https://doi.org/10.26565/2220-637X-2025-45-03 ISSN 2220-637X
УДК: 543.1

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ПЕРТЕХНАТ-ІОНА

М. М. Волобуєв[a], А. М. Корогодська[b], А. В. Крамаренко[c], О. В. Сьомкіна[d], Я. В. Колесник[e]

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

a) maksym.volobuyev@karazin.ua https://orcid.org/0000-0001-9779-1176
b) Alla.Korohodska@khpi.edu.ua https://orcid.org/0000-0002-1534-2180
c) andrii.kramarenko@khpi.edu.ua https://orcid.org/0000-0002-5479-7532
d) Olena.Somkina@kname.edu.ua https://orcid.org/0009-0000-8608-1849
e) ykolesnik@karazin.ua https://orcid.org/0000-0002-9569-4556

Проведене моделювання водного розчину пертехнат-іона методом молекулярної динаміки. Було розраховано значення ентальпії сольватації цього іона, функції радіального розподілу, поточні координаційні числа та автокореляційні функції. На підставі проведених розрахунків запропоновано модель розташування молекул води у найближчому оточенні пертехнат-іона. Показано, що молекули води у контексті трансляційної динаміки поводять себе однаково у першій та другій сольватній оболонках та в об'ємі розчину.

Ключові слова: молекулярно-динамічне моделювання, функція радіального розподілу, поточне координаційне число, автокореляційна функція.

Вступ

Вперше з метою діагностування захворювання щитоподібної залози пертехнат-аніон $^{99m}TcO_4^-$ використали в 1961 році [1].

Ізотоп технецію ^{99m}Tc у складі ін'єкції з пертехнатом натрію використовується для сцинтиграфії щитоподібної залози: ізотоп технецію ^{99m}Tc розподіляється організмом і концентрується в щитоподібній залозі. При цьому отримується пряме зображення щитоподібної залози. Так само за допомогою ін'єкції з пертехнатом натрію можна візуалізувати слинні залози і слизові оболонки шлунку [2].

Пряме видалення TcO_4^- з водного розчину ядерного палива є складною й актуальною екологічною проблемою [3-5].

Сучасні методи квантово-хімічного та молекулярно динамічного моделювання активно застосовуються для вивчення взаємодій TcO_4^- у розчині в останні роки [6-9].

Молекулярно-динамічне (МД) моделювання нескінченно розведеного розчину пертехнат-іона дає змогу більш детально описати структуру сольватної оболонки цього іона, визначити її кількісні характеристики (координаційні числа, орієнтацію молекул розчинника навколо пертехнат-іона). Дослідження динаміки самого іона, а також молекул води у його сольватних оболонках, дозволяє визначити коефіцієнти дифузії, що є важливими характеристиками, які у подальшому можуть бути порівняні з експериментальними даними. Опис динаміки пертехнат-іона у водному розчині допоможе зробити перший крок на шляху опису фармакокінетики препаратів на основі технецію.

Деталі моделювання

Був обраний класичний опис міжмолекулярної взаємодії через парні (site-site) потенціали у вигляді суми короткодіючих потенціалів Леннарда-Джонса (12–6) та кулонівської частини:

$$U_{\text{tot}} = \sum_{\text{nonbonded}} \left[4\varepsilon_{ab} \left(-\frac{\sigma_{ab}^{6}}{r^{6}} + \frac{\sigma_{ab}^{12}}{r^{12}} \right) + \frac{q_a q_b}{r} \right] \quad (1)$$

© Волобуєв М. М., Корогодська А. М., Крамаренко А. В., Сьомкіна О. В., Колесник Я. В., 2025
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0.

де ε_{ab} та σ_{ab} – параметри потенціалу Леннарда-Джонса, r – відстань між взаємодіючими частинками a та b, q_a і q_b – часткові заряди на атомах молекули.

Для атомів різних типів параметри потенціалу визначаються за правилами Лоренца-Бертло:

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2}, \ \varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_{aa} \cdot \varepsilon_{bb}} \tag{2}$$

Вибір параметрів потенціалу

Оскількі в літературі не знайдено інформації щодо МД-моделювання систем із іоном TcO_4^-, з'явилася потреба в адекватному описі потенціалу міжчастинкових взаємодій для нього. Усі параметри потенціалу, окрім зарядів на атомах, були взяті аналогічними до моделі перхлорат-іону [10]. Заряди на атомах у складі іона були одержані з квантовохімічного розрахунку із використанням пакету Gaussian [11].

