.3)	0.58
K <sup>+</sup>	1.3 (1.4)	0.23 – 0.56	9.9 (11.1)	0.53	13.6 (15.1)	0.59
Rb <sup>+</sup>	1.0 (1.1)	-	9.0 (10.4)		12.7 (14.7)	0.57
Cs <sup>+</sup>	0.7 (0.9)	0.03	8.3 (10.1)		8.2 (10.5)	0.54
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.9 (1.0)	0.13 – 0.279	5.5 (6.4)	-	5.5 (6.8)	-
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.4 (N)	-0.03 – +0.1	6.1 (3.6)	-	5.8 (N)	0.47
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.7 (N)	0.02 – 0.30	9.4 (3.9)	0.40	8.7 (N)	0.53
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	2.2 (N)	0.19 – 0.48	19.9 (14.8)	0.46	19.8 (N)	0.61
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4.3 (3.9)	0.34 – 0.66	34.1 (31.9)	0.59	39.7 (25.8)	0.65
n-Am <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	6.8 (7.3)	0.48 – 0.52	49.3 (50.0)	0.73	54.2 (37.6)	0.75
Cl <sup>-</sup>	1.3 (1.6)	0.22 – 0.54	5.1 (6.9)	0.42	1.8 (2.3)	0.22
Br <sup>-</sup>	1.0 (1.3)	0.358 – 0.50	4.7 (6.6)	0.25	2.0 (2.4)	0.25
I <sup>-</sup>	0.6 (0.9)	0.293 – 0.46	4.4 (6.3)	0.23	2.1 (2.0)	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.7 (0.9)	0.29	3.8 (5.3)	0.24	1.2 (1.3)	-
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	3.5 (4.7)	-	1.2 (0.5)	-
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.4 (0.5)	0.11 – 0.28	4.2 (5.7)	0.22	1.9 (0.8)	-
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5.1 (5.9)	0.79 – 0.91	42.0 (49.2)	0.73	54.2 (57.6)	0.8

## 6. Теория связанных мод (TCM)

### 6.1. Основные положения теории

На рубеже XX-XXI веков благодаря усилиям в первую очередь Хираты [11-13], Багчи и Чандры [14-16] была развита теория связанных мод в применении к динамике ионов в ион-молекулярных системах, которую можно считать дальнейшим развитием молекулярной теории Волинеса на более совершенном уровне представлений о коллективной динамике в неупорядоченных конденсированных системах.

Важнейшей количественной характеристикой в теории связанных мод (TCM) является автокорреляционная функция (АКФ) поступательной скорости одноатомной растворенной частицы (иона),  $C_i(t)$ , определяемая соотношением

$$C_i \equiv \langle v_{i,z}(0)v_{i,z}(t) \rangle, \quad (6.1)$$

где  $v_{i,z}(t)$  – z-компоненты мгновенной линейной скорости иона в момент времени  $t$ .

По определению [48], любая АКФ  $C_i(t)$  некой микроскопической динамической переменной может быть соотнесена с ее «функцией памяти» (ФП) (*memory function*)  $M_i(t)$ , которая определяет «историю эволюции» соответствующей АКФ

$$\dot{C}_i(t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} C_i(t) = - \int_0^t M_i(\tau) C_i(t-\tau) d\tau. \quad (6.2)$$

С другой стороны, функция памяти представляет собой АКФ z-компоненты случайной силы  $R_{i,z}(t)$ , действующей на ион массой  $m_i$

$$M_i(t) = \frac{m_i}{k_B T} \langle R_{i,z}^*(0) R_{i,z}(t) \rangle. \quad (6.3)$$

Преобразование Лапласа позволяет свести интегро-дифференциальное уравнение (6.2) к простому соотношению вида

$$\tilde{C}(s) = -\frac{k_B T}{m_i} [s + \tilde{M}(s)]^{-1}, \quad (6.4)$$

где  $\tilde{C}(s)$  и  $\tilde{M}(s)$  – Лаплас-трансформанты (образы) функций  $C_i(t)$  и  $M_i(t)$ , соответственно

$$\tilde{f}(s) = L[f(t)] = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt, \quad f \equiv C, M. \quad (6.5)$$

Исходя из АКФ  $C_i(t)$ , коэффициент диффузии иона может быть получен по формуле Грина-Кубо

$$D_i = \int_0^\infty C_i(t) dt. \quad (6.6)$$

В свою очередь, исходя из соотношения Эйнштейна

$$\zeta = k_B T / D_i, \quad (6.7)$$

и уравнения (6.4), коэффициент трения (КТ) иона  $\zeta_i$  может быть выражен через функцию памяти

$$\zeta = m_i \int_0^\infty dt M_i(t). \quad (6.8)$$

Таким образом, вывод аналитического выражения для функции памяти  $M(t)$  является центральной задачей ТСМ.

Исходя из особенностей динамики частиц в жидкостях, Чонг и Хирата [12] приняли допущение, что функция памяти  $M(t)$  (для упрощения дальнейших рассмотрений индекс  $i$  будет опущен) может быть разделена на две части

$$M(t) = M_{fast}(t) + M_{slow}(t). \quad (6.9)$$

$M_{fast}(t)$  описывает быстро спадающую во времени часть ФП, относящуюся к бинарным столкновениям растворенной частицы и атомов молекулы растворителя. Для описания временной эволюции функции  $M_{fast}(t)$  было использовано экспоненциальное приближение [12]

$$M_{fast}(t) = M(0) + \frac{\ddot{M}(0)}{2}t^2 + \dots \approx M(0)\exp\left(\frac{t^2}{\tau_{fast}^2}\right), \quad (6.10)$$

где время релаксации  $\tau_{fast}$  определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_{fast}^2} = -1/2\ddot{M}(0)/M(0). \quad (6.11)$$

Начальное значение ФП  $M(0)$  и ее вторая производная могут быть вычислены по уравнениям (6.12) и (6.13)

$$M(0) = \frac{m}{k_B T} \langle \dot{v}_{i,z}^2 \rangle = \omega_0^2 \equiv \frac{\rho}{m} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} \frac{\partial^2 U_{i\alpha}(r)}{\partial z^2} g_{i\alpha}(r). \quad (6.12)$$

$$\ddot{M}(0) = -\frac{m}{k_B T} \langle \ddot{v}_{i,z}^2 \rangle + (\omega_0^2)^2. \quad (6.13)$$

В уравнении (6.12) и (6.13)  $\rho$  – плотность растворителя,  $U_{i\alpha}(r)$  атом-атомный потенциал взаимодействия между ионом  $i$  и  $\alpha$ -атомом молекулы растворителя,  $g_{i\alpha}(r)$  – соответствующая бинарная функция радиального распределения (ФРР),  $\omega_0$  – это так называемая Эйнштейновская частота. Суммирование в уравнении (6.12) производится по всем атомам молекулы растворителя. При выводе довольно сложного выражения для второй производной  $z$ -компоненты скорости иона ( $\ddot{v}_{i,z}$ ) авторы использовали суперпозиционное приближение для трех-частичной ФРР.

