

В.П. ВОЛОШИН,¹ Г.Г. МАЛЕНКОВ,² Ю.И. НАБЕРУХИН^{1,3}¹ Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
(Ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090, Россия)² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(Просп. Ленинский, 31, Москва 119071, Россия)³ Новосибирский государственный университет
(Ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: naber@ngs.ru)

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ДИФФУЗИОННОМ ДВИЖЕНИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И АТОМОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В РАСТВОРАХ ГЕЛИЯ И АРГОНА

УДК 532.74

Методом молекулярной динамики исследовались коллективные эффекты диффузионного движения в водных системах из 10000 частиц: чистой воды и растворов в ней гелия и аргона. Рассчитана двухчастичная корреляционная функция $DP(t)$ – среднее скалярное произведение векторов смещения двух молекул, первоначальное расстояние между которыми лежит в заданных узких пределах. Такие расчеты проводились для молекул воды и для атомов благородных газов. В 3% растворах присутствие атомов гелия или аргона мало влияет на вид функции $DP(t)$ для молекул воды. Эти функции для атомов гелия и аргона в водных растворах выходят на плато, так же как и в случае молекул воды и атомов аргона в чистых жидкостях. Для системы 1000 атомов аргона + 9000 молекул воды не удалось получить жидкий однородный раствор ни при каких давлениях.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диффузионное движение, коллективные эффекты, водные растворы аргона и гелия.

1. Введение

Диффузионное движение в жидкостях не является одночастичным и всегда содержит множество коллективных составляющих, различающихся по размеру и времени существования. Для их изучения чрезвычайно полезно использовать двухчастичные корреляционные функции, которые, однако, очень сложно получить в ходе реального физического эксперимента. Поэтому мы предложили изучать коллективность диффузионного движения на молекулярно-динамических моделях жидкости и растворов, в которых координаты и скорости всех атомов в любой момент времени известны. Для исследования коллективных эффектов в жидкости мы использовали двухчастичные корреляционные функции разного вида, подробно описанные нами в [1]. Среди них наиболее интересным представляется поведение функции, обозначаемой в наших публикациях как $DP(t)$: $DP(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)][\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \rangle_{R_0}$. Это среднее ска-

лярное произведение векторов смещения двух частиц, которые в начальный момент находились на заданном расстоянии R_0 друг от друга. Эта функция сначала растет, а потом выходит на плато. Высота этого плато тем меньше, чем больше начальное расстояние R_0 , и при больших R_0 становится отрицательной (см. рис. 1). Этот характерный вид коррелятора $DP(t)$ мы наблюдали как в моделях воды [1], так и в моделях жидкого аргона [2]. Он, видимо, отражает общее свойство всех плотных жидкостей, которое, предположительно, обусловлено существованием в них крупномасштабных вихреподобных коллективных движений [1, 3]. В данной работе мы решили выяснить, наблюдается ли такое поведение функции $DP(t)$ и для атомов благородных газов, растворенных в воде.

Мы проводили моделирование водных растворов гелия и аргона. Эти атомы сильно различаются по массе: атом аргона в 10 раз тяжелее атома гелия. Их взаимоотношения с водой очень различно. При комнатной температуре и атмосферном давлении аргон растворяется в воде почти в

