

УДК 544.72:536.77

**ЯВЛЕНИЕ ВЫТЕСНЕНИЯ АТОМАРНОГО ИОНА ИЗ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ
В УСЛОВИЯХ ПЛОСКОЙ НАНОПОРЫ****С.В. Шевкунов**

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет им. Петра Великого, Россия
E-mail: shevk54@mail.ru

Статья поступила 5 ноября 2014 г.

Методом компьютерного моделирования с использованием разработанной ранее детализированной модели межмолекулярных взаимодействий, включающей поляризацию, эффекты переноса заряда и непарные силы ковалентного типа, исследованы структура и устойчивость гидратной оболочки однозарядных ионов натрия и хлора в условиях плоских пор наноскопической ширины. Установлено, что эффект вытеснения атомарного иона из собственной гидратной оболочки, обнаруженный ранее независимыми авторами в условиях объемных паров воды, устойчиво воспроизводится и в наноскопических порах. В то же время если вне поры вытеснение иона из гидратной оболочки приводит к потере термодинамической устойчивости системы и при достаточном давлении вызывает лавинообразную конденсацию, в условиях нанопоры термодинамическая устойчивость комплекса после вытеснения иона сохраняется. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что вытеснение иона из собственной гидратной оболочки является универсальным явлением, охватывающим большинство, если не все, атомарные и, возможно, некоторые молекулярные ионы.

DOI: 10.15372/JSC20160112

Ключевые слова: гидратация ионов, структура гидратной оболочки, наноструктуры, супрамолекулярные структуры, термодинамическая устойчивость молекулярной структуры, компьютерное моделирование на молекулярном уровне, метод Монте-Карло.

ВВЕДЕНИЕ

В естественной воздушной среде даже в условиях экстремально низкой относительной влажности все ионы гидратированы и несут от нескольких до нескольких десятков молекул воды [1–4]. В явлениях электропроводности и статического электричества в атмосфере приходится иметь дело не со свободными ионами как таковыми, а с кластерными ионами, представляющими собой заряженные молекулярные комплексы. Относительно высокий собственный дипольный момент молекул воды обеспечивает их удержание в сильно неоднородном электрическом поле ионов, а быстрое ослабление поля с расстоянием от иона предотвращает лавинообразный рост комплекса. Состояние атмосферы в отношении ее электрических свойств следует характеризовать как разреженная холодная кластерная плазма, степень ионизации которой в значительной степени зависит от гидратации носителей зарядов.

Гидратированные заряды обладают рядом характерных свойств, которые качественно отличают их поведение от поведения свободных зарядов в плазме. В обычной плазме рекомбинация сопровождается перестройками в электронных оболочках ионов, в результате которой ионы трансформируются в электронейтральные атомы. В кластерной плазме гидратированные

ионы противоположных знаков могут объединяться в ионные пары без обмена электронами. В результате формирования гидратированной ионной пары ионы не превращаются в электро-нейтральные атомы, а продолжают свое существование в форме заряженных частиц, растворенных в микрокаплях воды.

Образование таких электронеитральных комплексов в поле нерекombинировавших ионных пар является причиной накопления обширной популяции устойчивых кластеров молекул воды в верхних слоях атмосферы и аномально интенсивной полосы поглощения в нисходящих потоках электромагнитного излучения в ИК области, соответствующей частотам колебаний в водородных связях [1]. Накопление нерекombинировавших ионных пар в кластерах молекул воды ответственно за аномально высокий коэффициент отражения электромагнитных волн сантиметрового диапазона от радиоактивного облака в естественной атмосфере [2, 5]. Ионизация в кластерах молекул воды объясняет высокий коэффициент адсорбции хлористого водорода на поверхности льда как ключевого звена в механизме циклического разрушения озонового защитного слоя в стратосфере [6—12]. Интенсивное формирование нерекombинировавших гидратированных ионных пар представляет одну из вероятных гипотез механизма накопления энергии в шаровой молнии [13, 14].

