

УДК 541.135

## МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ДИНАМИКИ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРАХ В МЕТАНОЛЕ

© 2003 О. Н. Калугин, Я. В. Колесник

По результатам МД моделирования растворов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  ионов в метаноле и спектрального анализа спектров заторможенных трансляций частиц раствора предложены аналитические модели для автокорреляционных функций (АКФ) поступательной (трансляционной) скорости центра масс этих ионов и молекул растворителя. Показано значительное влияние колебательных мод растворителя на АКФ ионов. Установлено, что образование вокруг иона  $\text{Li}^+$  прочной сольватной оболочки приводит к возникновению высокочастотных мод на его АКФ.

### Введение

Одной из важнейших нерешенных проблем современной физической химии является теоретическое описание подвижности ионов в электролитном растворе, в т.ч. при бесконечном разбавлении, в зависимости от заряда, структуры и размера иона, макроскопических и молекулярных свойств растворителя, а также параметров состояния ( $P, T$ ).

Подвижность иона при бесконечном разведении может быть количественно охарактеризована в терминах предельной ионной проводимости,  $\lambda_0^i$ , ионного коэффициента трения,  $\zeta_i$ , либо трансляционного коэффициента диффузии,  $D_i$ , связанных между собой соотношениями

$$\zeta_i = |z_i| eF / \lambda_0^i = k_B T / D_i. \quad (1)$$

Как показывает анализ последних достижений микроскопических (молекулярных) теорий динамики сольватированного иона в электролитном растворе [1-7], наиболее продуктивным оказался подход, основанных на формализме проекционных операторов Цванцигера-Мори [8]. В рамках такого подхода величины  $\zeta_i$  и  $D_i$  могут быть рассчитаны как временные интегралы от автокорреляционной функции (АКФ) поступательной (трансляционной) скорости иона,  $C_{vv}(t) = \langle v_i(0)v_i(t) \rangle$ ,

$$D_i = \int_0^\infty C_{vv}(t) dt, \quad (2)$$

либо соответствующей функции памяти  $M_i(t)$

$$\zeta_i = m_i \int_0^\infty dt M_i(t), \quad (3)$$

где  $m_i$  - масса иона. Функции  $C_{vv}(t)$  и  $M_i(t)$ , описывающие эволюцию корреляций поступательной скорости движущейся частицы, связаны между собой соотношением

$$\dot{C}_{vv}(t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} C_{vv}(t) = - \int_0^t M_i(\tau) C_{vv}(t-\tau) d\tau. \quad (4)$$

Таким образом, вывод аналитического выражения для временной зависимости АКФ или функции памяти поступательной скорости иона является центральной задачей микроскопических (молекулярных) теорий динамики сольватированного иона в электролитном растворе.

В рамках теории связанных мод (ТСМ) [2-7] было предложено несколько приближений для функции памяти, основанных на простейшей экспоненциальной модели затухания продольных мод растворителя, порождаемых ион-молекулярными взаимодействиями. К сожалению, экспериментальная проверка подобного рода приближений затруднительна, так как требует постановки экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов на

всех атомах рассматриваемой ион-молекулярной системы, что в настоящее время не представляется возможным.

Как следует из ур. (2), альтернативный способ построения микроскопической теории ионной динамики в растворе заключается в построении моделей для временной эволюции АКФ поступательной скорости иона.

Анализ результатов молекулярно-динамического (МД) моделирования электролитных растворов [9-11] позволяет заключить, что функция  $C_{vv}(t)$  ионов в конденсированных средах имеет существенно колебательный характер, особенно для ионов малого размера и большого заряда. Использование косинус-Фурье преобразования функции  $C_{vv}(t)$  дает возможность не только визуализировать соответствующие колебательные моды на спектрах заторможенных трансляций  $S_{vv}(\omega)$ , но и произвести количественный спектральный анализ функции  $S_{vv}(\omega)$  и, тем самым, облегчить построение моделей трансляционной динамики ионов в электролитных растворах. Дополнительным преимуществом такого подхода является возможность сопоставления модельных спектров заторможенных трансляций с соответствующими результатами, полученными с помощью ДИК-спектроскопии.

В настоящей работе предпринята попытка построения аналитических моделей для АКФ поступательной (трансляционной) скорости ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в бесконечно разбавленных метанольных растворах. В качестве исходной информации использованы результаты компьютерного моделирования соответствующих ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики.