Для верифікації отриманих параметрів модельних потенціалів квантовохімічний розрахунок у програмі Gaussian за методикою [12] проводився як для перхлорат, так і пертехнат-іонів. В літературі присутні лише дані для перхлорат-іону (ентальпії сольватації, функції радіального розподілу тощо). При відтворенні цих літературних даних на підставі отриманих з квантовохімічного розрахунку параметрів процедуру одержання зарядів на атомах перхлорат-іона можна вважати коректною, за нею одержували заряди на атомах для пертехнат-іона і використовували у подальшому МД-моделюванні.

На рівні теорії збуджень Меллера-Плессета другого порядку використовувався набір базисних функцій def2QZVP, оскільки базис aug-cc-pVTZ не дозволяє розрахунки з технецієм. Обидва іони мають строго тетраедричну будову.

Таблиця 1. Оптимізована геометрія перхлорат та пертехнат-іонів і заряди на атомах
Table 1. Optimized geometry of perchlorate and pertechnetate ions and charges on atoms

Перхлорат-іон			Пертехнат-іон		
Атом	*q, e*	Відстань, нм	Атом	*q, e*	Відстань, нм
Cl	1.3701	Cl – O: 0.144	Tc	1.9654	Tc – O: 0.175
O	–0.5925	O – O: 0.236	O	–0.7413	O – O: 0.287

Виявлені відмінності у значеннях параметрів для пертехнат-іону, порівняно з перхлоратом, пояснюються головним чином більш великим розміром атому технецію.

Решта параметрів потенціалу Леннарда-Джонса наведена у табл. 2. Оскільки атоми хлору і технецію знаходяться у тетраедричному оточенні атомів оксиґену, їхні параметри σ і ε були взяті однаковими. Параметри σ і ε для атомів оксиґену в обох розглянутих іонах були однаковими і взяті з [10].

Таблиця 2. Параметри потенціалу Леннарда-Джонса для атомів O, Tc і Cl
Table 2. Lennard-Jones potential parameters for O, Tc, and Cl atoms

Атом	σ, нм	ε, кДж/моль
O	0.310	0.3168
Tc	0.486	0.168
Cl	0.486	0.168

Модель пертехнат іону є жорсткою. Це дозволяє ввести систему координат, прив'язану до аніону та аналізувати розташування молекул води у сольватній оболонці. Заряди на атомах є фіксованими.

Методика МД-моделювання

Для визначення термодинамічних, структурних і динамічних властивостей нескінченно розведеного розчину пертехнат-іону у програмному комплексі MDNAES було проведено моделювання наступних систем за температури 25 ºС: 400 молекул H_2O; 1 TcO_4^- + 399 H_2O. Використовували модель води SPC/E [10]. Вона припускає ідеальну тетраедричну форму молекули і містить мінімальну кількість центрів, що суттєво спрощує інтерпретацію отриманих результатів.

Згідно з [13] для води приймали ρ = 997.19 кг/м^3 і ε = 78.3. Параметри потенціалу Леннарда-Джонса для моделі води SPC/E наведено у табл. 3.

Таблиця 3 Параметри потенціалу Леннарда-Джонса для моделі SPC/E
Table 3 Lennard-Jones potential parameters for the SPC/E model

Атом	σ, нм	ε, кДж/моль	*q*, е
Ow	0.3166	0.649	–0.8476
H	–	–	0.4238

У розчині пертехнат-іону аналізували характеристичні вектори, пов'язані з молекулою води. Окрім вектору дипольного моменту (μ) був задіяний додатковий вектор (Main) між атомами H. Ці вектори показані на рис. 1. Міжатомні відстані становили: *d*(O – H) = 0.1 нм, *d*(H – H) = 0.163 нм.

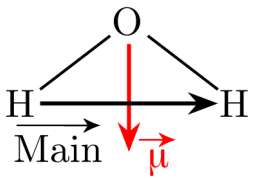


Рис. 1. Будова молекули H_2O і її характеристичні вектори
Fig. 1. Structure of the H_2O molecule and its characteristic vectors

Крок за часом становив 1 фс, моделювання проводилося у NVT ансамблі з використанням термостату Берендсена. Систему врівноважували протягом 50 пс. Властивості розраховували протягом не менше 1000 пс задля накопичення статистики для системи, що містить лише один іон.

Результати та обговорення

Термодинамічні властивості

За допомогою МД-моделювання знайдено значення теплоти випаровування води за формулою:

$$\Delta_{\text{vap}} H = \Delta_{\text{vap}} U + RT\,, \tag{3}$$

яке дорівнює 44.359 кДж/моль, що збігається з експериментальними даними 44.011 кДж/моль [13] з точністю до 0.8 %. Це є абсолютно прийнятним результатом.

