

УДК 532.74

СИСТЕМА АРГОН—ВОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г.Г. Маленков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: egor38@mail.ru

*Статья поступила 19 октября 2016 г.**С доработки — 27 января 2017 г.*

Проведено молекулярно-динамическое моделирование растворов аргона в воде, а также системы тонкая водная пленка—аргон при низких температурах. Корреляция в движениях двух близко расположенных друг к другу атомов аргона носит другой характер, чем корреляция двух атомов неона в твердом растворе неона во льду II. В структуре гидратных оболочек атомов аргона наблюдаются пятичленные кольца из молекул воды. Растворимость аргона в водной пленке при низкой температуре заметно выше, чем при комнатной температуре. Если водная пленка сначала была охлаждена до стеклообразного состояния, а потом к ней были добавлены атомы аргона, то на поверхностях пленки адсорбируется примерно столько же атомов аргона, сколько их содержится в охлажденной пленке, находящейся в равновесии с атмосферой аргона. Атомы аргона мигрируют по поверхности твердой водной пленки, перемещаясь из одного углубления на шероховатой поверхности в другое.

DOI: 10.26902/JSC20170711

Ключевые слова: система аргон—вода, растворы, тонкие пленки, молекулярная динамика.

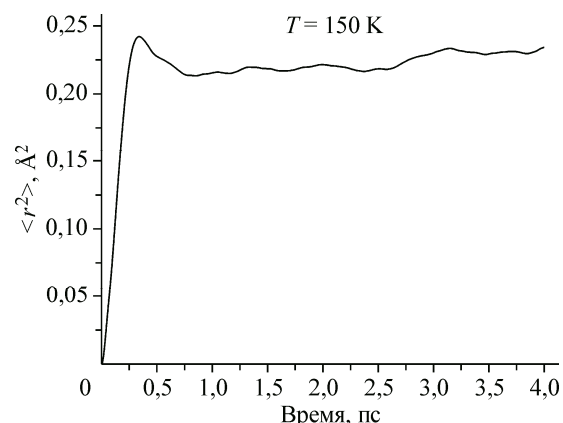
ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было проведено сравнение структурной неоднородности жидкого аргона ($T = 110$ К, плотность $1,513$ г/см³) и жидкой воды при нормальных условиях. Кроме того, в этой статье приводятся сведения о динамике атомов аргона в полости клатратного гидрата аргона (при температуре 267 К) и в водном растворе аргона (при комнатной температуре). Было показано, что окружение атомов аргона в водном растворе мало похоже на их окружение в клатратном гидрате. Результаты исследования системы водная пленка—аргон (и гелий) приводятся в работе [2]. Динамика атомов аргона в водном растворе обсуждается также в [3]. Долговременные корреляции атомов аргона (и гелия) в водных растворах исследуются в нашей работе [4]. Для изучения этих корреляций используются методы, описанные в [5]. Ссылки на работы наших предшественников в исследовании растворов аргона приводятся в [1] и [4]. В предлагаемой работе обсуждаются результаты моделирования системы аргон—вода (объемные растворы и аргон — тонкая водная пленка при низких температурах). Исследование этих систем интересно, в частности, потому, что в ней может наблюдаться нуклеация клатратного гидрата. Нуклеацию такого гидрата наблюдали при моделировании системы метан—вода [6].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделировался раствор, содержащий 103 атома аргона и 3353 молекулы воды (как и в работе [1]) в периодической кубической ячейке и система аргон—тонкая водная пленка (192

Рис. 1. Зависимость среднего квадрата смещения центра тяжести молекул воды в водном растворе аргона при температуре 150 К



