

ОБЗОРЫ

УДК 244.2:244.72

ГЕЛИЙ, НЕОН И ВОДА

Г.Г. Маленков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: egor38@mail.ru

Статья поступила 3 ноября 2015 г.

Методом молекулярной динамики исследованы жидкие водные растворы гелия и неона, жидкие водные пленки и твердые пленки со структурой льда II в атмосфере этих газов, а также твердые растворы гелия и неона во льду II. Атомы газов случайно блуждают в воде, изредка совершая медленные прыжки. Структура гидратной оболочки атомов газов мало похожа на структуру льда II и других модификаций льда. Растворимость неона в водной пленке лишь немного превышает растворимость гелия. Атомы гелия и неона, попавшие в каналы тонкой пленки со структурой льда II, совершают прыжки вдоль этих каналов, такие же, как и вдоль каналов структуры кристаллического льда II. Движения двух атомов неона, находящихся в соседних (вдоль оси z) полостях, скоррелированы, в то время как корреляции в движениях атомов гелия нет.

DOI: 10.15372/JSC20170121

Ключевые слова: гелий и неон в воде, водных пленках, пленках льда II, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было проведено сравнение некоторых структурных особенностей жидких воды и аргона и обсуждено поведение аргона в водных растворах и тонких пленках воды, а также в полостях клатратного гидрата со структурой КС II, устойчивого при низких давлениях. Некоторые аспекты этих проблем обсуждены также в наших публикациях [2–4]. Взаимоотношения гелия с водой совершенно другие, чем аргона. Растворимость аргона в воде, как и многих других газов при атмосферном давлении в интервале существования воды в жидком состоянии, падает, в то время как растворимость гелия проходит через минимум при температуре около 30 °С [5]. Растворимость неона в воде, как и аргона, падает с ростом температуры [5]. Гелий и неон, в отличие от аргона, не образуют клатратных гидратов в строгом смысле этого слова, т.е. таких, в которых атомы благородного газа расположены в выпуклых многогранниках с большим числом пятиугольных граней. Кристаллические вещества, называемые иногда клатратными гидратами гелия и неона, представляют собой твердые растворы внедрения во льдах Ih [6, 7], II [8–13] и Ic [14, 15]. Однако атомы гелия и неона могут входить в полости "нормальных" клатратных гидратов, образованных другими веществами — например, тетрагидрофураном (структура КС II [16, 17]) и метаном (структура КС I [18]), стабилизируя их. В этой статье будут обсуждаться результаты компьютерного моделирования систем гелий—вода и неон—вода. Изучались объемные водные растворы гелия и неона (концентрация около 3 мол.%), тонкие жидкие водные пленки, находящиеся в равновесии с неоном или гелием, твердые растворы гелия и неона во льду II и твердые водные пленки со структурой льда II, окруженные

атомами благородного газа. Последние системы моделировались для того, чтобы можно было наблюдать процесс проникновения атомов газа в каналы льда II.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все обсуждаемые в этой статье результаты получены при помощи компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики). Применялись компьютерные программы, созданные на основе программ, которые использовались при моделировании клатратного гидрата аргона КСП и твердого раствора гелия и аргона во льду II [19] и системы жидкая водная пленка—аргон и гелий [3]. Взаимодействия вода—вода описывались атом-атомными потенциальными функциями, предложенными в [20]. Их параметры, как и параметры леннард-джонсовых потенциалов гелий—гелий и гелий—вода приводятся в [3, 19]. Для моделирования систем вода—неон были использованы атом-атомные потенциальные функции со следующими параметрами (в формуле $E = a/r^6 + b/r^{12}$): $a_{\text{Ne-Ne}} = -179,9$, $b_{\text{Ne-Ne}} = 78145,6$, $a_{\text{Ne-O}} = -359,34$, $b_{\text{Ne-O}} = 187351$, $a_{\text{Ne-H}} = -41,13$, $b_{\text{Ne-H}} = 6735,7$. Энергия в ккал/моль; расстояние в ангстремах. Исходные значения параметров были взяты из книги [21] и несколько модифицированы с учетом данных [22, 23] для взаимодействий неон—неон и [24] для взаимодействий неон—вода.

Модели водных растворов гелия и неона в воде содержали 103 атома благородного газа и 3353 молекулы воды. Для получения начальных конфигураций были взяты "утрясенные" конфигурации растворов аргона в воде, исследованные в [1]. Атомы аргона были "превращены" в атомы гелия или неона. Ребро кубической периодической ячейки равнялось 46,98 Å. Моделирование проводили в микроканоническом ансамбле, температура жидких моделируемых систем была 300 К. Твердые растворы и пленки моделировались при разных температурах, указанных при обсуждении результатов.