Для верифікації модельного потенціалу для пертехнат-іона було визначено ентальпії сольватації іонів ClO_4^- і TcO_4^-. Була окремо змодельована система 1 ClO_4^- + 399H_2O за тією ж методикою, що і система з пертехнат-іоном. Ентальпію сольватації розраховували за формулою [13]:

$$\Delta_{\text{solv}} H = U_{\text{I+M}} - \frac{399}{400} U_{\text{M}} - RT\,. \tag{4}$$

Одержане значення $\Delta_{\text{solv}}H(ClO_4^-)$ = –263 кДж/моль для перхлорат-іона добре узгоджується з літературними даними з ентальпії гідратації у нескінченно розведених розчинах (–246 кДж/моль, [14]). Результати розрахунку для насичених розчинів (–318 кДж/моль, [15]) також вказують на те, що одержане нами значення є прийнятним. Менше за модулем значення $\Delta_{\text{solv}}H(TcO_4^-)$ = –198 кДж/моль для пертехнат-іону пояснюється тим, що більший за розмірами іон гідратується гірше.

Структурні властивості

Структурна організація нескінченно розведеного розчину описується кількома функціями розподілу.

На рис. 2 представлені парні функції радіального розподілу (ФРР) для усіх пар атомів, один з яких належить пертехнат-іону (Tc, O), а другий – молекулі води (H, Ow).

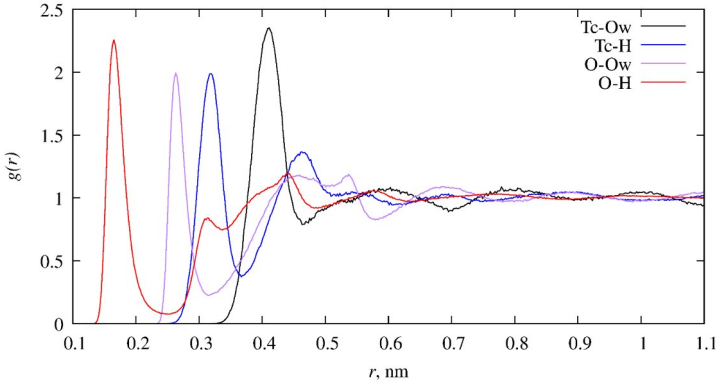


Рис. 2. ФРР для атомів пертехнат-іону у водному розчині
Fig. 2. RDF for pertechnetate ion atoms in aqueous solution

Чітко виражені перші екстремуми (максимум і мінімум) дозволяють виділити першу сольватну оболонку іона. Другий максимум можна ідентифікувати для ФРР (Tc – H), але другий мінімум цієї функції має значення близьке до одиниці. Другі екстремуми для решти ФРР візуально виділяються, але значення функції в них лише незначно відхиляється від одиниці. Виділені нами положення екстремумів на всіх ФРР та значення функції у відповідних точках наведені у табл. 4 і використовуються для подальшого аналізу складу та будови першої сольватної оболонки (ПСО) іона.

Таблиця 4. Характеристики екстремумів розрахованих ФРР
Table 4. Characteristics of the extrema for calculated RDF

ФРР	Положення екстремуму, нм (у дужках – значення ФРР)			
	Max_1	Min_1	Max_2	Min_2
Tc – Ow	0.411 (2.35)	0.463 (0.79)	0.603 (1.08)	0.695 (0.89)
Tc – H	0.319 (1.99)	0.367 (0.37)	0.462 (1.37)	0.601 (0.95)
O – Ow	0.263 (1.99)	0.315 (0.22)	0.459 (1.18)	0.579 (0.83)
O – H	0.165 (2.26)	0.253 (0.08)	0.443 (1.19)	0.483 (0.92)

Визначені межі сольватних оболонок у парі з розрахованими поточними координаційними числами (КЧ), представленими на рис. 3, дозволяють побудувати модель першої сольватної оболонки пертехнат-іона.