Медленно спадающая часть ФП,  $M_{slow}(t)$ , определяется, в свою очередь, коллективными эффектами, т.е. корреляциями в динамике иона и атомов молекул растворителя. Для ее вывода в настоящее время широко используется ТСМ совместно с обобщенным уравнением Ланжевена [48]. В частности, в атом-атомном приближении (молекул растворителя) Чонг и Хирата получили следующее выражение для медленной части ФП

$$M_{slow}(t) = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2 m} \int_0^{\infty} dk k^4 \sum_{\alpha, \beta} \tilde{c}_{i\alpha}(k) \tilde{c}_{i\beta}(k) (1 - f_i(k, t)) F_i^s(k, t) F_{\alpha\beta}(k, t). \quad (6.14)$$

В уравнении (6.14)  $\tilde{c}_{i\alpha}(k)$  обозначает ион-молекулярную атом-атомную прямую корреляционную функцию в  $\mathbf{k}$ -пространстве, а  $F_i^s(k, t)$  – это собственная (**self**) часть промежуточной функции рассеяния иона. Для последней Чонг и Хирата также использовали простейшее экспоненциальное приближение (Гауссову аппроксимацию)

$$F_i^s(k, t) = \exp\left(-k^2 \int_0^t d\tau (t - \tau) C(\tau)\right), \quad (6.15)$$

которое является точным только в коротко- и длинно-временных режимах.  $f_i(k, t)$  представляет собой вспомогательную функцию

$$f_i(k, t) = F_i^{id}(k, t) / F_i(k, t), \quad (6.16)$$

призванную обеспечить временную эволюцию  $M_{slow}(t)$  пропорционально  $t^4$  на коротких временах. Здесь  $F_i^{id}(k, t)$  обозначает приближение «идеального газа» для промежуточной функции рассеяния иона

$$F_i^{id}(k, t) = \exp\left(-k^2 \frac{k_B T}{2m} t^2\right). \quad (6.17)$$

В уравнении (6.14)  $F_{\alpha\beta}(k,t)$  – это атом-атомная (**site-site**) промежуточная функция расеяния растворителя, определяемая уравнением

$$F_{\alpha\beta}(k,t) = \frac{1}{N} \langle \rho_\alpha(\mathbf{k},0) \rho_\beta(\mathbf{k},t) \rangle \quad (6.18)$$

в терминах локальной плотности атома (**site**)  $\alpha$  во время  $t$  в пространстве волновых векторов ( $\mathbf{k}$  –пространстве)

$$\rho_\alpha(\mathbf{k},t) = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\alpha,j}}, \quad (6.19)$$

где  $N$  -общее число молекул растворителя в системе,  $\mathbf{r}_{\alpha,j}$  -радиус-вектор, задающий положение  $\alpha$ -атома в  $j$ -ой молекуле.

При выводе уравнения (6.14) принята во внимание только связь динамики растворенной частицы с флуктуациями плотности молекул растворителя, поскольку именно моды плотности вносят ведущий вклад в величину  $M_{slow}(t)$  в высокоплотных средах – молекулярных жидкостях. Соответственно, связь динамики иона с модами потока, энергии и несохраняющимися модами молекулярной подсистемы игнорирована. Вопрос о правомерности подобного рода приближения может быть выяснен в ходе детального анализа функции  $M_{slow}(t)$ , в том числе с использованием компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Согласованное совместное решение уравнений (6.2), (6.9), (6.10) и (6.14) позволяют получить АКФ скорости иона  $C_i(t)$  и ее функцию памяти  $M_i(t)$ , а затем по уравнениям (6.6) и (6.8) – рассчитать коэффициенты диффузии и трения иона.

Интересно отметить, что уравнение (6.14) для медленной части ФП очень похоже на выражение, полученное Багчи с сотрудниками [14] для Лаплас-образа диэлектрической части ионного коэффициента трения

$$\zeta_{df}(s) = \frac{3k_B T \rho}{3(2\pi)^2} \int_0^\infty dt e^{-st} \int_0^\infty dk k^4 |\tilde{c}_{id}^{10}(k)|^2 F_i^s(k,t) F_s^{10}(k,t), \quad (6.20)$$

где  $\tilde{c}_{id}^{10}(k)$  и  $F_{id}^{10}(k,t)$  являются продольными компонентами ион-дипольной прямой корреляционной функции и ориентационной промежуточной функции расеяния растворителя, молекулы которого аппроксимированы диполями. В пределе  $s \rightarrow 0$  уравнение (6.20) дает значение макроскопического коэффициента трения иона, точнее его диэлектрической части  $\zeta \equiv [\zeta_{df}(0)]$ . Но как справедливо отмечают Чонг и Хирата [11], аппроксимация молекул растворителя диполями, и, следовательно, представление коэффициента трения в уравнение (6.20) только в терминах ион-дипольных взаимодействий автоматически ограничивает применимость подхода, развиваемого группой Багчи, исключительно к описанию эффектов диэлектрического трения и вращательных мод динамики молекул растворителя.

В то же время, атом-атомное представление в подходе Чанга и Хирата естественным образом включает в себя как трансляционные, так и вращательные моды молекулярного движения посредством атом-атомной промежуточной функции распределения молекул растворителя  $F_{\alpha\beta}(k,t)$  в уравнении (6.14).