Гидратация ионов у твердых поверхностей [15, 16] требует специального изучения. Такие условия реализуются в реакциях на поверхностях катализаторов и на электродах в аккумуляторных батареях. Реальные поверхности могут иметь сложный рельеф и множественные кристаллические дефекты, которые часто создают преднамеренно с целью увеличить удельную поверхность или обеспечить контакт трех фаз — жидкой, твердой и газообразной. Даже если жидкий электролит контактирует с твердой поверхностью, в зависимости от ее смачиваемости, насыщающего давления пара на границе может оказаться недостаточно для проникновения электролита в пору, и гидратация заряда в такой поре будет соответствовать условиям гидратации в парах воды.

От структуры гидратной оболочки иона зависит его подвижность и реакционная способность. Первоначально предполагалось, что гидратация ионов в парах воды происходит аналогично гидратации в жидких растворах. Считалось, что ион обволакивается молекулами равномерно со всех сторон, в результате чего образуется сферически-симметричная оболочка. Однако компьютерное моделирование, выполненное независимыми авторами в 1980—90-х годах, с различными моделями межмолекулярных взаимодействий (см. [3, 17, 18] и ссылки там) показало, что гидратация аниона хлора в парах воды не соответствует этим представлениям. После того, как количество молекул, координирующих ион, превышает 10—15, они собираются с одной стороны от иона — ион вытесняется из собственной гидратной оболочки, а оболочка трансформируется в компактный кластер. Ион в такой системе занимает положение на поверхности кластера. Поверхностные состояния иона хлора устойчиво воспроизводились при комнатных температурах, но после повышения температуры более чем на 100°, нивелировались.

В литературе развернулась дискуссия о причинах этого явления [19]. В качестве возможных объяснений выдвигались гипотезы, основанные на высокой поляризуемости иона хлора, его относительно больших размерах, а также поляризуемости и относительно большого собственного дипольного момента молекул воды. Каждый из этих факторов действует в пользу наблюдаемого явления, однако оставалось неясным, все ли факторы в соизмеримой степени ответственны за наблюдаемый эффект, или среди них существует единственный, ведущий фактор.

В [4] в детализированной модели взаимодействий, согласованной с экспериментальными данными по свободной энергии реакций присоединения молекул пара [20], эффект вытеснения из собственной гидратной оболочки воспроизведен для однозарядного положительного иона натрия, а в [21] — для иона гидроксила. Полученные данные позволили предположить, что явление имеет универсальный характер и может наблюдаться не только для иона хлора, но и для большинства атомарных ионов. Оставалось невыясненным, как условия гидратации способны влиять на это явление. В частности, неисследованным оставался вопрос о возможности его наблюдения в условиях гидратации на поверхностях и в наноскопических порах.

В представленной работе содержится отчет о первых результатах наблюдения указанного эффекта в условиях наноскопического объема в форме плоской поры. Чтобы отделить фактор ограниченного объема от факторов, обусловленных конкретной кристаллической структурой стенок, исследуется гидратация в условиях модельной поры с плоскими бесструктурными стенками. Цель работы состоит в оценке влияния ограниченного объема на механизм гидратации. Конкретной задачей является выяснение того, будет ли явление вытеснения иона из собственной гидратной оболочки наблюдаться в плоской наноскопической поре. Предстоит выяснить, ослабляют или усиливают это явление условия ограниченного объема и как это явление связано с термодинамической устойчивостью гидратной оболочки в поре.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЯВЛЕНИЯ

Хотя эффект вытеснения иона хлора из собственной гидратной оболочки был воспроизведен независимыми авторами, оставалось сомнение в том, не является ли наблюдаемое явление артефактом применяемой модели межмолекулярных взаимодействий [22]. В [23] приведено тестирование используемой традиционной модели взаимодействий. Проверке подвергалась способность модели воспроизвести экспериментальные данные по свободной энергии и энтропии первых шести реакций присоединения молекул воды к гидратной оболочке иона. Компьютерное моделирование методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле показало, что традиционная модель не в состоянии воспроизвести экспериментальные данные с удовлетворительной точностью. Расхождения в расчете на одну реакцию составляли несколько $k_B T$, причем простыми коррекциями численных значений параметров взаимодействий устранить это расхождение одновременно во всех реакциях не удавалось. Модель была не в состоянии правильно воспроизвести ход свободной энергии от одной реакции к другой. Погрешности модели накапливались вместе с ростом гидратной оболочки и в области средних размеров приводили к катастрофически быстро растущим погрешностям в работе формирования и скорости нуклеации. Анализ показал, что причины расхождений с экспериментом лежали в недостаточно детальном учете непарных взаимодействий на малых расстояниях.