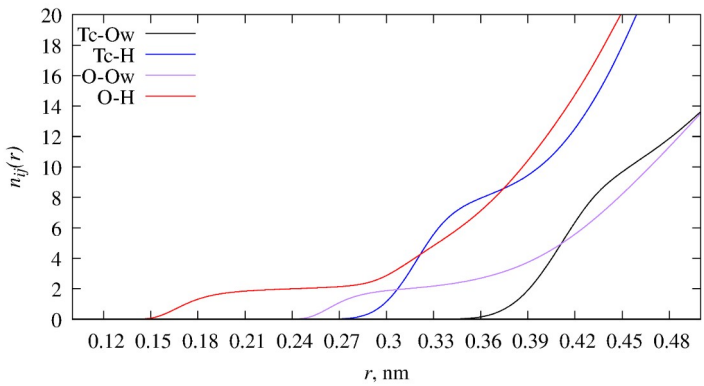


Рис. 3. Поточні КЧ атомів пертехнат-іона за атомами, що входять до складу молекул води
Fig. 3. Running coordination numbers of pertechnetate ion atoms by atoms included in water molecules

Було встановлено, що у найближчому оточенні кожного з атомів оксиґену іона TcO_4^- знаходиться 2 атоми гідрогену і стільки ж атомів оксиґену. На перший погляд це видається дивним, пам'ятаючи склад молекули води. Цей результат пояснюється тим, що кожна молекула води координується одним атомом гідрогену з одним атомом оксиґену пертехнат-іона (рис. 4).

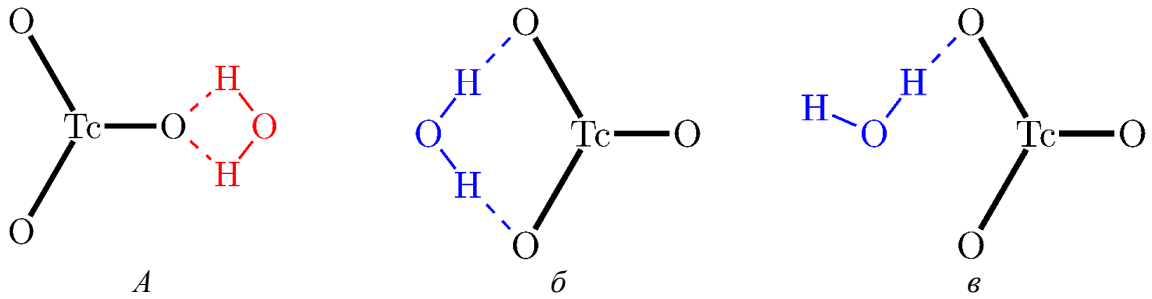


Рис. 4. Спрощена імовірна модель розташування молекул води у найближчому оточенні іона TcO_4^- : *а* – малоймовірна координація, *б* – імовірна координація, *в* – координація одним атомом гідрогену
Fig. 4. Simplified probabilistic model of water molecules arrangement in immediate vicinity of ion: *a* – unlikely coordination, *b* – probable coordination, *c* – coordination by one hydrogen atom

КЧ (Tc – Ow) = 10 для відстані 0.463 нм, яка відповідає положенню мінімуму на ФРР (Tc – Ow), що близько до кількості атомів H. Це означає, що до кожного атому оксигену пертехнат іону приєднується дві молекули води одним атомом гідрогену кожна.

Припущення стосовно переважної орієнтації молекул води навколо іона підтверджується рис. 5. Орієнтація вектору дипольного моменту у найближчому оточенні іона близька до антипаралельної; із збільшенням відстані між іоном та молекулами орієнтація останніх стає все більш довільною через зниження впливу іона на них. Хід залежності орієнтації вектору зв'язку H – H (Main) на відстанях до 0.3 нм відповідає схемі на рис. 4 *б*, а на відстанях більших за 0.3 нм – схемі на рис. 4 *в*.