Таким образом, атом-атомное описание статических и динамических корреляций представляет собой несомненно наиболее общий подход. Кроме того, атом-атомное приближение является, во-первых, наиболее естественным способом представления сложных многоатомных молекул, в том числе с несколькими полярными группами. Во-вторых, оно позволяет в рамках ТСМ использовать для вычисления те же атом-атомные парные межмолекулярные потенциалы, которые широко используются в настоящее время в компьютерном моделировании методом молекулярной динамики (МД). Это открывает широкие возможности для использования МД моделирования в качестве наиболее точного инструмента для анализа адекватности тех или иных приближений ТСМ.

## 6.2. Применение теории связанных мод

Для того чтобы проанализировать важнейшие достижения ТСМ, воспользуемся результатами расчетов соответствующих динамических функций и коэффициентов трения, полученных Чонгом и Хиратой для ряда однозарядных ионов в воде [12]. Расчеты были выполнены для анионов от  $F^-$  до  $I^-$  и катионов от  $Li^+$  до  $Cs^+$ , а также для модельных однозарядных ионов с Леннард-Джонсовскими радиусами от 0.3 до 0.5 нм (таблица 6.1). При этом парные взаимодействия между атомами молекул воды и между ионом и атомами молекулы  $H_2O$  были представлены суммой кулоновского и Леннард-Джонсовского потенциалов. Для воды использована хорошо известная в компьютерном моделировании трехатомная ( $O, H_1, H_2$ ) модель SPC/E [63]. Для сравнения были проведены также расчеты для тех же ионов в диполярном растворителе, состоящем из двухатомных молекул с парциальными зарядами на атомах  $|q(A^{\delta+})| = |q(A^{\delta-})| = |0.25e|$  и длиной связи  $l_{AA} = 0.2$  нм,

что обеспечивало дипольный момент модельной молекулы  $A^{\delta+}A^{\delta-}$   $\mu = 2.4$  Д.

АКФ скорости иона и функция памяти. На рис.6.1 представлена временная зависимость ФП АКФ скорости ионов  $Li^+$  и  $Rb^+$  в воде. Как видно из рис.6.1, на коротких временах для ионов как большого так и малого размера ФП определяется главным образом,

быстрой частью  $M_{fast}(t)$ , которая спадает практически до нуля на временах от 0.5 до 1 пс. В тоже время, поведение медленной части ФП  $M_{slow}(t)$  существенно зависит от размера иона. С уменьшением размера иона длинно-временной «хвост»  $M_{slow}(t)$  существенно отличен от нуля и спадает очень медленно, что особенно проявляется в случае иона  $Li^+$ . Ионы малого размера образуют долгоживущие ион-молекулярные комплексы (сольватокомплексы) за счет значительных электростатических взаимодействий с атомами

молекул растворителя. К таким же последствиям может приводить дополнительное связывание ионом молекул растворителя благодаря (а) образованию комплексов с переносом заряда, (б) донорно-акцепторному взаимодействию, или (в) образованию ковалентных связей, что следует ожидать для катионов d-металлов или многозарядных катионов s- и p-металлов. Следует, однако, подчеркнуть, что даже для ионов большого размера  $M_{slow}(t)$  может давать ненулевой вклад в общий коэффициент трения иона благодаря тому, что ФП фигурирует в выражении для  $\zeta_i$  под знаком интеграла (уравнение (6.8)).

Рассчитанные в рамках ТСМ АКФ скорости катионов щелочных металлов в воде представлены на рис.6.2. Для сравнения на рис.6.3 при-

Таблица 6.1. Модельные параметры потенциала Леннард-Джонса, использованные Чонгом и Хиратой [12] для расчета ионных коэффициентов трения однозарядных ионов в воде при 25 °C по теории ТСМ.

Ион	$\sigma_u / 2$ , нм	$\epsilon_u$ , кДж/ моль	$q_u$ , е
$Li^+$	0.0757	0.6883	+1
$Na^+$	0.1296	0.4170	+1
$K^+$	0.1670	0.4170	+1
$Rb^+$	0.1768	0.4170	+1
$Cs^+$	0.1946	0.4170	+1
$F^-$	0.1563	0.7507	-1
$Cl^-$	0.2205	0.4170	-1
$Br^-$	0.2274	0.4170	-1
$I^- (I+)$	0.2588	0.4170	+1(-1)
$CU3 (AU3)$	0.3000	0.4170	+1(-1)
$CU4 (AU4)$	0.4000	0.4170	+1(-1)
$CU5 (AU5)$	0.5000	0.4170	+1(-1)

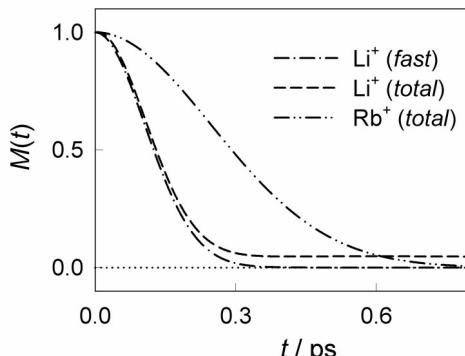


Рис. 6.1. Временная зависимость функции памяти АКФ поступательной скорости ионов  $Li^+$  и  $Rb^+$  в воде, вычисленной в рамках ТСМ.

ведены временные зависимости  $C_i(t) \equiv C_{vv}(t)$  для однозарядных ионов в ДМСО, полученные нами по результатам МД моделирования бесконечно разбавленных растворов катион-растворитель [6]. Важнейшая особенность АКФ скорости ионов заключается в том, что с уменьшением размера иона (и увеличением массы и размера молекул растворителя) наблюдается переход от монотонного спада  $C_i(t)$  к существенно осциллирующему. Осциллирующий вид АКФ поступательной скорости ионов малого размера является результатом колебательного движения иона в пределах образованного им молекулярного комплекса, как это описано выше. Таким образом, следует ожидать, что времена жизни молекул в первой сольватной оболочке ионов малого размера должны быть существенно выше, чем для ионов большого размера. Такая информация также может быть получена из данных по МД моделированию ион-молекулярных систем.