Следует заметить, что МД моделирование, в том числе его классический вариант, является на современном этапе развития атомно-молекулярного учения о строении вещества мощным инструментом для построения, тестирования и дискриминации микроскопических моделей структуры и динамики частиц в конденсированных неупорядоченных системах [12,13].

#### **Методика МД моделирования (компьютерного эксперимента)**

Молекулярно-динамическое моделирование проводили с помощью программного комплекса **MDNAES** [14] в NVT ансамбле при температуре 298.15 К. Молекула метанола (**MeOH**) была аппроксимирована жесткой трехцентровой моделью “H1” [15], хорошо зарекомендовавшей себя для моделирования структуры чистого метанола [16]. В рамках этой модели молекула **MeOH** представляется атомами кислорода, водорода гидроксильной группы и метильной группой, объединенной в один взаимодействующий центр “Me”. Короткодействующие взаимодействия описывали с помощью потенциала Леннард-Джонса 12-6. Для учета краевых эффектов в кулоновских взаимодействиях применяли метод реакционного поля. Параметры потенциала Леннард-Джонса для  $\text{Li}^+$  были пересчитаны из ван-дер-ваальсовых параметров, приведенных в работе [17], для  $\text{ClO}_4^-$  – взяты из работы [18]. Геометрические характеристики иона  $\text{ClO}_4^-$  (жесткий тетраэдр) и заряды на его атомах были определены нами по результатам *ab initio* квантовохимических расчетов на уровне MP2/ 6-311+G(3df) по методу электростатического потенциала Мерца-Сингх-Кольмана [19,20]. Параметры молекулы **MeOH** и ионов приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Потенциальные характеристики ионов и взаимодействующих центров молекулы метанола и ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$

Центр	$z,  e $	Параметры потенциала Леннард-Джонса	
		$\sigma, \text{ нм}$	$\varepsilon, \text{ кДж/ моль}$
Me	0.297	0.3861	0.757859
O	-0.728	0.3083	0.731169
H	0.431	0.000	0.000
Li	1	0.2073	0.0676
Cl	1.309149	0.486	0.168
O	-0.577287	0.310	0.317
$r_{\text{OH}} = 0.095 \text{ нм}; r_{\text{OMe}} = 0.142 \text{ нм}; \angle \text{HOMe} = 108.53^\circ; r_{\text{ClO}} = 0.1445 \text{ нм}$			

Для вычисления АКФ поступательной скорости центра масс  $C_{vv}(t)$  молекул MeOH и ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  было проведено МД моделирование чистого метанола (система I, 216 MeOH) и бесконечно разбавленных растворов  $\text{Li}^+$  (система II, 1  $\text{Li}^+$  + 215 MeOH) и  $\text{ClO}_4^-$  (система III, 1  $\text{ClO}_4^-$  + 215 MeOH) в метаноле при 298.15 К.

С использованием косинус Фурье-преобразования нормированной АКФ поступательной скорости центра масс ионов и молекулы растворителя  $\hat{C}_{vv}(t)$

$$\hat{C}_{vv}(t) = \langle v_i(0)v_i(t) \rangle / \langle v_i(0)^2 \rangle = C_{vv}(t) / \langle v_i(0)^2 \rangle, \quad (5)$$

были рассчитаны соответствующие спектры заторможенных трансляций  $S_{vv}(\omega)$

$$S_{vv}(\omega) = \int_0^\infty \hat{C}_{vv}(t) \cos \omega t dt. \quad (6)$$

Полученные по результатам МД моделирования функции  $\hat{C}_{vv}(t)$  и  $S_{vv}(\omega)$  представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, движение иона  $\text{Li}^+$  в метаноле представляет собой затухающие колебания. Соответствующие АКФ для MeOH и  $\text{ClO}_4^-$  имеют сложную форму, для которой начальный процесс быстрого уменьшения  $\hat{C}_{vv}(t)$  сопровождается медленной релаксацией, на которую накладываются колебания малой интенсивности.

Более четко детали релаксационных процессов проявляются на соответствующих спектрах  $S_{vv}(\omega)$  (рис. 2). Для  $\text{Li}^+$  можно идентифицировать, по крайней мере, 3 пика (при  $\sim 100$ ,  $\sim 45$  и  $\sim 10$  ТГц), причем последний из них раздвоен. На  $S_{vv}(\omega)$  MeOH и  $\text{ClO}_4^-$  выделяются три пика, интенсивность которых, в отличие от  $\text{Li}^+$ , падает с ростом частоты.