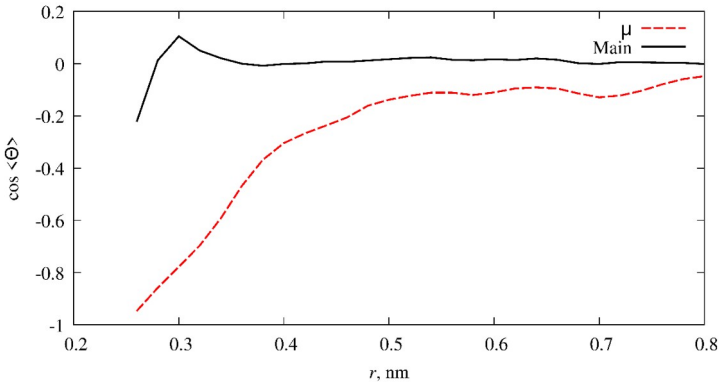


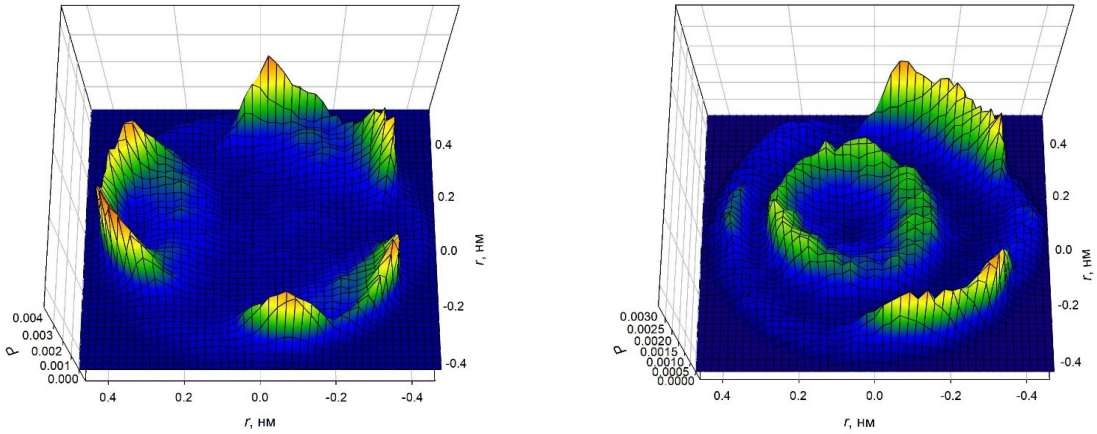
Рис. 5. Орієнтація характеристичних векторів молекули води як функція відстані між центром іона та центром мас молекули води
Fig. 5. Orientation of characteristic vectors of water molecule as a function of distance between the center of ion and the center of mass of water molecule

Для підтвердження запропонованої моделі розташування молекул води у найближчому оточенні іона були побудовані тривимірні проекції розташування координаційних центрів молекул води (середина зв'язку H – H) навколо атома технецію, що є центром іона TcO_4^- (рис. 6). На цих графіках від'ємний напрямок координатної осі Z проходить через один із атомів кисню. Оскільки модель іону є жорсткою, то координатна система фіксована відносно нього. Таким чином на рис. 6б можна спостерігати розподіл молекул води навколо одного атому кисню.

Наявність кільця на проекції з нижньої напівсфери вказує на існування відносно рухливого центру координації молекули води навколо атому кисню у цій частині ПСО. Молекули води

зв'язані лише з одним атомом O аніону, тому інші атоми не впливають на їх розташування і розподіл набуває кругової симетрії замість тригональної.

Цікаво зазначити, що у концентрованих розчинах $NaClO_4$ чітко виражена структура гідратної оболонки аніона не спостерігається [10].



а *б*

Рис. 6. Розподіл проекцій координаційних центрів найближчих молекул H_2O навколо атома технецію: *а* – верхня напівсфера, *б* – нижня напівсфера

Fig. 6. Distribution of projections of coordination centers for nearest H_2O molecules around technetium atom: *a* – upper hemisphere, *b* – lower hemisphere

Динамічні властивості

Для аналізу динаміки частинок у дослідженій системі був використаний апарат автокореляційних функцій (АКФ):

$$\overline{C}_{\mathbf{XX}}(t) = \frac{\langle \mathbf{X}(0)\mathbf{X}(t) \rangle}{\langle \mathbf{X}(0)^2 \rangle}. \quad (5)$$

У рівнянні (5) $\mathbf{X}(t)$ є деяким вектором, пов'язаним або з молекулами води, або з центром мас іона TcO_4^- (атомом технецію). Нормоване значення функції дозволяє порівнювати між собою АКФ однакових векторів різних частинок.

Трансляційна динаміка частинок у системі досліджувалась за допомогою АКФ лінійної швидкості центра мас (C_{vv}). Ця функція розраховувалась як для молекул води, так і для пертехнат-іона (рис. 7).