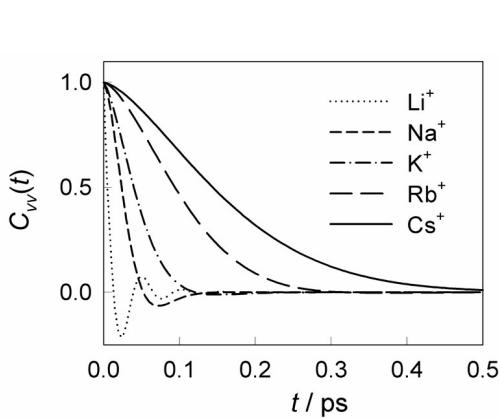


Рис.6.2. АКФ поступательной скорости катионов щелочных металлов в воде при 25 °C, рассчитанные в рамках ТСМ.

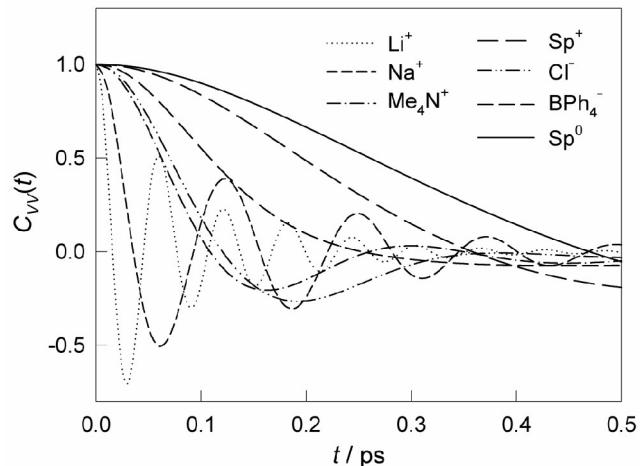


Рис.6.3. АКФ поступательной скорости однозарядных ионов в ДМСО при 25 °C (по результатам МД моделирования). Обозначения  $Sp^+$  и  $Sp^0$  соответствуют сферическим частицам с ван-дер-Ваальсовыми радиусами, равными 0.5 нм.

Коэффициент трения иона и его составляющие. Для детального анализа КТ ионов в терминах различных типов взаимодействия между ионом и молекулами растворителя, авторы ТСМ предложили весьма элегантный способ деления КТ иона на составляющие, что позволяет сопоставлять их с соответствующими вкладами предшествующих теорий динамики ионов в молекулярных жидкостях.

Подстановка уравнения (6.9) в уравнение (6.8) дает возможность представить общий КТ иона в виде двух составляющих, медленной и быстрой

$$\zeta = \zeta_{fast} + \zeta_{slow}. \quad (6.21)$$

Подстановка уравнения (6.10) в уравнение (6.8) позволяет выразить величину  $\zeta_{fast}$  через эйнштейновскую частоту  $\omega_0$

$$\zeta_{fast} = (\sqrt{\pi}/2) m \omega_0^2 \tau_{fast}. \quad (6.22)$$

Так как быстрая часть ФП  $M_{fast}(t)$  описывает бинарные столкновения между частицами в растворе, можно ожидать, что и  $M_{fast}(t)$  и  $\zeta_{fast}$  определяются главным образом короткодействующими взаимодействиями между ионом и атомами молекул растворителя. Действительно, так как величина  $\omega_0^2$  в соответствии с уравнением (6.12) определяется суммой по всем атомам молекулы растворителя, в силу электронейтральности последней кулоновские взаимодействия иона с молекулами растворителя не вносят свой вклад в величину  $\zeta_{fast}$ .

Для выяснения роли кулоновских взаимодействий в определение медленной части КТ иона,  $\zeta_{slow}$ , Чонг и Хирата предложили представить атом-атомную промежуточную функцию рассеяния растворителя  $F_{\alpha\beta}(k, t)$  и прямую корреляционную функцию  $\tilde{c}_{i\alpha}(k)$  в терминах корреляции численная плотность – численная плотность (**nn**), зарядовая плотность – зарядовая плотность (**zz**) и численная плотность – зарядовая плотность (**nz**). Базовой динамической переменной для такого анализа является локальная плотность взаимодействующих центров (атомов) молекул растворителя,  $\rho_\alpha(\mathbf{k}, t)$ .

Рассмотрим следующие линейные комбинации:

$$\rho_n(\mathbf{k}, t) \equiv \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{k}, t), \quad (6.23)$$

$$\rho_z(\mathbf{k}, t) \equiv \sum_{\alpha} q_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{k}, t), \quad (6.24)$$

которые являются соответственно определениями общей локальной численной плотности  $\rho_n(\mathbf{k}, t)$  и зарядовой плотности  $\rho_z(\mathbf{k}, t)$  взаимодействующих центров (атомов) растворителя. В терминах вновь введенных переменных определим следующие промежуточные функции рассеяния растворителя

$$F_{nn}(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_n(\mathbf{k}, 0) \rho_n(\mathbf{k}, t) \rangle, \quad (6.25)$$

$$F_{nz}(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_n(\mathbf{k}, 0) \rho_z(\mathbf{k}, t) \rangle, \quad (6.26)$$

$$F_{zz}(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_z(\mathbf{k}, 0) \rho_z(\mathbf{k}, t) \rangle, \quad (6.27)$$

как функции, описывающие численная-численная, численная-зарядовая и зарядовая-зарядовая динамические корреляции, соответственно. По аналогии определим соответствующие прямые корреляционные функции ион-численная плотность  $\tilde{c}_{in}(k)$  и ион-зарядовая плотность растворителя  $\tilde{c}_{iz}(k)$

$$\tilde{c}_{in}(k) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \tilde{c}_{i\alpha}(k), \quad (6.28)$$

$$\tilde{c}_{iz}(k) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \tilde{c}_{i\alpha}(k). \quad (6.29)$$