атома аргона и 3456 молекул воды в периодической ячейке (периоды вдоль осей x и y 60 Å, период вдоль оси z 140 Å). Температура конфигураций, полученных ранее для комнатной температуры [1, 2], постепенно понижалась, пока в системе не прекратилась поступательная диффузия (функция $r^2(t)$) (рис. 1). Для каждой промежуточной температуры получали короткую молекулярно-динамическую траекторию длиной несколько пикосекунд. Помимо водной пленки, находящейся в равновесии с атмосферой аргона, исследовали чистую охлажденную водную пленку, окруженную атомами аргона. Для этого к водной пленке при низкой температуре добавляли 192 атома аргона, размещенных в пространстве между периодическими образами пленки. Моделирование проводили с помощью программы, впервые использованной для исследования клатратного гидрата аргона [7]. Она была несколько модифицирована для моделирования пленок в атмосфере аргона [2] и растворов аргона [1]. Взаимодействия между молекулами воды описывали с помощью атом-атомных потенциальных функций, предложенных в [8]. Эти функции использовались во многих наших работах. Взаимодействия аргон—аргон и аргон—вода описывались леннард-джонсовыми потенциалами, параметры которых были предложены в [7]. Они же были использованы в [1]. Все численные эксперименты проводили в NVE (микроканоническом) ансамбле. Изображения молекулярного строения окружения атомов аргона были получены с помощью программы HyperChem.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Охлажденные растворы аргона. В конфигурациях, содержащих 103 атома аргона и 3353 молекулы воды, подсчитывали количество пар атомов аргона, в которых расстояние между атомами не превышает 5 Å. Число таких пар колебалось от 15 до 18 и не зависело от температуры. Часть атомов, входящих в состав этих пар, участвовала в образовании троек, а иногда и четверок близко расположенных друг от друга атомов. В конфигурациях, полученных при температурах ниже 240 К, список пар почти не изменялся, а среднее расстояние между атомами, образующими пару, перестало зависеть от времени, хотя наклон среднего квадрата смещения молекул воды был не нулевым вплоть до 160 К. По-видимому, при температурах ниже 240 К трансляционная подвижность атомов аргона почти прекращалась (мы не рассчитывали функцию $\langle r^2(t) \rangle$), но следили за зависимостью координат некоторых атомов аргона от времени и за расстоянием между некоторыми атомами, образующими пару). Можно предположить, что при температурах 240—160 К в сетке водородных связей между молекулами воды происходят очень медленные структурные изменения. Об этом свидетельствует и незначительный рост температуры в ходе численного эксперимента. При температуре ниже 160 К функция $\langle r^2(t) \rangle$ стала выходить на плато (см. рис. 1), рост температуры стал незаметен.

В работах [1, 3] мы приводили примеры пар атомов аргона, расстояния между которыми ($r_{\text{Ar—Ar}}$) в течение некоторого времени (до нескольких десятков пикосекунд) колеблется вокруг постоянного среднего значения. Для некоторых из них приводились значения косинуса угла между векторами смещения атомов ($\cos\alpha$). Величина $\cos\alpha$ является коэффициентом корреляции, служащим мерой согласованности движения двух атомов [5]. Данные об $r_{\text{Ar—Ar}}$ и $\cos\alpha$, приводимые в [1, 3], относятся к комнатным температурам. Атомы аргона перемещаются в пространстве и постоянство $r_{\text{Ar—Ar}}$ действительно свидетельствует о согласованности в движениях атомов. Постоянство $r_{\text{Ar—Ar}}$, наблюдаемое при низких температурах, имеет другой характер: атомы не перемещаются в пространстве, а колеблются вокруг средних положений так, как это