Чтобы решить эту проблему, в [24] описаны разработанная детализированная модель взаимодействий и выполненные прецизионные статистические тестовые расчеты. Кроме электростатических, обменных, дисперсионных и поляризационных взаимодействий в форме первого члена мультипольных разложений модель в явной форме содержала непарные взаимодействия ковалентного типа, эффекты насыщения связей, частичного экранирования и переноса избыточного заряда, а для систем, содержащих более одного иона, также и эффекты частичного переноса заряда между противоионами. Численные значения параметров были восстановлены из условия согласования с точностью до десятой доли $k_B T$ (точности экспериментальных значений) с экспериментальными данными по свободной энергии первых шести реакций присоединения молекул воды, а также с экспериментальными данными по частотам нормальных колебаний и квантово-механическими расчетами длин и углов межмолекулярных связей в основном квантовом состоянии.

В рамках созданной модели удалось представить непарные взаимодействия в такой аналитической форме, в которой объем компьютерных вычислений на каждом шаге статистического моделирования увеличивался с количеством молекул линейно, а не квадратично, как в традиционных непарных моделях. Это позволило существенно увеличить объем накапливаемой статистики и понизить статистическую погрешность расчетов вплоть до сотых долей $k_B T$, т.е. превысить в этой части вычислений точность соответствующих экспериментальных измерений.

Результаты компьютерного моделирования с применением детализированной модели взаимодействий показали [3], что вытеснение иона из собственной гидратной оболочки устойчиво воспроизводится при комнатных температурах, т.е. наблюдаемый эффект не является артефактом недостаточно точной модели, применяемой до этого. Вытеснение иона на поверхность молекулярного кластера не является также и следствием относительно больших размеров иона хлора. В [4] этот эффект воспроизведен и для существенно меньшего по размерам иона натрия.

Анализ показал, что одной из существенных движущих факторов наблюдаемого явления служат поляризационные взаимодействия — поляризация иона в реактивном поле гидратного сгустка. Энергия поляризации иона зависит от поля молекул E квадратично ($-\alpha E^2/2$). Если поляризуемость иона α достаточно высока, энергия поляризации может при достаточном количестве молекул в системе существенно превышать по абсолютной величине энергию теплового движения $k_B T$ и в этом случае определять энергетически наиболее выгодные конфигурации системы. Наиболее низкой энергией обладают такие конфигурации, в которых поля отдельных молекул складываются, а квадратичная зависимость от поля существенно усиливает эффект. Наиболее оптимальным расположением молекул, удовлетворяющим этому условию, является их локализация с одной стороны от иона. В этом случае гидратный сгусток поляризуется в поле иона — дипольные моменты молекул ориентируются преимущественно в сторону иона, и собственные электрические поля молекул складываются, обеспечивая более низкую энергию поляризации иона. В противоположном случае, при равномерном расположении молекул вокруг иона их поля взаимно компенсируются и не вызывают поляризации иона.

Из двух возможных состояний конфигурация с асимметричной по отношению к иону локализацией молекул обладает более низкой энергией U , но одновременно, как отвечающая более плотной упаковке частиц, и более низкой энтропией S . Конкуренция энергетической и энтропийной составляющих в свободной энергии $F = U - TS$ зависит от температуры T . С понижением температуры роль энергетической составляющей растет. Усиление эффекта с понижением и ослабление с повышением температуры говорит о том, что эффект является энергетическим, а не энтропийным, а его заметная зависимость от температуры свидетельствует о соизмеримости энергетических и энтропийных вкладов.