Системы жидкая водная пленка—атомы благородного газа моделировались таким же образом, как и в работе [3]. Прямоугольная периодическая ячейка содержала 3456 молекул воды и 192 атома газа. Ее параметры были 60, 60 и 140 Å. В середине ячейки находилась водная пленка толщиной около 40 Å с шероховатыми поверхностями (см. рис. 4), окруженная атомами газа. Между газовой фазой и пленкой происходил непрерывный обмен атомами газа.

При моделировании системы лед II—благородный газ использовали ячейку, содержащую 576 молекул воды и разное количество атомов газа (их число не может превышать 96). Параметры ромбической ячейки были 22,486, 25,9624 и 25,012 Å.

При моделировании системы твердая пленка воды со структурой льда II—благородный газ параметр ячейки вдоль тригональной оси льда II (ось z ромбической ячейки моделирования) был увеличен до 100 Å. Разное количество атомов газа размещалось между образцами тонкой кристаллической водной пленки.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкие растворы гелия и неона. Моделированию водных растворов гелия и неона был посвящен ряд работ [25—27]. В нашей работе мы рассматриваем аспекты водных растворов благородных газов, обычно не обсуждаемые в других работах. На рис. 1 показаны зависимости координат некоторых атомов гелия и неона от времени, а также зависимости координаты x от координаты z , т.е. проекции траектории атома на плоскость xz . Видно, что атомы случайно блуждают в пространстве, изредка совершая "медленные" скачки. Так же перемещаются и молекулы воды в жидкой воде [28].

Растворы гелия и аргона в воде нами были исследованы в работе [29]. Было показано, что в 3 и 10 % гелия и в 3 мол.% растворах аргона наблюдаются долговременные корреляции: средние значения скалярного произведения векторов смещения двух атомов, удаленных друг от друга в начальных конфигурациях на определенное расстояние, выходят на плато. Ранее нами было показано, что корреляция в движении атомов и молекул проявляется также в том, что расстояние между двумя частицами остается в течение некоторого времени приблизительно постоянным [4]. При этом косинус между векторами смещения этих частиц ($\cos\alpha$, коэффициент корреляции) близок к единице (рис. 2, б).