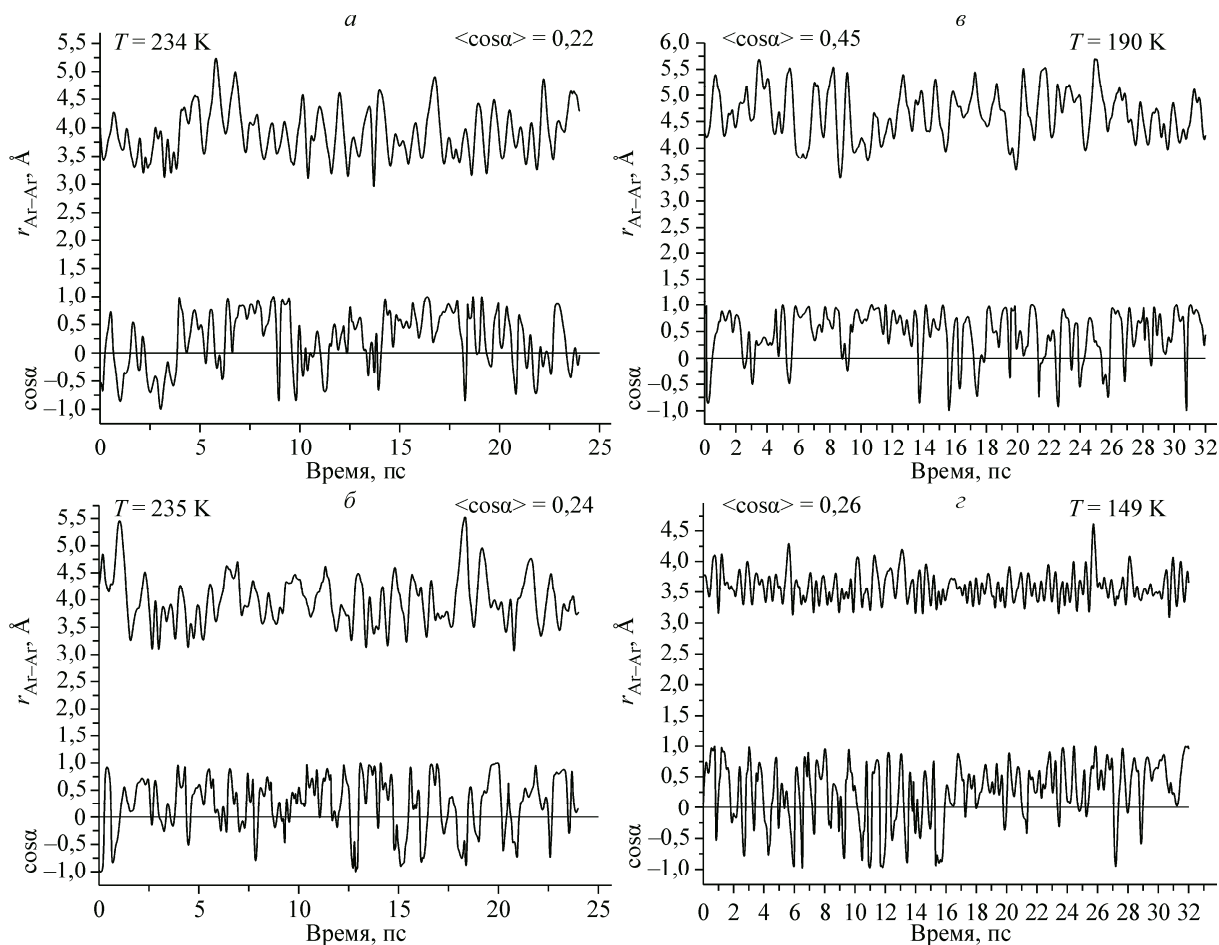


Рис. 2. Вверху каждого рисунка — зависимость расстояния между двумя атомами аргона от времени; внизу — зависимость косинуса угла между векторами смещения атомов аргона от времени. Замороженный раствор аргона в воде. 103 атома аргона, 3353 молекул воды в периодической ячейке. Указаны температуры и средние значения $\cos \alpha$ на показанном участке траектории

происходит в кристаллах. Однако и здесь можно говорить о $\cos \alpha$ как мере согласованности движения атомов. В работе [9] мы показали, что для двух атомов гелия, находящихся в соседних полостях структуры льда II, среднее значение $\cos \alpha$ близко к нулю (угол α между векторами смещения атомов), а для двух атомов неона оно равно 0,36. На рис. 2 показаны примеры зависимости $r_{\text{Ar-Ar}}$ и $\cos \alpha$ от времени для пар атомов, близко отстоящих друг от друга.

Видно, что характер зависимостей $\cos \alpha(t)$, показанных на рис. 2, иной, чем для жидких растворов аргона при комнатной температуре (рис. 8 в публикации [3]). При комнатных температурах $\cos \alpha$ для двух близкорасположенных друг от друга атомов аргона не совершает квазипериодические размашистые колебания, а на начальном отрезке траектории приближается к единице и остается вблизи нее, пока расстояние $r_{\text{Ar-Ar}}$ остается малым [3]. Но поведение $\cos \alpha(t)$, изображенное на рис. 2, отличается и от наблюдаемого для двух атомов гелия и неона, находящихся в соседних полостях льда II ([9]). Величина $\cos \alpha$ для атомов гелия и неона совершает размашистые колебания, и характер этих колебаний не изменяется на протяжении довольно длинной траектории (около 100 пс). В то же время характер колебаний $\cos \alpha$ для двух атомов аргона в охлажденном растворе различен на разных участках траектории. На рис. 2, а изменение этого характера довольно нерегулярно. На рис. 2, б и в первые 13 пс среднее значение $\cos \alpha$ было заметно больше нуля, т.е. наблюдалась высокая скоррелированность движений атомов аргона, а затем колебания стали более симметричными относительно нуля, т.е. степень