В ранних исследованиях один из движущих факторов вытеснения иона из гидратной оболочки оставался вне поля зрения. Этим фактором является интенсивное образование водородных связей между молекулами в состоянии, когда они располагаются в стороне от иона. В противоположность ему, в состоянии, когда молекулы располагаются равномерно вокруг иона, они формируют цепочки, радиально расходящиеся от иона. Отталкивание между сильно поляризованными в поле иона цепочками препятствует образованию водородных связей.

Образование водородных связей после вытеснения иона на поверхность кластера сопровождается понижением энергии и энтропии. Устойчивая сеть водородных связей формируется только после накопления необходимого минимального количества молекул, когда среднее количество ближайших соседей превысит некоторое пороговое значение. Если эффект понижения энергии превышает обратный эффект понижения энтропии, свободная энергия состояния может оказаться ниже, а состояние термодинамически более устойчивым. По крайней мере, с понижением температуры такое соотношение в пользу энергетического фактора рано или поздно должно наступить.

Существенная роль фактора интенсивного образования водородных связей после вытеснения иона из кластера подтверждена результатами [4], где эффект вытеснения уверенно воспроизводился для однозарядного иона натрия, при том, что ион натрия никак нельзя отнести к ионам с высокой поляризуемостью: эффективная поляризуемость иона натрия в водных растворах ($7,9 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^3$) в 50 раз ниже поляризуемости иона хлора ($3,59 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$).

В [4] в связи с явлением вытеснения иона на поверхность микрокапли проанализированы причины потери термодинамической устойчивости образующегося около иона гидратного сгустка. Вытеснение иона из микрокапли делает ее по своим термодинамическим свойствам близкой к гомогенному зародышу конденсированной фазы, лавинообразный рост которого в парах воды сопряжен с преодолением барьера свободной энергии. Хорошо известно, что термодинамическая неустойчивость гомогенных зародышей обусловлена положительными поверхностными вкладами в их свободной энергии, которые с ростом числа молекул N в микрокапле растут медленнее ($\propto N^{2/3}$, в капиллярном приближении), чем объемные вклады ($\propto N$), обеспечивая выпуклую форму кривой зависимости энергии Гиббса микрокапли от ее размера $\frac{\partial^2 G(N, p, T)}{\partial N^2} < 0$

и в определенном диапазоне значений давления пара p наличие максимума на кривой работы образования $A(N, p, T) = G(N, p, T) - N\mu(p, T)$, где $\mu(p, T)$ — химический потенциал молекул пара. Положение этого максимума удовлетворяет условию равновесия между микрокаплей и паром $\mu_a(N, p, T) = \mu(p, T)$, где $\mu_a(N, p, T) \equiv \frac{\partial G(N, p, T)}{\partial N}$ — химический потенциал молекул микрокапли,

и отвечает размеру критического зародыша.

Термодинамическая неустойчивость равновесия с паром является характерным свойством гомогенных микрокапель. Естественно ожидать, что вытеснение иона из микрокапли должно способствовать термодинамической неустойчивости последней. Действительно, в [4] обнаружено, что в процессе своего роста в поле иона гидратная оболочка переходит из состояния устойчивого в состояние неустойчивого равновесия с паром. Об этом свидетельствует изменение знака второй производной энергии Гиббса от положительного к отрицательному. Точка кризиса устойчивости N^* , разделяющая эти два режима на кривой энергии Гиббса, является точкой перегиба

региба $\left. \frac{\partial^2 G(N, p, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N^*} = 0$. Ее положение не зависит от давления пара и является характерной

стикой микрокапель как таковых. В [4] высказано предположение, что вытеснение иона на поверхность микрокапли смещает кризис N^* в область меньших размеров, усиливая неустойчивость системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ НАНОПОРЫ