© В.П. ВОЛОШИН, Г.Г. МАЛЕНКОВ,
Ю.И. НАБЕРУХИН, 2015

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 8

757

четыре раза лучше, чем гелий. Растворимость гелия проходит через минимум при температуре около $35\text{ }^\circ\text{C}$, а аргона – монотонно убывает в интервале температур $0\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ([4], табл. 32, 33). Аргон образует четыре разных гидрата (см. об этом в [5]), три из которых можно назвать клатратными. Гелий не образует классических клатратных гидратов, т.е. таких, в которых его атомы размещаются в пустотах водного каркаса, имеющих форму выпуклых многогранников, но зато образует твердые растворы внедрения с различными модификациями льда: льда Ih [6, 7], льда II [8–11]. Поскольку растворимость гелия и аргона при атмосферном давлении очень мала (при $25\text{ }^\circ\text{C}$ растворимость гелия составляет $7 \cdot 10^{-6}$, а аргона – $2,52 \cdot 10^{-5}$ мольных долей), для изучения корреляций в движении их атомов, следует проводить моделирование при повышенных давлениях. При атмосферном давлении растворимость гелия во льду Ih и жидкой воде примерно одинакова. При росте давления отношение растворимости во льду к растворимости в воде растет и достигает 2 при давлении 80 атмосфер [7]. При давлении около 2 кбар лед Ih превращается в лед II. Его структура содержит втрое меньше пустот, чем структура льда Ih, но эти пустоты крупнее. Под давлением гелия состав твердых растворов внедрения во льду II может достигать $\text{He} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8, 9, 11]. Зависимость растворимости гелия в жидкой воде от давления исследовалась также в [12] (до давления 1000 атмосфер) и в [13] (до 600 атмосфер). Зависимость растворимости гелия от давления обсуждается в [14]. Зависимость растворимости аргона от давления изучена гораздо менее основательно, чем гелия. В работе [15] изучена растворимость аргона при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в интервале давлений $25\text{--}101$ атм и приводится значение константы Генри. Значения констант Генри для растворимости гелия в воде приводятся в [16]. Эти значения позволяют надеяться, что растворимость аргона при больших давлениях будет меньше, чем гелия.

2. Методы

Моделирование производилось методом молекулярной динамики при помощи пакета программ LAMMPS. Параметры леннард-джонсовского потенциала при взаимодействии одинаковых атомов:

H: $\varepsilon = 0,046$, $\sigma = 0,40$; O: $\varepsilon = 0,1521$, $\sigma = 3,150574$; Ar: $\varepsilon = 0,23827$, $\sigma = 3,405$; He: $\varepsilon = 0,020296$, $\sigma = 2,556$; ε в ккал/моль; σ в Å. Параметры взаимодействия разных атомов рассчитывались как среднее арифметическое (для σ) и среднее геометрическое (для ε) соответствующих атомов. Взаимодействие между молекулами воды описывалось потенциалом TIP3P. Полное количество молекул в каждой модели составляло 10000. $T = 310\text{ K}$. До начала расчета корреляционных функций все модельные системы релаксировались от 2 до 10 нс для получения устойчивых квазистабильных конфигураций.

Исследовались следующие модели:

1. Чистая вода. Ребро кубической ячейки $a = 66,9665\text{ \AA}$. $P \sim 0$.
2. Смесь вода (9700 молекул) + аргон (300 атомов – 3%). $a = 67,5701\text{ \AA}$. $P \sim 0$.
3. Смесь: вода (9700 молекул) + гелий (300 атомов – 3%). $a = 66,9477\text{ \AA}$. $P \sim 0$.
4. Смесь: вода (9000 молекул) + аргон (1000 атомов – 10%). $a = 69,5764\text{ \AA}$. Давление повышалось, пока не образовался однородный раствор.
5. Смесь: вода (9000 молекул) + гелий (1000 атомов – 10%). $a = 65,1792\text{ \AA}$. Давление повышалось, пока не образовался однородный раствор.

В начале моделирования атомы благородных газов равномерно распределялись по объему ячейки. При моделировании систем, содержащих 10 мольных процентов газов, при низких давлениях наблюдалось расслаивание: атомы газа группировались в каплю (рис. 3). Давление повышалось до такого значения, которое позволяло сохранить исходный однородный раствор с равномерным распределением атомов газа в пространстве.

Функция $DP(t)$ рассчитывалась для пар атомов, начальные расстояния между которыми находились в узком интервале $R0 \pm \Delta R$. Процедура расчёта подробно описана в [1]. Методом молекулярной динамики в NVT-ансамбле с шагом моделирования 2 фс рассчитывались модельные траектории различной длины с записью мгновенных конфигураций атомов через каждые 2 пс. В дальнейшем мы сравнивали взаимное расположение пар молекул с заданным начальным расстоянием между ними в некоторой выбранной конфигурации, называемой стартовой, с их расположением в последующих 500 конфигурациях, т.е. в течение 1 нс. Усреднение результатов проводилось по боль-