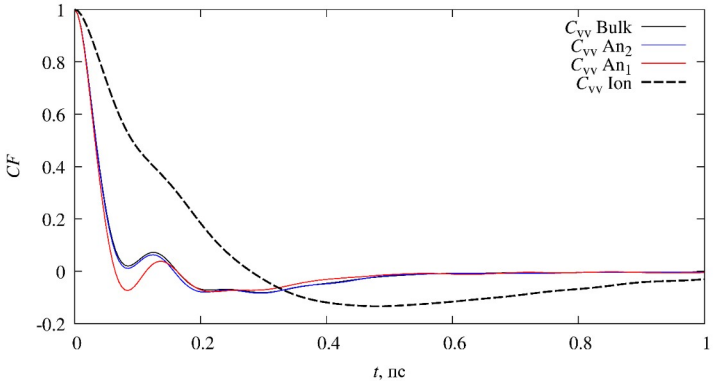


Рис. 7. АКФ лінійної швидкості центра мас молекул води (у сольватних оболонках іона та об'ємі розчинника), а також іона TcO_4^-

Fig. 7. ACF of linear velocity of center of mass of water molecules (in the solvation shells of ion and solvent volume), as well as the ion TcO_4^-

При цьому молекули води були поділені на три категорії: перша (An_1, ПСО) та друга (An_2, ДСО) сольватні оболонки аніона, а також решта молекул (Bulk). Поділ проводився відповідно до встановлених нами меж сольватних оболонок, що визначалися при аналізі ФРР. Виходячи з положень мінімумів на ФРР (Tc – H) межі сольватних оболонок нами були встановлені як 0.45 і 0.7 нм, відповідно. Збільшення значення межі ПСО з 0.38 до 0.45 нм пояснюється тим, що центром координації аніонів у молекулі води є не атоми гідрогену, а середина відрізку H – H. Ця точка у середньому розташована трохи далі від атому технецію, ніж атоми гідрогену (рис. 4 *в*).

З аналізу графіків випливає, що молекули води у контексті трансляційної динаміки поводять себе однаково у будь-якій частині розчину, адже вигляд залежностей для Bulk і ДСО областей є ідентичним, а більш глибокий мінімум функції для ПСО пов'язується зі сповільненою динамікою молекул, координованих навколо аніона. У той же час АКФ для самого іона спадає набагато повільніше внаслідок більшої маси іона, порівняно з масою молекул води. Вигляд функції для іона підтверджує зроблене раніше припущення про інтеграцію аніона у структуру води із мінімальними змінами останньої.

Зроблений висновок підтверджується порівнянням коефіцієнтів дифузії, які розраховувались на основі формули Гріна-Кубо:

$$D = \frac{1}{3}\int_0^{\tau} C_{\mathrm{VV}}(t)dt\,. \qquad (6)$$

Отримані для кожної з чотирьох АКФ значення коефіцієнтів дифузії представлені у табл. 5. Коефіцієнти дифузії для ДСО і Bulk відрізняються дещо більше, ніж можна було очікувати з даних рис. 6. Значення *D* у ПСО навпаки відрізняється від ДСО менше, ніж можна було очікувати. Але в цілому отримані результати вказують на помітну гідратованість пертехнат-іона. Коефіцієнти дифузії розраховувались також на підставі середньоквадратичних та квадрату середніх зміщень відповідних частинок. Одержані результати цілком відповідають тим, що вказані у табл. 5. Наприклад, для пертехнат-іона вони становлять 0.69 і $0.74\cdot10^{-9}$ м^2/с, відповідно.

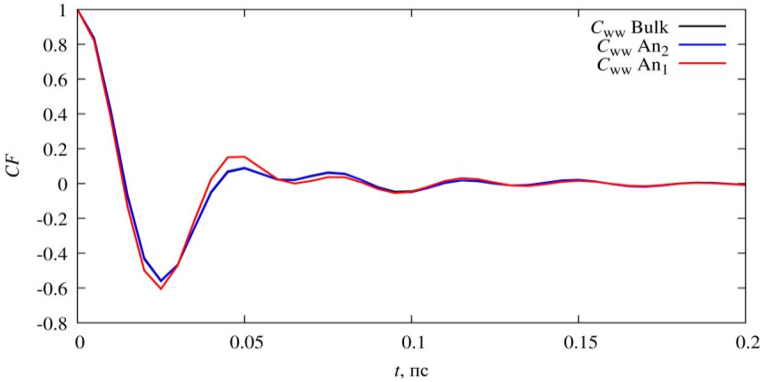
Таблиця 5. Коефіцієнти дифузії молекул води та іона TcO_4^-