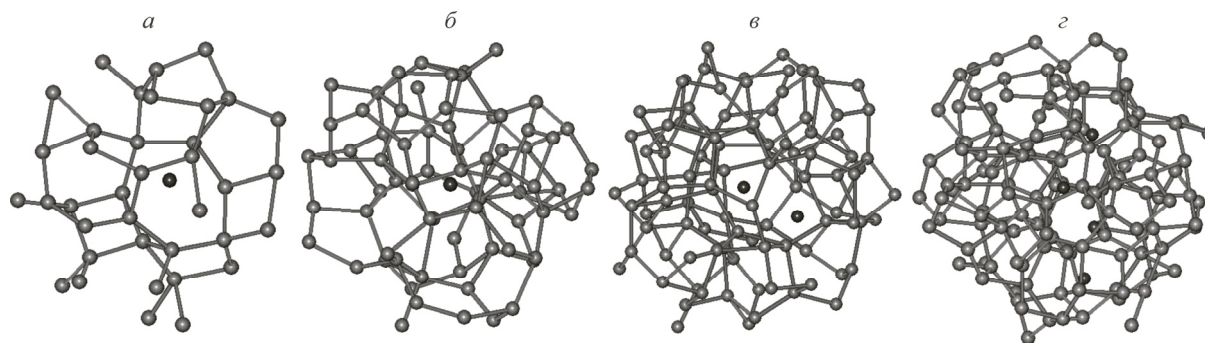


Рис. 3. Окружение атомов аргона (*а* и *б*), пары атомов аргона (*в*) и группы из четырех атомов аргона (*г*) в охлажденном водном растворе.

Показаны атомы аргона (черные шарики), атомы кислорода молекул воды (серые шарики) и водородные связи

корреляции упала. Наоборот, на рис. 2, *г* на начальном этапе степень корреляции была слабой, а после 16 пс резко возросла. Никаких особенностей в поведении $r_{\text{Ar} \cdots \text{Ar}}(t)$ при этом не наблюдается. Мы просмотрели поведение $\cos\alpha(t)$ для многих пар близко расположенных атомов аргона. Во всех случаях средние значения $\cos\alpha$ были заметно больше нуля и вся траектория разбивалась на участки с различной степенью корреляции. Природа этого явления пока непонятна. Отмечу, что для пары атомов аргона, расположенных в большой полости клатратного гидрата, среднее значение $\cos\alpha$ близко к нулю. Расстояние $r_{\text{Ar} \cdots \text{Ar}}$ колебалось вокруг 3,45 Å, пара молекул вращалась в полости [1]. Среднее значение коэффициента корреляции $\cos\alpha$ для близко расположенных атомов аргона в водном растворе аргона на начальном участке молекулярно-динамической траектории составляет 0,21, как и для жидкого аргона [4].

В [1] было отмечено, что окружение атомов аргона в водном растворе при комнатной температуре не похоже на их окружение в клатратных гидратах, как и в случае растворов. Мы просмотрели много десятков изображений одиночных атомов аргона и их контактных пар в охлажденных водных растворах. Мы не заметили существования зародышей клатратного гидрата, хотя создается впечатление, что плоские пятиугольные кольца из молекул воды в гидратных оболочках атомов аргона при низких температурах встречаются чаще, чем при комнатной температуре. На рис. 3 приводятся примеры структуры ближайшего окружения одиночных атомов аргона, контактной пары и группы из четырех атомов аргона.

Замороженные водные пленки в атмосфере аргона. При понижении температуры водной пленки, находящейся в равновесии с аргоном, содержание аргона в пленке заметно возросло. В работе [2] было показано, что при комнатной температуре в нашей системе (192 атома аргона и 3456 молекул воды) в пленке в среднем содержится 120 атомов аргона. В охлажденной пленке к тому времени, когда она застекловалась (диффузия в пленке прекратилась), в пленке находилось 158 молекул (рис. 4).

Окружение атомов аргона молекулами воды такое же, как и в объемной фазе раствора аргона. То же можно сказать о наличии контактных пар и более крупных ассоциатов атомов аргона.

Что касается охлажденных чистых водных пленок, помещенных в атмосферу аргона, то нас интересовала адсорбция аргона на поверхности аморфной пленки (рис. 5) и поведение атомов аргона на этой поверхности.