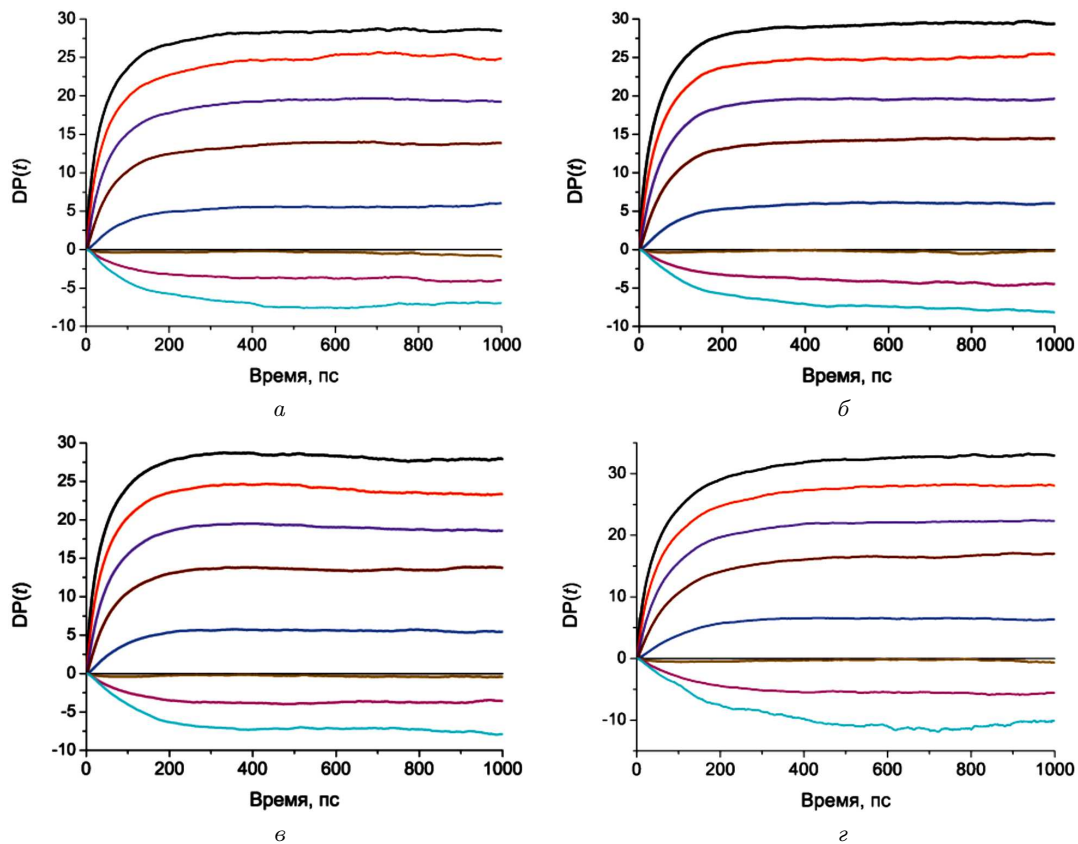


Рис. 1. Зависимости от времени коррелятора $DP(t)$ для атомов кислорода молекул воды в молекулярно-динамических моделях: *a* – чистая вода; *б* – 3% атомов аргона в воде; *в* – 3% атомов гелия в воде; *г* – 10% атомов гелия в воде ($P = 5$ кбар). Кривые соответствуют разным начальным расстояниям между парой частиц R_0 (сверху вниз): 3, 5, 8, 12, 20, 30, 40, 57 Å. Температура 310 К