Table 5. Diffusion coefficients of water molecules and ion TcO_4^-

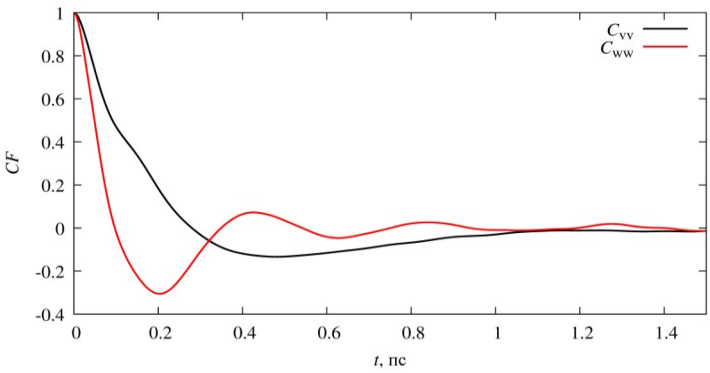
	Bulk	ДСО	ПСО	TcO_4^-
$D\cdot10^9$, м^2/с	2.31	2.03	1.57	0.72

Окрім АКФ лінійної швидкості центра мас частинок, цікаву інформацію містять також АКФ кутової швидкості (C_{ww}) молекул та іона (рис. 8). Для цих функцій чітко відслідковується коливальний характер, хоча осциляції для молекул води затухають набагато швидше (0.2 пс), порівняно з аніоном (1.4 пс). Відзначимо, що АКФ кутової швидкості для молекул води в ДСО і об'ємі розчину повністю збігаються; з точки зору обертальної динаміки різниці між цими областями розчину немає.

Наявність осциляцій пояснюється існуванням у рідкій воді сітки водневих зв'язків. У цю ж сітку інтегрується аніон, як було встановлено вище. Осциляції для аніона затухають набагато повільніше через його більшу масу.



а



б

Рис. 8. АКФ кутової швидкості молекул води (*а*) та порівняння АКФ кутової і лінійної швидкості центра мас пертехнат-іона

Fig. 8. ACF of the angular velocity of water molecules (*a*) and comparison of ACF of angular and linear velocity of the center of mass of pertechnetate ion

Висновки

На підставі квантовохімічного розрахунку були визначені заряди на атомах пертехнат-іона і побудована модель потенціалу для МД моделювання цього іона.

Було розраховано ентальпії сольватації іонів TcO_4^- та ClO_4^- і виявлено, що за модулем значення ентальпії сольватації пертехнат-іону менше, ніж це значення для перхлорат-іону, адже більший за розмірами пертехнат-іон гідратується гірше.

На підставі аналізу розрахованих структурних характеристик було встановлено, що пертехнат-іон утворює водневі зв'язки з вісьмома молекулами води, кожна з яких координується навколо іона одним атомом гідрогену.

Динаміка молекул води принципово не відрізняється у об'ємі розчину і сольватних оболонках іона, а також мало відрізняється за характером від динаміки іона. Отже інтеграція аніона у структуру води відбувається із мінімальними змінами останньої.

Конфлікт інтересів: автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу

Список використаних джерел

1. Alberto, R.; Abram, U. 43 ^{99m}Tc: Labeling Chemistry and Labeled Compounds. In *Handbook of Nuclear Chemistry*; Vértes, A., Nagy, S., Klencsár, Z., Lovas, R. G., Rösch, F., Eds.; Springer New York: NY, **2010**; Vol. 4, p. 2075.
2. *PoltechMIBI, 1 mg, kit for radiopharmaceutical preparation*. https://www.polatom.pl/wp-content/uploads/2023/11/MTcK-7-MIBI-EN-SPCH-2016.04-A2.pdf (accessed 2025-11-17).
3. Q. H. Hu, Y. Z. Shi, X. Gao, et al., An alkali-resistant metal–organic framework as halogen bond donor for efficient and selective removing of ReO_4^-/TcO_4^-. *Environ. Sci. Pollut. Res*. **2022**, Vol. 29, pp. 86815–86824. https://doi.org/10.1007/s11356-022-21870-y
4. J. Wang, B. Xu, Removal of radionuclide ^{99}Tc from aqueous solution by various adsorbents: A review. Journal of Environmental Radioactivity, **2023**, Vol. 270, 107267. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107267
5. Y. Huang, X. Li, F. Wu, S. Yang, F. Dong, X. Zhi, X. Chen, G. Tian, Y. Shen, A novel functionalized ionic liquid for highly selective extraction of TcO_4^-. *Inorg. Chem*. **2022**, 61 (27), pp. 10609–10617. http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01775
6. M. Queizán, A. Graña, J. Hermida-Ramón A computational study of the aqueous pertechnetate anion: Elucidation of the hydration structure and spectroscopic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2025**, 337, 126056. https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.126056
7. B. Goodall, J. Ferguson, C. Pye. Ab initio investigation of the hydration of the tetrahedral d0 transition metal oxoanions. *Liquids.* **2024**, *4*, pp. 539–580. http://dx.doi.org/10.3390/liquids4030031