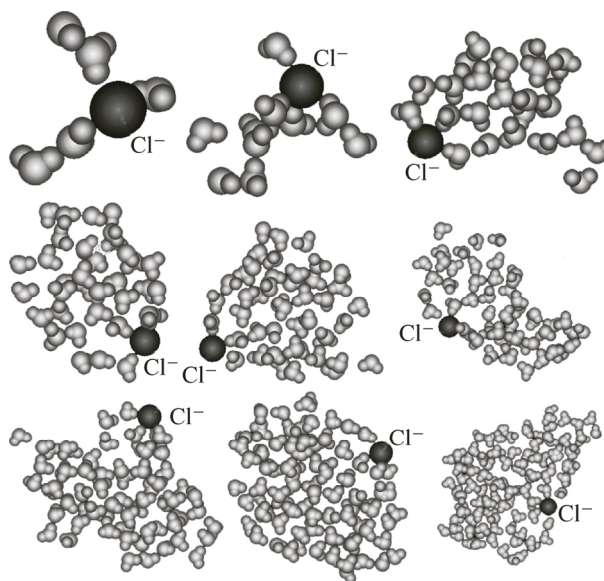
В условиях наноскопической полости уменьшается конфигурационный объем системы, что с неизбежностью сопровождается понижением энтропии. Поэтому можно ожидать, что энергетический эффект, каковым является вытеснение иона из гидратной оболочки, в условиях поры может не только не исчезнуть, но даже усилиться. С другой стороны, если, исходя из результатов компьютерного моделирования [3, 4], предположить, что кризис устойчивости и эффект вытеснения иона из микрокапли — жестко скоррелированные явления, можно ожидать, что эффект вытеснения иона из молекулярного кластера в условиях поры будет способствовать снижению устойчивости гидратной оболочки.

Для выяснения, какой из двух факторов окажется превалирующим, мы выполнили компьютерное моделирование гидратации однозарядных ионов хлора Cl^- и натрия Na^+ с применением детализированной модели взаимодействий [24]. В явном виде моделировались молекулы в пределах плоской поры с бесструктурными стенками, установленными на расстояниях до 2 нм. Ион фиксировался посередине между стенками поры. Периодические граничные условия не накладывались. Термическое равновесие с паром моделировалось методом статистического ансамбля. Применяемый метод соответствует принципиально точному учету всех пространственных межмолекулярных корреляций в системе.

Алгоритм расчетов строился на последовательном наращивании количества молекул N в области моделирования от 1 до 100 с шагом в одну молекулу. Для каждого значения N методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле [3] численно рассчитывались энергия Гиббса (свободная энергия), внутренняя энергия и энтропия системы, вычислялись кривые работы образования, анализировались пространственные корреляционные функции и распределение молекул вокруг иона. Таким образом, на молекулярном уровне выполнен прецизионный расчет термодинамических функций системы, свободный от приближений сплошных сред и теории среднего поля.

Эволюция в форме распределения молекул вокруг иона хлора в нанопоре свидетельствует о вытеснении иона из гидратной оболочки после превышения ее размера порогового значения в 10—15 молекул (рис. 1). Таким образом, в условиях нанопоры эффект вытеснения иона сохраняется в столь же выраженной форме, что и в условиях гидратации вне поры. Заметного сдвига в величине минимального размера кластера, необходимого для формирования поверх-

Рис. 1. Кластер молекул воды, растущий в поле иона Cl^- в плоской модельной поре с бесструктурными стенками шириной 0,5 нм при температуре 298 К. Вид в направлении, перпендикулярном плоскости поры



ностных состояний иона, не наблюдается. Эффект нивелируется при повышении температуры относительно комнатной примерно на 100° .

В области малых размеров молекулы координируют ион равномерно со всех сторон, причем расчеты энтропии реакций присоединения на фоне термических флуктуаций показали, что в среднем наиболее жесткая конструкция формируется на этапе присоединения к иону хлора пятой молекулы: энтропия присоединения пятой молекулы наиболее

низкая. Присоединение шестой молекулы сопровождается резким ростом энтропии, который обусловлен дефицитом свободного места в первом гидратном слое и присоединением молекулы к одной из пяти уже находящихся в первом слое молекул. Следующие присоединяющиеся молекулы формируют короткие молекулярные цепочки, радиально расходящиеся от иона.

Вытеснение иона на поверхность кластера сопровождается формированием между молекулами сети водородных связей — кластер становится более компактным, энтропия и энергия понижаются. Хотя энергетическая и энтропийная составляющие в свободной энергии при комнатных температурах соизмеримы, энергетическая компонента после превышения порогового значения размера в 10—15 молекул превалирует, делая поверхностные состояния иона термодинамически более выгодными.