шому количеству стартовых конфигураций, принадлежащих участку модельной траектории, длительность которого существенно превышала ожидаемое характерное время искомых корреляций. Для чистой воды была использована траектория наименьшей длины в 4 нс, на которой 1500 конфигураций с начального участка в 3 нс использовались в качестве стартовых конфигураций. Уменьшение количества пар молекул или их большая диффузионная подвижность требовало более тщательного усреднения, поэтому для 10% растворов использовались траектории в 21 нс. Для 3% раствора аргона траектория увеличилась до 37 нс, а для 3% раствора гелия до 101 нс. В этом последнем случае использовалось наибольшее количество стартовых конфигураций – 50000, но даже при таком их количестве усреднение оставляет желать лучшего.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Корреляционные функции $DP(t)$ для атомов кислорода молекул воды в растворах практически не отличаются от этих функций в чистой воде (рис. 1). Только в 10% растворе гелия (рис. 1, *г*) высоты плато несколько больше, чем в других случаях. Корреляторы $DP(t)$ для атомов благородных газов в водных растворах также выходят на плато (рис. 2). Поскольку атомов газов в растворах гораздо меньше, чем молекул воды, флуктуации этих функций заметно сильнее, чем для атомов кислорода. Особенно это видно для атомов гелия в 3% растворе (рис. 2, *б*), коэффициент самодиффузии которых в 2,5 раза больше, чем атомов аргона (см. таблицу). Несмотря на ошумленность кривых, можно заметить, что высоты плато для аргона заметно больше, а у гелия меньше, чем

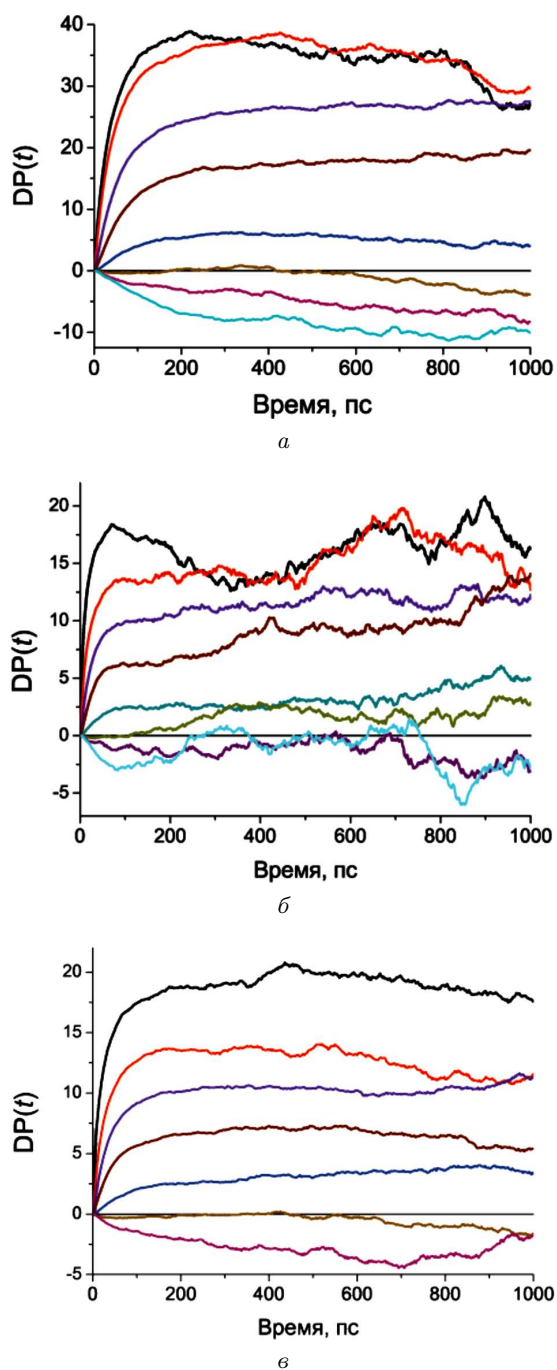


Рис. 2. Коррелятор $DP(t)$ для атомов благородных газов в водных растворах: *а* – атомы аргона в 3% растворе аргона; *б* – атомы гелия в 3% растворе гелия; *в* – атомы гелия в 10% растворах гелия ($P = 5$ кбар). Кривые соответствуют разным начальным расстояниям между парой частиц R_0 , таким же как на рис. 1; только на рис. *в* отсутствует кривая при $R_0 = 57 \text{ \AA}$

у воды (при одинаковых R_0). Это может служить предметом дальнейших исследований.