8. K. Patra. S. Mollick, A. Sengupta, S. Guchhait. Unlocking a radioactive pertechnetate treatment process *Nanoscale Advances,* **2025**, Vol. 7, pp. 984–1008. https://doi.org/10.1039/D4NA00779Dq
9. H. Liu, S. Wei, X. Cheng. Interactions of pertechnetate (TcO_4^-) with uranyl ion. *Dalton Transactions*, **2025**, Vol. 54, pp. 1528-1540. https://doi.org/10.1039/D4DT02887B
10. G. Heinje, W. A. P. Luck, K. Heinzinger. Molecular dynamics simulation of an aqueous sodium perchlorate solution. ***The Journal of Physical Chemistry*** 1987**,** Vol. **91,** Issue 2, pp. 331-338. https://doi.org/10.1021/j100286a020
11. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
12. Koverga, V. A., Korsun, O. M., Kalugin, O. N., Marekha, B. A., Idrissi, A. A New Potential Model for Acetonitrile: Insight into the Local Structure Organization. *Journal of Molecular Liquids*. **2017**, Vol. 233, pp. 251–261. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.025
13. Калугін, О. М., Колесник, Я. В. *Молекулярно – динамічне моделювання конденсованих невпорядкованих систем: Методичні вказівки з курсу*; ХНУ імені В. Н. Каразіна: Харків, **2006**, 95 с.
14. Marcus, Y. The Thermodynamics of Solvation of ions. Part 2.—The Enthalpy of Hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. **1987**, pp. 339–349. https://doi.org/10.1039/F19878300339
15. Hong-Min Shim, Jae-Kyeong Kim, Hyoun-Soo Kim, and Kee-Kahb Koo. Molecular Dynamics Simulation on Nucleation of Ammonium Perchlorate from an Aqueous Solution. *Crystal Growth & Design.* **2014** *14* (11), pp. 5897-5903. https://doi.org/10.1021/cg501112a

Надіслано до редакції 17.11.2025 Прийнято до друку 15.12.2025 Опубліковано 30.12.2025

M. M. Volobuyev, A. M. Korogodskaya, A. V. Kramarenko, O. V. Semkina, Ya. V. Kolesnyk. Molecular Dynamic Modeling of Pertechnate Ion in Aqueous Solution.

V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

A molecular dynamics simulation of an aqueous solution of pertechnate ion was performed. To determine the thermodynamic, structural, and dynamic properties of an infinitely dilute solution of pertechnate ion, the following systems were simulated at 25ºC using the MDNAES software package: 400 H2O molecules; 1+399 H2O. The SPC/E water model was used. A classical description of intermolecular interactions via paired (site-site) potentials was chosen, consisting of a sum of short-range Lennard-Jones potentials (12–6) and a Coulomb component.

Atomic charges within the ion were obtained from a quantum chemical calculation using the Gaussian package at the level of second-order Møller-Plesset excitation theory, using the def2QZVP basis set. To verify the obtained model potential parameters, quantum chemical calculations in Gaussian were performed for both pertechnate and perchlorate ions using the method described above, reproducing literature data on atomic charges for which the calculation procedure was considered correct. Atomic charges for the pertechnate ion were then obtained using this method and used in subsequent MD simulations.

The ion's enthalpy of solvation, radial distribution functions, current coordination numbers, and autocorrelation functions were calculated. It was found that the absolute value of the pertechnate ion's enthalpy of solvation is lower than that of the perchlorate ion, as the larger pertechnate ion hydrates less readily.

Based on the calculations, a model for the arrangement of water molecules in the immediate environment of the pertechnate ion was proposed. It was found that the pertechnate ion is located in a deformed octahedral environment of six water molecules. It has been shown that water molecules behave identically in the context of translational dynamics in the first and second solvation shells and in the bulk solution. The dynamics of water molecules are fundamentally the same in the bulk solution and in the solvation shells of the ion, and also differ little in the nature of the ion's dynamics. Thus, the integration of the anion into the water structure occurs with minimal changes in the latter.

Keywords: *molecular dynamics simulation, radial distribution function, current coordination number, autocorrelation function.*

Conflict of interest: *The authors declare no conflict of interest.*

Authors contribution*: All authors contributed equally to this work.*

Received 17.11.2025 Accepted 15.12.2025 Published 30.12.2025