С использованием вновь введенных переменных составляющую коэффициента трения  $\zeta_{slow}$  можно представить как сумму трех составляющих

$$\zeta_{slow} = \zeta_{nn} + 2\zeta_{nz} + \zeta_{zz}, \quad (6.30)$$

где каждое из слагаемых в правой части ур. (6.30) задается выражениями

$$\zeta_{nn} = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2} \int_0^\infty dt \int_0^\infty dk k^4 \tilde{c}_{in}^2(k) (1 - f_i(k, t)) F_i^s(k, t) F_{nn}(k, t), \quad (6.31)$$

$$\zeta_{nz} = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2} \int_0^\infty dt \int_0^\infty dk k^4 \tilde{c}_{in}(k) \tilde{c}_{iz}(k) (1 - f_i(k, t)) F_i^s(k, t) F_{nz}(k, t), \quad (6.32)$$

$$\zeta_{zz} = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2} \int_0^\infty dt \int_0^\infty dk k^4 \tilde{c}_{iz}^2(k) (1 - f_i(k, t)) F_i^s(k, t) F_{zz}(k, t), \quad (6.33)$$

Таким образом, общий коэффициент трения иона можно представить следующей суммой

$$\zeta = (\zeta_{fast} + \zeta_{nn}) + \zeta_{nz} + 2\zeta_{zz} = \zeta'_{nn} + 2\zeta_{nz} + \zeta_{zz}. \quad (6.34)$$

Так как два первых терма,  $\zeta_{slow}$  и  $\zeta_{nn}$ , определяются короткодействующими взаимодействиями между ионом и молекулами растворителя, их сумму,  $\zeta'_{nn}$ , можно интерпретировать как аналог «стоксовского» коэффициента трения  $\zeta_{St}$ , фигурирующего в континуаль-

ных теориях. Следовательно, вклад  $\zeta_{zz}$  является аналогом коэффициента диэлектрического трения  $\zeta_{df}$ , фигурирующего в теории диэлектрического трения (см. раздел 3) или soft-soft вклада  $\zeta^{ss}$  молекулярной теории Волинеса (см. раздел 4). В свою очередь, вклад  $\zeta_{nz}$  имеет тот же физический смысл, как и кросс-термы  $\zeta^{hs}$  и  $\zeta^{sh}$  в молекулярной теории Волинеса.

Временные корреляционные функции растворителя. Прежде чем перейти к анализу различных составляющих ионного коэффициента трения, проанализируем, вслед за авторами TCM, физический смысл корреляционных функций растворителя  $F_{nn}(k,t)$  и  $F_{zz}(k,t)$ . На рис.6.4 показаны спектры продольных (*longitudinal*) потоков численной и зарядовой плотности растворителя, дающих представление о возбужденных модах в жидкости и определяемых как Фурье-преобразования соответствующих промежуточных функций рассеяния

$$C_{L,nn}(k,\omega) = \frac{\omega^2}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F_{nn}(k,t) dt, \quad (6.35)$$

$$C_{L,zz}(k,\omega) = \frac{\omega^2}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F_{zz}(k,t) dt. \quad (6.36)$$

На рис.6.4 приведены примеры спектров возбужденных мод только для малых волновых векторов  $k$ , так как именно в этой области в наибольшей мере проявляются эффекты коллективной динамики.

В жидкой воде как в любой молекулярной жидкости, имеют место как минимум три различных моды возбуждения [12]: (a) коллективная акустическая мода, возникающая в результате трансляционного движения центра масс молекул рассматриваемой системы, (b) коллективная оптическая мода, являющаяся следствием вращательного (либрационного) движения молекул, и, наконец, (b) одночастичная оптическая мода, которая не связана с динамикой иона, и, следовательно, не вносит никакого вклада в полный коэффициент трения. Рис.6.4 ясно свидетельствует, что и акустическая (низкочастотная) и оптическая (высокочастотная) моды вносят вклад в флюктуации численной плотности  $C_{L,nn}(k,\omega)$ . Однако при малых волновых векторах  $k$ , главный вклад в  $C_{L,nn}(k,\omega)$  вносит именно коллективная акустическая мода. С другой стороны, флюктуации зарядовой плотности целиком определяются оптической модой, потому что только вращательное движение, связанное с оптической модой, ответственно за флюктуации зарядовой плотности в растворителе. Вследствие электронейтральности молекул трансляционное движение, равно как и одночастичная оптическая мода, не связаны с динамикой поляризации молекул растворителя. Таким образом, в первом приближении можно считать, что функции  $F_{nn}(k,t)$  и  $F_{zz}(k,t)$ , по крайней мере для малых значений  $k$ , целиком определяются коллективными акустической и оптической модами растворителя, соответственно. Именно этот факт

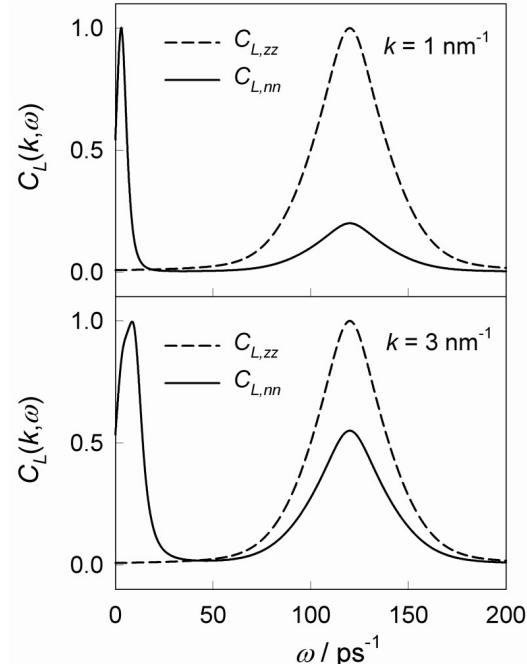


Рис. 6.4. Спектры продольных (*longitudinal*) потоков численной (*nn*) и зарядовой (*zz*) плотности растворителя для малых волновых векторов  $k$ , дающих представление о возбужденных модах в жидкости и определяемых как Фурье-преобразования соответствующих промежуточных функций рассеяния (уравнения (6.35) и (6.36)).

авторы ТСМ приводят как дополнительный аргумент в трактовке составляющей коэффициента трения  $\zeta'_{nn}$  как части «стоксовского» трения, а  $\zeta_{zz}$  – как диэлектрического трения потому что: (а) гидродинамическое «стоксово» трение существует даже для простых одноатомных жидкостей, для которых только акустическое движение является единственной возбужденной модой; (б) диэлектрическое трение возникает вследствие релаксации поляризации растворителя вокруг заряженного иона, что с необходимостью ведет к флуктуациям зарядовой плотности растворителя.