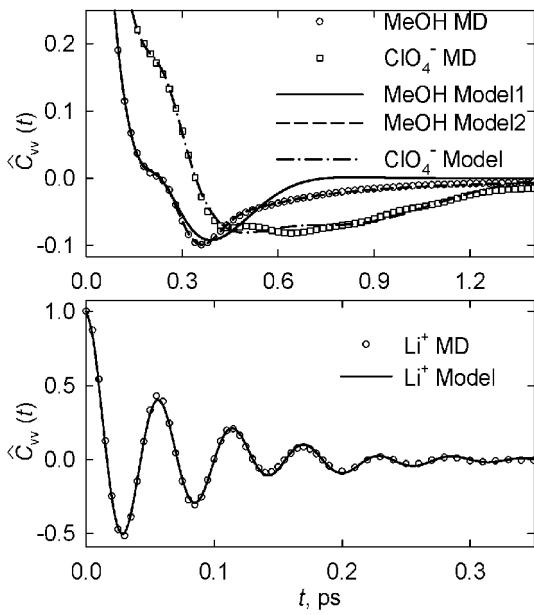


Рис. 1. Временная зависимость АКФ поступательной скорости центра масс молекул MeOH и ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в бесконечно разбавленных растворах в метаноле. Символы соответствуют результатам компьютерного МД эксперимента для систем I, II и III, соответственно, линии – моделям, обсуждаемым в тексте.

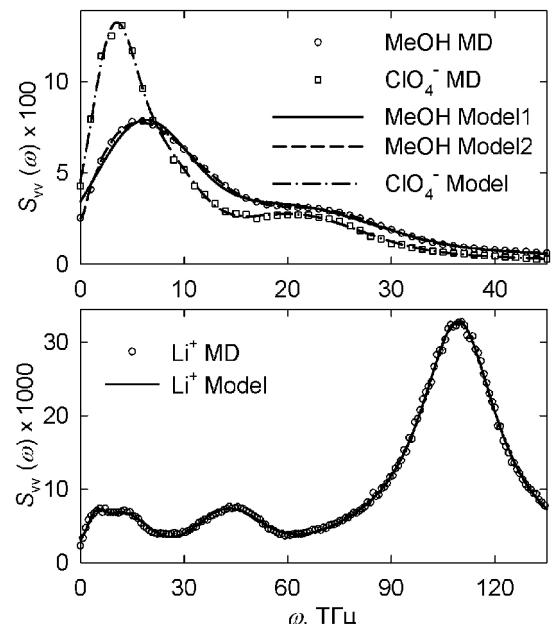


Рис. 2. Спектры заторможенных трансляций центра масс молекул MeOH и ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в бесконечно разбавленных растворах в метаноле. Символы соответствуют результатам компьютерного МД эксперимента для систем I, II и III, соответственно, линии – моделям, обсуждаемым в тексте.

### Модели АКФ поступательной скорости центра масс ионов и молекул растворителя

В соответствии с формой спектральных кривых (рис. 2) для MeOH, спектр  $S_{vv}(\omega)$  был представлен в виде суммы трех, а для  $\text{ClO}_4^-$  – четырех гауссианов

$$S_{vv}(\omega) = \sum_i C_i \exp\left(-(\omega - \omega_i)^2 / 4\sigma_i^2\right). \quad (7)$$

Параметры ур. (7), определенные по методу наименьших квадратов, представлены в таблице 2. Результаты, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что спектры заторможенных трансляций иона  $\text{ClO}_4^-$  и молекул метанола представляют собой суперпозицию колебательных процессов разной частоты и интенсивности. С учетом этого, а также предельных свойств любой АКФ (равенство единице при  $t = 0$  и асимптотическое приближение к нулю на больших временах) функцию  $\hat{C}_{vv}(t)$  можно представить как произведение двух функций,  $\exp(-t^2/\tau^2)\cos(\omega t)$ . При этом функция  $\cos(\omega t)$  обеспечивает колебательный характер  $\hat{C}_{vv}(t)$  с частотой  $\omega$ , а  $\exp(-t^2/\tau^2)$  – затухание автокорреляций поступательной скорости частицы с временем релаксации  $\tau$ . Квадратичная скорость спадания экспоненты соответствует гауссовой зависимости (ур. (7)) для спектральной функции  $S_{vv}(\omega)$  как Фурье-образа  $\hat{C}_{vv}(t)$ . Кроме того можно ожидать, что количество колебательных процессов, которые следует явно учитывать в АКФ  $\hat{C}_{vv}(t)$ , и количество индивидуальных полос на спектрах  $S_{vv}(\omega)$  будет совпадать.