При моделировании растворов гелия и аргона, содержащих 10 мольных процентов благородного газа, атомы газов при низких давлениях, как уже говорилось, группировались в каплю (рис. 3). В случае растворов гелия однородный раствор возник при давлении около 5 кбар. Растворы аргона продолжали расслаиваться при гораздо больших давлениях. Только при давлении 50 кбар атомы аргона перестали стремиться образовать каплю. Но при таком давлении коэффициенты самодиффузии атомов аргона и молекул воды стали столь маленькими (см. таблицу), что раствор является уже не жидким, а скорее размягченным стеклообразным. Напомним, что при температуре 310 К и давлении 50 кбар устойчивой фазой воды является лед VII. В наших расчетах нам не удалось обнаружить зародышей кристаллов ни льда, ни ромбического гидрата аргона РСII, устойчивого при этих параметрах [17]. Данная модельная система, очевидно, не является жидкостью, а потому мы не будем приводить её корреляционные функции и сравнивать их с предыдущими. Напротив, 10% растворы гелия при давлении 5 кбар являются вполне жидкими, и корреляторы $DP(t)$ для них приведены на рис. 1, *г* и рис. 2, *в*.

Рассчитанные для наших моделей коэффициенты самодиффузии суммированы в таблице. Как видно из таблицы, использованный нами в этой работе потенциал взаимодействия вода-вода приводит к завышенному значению коэффициента самодиффузии. Потенциалы SPC/E и TIP4P дают результаты, более близкие к полученным экспериментально. Еще лучшее согласие с экспериментом дает часто используемый нами потенциал ПМ [19] (см. [20], рис. 1). Но в данной работе мы не стремились воспроизвести все свойства моделируемых систем, а хотели показать, что двухчастичные корреляционные функции леннард-джонсовых частиц, растворенных в водоподобном растворителе, ведут себя так же, как и для молекулы воды и леннард-джонсовых частиц в соответствующей жидкой фазе. То, что поведение этих функций качественно одинаково для жидкой воды, моделируемой при помощи разных потенциальных функций, нами было показано ранее [1].

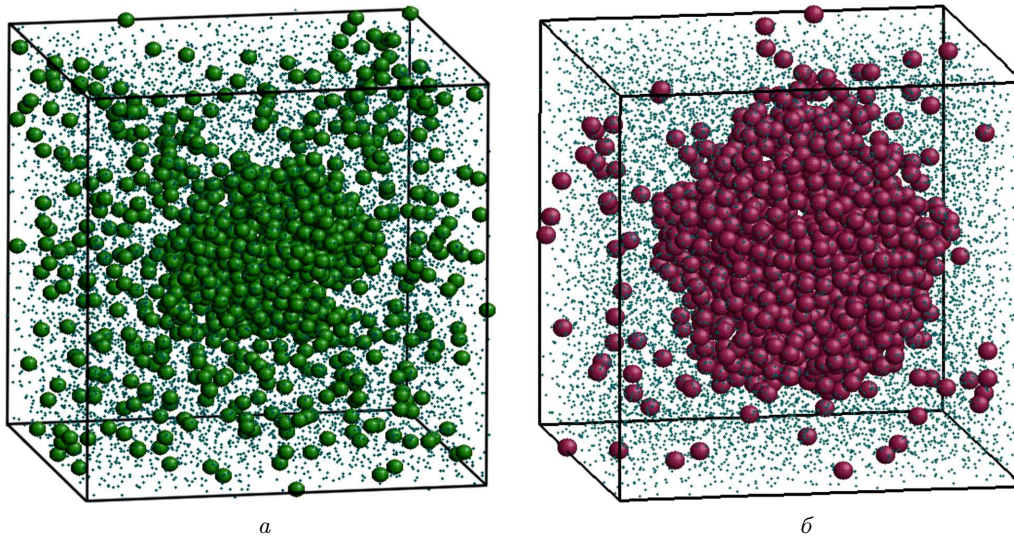


Рис. 3. Образование капель из атомов благородного газа в 10% растворах при низких давлениях. Слева – раствор гелия; справа – раствор аргона. Шарики – атомы газов, точки – молекулы воды

Таблица показывает, что коэффициент самодиффузии молекул воды в 3% растворе гелия практически такой же, как в чистой воде, а в 3% растворе аргона – чуть меньше. Самодиффузия атомов аргона в 3% растворах аргона медленней, чем у молекул воды, и поэтому неудивительно, что самодиффузия воды в этой смеси замедлилась. D гелия в 3% растворах гелия значительно больше, чем у воды, однако самодиффузия воды замедлилась и в этом случае, хотя и не столь сильно. Только в 10% растворах существенно изменяется характер диффузии как молекул воды, так и атомов благородных газов.