При комнатных температурах возвращение иона во внутреннюю часть кластера происходит, когда размер кластера достигает значений в несколько сот молекул. При таких размерах не остается места для образования прочных связей со стороны гидратного сгустка, и термодинамически выгодным становится заполнение вакантных мест со стороны от иона, свободной от молекул.

В первом приближении условия плоской нанопоры соответствуют понижению размерности кластера — переходу от трехмерного к плоскому образованию. С понижением размерности уменьшается среднее количество ближайших соседей и возможность формирования плотной сети водородных связей. С другой стороны, в плоском кластере наряду с ослаблением фактора водородных связей естественно ожидать также и ослабление фактора поляризации иона. Соотношение между ними в плоской поре может отличаться от условий вне поры.

Чтобы оценить значение фактора высокой поляризуемости иона хлора, сравнительное моделирование в условиях нанопоры выполнено нами также для однозарядного катиона натрия, относящегося к разряду ионов с низкой поляризуемостью. Получены картины распределения молекул около иона (рис. 2), совпадающие с аналогичными картинами для аниона хлора. При применении детальной модели взаимодействий эффект вытеснения иона из гидратной оболочки воспроизводится и в случае иона с низкой поляризуемостью. Это означает, что фактор интенсивного образования водородных связей в кластере с вытесненным из него ионом действует и в условиях нанопоры. По всей видимости, устойчивости этого фактора к переходу от объемного к плоскому кластеру способствует относительно небольшое количество ближайших соседей (равное четырем), которые требуются для насыщения всех водородных связей молекулы воды.

Потеря устойчивости гидратной оболочки иона хлора, по всей видимости, является прямым следствием его выталкивания из кластера: размер системы, соответствующий кризису

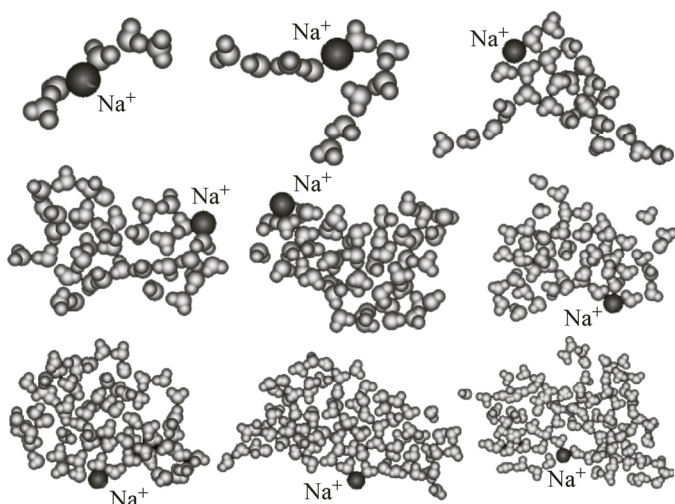


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для иона Na^+

устойчивости, близок к размеру, достаточно для выталкивания иона на поверхность кластера. В объемных парах воды после вытеснения иона на поверхность микрокапли последняя не может находиться в устойчивом равновесии с паром. При увеличении плотности пара на таких ядрах происходит лавинообразная конденсация, а при ее уменьшении часть молекул покидает кластер, ион возвращается в его внутреннюю область, и система стабилизируется.

В [4] высказано предположение о том, что в условиях гидратации в парах воды вытеснение иона на поверхность микрокапли усиливает ее термодинамическую неустойчивость и смещает точку кризиса в сторону меньших размеров. Сохраняется ли в условиях плоской нанопоры подобная связь между вытеснением иона и устойчивостью системы, или состояние с вытесненным ионом может находиться в поре в термодинамическом равновесии с паром — зависит от результата сложения множества встречных факторов.

Компьютерное моделирование показало [3, 4], что кризис устойчивости гидратной оболочки в объемных парах воды наблюдается как для иона с высокой поляризуемостью (аниона хлора), так и для иона с низкой поляризуемостью (катиона натрия). Признаком кризиса устойчивости является наличие точки перегиба на зависимости энергии Гиббса микрокапли от ее размера и как следствие наличие на кривой работы гидратации при соответствующем давлении пара двух экстремумов — минимума и максимума. На рис. 3 представлен пример такой кривой, полученной для катиона натрия. Схожие по своей форме зависимости получены и для аниона хлора.