Результаты деления коэффициента трения на вклады. На рис.6.5 представлены различные вклады ( $\zeta'_{nn}$ ,  $\zeta_{nz}$ ,  $\zeta_{zz}$ ) в ионный коэффициент трения однозарядных ионов в воде при 25°C, рассчитанные Чонгом и Хиратой по теории связанных мод [12]. Отметим важнейшие закономерности, которые обнаруживаются при анализе рис.6.5.

1. Важнейшим отличием так называемого «стоксовского» коэффициента трения  $\zeta'_{nn}$  от своего гидродинамического аналога  $\zeta_{St}$  является немонотонное изменение с уменьшением размера иона. В отличие от закона Стокса, предсказывающего  $\lim_{R_i \rightarrow 0} \zeta_{St} = 0$ , ТСМ дает увеличение КТ  $\zeta'_{nn}$  с уменьшением радиуса иона для ионов малого размера. Это служит дополнительным подтверждением образования такими ионами долгоживущих сольватокомплексов, для которых большое значение  $\zeta'_{nn}$  можно связать с большим эффективным «стоксовским» радиусом сольватокомплекса. Особенности поведения иона  $\text{Li}^+$  (рис.6.5) связываются авторами с чрезвычайно малым его радиусом.

2. Зарядовая компонента коэффициента трения  $\zeta_{zz}$  монотонно уменьшается с увеличением ионного размера, что находится в полном согласии с предсказаниями теории диэлектрического трения.

3. Наиболее важным результатом ТСМ, по нашему мнению, является установление того факта, что перекрестный терм  $\zeta_{nz}$ , во-первых, существенно отличается от нуля для ионов малого размера, а во-вторых, в отличие от остальных вкладов он отрицателен. В то же время, для ионов большого размера величина коэффициента трения  $\zeta_{nz}$  близка к нулю и именно для таких ионов, по-видимому, справедливо приближение  $\zeta^{hs} = \zeta^{sh} = 0$ , сделанное Колономосом и Волинесом в молекулярной теории динамики сольватированного иона (см. раздел 4). Чрезвычайно интересно, что коэффициент трения  $\zeta_{nz}$  равен нулю для ионов любого размера только в том случае, когда молекула растворителя представляет собой многоатомную систему с симметричным распределением зарядов на атомах, как, например, для модельного растворителя  $\text{A}^{\delta+}\text{A}^{\delta-}$ .

4. Сравнение зависимостей  $\zeta'_{nn}$ ,  $2\zeta_{nz}$  и  $\zeta_{zz}$  также показывает, что в области ионов малого размера общий коэффициент трения фактически определяется диэлектрической составляющей  $\zeta \approx \zeta_{zz}$  благодаря взаимной компенсации «стоксовского»  $\zeta'_{nn}$  и перекрестного  $\zeta_{nz}$  вкладов. В то же время, для ионов большого размера зависимость ионного ко-

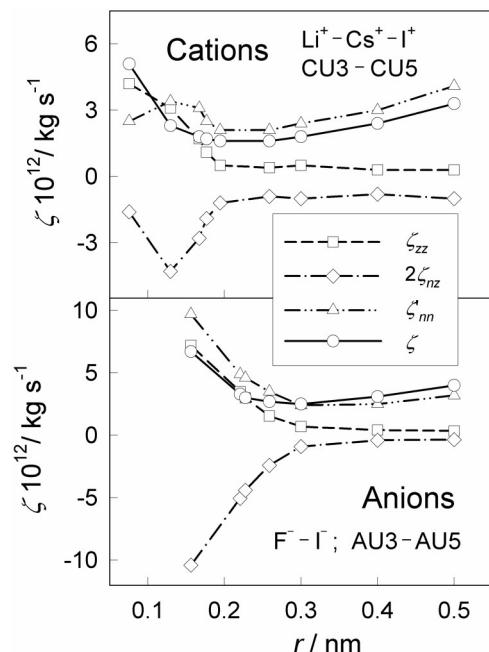


Рис.6.5. Различные вклады в ионный коэффициент трения ( $\zeta'_{nn}$ ,  $\zeta_{nz}$ ,  $\zeta_{zz}$ ) и полный коэффициент трения ( $\zeta$ ) однозарядных ионов в воде при 25 °C, рассчитанные в рамках ТСМ [12] по модельным потенциалам (таблица 6.1).

эффективента трения симметрична таковой для  $\zeta'_{nn}$ , так как величины  $\zeta_{nz}$  и  $\zeta_{zz}$  в этой области незначительны.

Особенно подчеркнем тот факт, что ТСМ в ее атом-атомном приближении впервые дает возможность теоретически объяснить экспериментальные коэффициенты трения некоторых ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cs}^+$ ) меньшие, чем предсказанные по закону Стокса даже для гидродинамического условия «скольжение» (slip),  $\zeta_{St} = 4\pi\eta R_i$ . Ни теория диэлектрического трения в ее многочисленных вариантах, ни молекулярная теория Волинеса в принципе не позволяют получить отрицательные вклады в ионный коэффициент трения. В рамках ТСМ, как это показано выше, это естественный результат для составляющей коэффициент трения  $\zeta_{nz}$ .

Общий коэффициент трения ионов. Рассмотрим, наконец, предсказания ТСМ для зависимости полного (общего) коэффициента трения от размера иона для воды и модельного дипольного растворителя  $A^{\delta+}A^{\delta-}$  (рис.6.6). Как видно рис.6.6, для воды зависимости рассчитанного КТ для катионов и анионов образуют две различные кривые с минимумами, что, собственно и наблюдается в эксперименте (рис.2.1). В то же время, для симметричного диполярного растворителя  $A^{\delta+}A^{\delta-}$  также наблюдается минимум на зависимости  $\zeta_{nz}$ , однако и катионы и анионы ложатся на одну кривую. На основании установленных фактов Чонг и Хирата пришли к следующим заключениям.

Наличие минимума на зависимостях КТ иона от ионного размера должно наблюдаться для всех полярных растворителей. Это заключение на самом деле является хорошо установленным фактом, описанным еще Самойловым для водных растворов как переход от преимущественно сольвофильной к преимущественно сольвофобной сольватации ионов [54,62]. Нами это показано также для ряда неводных растворителей [25,30,38].