Толщина слоя, в котором накапливаются атомы аргона, составляет примерно 10 Å, что соответствует толщине поверхностного переходного слоя водной пленки с пониженной средней плотностью, в основном обусловленной шероховатостью поверхности ([2], рис. 3, [10], рис. 2 и 3). Интересно, что в двух приповерхностных слоях замороженной пленки содержится примерно столько же атомов аргона (159), что и в пленке, находящейся в равновесии с атмосферой аргона при низких температурах. Но в элементе объема приповерхностного слоя "чистой" охлажденной пленки содержится больше атомов аргона, чем в случае насыщенной аргоном водной пленки. Толщина двух адсорбционных слоев составляет около 20 Å, толщина пленки, вклю-

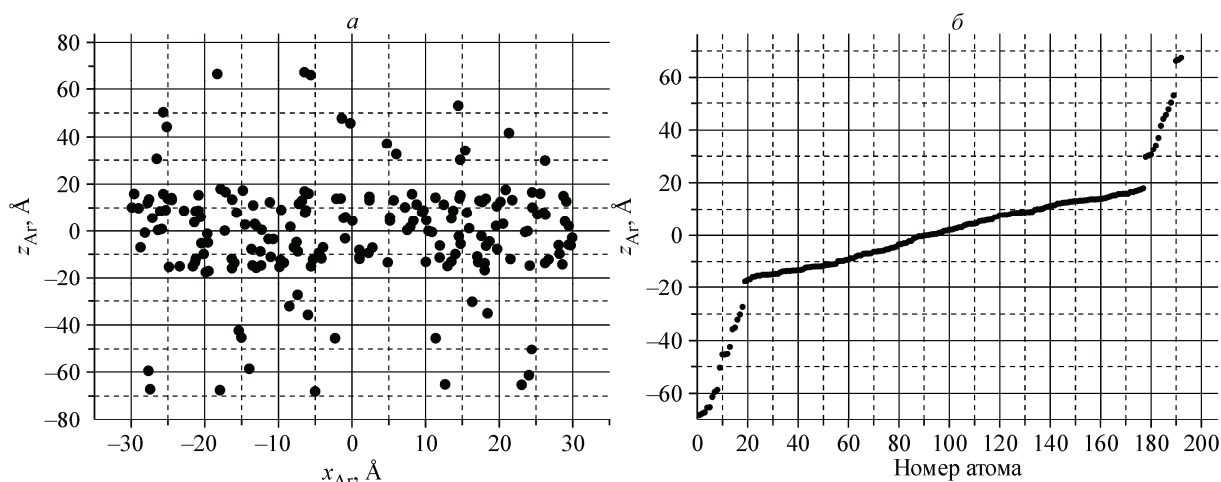


Рис. 4. Размещение атомов аргона в охлажденной водной пленке, $T = 170$ К: каждая точка — атом аргона; по оси абсцисс — координаты x атомов аргона, по оси ординат — их координаты z ; большинство атомов аргона находится внутри пленки (а); атомы аргона ранжированы по координатам z . Зависимость координат z от номера атома (границы пленки естественно выделяются, внутри нее находится 158 атомов аргона (б))

чая два переходных слоя, — около $36 \text{ \AA}$. Необходимо при этом отметить, что значительную часть объема переходного слоя составляют "холмы" из молекул воды. Разумеется, атомы аргона, находящиеся в поверхностном слое, образуют гораздо больше контактных пар и более крупных скоплений, чем в объемном растворе и тонкой пленке, содержащей внутри себя атомы аргона.

Мы неоднократно наблюдали, как атомы аргона врезались в поверхность твердой пленки и начинали по ней блуждать (рис. 6).

Иногда атом аргона врезается в поверхность пленки и вскоре улетает от нее (рис. 7). Но это происходит реже, чем события, подобные изображенным на рис. 6. Столь же редко атомы аргона улетают от поверхности после продолжительного блуждания по ней.

Атомы аргона, блуждая по поверхности пленки, медленно переползают из одного углубления в другое (рис. 8).