Кризис устойчивости для обоих ионов наблюдался и после повышения температуры более чем на 100° , когда эффект вытеснения иона исчезал. Кризис устойчивости, будучи малочувствительным к повышению температуры, в то же время исчезает в условиях нанопоры. На рис. 4 представлены кривые работы гидратации катиона натрия в плоских порах в области давлений пара, близких к равновесным по отношению к гидратной оболочке. Монотонно спадающая

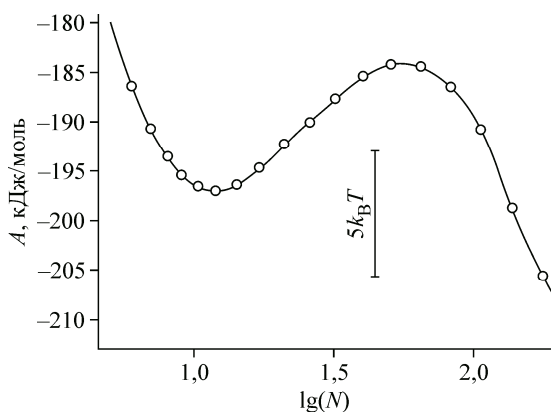


Рис. 3. Работа гидратации иона Na^+ в парах воды вне поры при температуре 273 К в области размеров гидратного сгустка, отвечающего кризису устойчивости

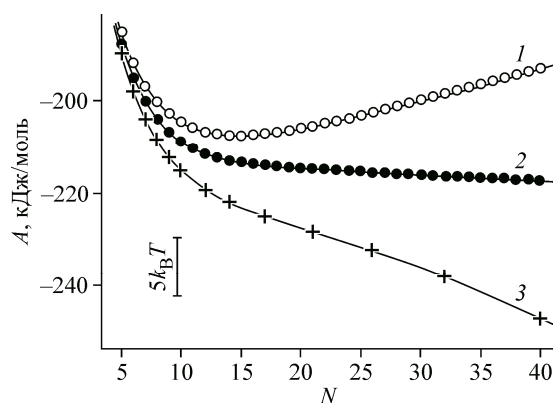


Рис. 4. Работа гидратации иона Na^+ в условиях плоской модельной поры с бесструктурными стенками шириной 0,5 нм (1) и 0,7 нм (2), а также в парах воды вне поры (3) при температуре 298 К

кривая, отвечающая более широкой поре, соответствует лавинообразной конденсации, а растущая, отвечающая более узкой поре — устойчивому равновесию гидратной оболочки с паром. Гидратация в более узкой поре требует более высокого давления пара.

Все кривые работы образования, полученные в порах данной ширины как для иона хлора, так и для иона натрия, не имеют точек перегиба. Кризис устойчивости в порах отсутствует.

Кривые свободной энергии в поре вогнутые $\left(\frac{\partial^2 G(N, p, T)}{\partial N^2} > 0\right)$, и гидратный сгусток, формирующийся в стороне от иона, термодинамически устойчив. Это обстоятельство кардинально отличает механизм гидратации ионов в нанопорах от гидратации в объемных парах воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты следует резюмировать следующим образом.

Вытеснение иона из собственной гидратной оболочки в парах воды не является свойством, специфическим для иона хлора, но, по всей видимости, является универсальным явлением, охватывающим большинство, если не все, атомарные ионы, а также и некоторые относительно небольшие молекулярные ионы.

В объяснении механизма вытеснения иона из собственной гидратной оболочки до сих пор оставался существенно недооцененным фактор интенсивного формирования водородных связей, в качестве причины, толкающей ион из внутренней области молекулярного кластера на его поверхность, и переоценен фактор поляризации иона. Следует считать образование водородных связей наряду с поляризацией иона реактивным полем кластера существенным, а в случае ионов с низкой поляризуемостью — ведущим фактором.