То, что гомогенизация нашей модели 10% раствора аргона происходит при значительно больших давлениях, чем у модели 10% раствора гелия, можно было ожидать, потому что константа Генри гелия заметно превышает эту константу для аргона. Отношение констант Генри для азота и аргона составляет 2,36 [15], а гелия и азота – 1,35 [16].

Из других двухчастичных корреляторов укажем только на значения средних косинусов между векторами смещений (которые мы обозначаем как CC), фигурирующих в формуле для $DP(t)$. Значение CC на начальном участке траектории (CC_0) для частиц, которые в начальный момент контактируют друг с другом (для воды это относится к молекулам, соединенным водородной связью),

практически не зависит от числа частиц в системе и мало зависит от температуры. Величина CC_0 может служить хорошей характеристикой степени скоррелированности движений частиц данного типа. Для воды (чистой и в растворах газов) эта величина близка к 0,34, для атомов гелия в 3% и 10% водных растворах – около 0,15, для атомов аргона в 3% растворе – около 0,21. Интересно, что для чистого жидкого аргона (50000 и 500000 атомов в периодической ячейке, температура 132 К) величина CC_0 тоже близка к 0,21. По понятным причинам мы не моделировали динамику жидкого гелия. Эта фаза существует при очень низких

Коэффициенты самодиффузии D в моделируемых системах ($10^5 \cdot \text{см}^2/\text{с}$)

Система	Давление, кбар	Вода	Аргон	Гелий
Чистые	~0	6,92*	3,33**	–
3% Ar	~0	6,54	6,26	–
10% Ar	~50	0,14	0,049	–
3% He	~0	6,86	–	16,4
10% He	~5	4,87	–	9,56

* Результат, полученный при моделировании с потенциалом TIP3P. Моделирование с потенциалом SPC/E дает $D = 3,52$; с потенциалом TIP4P – 3,39. Эксперимент – 3,027 [18].

** Для системы из 500000 атомов аргона, $T = 132$ К.

температурах, когда большую роль играют квантовые эффекты.

4. Заключение

Итак, мы установили, что временные зависимости коррелятора $DP(t)$ (скалярного произведения векторов смещения двух частиц) для атомов гелия и аргона, растворенных в воде, ведут себя так же, как и для молекул воды в чистой воде и атомов аргона в жидком аргоне. Они сначала растут, а потом выходят на плато. Высота плато снижается по мере увеличения начального расстояния между частицами (R_0). Присутствие атомов благородных газов мало влияет на вид корреляционных функций молекул воды. Величины коэффициентов корреляции CC_0 – средних косинусов углов между векторами смещения для пар частиц, контактирующих друг с другом в начальный момент, для атомов благородных газов меньше, чем для молекул воды. Величина CC_0 для гелия меньше, чем для аргона. Величины CC_0 для атомов аргона, растворенных в воде и в чистой жидкости, практически одинаковы.

Для нас большая честь и удовольствие принять участие в номере УФЖ, посвященном юбилею Л.А. Булавина. Общение с Леонидом Анатольевичем и возглавляемой им командой было всегда интересно и приводило к возникновению новых идей. В частности, то направление исследований [1], к которому принадлежит данная статья, возникло в результате этого общения и под влиянием блестящего обзора [21].

1. В.П. Волошин, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, Журн. структур. химии **54**, Прилож. 2, S239 (2013).
2. В.П. Волошин, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, Журн. структур. химии **55**, 1199 (2014).
3. В.П. Волошин, Ю.И. Наберухин, Журн. структур. химии (в печати).
4. *Справочник по растворимости. Том I, книга первая*, отв. редактор В.В. Кафаров, (Изд. АН СССР, Москва–Ленинград, 1961).
5. Г.Г. Маленков, Журн. структур. химии **54**, Прилож. 2, S258 (2013).
6. A. Kahane, Solid State Commun. **7**, 1055 (1969).
7. А.Ю. Намиот, Л.Е. Городецкая, Доклады Академии наук **190**, 604 (1970).