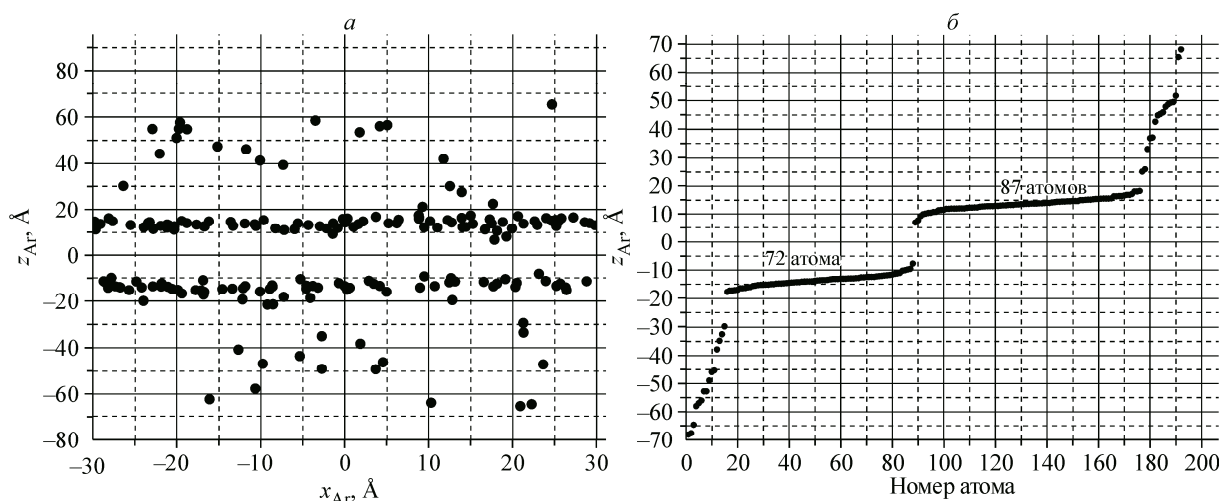


Рис. 5. Этот рисунок построен так же, как и рис. 4. Видно, что атомы аргона накапливаются на поверхности аморфной пленки воды. Внутри пленки атомов аргона нет. На поверхностях накопилось 83 % атомов аргона (159 штук). $T = 158$ К

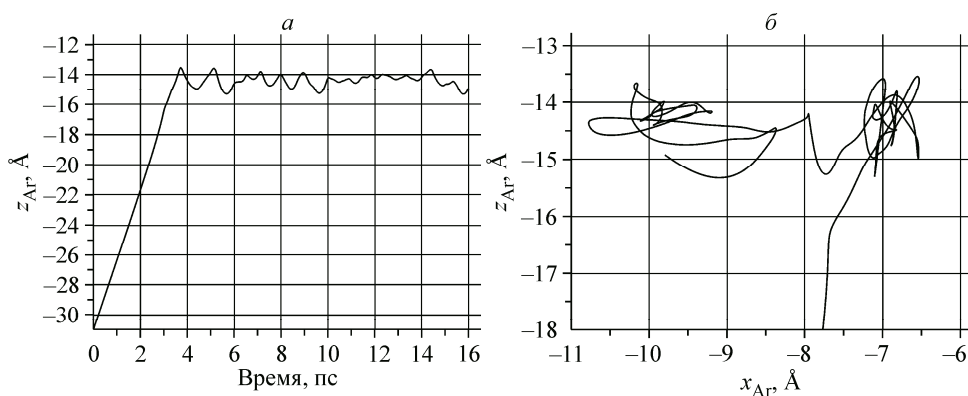


Рис. 6. Атом аргона врезается в поверхность твердой водной пленки и начинает по ней бродить: зависимость координаты z атома аргона от времени (a); зависимость координаты z от координаты x (b)

Рис. 7. Атом аргона столкнулся с поверхностью и тут же улетел в пространство между образцами пленки. Зависимость координаты z аргона от времени