В условиях ограниченного объема плоской нанопоры с гидрофобными стенками явление вытеснения иона из собственной гидратной оболочки имеет место как для ионов с высокой, так и низкой поляризуемостью. Пороговая граница эффекта в порах практически не смещена.

В плоских порах шириной порядка 1 нм и меньше отсутствует эффект перехода от устойчивых к неустойчивым состояниям растущей гидратной оболочки (кризис устойчивости). Термодинамическая устойчивость сохраняется во всем диапазоне размеров.

В противоположность гидратации в объемных парах воды в условиях плоской нанопоры вытеснение иона из молекулярного кластера не приводит к потере его устойчивости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 13-03-00062_а и Российского научного фонда, проект 16-17-10062.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carlson H.R.* // J. Appl. Phys. – 1981. – **52**, N 5. – P. 3111.
2. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. – 1998. – **363**, № 2. – С. 215. [*Shevkunov S.* // Doklady Phys. Chem. – 1998. – **363**, N 1-3. – P. 392.]
3. *Шевкунов С.В.* // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 9. – С. 1702. [*Shevkunov S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – **85**, N 9. – P. 1584.]
4. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. – 2011. – **73**, № 2. – С. 267. [*Shevkunov S.* // Colloid J. – 2011. – **73**, N 2. – P. 275.]
5. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. – 2001. – **119**, № 3. – С. 485. [*Shevkunov S.* // JETP. – 2001. – **92**, N 3. – P. 420.]
6. *Toon O.B., Turco R.P.* // Scientific American. – 1991. – N 6. – P. 40.
7. *Lelieveld J., Crutzen P.J.* // Nature. – 1990. – **343**. – P. 227.
8. *Xu S.C.* // J. Chem. Phys. – 1999. – **111**, N 5. – P. 2242.
9. *Ying L.M., Zhao X.C.* // J. Chem. Phys. A. – 1997. – **101**, N 36. – P. 6807.
10. *Bianco R., Hynes J.T.* // J. Chem. Phys. A. – 1998. – **102**, N 2. – P. 309.
11. *Xu S.C., Zhao X.C.* // J. Chem. Phys. A. – 1999. – **103**, N 13. – P. 2100.
12. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. – 2004. – **66**, № 2. – С. 248. [*Shevkunov S.* // Colloid J. – 2004. – **66**, N 2. – P. 216.]
13. *Стаханов И.П.* О физической природе шаровой молнии. – М.: Энергоатомиздат, 1985.

14. Шевкунов С.В. // Химия высоких энергий. – 2005. – **39**, № 6. – С. 405. [Shevkunov S. // High Energy Chem. – 2005. – **39**, N 6. – P. 351.]
15. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 2005. – **402**, № 1. – С. 41. [Shevkunov S. // Doklady Phys. Chem. – 2005. – **50**, N 5. – P. 234.]
16. Шевкунов С.В. // Докл. АН. – 2013. – **449**, № 4. – С. 402. [Shevkunov S. // Doklady Phys. Chem. – 2013. – **58**, N 4. – P. 121.]
17. Dang L.X., Smith D.E. // J. Chem. Phys. – 1993. – **99**, N 9. – P. 6950.
18. Coe J. // J. Phys. Chem. A. – 1997. – **101**, N 11. – P. 2055.
19. Herce D.H., Perera L., Darden T.A., Sagui C. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P. 024513.
20. Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle P. // J. Phys. Chem. – 1970. – **74**, N 7. – P. 1466.
21. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. – 2008. – **70**, № 6. – С. 837. [Shevkunov S. // Colloid J. – 2008. – **70**, N 6. – P. 784.]
22. Шевкунов С.В. // Докл. АН. – 1997. – **356**, № 5. – С. 652. [Shevkunov S. // Doklady Phys. Chem. – 1997. – **356**, N 4-6. – P. 341.]
23. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 6. – С. 1108. [Shevkunov S. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2009. – **83**, N 6. – P. 972.]
24. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. – 2010. – **72**, № 1. – С. 78. [Shevkunov S. // Colloid J. – 2010. – **72**, N 1. – P. 93.]