**Таблица 2.** Параметры ур. (7) спектров заторможенных трансляций центра масс молекул MeOH (в системе I) и иона  $\text{ClO}_4^-$  (в системе III).

Величины  $\sigma_i$  и  $\omega_i$  даны в ТГц,  $C_i$  – в произвольных единицах.

Частица / система	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$
	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
MeOH (Model 1) Система I	3.22	6.8	7.2	
	5.75	19.0	44	
	0.066	0.0322	0.0049	–
$\text{ClO}_4^-$ Система III	2.7	4.9	8	1.48
	6.7	19.9	36	3.02
	0.061	0.026	0.004	0.09

С учетом вышеизложенного, для молекул MeOH и иона  $\text{ClO}_4^-$  АКФ  $\hat{C}_{vv}(t)$  была представлена в виде

$$C_{vv}(t) = \sum_i C'_i \exp\left(-t^2/\tau_i^2\right) \cos(\omega_i t). \quad (8)$$

Уравнение (8) является приближенным обратным Фурье-преобразованием ур. (7) с сохранением равенства  $\sigma_i = 1/\tau_i$  в этих формулах. Параметры ур. (8), приведены в таблице 3. Для MeOH модели  $\hat{C}_{vv}(t)$  и  $S_{vv}(\omega)$ , определенные по ур. (7) и (8), обозначены в табл. 2 и 3 и на рис. 1 и 2 как "MeOH Model 1".

Как видно из рис. 1, модель ур. (7) плохо воспроизводит поведение  $\hat{C}_{vv}(t)$  MeOH при  $t > 0.3$  пс, что связано со слишком быстрым затуханием модельной АКФ. Исследование  $\hat{C}_{vv}(t)$  молекул MeOH показало, что в интервале  $t = 0.4-2.0$  пс соответствующая АКФ с высокой точностью описывается степенным законом вида  $\hat{C}_{vv}(t) = \text{const} \cdot t^{-2}$ . Исходя из

этих данных, была предложена следующая модель для АКФ поступательной скорости центра масс молекул метанола в чистой жидкости

$$\hat{C}_{vv}(t) = C'_1 \left( 2 \exp\left(-t^2 \omega_1^2\right) - \frac{1}{1+t^2/\tau_1^2} \right) + \sum_{i=2,3} C'_i \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_i^2}\right) \cos(\omega_i t). \quad (9)$$

В ур. (9) экспонента в первом члене в скобках призвана обеспечить правильную временную зависимость  $\hat{C}_{vv}(t)$  на малых временах. Модель релаксации автокорреляций поступательной скорости, описываемой ур. (9), обозначена на рис. 1 и 2, а также в таблице 3 как "MeOH Model 2". Как видно из рис. 1 и 2, модель (9) описывает АКФ, полученную из МД компьютерного эксперимента, практически в пределах точности вычислений. Из табл. 3 следует, что для параметров  $\tau_1$  и  $\omega_1$  ур. (9) выполняется приближенное равенство  $\omega_1 \approx 1/\tau_1$ . Для максимума на соответствующем спектре получено значение частоты равное 5.66 ТГц.

**Таблица 3.** Параметры ур. (8) (MeOH Model 1,  $\text{ClO}_4^-$ ) и ур. (9) (MeOH Model 2) для АКФ поступательной скорости центра масс молекул MeOH (в системе I) и иона  $\text{ClO}_4^-$  (в системе III). Величины  $\tau_i$  даны в пс,  $\omega_i$  – в ТГц,  $C'_i$  – в произвольных единицах

Частица / система	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$
	$C'_1$	$C'_2$	$C'_3$	$C'_4$
MeOH (Model 1) Система I	0.38	0.15	0.1	
	6.27	16.7	35	–
	0.35	0.5	0.15	
MeOH (Model 2) Система I	0.157	0.251	0.086	
	6.35	23.53	29.7	–
	0.577	0.174	0.249	
$\text{ClO}_4^-$ Система III	0.42	0.17	0.13	0.81
	6.5	18.9	40	3.11
	0.34	0.36	0.05	0.25

Сравнительный анализ таблиц 2 и 3 позволяет сделать следующие выводы.