Главной причиной, по которой анионы и катионы образуют две различные кривые на зависимостях  $\zeta_{nz}$ , является асимметричное распределение зарядов на атомах растворителя, что ведет к асимметрии структуры и динамики сольватации катионов и анионов. Подчеркнем, что ни одна из предшествующих теорий не дала стройного объяснения этому факту, включая даже ТСМ в ион-дипольном представлении, развиваемой Чандрой и Багчи с соавторами [14-16].

### Заключение

Проведенный обзор известных концепций динамики сольватированного иона позволяет сформулировать следующие обобщающие выводы.

Для однозарядных катионов малого размера, особенно иона  $\text{Li}^+$ , определяющее влияние на их динамику в электролитном растворе оказывают короткодействующие ион-молекулярные взаимодействия, имеющие донорно-акцепторную или ковалентную природу. По-видимому, подобная картина должна наблюдаться для многозарядных катионов, в том числе катионов d-металлов. Не удивительно, что все рассмотренные модельные расчеты, основанные на учете исключительно электростатических (ион-дипольных) взаимодействий дают результаты, плохо согласующиеся с экспериментом. С другой стороны (с точки зрения “молекулярной подсистемы”), как показывает анализ количественных характеристик динамики ионной сольватации, катионы малого размера существенно модифицируют динамическую структуру растворителя в своем ближайшем окружении. Очевидно, что такая модификация должна найти свое отражение в экспериментально определяемых количественных характеристиках, являющихся непосредственно молекулярными функциями

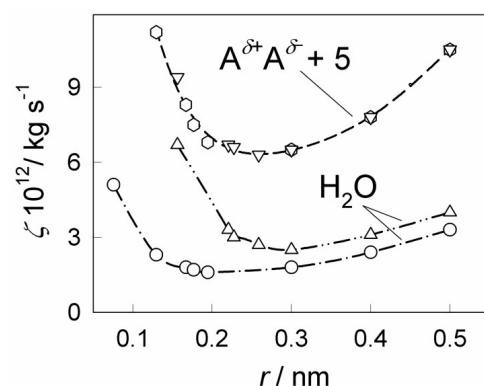


Рис.6.6. Зависимость полного ( $\zeta$ ) коэффициента трения от размера одно-зарядных ионов для воды и модельного дипольного растворителя (пояснения см. раздел 6.2). Кружки и шестиугольники соответствуют катионам, треугольники – анионам (табл. 6.1).

отклика. К последним можно отнести молекулярные времена релаксации и коэффициенты диффузии, характеристики формы колебательных полос и полос квазиупругого рассеяния нейтронов и т.д. К сожалению, получение таких характеристик в реальном физическом эксперименте осложнено малым вкладом молекул, входящих в первичную сольватную оболочку, по сравнению с общим количеством молекул в электролитном растворе.

Второй важный вывод, который следует из анализа всей совокупности количественных характеристик динамики сольватированного иона и динамики ионной сольватации, заключается в том, что для любого растворителя наблюдается экстремум на зависимости подобного рода характеристик от радиуса (размера) иона. При этом, положение экстремума как для катионов, так и для анионов фактически соответствует таким ионам, которые обладают максимальной подвижностью в данном растворителе, что особенно важно для целенаправленного подбора электролитов с максимальной проводимостью для суперконтенденсаторов и химических источников тока.

Ключевым моментом дальнейшего прогресса в области теоретического описания динамики сольватированного иона является смена методологии рассмотрения и переход от континуальных (гидродинамических) моделей к аппарату пространственно-временных корреляционных функций. Именно такой подход, как показывает анализ теории связанных мод, позволил впервые объяснить важность рассмотрения (а) анизотропии распределения зарядов в растворителе и (б) кросс-корреляций коротко- и дальнодействующих ион-молекулярных взаимодействий. Вместе с тем, ТСМ в ее современной формулировке использует ряд приближений, касающихся временной эволюции корреляционных функций, справедливость которых предстоит еще проверить, особенно для ион-молекулярных взаимодействий с существенной долей ковалентности или ярко выраженной анизотропией. К подобного рода ион-молекулярным системам можно отнести растворы, содержащие многозарядные катионы а также большие многоатомные ионы с развитой внутренней структурой и сольвофобным характером сольватации. Как нам представляется, дальнейшее развитие микроскопических теорий должно основываться на информации, которую можно получить комбинацией двух уникальных методов исследования, квазиупругого рассеяния нейтронов и молекулярно-динамического моделирования. Уникальность этих методов обусловлена тем, что это единственные на сегодняшний день методы, позволяющие определять индивидуальные и парные динамические структурные факторы,  $S(k, \omega)$ , и их пространственно-временные Фурье-образы – функции Ван-Хофа,  $G(r, t)$ , т.е те функции, которые составляют основу современных статистико-механических подходов к описанию молекулярных и ион-молекулярных систем. Интересно отметить, что еще 20 лет назад Сырников предложил использовать аппарат функций Ван-Хофа для микроскопического описания положительной и отрицательной гидратации ионов [55].

### Литература

1. Barthel J., Gores H.-J. In: G. Mamontov, A.I. Popov Eds. Chemistry of Nonaqueous Electrolyte solutions. Current Progress. N.Y.: VCH, 1994. Ch.1. P.1-147.
2. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
3. Sadus R.J. Molecular Simulations of Fluids. Theory, Algorithm and Object-Orientation. Amsterdam: Elsevier, 1999. 523 p.
4. Lee S.H., Rasaiah J.C. J. Chem. Phys. 1994. V.101. No.8. P.6964-6974.
5. Lee S.H., Rasaiah J.C. J. Phys. Chem. 1996. V.100. No.4. P.1420-1425.
6. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Хим. Физика. 2002. Т.21. №7. С.16-29.
- 7 Justice J.-C. In: Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York: Plenum Press, 1983. V.5. Ch.3. P.233-337.
8. Калугин О.Н., Выонник И.Н. Вестник Харьк. ун-та. 1989. №340. С.18-28.
9. Калугин О.Н., Выонник И.Н. Ж. общ. химии. 1989. Т.59. №7. С.1628-1633.
10. Калугин О.Н., Выонник И.Н. Ж. общ. химии. 1990. Т.60. №6. P.1213-1216.
11. Chong S.-H., Hirata F. J. Chem. Phys. 1998. V.108. No.17. P.7339-7349.
12. Chong S.-H., Hirata F. J. Chem. Phys. 1999. V.111. No.8. P.3654-3667.
13. Hirata F., Chong S.-H. J. Chem. Phys. 1999. V.110. No.3. P.1835-1836.
14. Biswas R., Bagchi B. 1997. V.106. No.13. P.5587-5598.