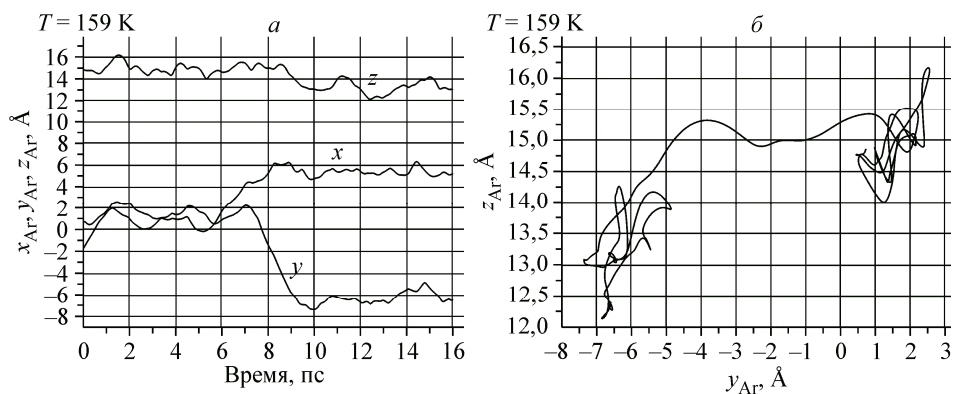
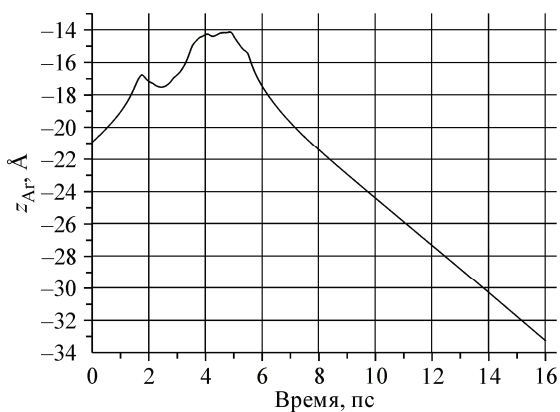


Рис. 8. Блуждание атома аргона по поверхности твердой водной пленки: зависимость координат x , y и z от времени (a); зависимость координаты z от координаты y (b); перемещение происходило справа налево

Нами было рассмотрено несколько десятков траекторий, подобных изображенной на рис. 8. Атомы аргона какое-то время колеблются в углублении на поверхности пленки, а потом перемещаются в другое углубление. Обычно такое перемещение индуцируется столкновением с другим атомом аргона, находящимся в том же углублении.

ВЫВОДЫ

В водных растворах аргона и внутри водных пленок, насыщенных аргоном, содержится большое количество близко расположенных атомов аргона. Количество таких пар атомов мало зависит от температуры. Но зависимость коэффициента корреляции их движений (косинуса угла между векторами их смещения) от времени при низких температурах резко отличается от наблюдаемой при комнатной температуре в жидких системах [1, 3] и от наблюдаемой для атомов неона в соседних полостях льда II [9]. В последнем случае поведение $\cos\alpha$ не зависит от времени. При комнатных температурах, когда атомы аргона диффундируют в растворе при сохранении постоянного расстояния между ними, $\cos\alpha$ сильно осциллирует на начальном участке траектории, а затем приближается к единице. В охлажденных системах диффузия отсутствует, и значение $\cos\alpha$ сильно осциллирует, что характерно для твердых тел. Но в отличие от поведения $\cos\alpha$ атомов неона во льду II [9], характер этих осцилляций непостоянен на всей молекулярно-динамической траектории. Часто она разбивается на участки длиной около 10 пс. На каждом из этих участков $\cos\alpha$ осциллирует вокруг разных средних значений (см. рис. 2, б, в и г).

Создается впечатление, что плоские пятичленные кольца из молекул воды в структурах гидратных оболочек атомов аргона при низких температурах встречаются чаще, чем при комнатных.

Растворимость аргона в тонких водных пленках заметно повышается при понижении температуры. Если чистую охлажденную пленку поместить в атмосферу аргона, то на ее поверхности адсорбируется примерно столько же атомов аргона, сколько их растворяется в пленке при низких температурах. Адсорбированные атомы аргона мигрируют по шероховатой поверхности пленки, переползая из одного углубления в другое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S258 – S266.
2. Malenkov G.G. // Colloid Surfaces A: Physicochem. Engineer. Aspects. – 2011. – **383**. – P. 41 – 47.
3. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**, № 9. – С. 1485 – 1492.
4. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Укр. физ. журн. – 2015. – **60**, № 8. – С. 757 – 763.
5. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S239 – S257.
6. Pirzadeh P., Kusalik P.G. // JACS. – 2011. – **135**. – P. 7278 – 7287.
7. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. // J. Inclus. Phenomena and Macrocyclic Chem. – 2004. – **48**, N 1. – P. 45 – 54.
8. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomolec. Struct. Dynam. – 1984. – **2**, N 2. – P. 421 – 429.
9. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, № 1. – С. 166 – 173.
10. Маленков Г.Г. // Коллоид. журн. – 2010. – **72**, № 5. – С. 649 – 659.