1. Значения частот определенных по ур. (7) и (8) для иона  $\text{ClO}_4^-$  находятся в удовлетворительном согласии друг с другом. Для MeOH (Model 1) наблюдается худшее соответствие, особенно для высокочастотного колебательного процесса. Хотя модель Model 2 для метанола значительно лучше описывает  $\hat{C}_{vv}(t)$ , полученную в компьютерном эксперименте, согласие по частотам с результатами спектрального анализа оказывается еще хуже. По-видимому, длинно-временной хвост  $\hat{C}_{vv}(t)$  отражает релаксацию ряда близких по частоте колебательных процессов молекулы растворителя, вовлеченной в набор близких по энергии но относительно слабых межмолекулярных взаимодействий.

2. Полуширины полос  $\sigma_i$ , определенные из спектров заторможенных трансляций, а также времена релаксации  $\tau_i$ , найденные из АКФ, как и ожидалось, с достаточной точностью удовлетворяют соотношению  $\sigma_i = 1/\tau_i$  при условии использования комплементарных моделей для  $\hat{C}_{vv}(t)$  и  $S_{vv}(\omega)$ .

3. Интересно отметить, что на спектре заторможенных трансляций иона  $\text{ClO}_4^-$  проявляются три полосы (1, 2 и 3), близкие по своим характеристикам к соответствующим полосам на спектре метанола.

Для иона  $\text{Li}^+$  спектральная функция  $S_{vv}(\omega)$  была представлена в виде

$$S_{vv}(\omega) = \sum_{i=1,2,3,5} C_i \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_i)^2}{4\sigma_i^2}\right) + C_4 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_i)^2 / \sigma_4^2}, \quad (10)$$

с параметрами, приведенными в табл. 4. Второе слагаемое в ур. (10) описывает Лоренцовый тип наиболее интенсивной полосы на спектрах заторможенных трансляций иона лития (рис. 2, внизу). Как известно, обратным Фурье-образом функции Лоренца является экспоненциальная зависимость типа  $\exp(-t/\tau)$ , что и было учтено при построении модели временной эволюции  $\hat{C}_{vv}(t)$  для  $\text{Li}^+$ .

Соответствующая АКФ для иона  $\text{Li}^+$  была представлена в виде

$$\hat{C}_{vv}(t) = \sum_{i=2,3,5} C'_i \exp\left(-t^2 / \tau_i^2\right) \cos(\omega_i t) + C'_4 \exp(-t/\tau_4) \cos(\omega_4 t). \quad (11)$$

Уравнение (10) является приближенным Фурье-образом ур. (11), параметры которого также представлены в табл. 4. Самый низкочастотный пик на  $S_{vv}(\omega)$  при построении модели для  $\hat{C}_{vv}(t)$  не удается воспроизвести вследствие малости его интенсивности и близости его частоты к нулю.

**Таблица 4.** Параметры ур.(10) и (11) для спектров заторможенных трансляций и АКФ поступательной скорости иона  $\text{Li}^+$  (в системе II) размерности величин такие же как в табл. 2 и 3).

Параметры ур.(10) для спектральной функции $S_{vv}(\omega)$				
$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$
$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$
$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
1.5	5.8	6.8	13.8	12
4.4	11.6	42.5	109.37	80
0.0023	0.0062	0.0062	0.0326	0.0011
Параметры ур. (11) для АКФ $\hat{C}_{vv}(t)$				
—	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$
—	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$
—	$C'_2$	$C'_3$	$C'_4$	$C'_5$
—	0.18	0.18	0.081	0.053
—	11.6	42.3	109.8	80
—	0.07	0.07	0.81	0.06

Анализ результатов таблицы 4 показывает хорошее совпадение параметров модели трансляционного движения иона  $\text{Li}^+$  ( $\omega_i, \sigma_i = 1/\tau_i$ ), определенных по  $\hat{C}_{vv}(t)$  и  $S_{vv}(\omega)$ , что свидетельствует об адекватности выбранной модели.

### Заключение

С целью построения аналитических моделей временной зависимости АКФ скорости ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в метаноле, представляющих интерес для теоретического расчета количественных характеристик трансляционной динамики ионов в электролитных растворах, выполнено МД моделирование (компьютерный эксперимент) чистого растворителя и бесконечно разбавленных растворов ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в метиловом спирте при 298.15 К. Для выяснения колебательного характера АКФ поступательной скорости ионов проведен спектральный анализ Фурье-образов АКФ – спектров заторможенных трансляций.