8. D. Lodono, W.F. Kuhs, and J.L. Finney, Nature **332**, 141 (1988).
9. D. Lodono, J.L. Finney, and W.F. Kuhs, J. Chem. Phys. **97**, 547 (1992).
10. G.G. Malenkov, I. Natkaniec, L.S. Smirnov *et al.*, High Press. Res. **16**, 201 (1999).
11. C. Lobban, J.L. Finney, and W.F. Kuhs, J. Chem. Phys. **117**, 3928 (2002).
12. R. Wiebe and W. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. **57**, 847 (1935).
13. G.F. Gardiner and N.O. Smith, J. Phys. Chem. **76**, 1195 (1972).
14. В.И. Косяков, В.А. Шестаков, Журн. физ. химии **76**, 716 (2002).
15. R.P. Kennan and G.L. Pollack, J. Chem Phys. **93**, 2724 (1990).
16. A.L. Hines and R.N. Maddox, *Mass Transfer. Fundamentals and Applications* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1985).
17. А.Ю. Манаков, Ю.А. Дядин, Рос. Хим. Журн. (Журн Рс. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева) **XLVII**, №3, 28 (2003).
18. M. Holtz, S.R. Heil, and H.D. Sacco, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 291 (2000).
19. V.I. Poltev, T.A. Grokhлина, and G.G. Malenkov, J. Biomol. Struct. Dyn. **2**, 421 (1984).
20. Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин, Рос. Хим. Журн. (Журн Рс. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева) **LIII**, №6, 25 (2003).
21. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, and N.P. Malomuzh, J. Mol. Liq. **137**, 1 (2008).

Получено 15.04.15

В.П. Волошин, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин

ДОВГОТРИВАЛІ КОРЕЛЯЦІЇ
В ДИФУЗІЙНОМУ РУСІ МОЛЕКУЛ ВОДИ
І АТОМІВ БЛАГОРОДНИХ ГАЗІВ У РОЗЧИНАХ
ГЕЛІЮ І АРГОНУ

Резюме

Методом молекулярної динаміки досліджувалися колективні ефекти дифузійного руху у водних системах з 10 000 частинок: чистої води і розчинів в ній гелію і аргону. Розраховано двочасткову кореляційну функцію $DP(t)$ – середній скалярний добуток векторів зсуву двох молекул, початкові відстані між якими лежать в заданих вузьких межах. Такі розрахунки проводилися для молекул води і для атомів благородних газів. У 3% розчинах присутність атомів гелію або аргону мало впливає на вигляд функції $DP(t)$ для молекул води. Ці функції для атомів гелію і аргону в водних розчинах виходять на плато, так само, як і у випадку молекул води і атомів аргону в чистих рідинах. Для системи

1000 атомів аргону + 9000 молекул води не вдалося отримати рідкий однорідний розчин ні при яких тисках.

V.P. Voloshin, G.G. Malenkov, Yu.I. Naberukhin

LONG-TERM CORRELATIONS IN DIFFUSIVE
MOTION OF WATER MOLECULES AND RARE GAS
ATOMS IN HELIUM AND ARGON AQUEOUS SOLUTIONS

S u m m a r y

Collective effects in the diffusive motion of aqueous systems consisting of 10,000 particles (pure water, He and Ar aqueous solutions) are studied, by using the molecular dynamics sim-

ulation. The two-particle correlation function $DP(t)$, which is the average scalar product of the displacement vectors of two molecules initially separated by distances lying in certain narrow intervals, is calculated. The calculations were carried out for water molecules and for atoms of rare gases. The presence of He and Ar atoms in 3%-solutions is shown to weakly affect the form of the $DP(t)$ function for water molecules. For He and Ar atoms in aqueous solutions, as well as in the cases of water molecules and Ar atoms in pure liquids, the corresponding correlation functions are found to have a plateau. For a system composed of 1,000 Ar atoms and 9,000 water molecules, no homogeneous liquid solution is obtained even at high pressures.