15. Bagchi B. J. Phys. Chem. 1998. V.109. No.10. P.3989-3993.
16. Chandra A., Bagchi B. J. Phys. Chem. B. 2000. V.104. No.39. P.9067-9080.
17. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 594 с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том VI. Гидродинамика. 4-е изд., стер. М.: Наука, 1988. 736 с.
19. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
20. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1983. V.79. No.3. P.571-587.
21. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Phys. and Inorg. Chem. 1983. V.III. P.33-144.
22. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во ИЛ, 1952. 628 с.
23. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 647 с.
24. Lebed A.V., Kalugin O.N., Vyunnik I.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V.94. No.15. P.2097-2101.
25. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V.94. No.15. P.2103-2107.
26. Hubbard J., Onsager L. J. Chem. Phys. 1977. V.67. No.11. P.4850-4857.
27. Hubbard J.B. J. Chem. Phys. 1978. V.68. No.4. P.1649-1664.
28. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. J. Phys. Chem. 1979. V.83. No.20. P.2669-2677.
29. Ibuki K., Nakahara M. J. Chem. Phys. 1986. V.84. No.5. P.2776-2782.
30. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Хим. физика. 1991. Т.10. №5. С.708-714.
31. Ibuki K., Nakahara M. J. Chem. Phys. 1986. V.84. No.12. P.6979-6983.
32. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1986. V.90. No.23. P.6362-6365.
33. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.7. P.1864-1867.
34. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.16. P.4411-4414.
35. Ibuki K., Nakahara M. J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.16. P.4414-4416.
36. Barthel J., Krell M., Iberl L., Feuerlein F. J. Electroanal. Chem. 1986. V.214. No.1-2. P.485-505.
37. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Нурэддин Исам, Губский С.М. Ж структ. химии. 1992. Т.33. №2. С.88-95.
38. Калугин О.Н., Нурэддин Исам, Вьюнник И.Н. Ж структ. химии. 1992. Т.33. №4. С.105-114.
39. Felderhof B.U. Mol. Phys. 1983. V.49. No.2. P.449-460.
40. Felderhof B.U. Mol. Phys. 1983. V.48. No.5. P.1003-1018.
41. Nowak E. J. Chem. Phys. 1983. V.79. No.2. P.976-981.
42. Hubbard J.B., Kayser R.F. J. Chem. Phys. 1981. V.74. No.6. P.3535-3545.
43. Stiles P.J., Hubbard J.B., Kayser R.F. J. Chem. Phys. 1982. V.77. No.12. P.6189-6196.
44. Stiles P.J., Hubbard J.B. J. Chem. Phys. 1984. V.84. No.3. P.431-439.
45. Stiles P.J., Hubbard J.B. J. Chem. Phys. 1985. V.94. No.1-2. P.7-14.
46. Stiles P.J., Hubbard J.B. Chem. Phys. Lett. 1984. V.105. No.6. P.655-658.
47. Chen J.-H., Adelman S.A. J. Chem. Phys. 1980. V.72. No.4. P.2819-2831.
48. Egelstaff P.A. An introduction to the liquid state. Oxford: Clarendon Press, 1992. 390 p.
49. Wolynes P.G. J. Chem. Phys. 1978. V.68. No.2. P.473-483.
50. Colonemos P., Wolynes P.G. J. Chem. Phys. 1979. V.71. No.6. P.2644-2651.
51. Wolynes P.G. Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V.31. P.345-395.
52. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
53. Samoilov O.Ya. In: Water and Aqueous Solutions. Structure, Thermodynamics and Transport Process., ed. R.A. Horne. New-York: Wiley-Interscience, 1972. Ch.14. P.597-612.
54. Buslaeva M. N., Samoilov O.Ya. In: The Chemical Physics of Solvation. Part A., eds. R. Dogonadze et. al. Amsterdam: Elsevier, 1985. Ch.10. P.391-414.
55. Сырников Ю.П. Ж. структ. химии. 1984. Т.25. №2. С.51-56.

56. Сырников Ю.П. В сб.: Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Иваново, ИХТИ, 1986. С.58-66.
57. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во ИЛ, 1960. 252 с.
58. Сырников Ю.П. В сб.: Растворы – электролитные системы: Межвуз. сборник научных трудов. Иваново, 1988. С.10-15.
59. Jenkins H.D.B., Marcus Y. Chem. Rev. 1995. V.95. P.2695-2724.
60. Горобец М.А. Вязкость и динамика межчастичных взаимодействий в растворах 1-1 и 2-1 электролитов в аprotонных растворителях: Дис... канд. хим. наук. Харьков, 2001. 183 с.
61. Kalugin O.N., Gorobetz M.A., Jalal R.M.N., Vjunnik I.N. and Zavgorodnij Y.N. Z. phys. Chemie. 1997. Bd.199. S.145-164.
62. Самойлов О.Я. Ж. физ. химии. 1978. Т.52. №8. С.1857-1862.
63. Molecular Dynamics. From Classical to Quantum Methods. Theoretical and Computational Chemistry, Vol.7. Eds. P.B. Balbuena, J.M. Seminario. Amsterdam: Elsevier, 1999. 946 p.

Поступила в редакцию 12 ноября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). O.N.Kalugin. Dynamics of solvated ion in infinitely diluted solution: from phenomenology to microscopic description.

Detailed analysis of existing theoretical approaches describing the dynamics of solvated ion in polar solvent is carried out. A special attention has been paid to recent achievements of microscopic (molecular) theories including the mode-coupling theory. A place of Samoylov's kinetic theory of ionic hydration within the contemporary concept of ion salvation dynamics has been shown. Generalisation of Samoylov's theory for non-aqueous electrolyte solutions has been proposed on the basis of principal results of contemporary theories of ion mobility.