Показано, что спектральные функции  $S_{vv}(\omega)$  могут быть удовлетворительно описаны суммой функций Гаусса и Лоренца или их модификаций.

С привлечением спектрального анализа установлено, что АКФ  $\hat{C}_{vv}(t)$  ионов и молекул растворителя с удовлетворительной точностью могут быть представлены набором релаксационных функций вида  $\exp(-t^2/\tau^2)\cos(\omega t)$  и  $\exp(-t/\tau)\cos(\omega t)$  либо их модификаций. При этом времена релаксации и частоты соответствующих колебательных процессов могут быть непосредственно получены из спектрального анализа функций  $S_{vv}(\omega)$ , которые, в свою очередь, можно получить с помощью ДИК-спектроскопии.

Установлено, что колебательные моды растворителя во многом определяют колебательные моды  $\hat{C}_{vv}(t)$  ионов, низкочастотные в случае  $\text{ClO}_4^-$  и высокочастотные в случае  $\text{Li}^+$ . Интенсивное взаимодействие иона  $\text{Li}^+$  с молекулами растворителя приводит к появлению интенсивных высокочастотных мод на АКФ этого иона, обусловленных колебаниями иона в клетке молекул, образующих первичную сольватную оболочку.

### Литература

1. Калугин О.Н. Вест. Харьк. нац. ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9 (32). С. 13-46.
2. Chong S.-H., Hirata F. J. Chem. Phys. 1998. V.108. №17. P.7339-7349.
3. Chong S.-H., Hirata F. J. Chem. Phys. 1999. V.111. №8. P.3654-3667.
4. Hirata F., Chong S.-H. J. Chem. Phys. 1999. V.110. №3. P.1835-1836.
5. Biswas R., Bagchi B. 1997. V.106. №13. P.5587-5598.
6. Bagchi B. J. Phys. Chem. 1998. V.109. №10. P.3989-3993.
7. Chandra A., Bagchi B. J. Phys. Chem. B. 2000. V.104. №39. P.9067-9080.
8. Zwanzig R. In: Lectures in Theoretical Physics, W.E. Britton, B.W. Downs, J. Downs, eds. Wiley Interscience, New York, 1961, Vol. III. P. 135.
9. Lee S.H., Rasaiah J.C. J. Chem. Phys. 1994. V.101. №8. P.6964-6974.
10. Lee S.H., Rasaiah J.C. J. Phys. Chem. 1996. V.100. №4. P.1420-1425.
11. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Хим. Физика. 2002. Т.21. № 7. С.16-29.
12. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press. 1987. 387 p.
13. Haberlandt V., Fritzsch S., Peinl G., Heinzinger K. Molekulardynamik. Grundlagen und Anwendungen. Friedr. Wisbaden: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH. 1995. 252 S.
14. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вест. Харьк. ун-та. 1999. № 454. Химия. Вып. 4 (27). С. 58-79.
15. Haughney M., Ferrario M., McDonald I. R. J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. No. 19. P. 4934-4940.
16. Bianchi L., Kalugin O.N., Adya A.K., Wormald C.J. Molec. Simul. 2000. Vol. 25. P. 321-338.
17. Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J., Waldman M., Hagler A.T. J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 107. P. 7243-7352.
18. Heinje G., Luck W.A.P. J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. No. 2. P. 331-338.
19. Singh U. C., Kollman P. A.. J. Comp. Chem. 1984. Vol. 5. No. 2. P.129-145.
20. Besler B. H., Merz K. M., Kollman Jr. A. , Kollman P. A. J. Comp. Chem. 1990. Vol.11. No. 4. P. 431-439.

*Поступила в редакцию 22 сентября 2003 г.*

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). O.N. Kalugin, Ya.V. Kolesnik. Microscopic models of translational dynamics of ions and solvent molecules in electrolyte solutions of methanol.

The analytical models for autocorrelation function (ACF) of translational velocity of the centre of mass of  $\text{Li}^+$  and  $\text{ClO}_4^-$  ions and solvent molecules in the methanol solutions have been proposed on the basis of the results of MD simulations and spectral analysis of hindered translation of these particles. A significant influence of vibrational modes of the solvent on ion ACFs has been shown. It is established that formation of the strong solvation shell around the  $\text{Li}^+$  ion caused high frequency vibrational modes in its ACF.