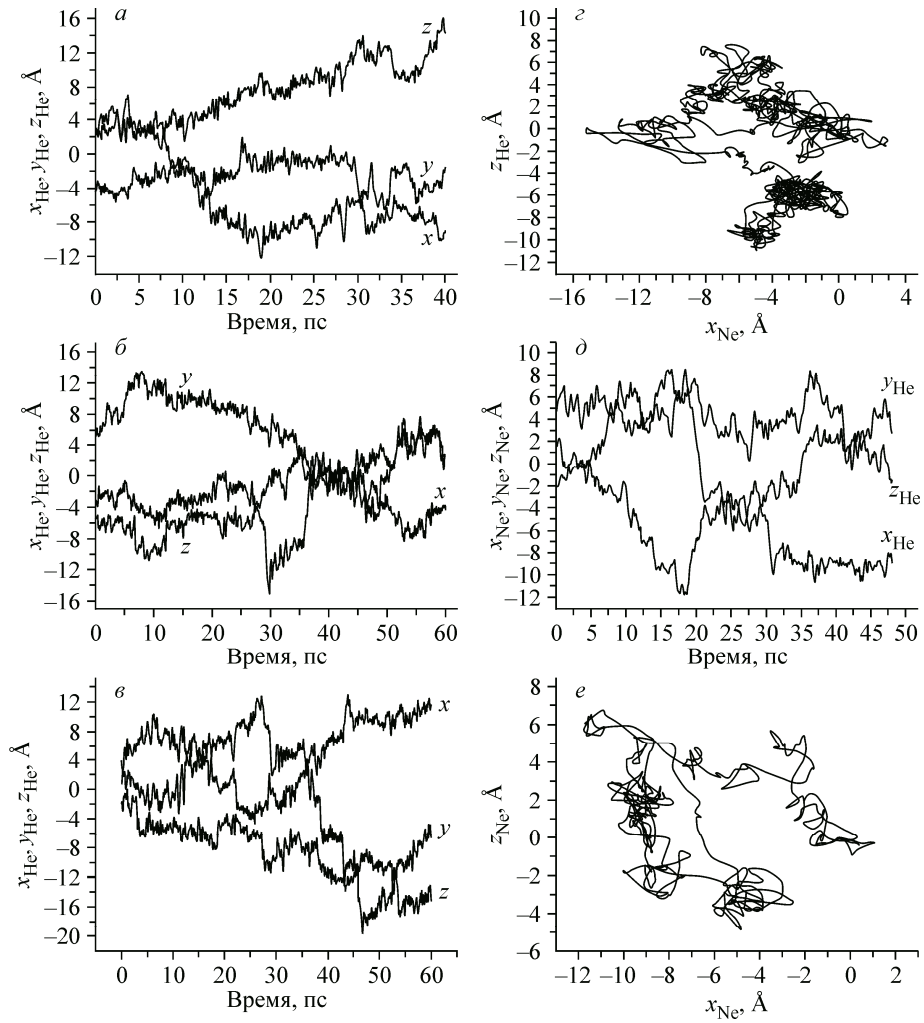


Рис. 1. Зависимость координат гелия и неона от времени: (а), (б), (в) и (д). Проекция траектории атома гелия (з) и неона (е) на плоскость xz . Растворы гелия и неона в воде. $T = 298$ К

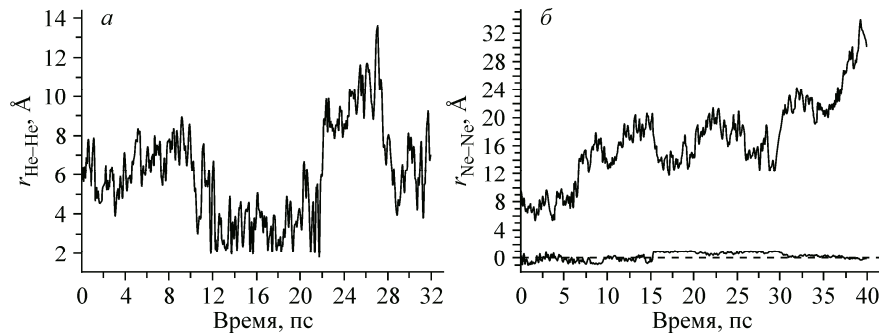
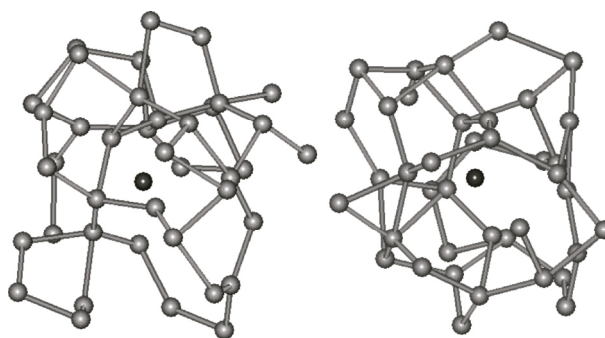


Рис. 2. Зависимость расстояния между двумя атомами гелия от времени в водном растворе (а). Между 12 и 22 пс это расстояние колебалось вокруг 3 Å. Верхняя кривая — зависимость расстояния между двумя атомами неона в водном растворе, нижняя — зависимость косинуса угла между векторами смещения этих атомов неона от времени (б). Между 15 и 20 пс и между 25 и 30 пс косинус был близок к единице

Рис. 3. Окружение атомов благородных газов в воде. Слева — гелия, справа — неона. Показаны атомы кислорода молекул воды, находящиеся на расстоянии до $6,5 \text{ \AA}$ от атомов газа, и водородные связи



В работе [29] было показано, что средний косинус между векторами смещения близко расположенных атомов гелия в водных растворах на малых временах составляет 0,15, что меньше, чем для молекул воды (0,32) и атомов аргона в жидком аргоне и в растворе (0,21). Меньшая степень корреляции в движении атомов гелия, по-видимому, связана с большей подвижностью атомов гелия (коэффициент диффузии $16,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ против $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для воды [29]). Экспериментальное значение коэффициентов диффузии гелия — $7,22 \cdot 10^{-5}$ [31] и неона — $4,16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [31, 32]. По данным молекулярно-динамических расчетов коэффициент диффузии гелия $10 \cdot 10^{-5}$ [33] и $7,85 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [27], неона $2,4 \cdot 10^{-5}$ [33] и $2,57 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [27].

Наличие на зависимостях расстояний между атомами от времени участков, когда это расстояние приблизительно постоянно, а на зависимостях $\cos\alpha$ участков, когда косинусы близки к единице, подтверждает существование корреляции в движении атомов гелия и неона в водных растворах.

В работе [1] говорилось о том, что в растворах аргона окружение атомов благородного газа не похоже на их окружение в клатратных гидратах. Выше было сказано, что для гелия и неона характерно образование твердых растворов во льдах Ih, II и Ic. Нами были просмотрены десятки структур ближайшего окружения этих атомов в водных растворах. Не было найдено ни одного случая, когда их окружение напоминало бы структуру какой-либо модификации льда. Типичные структуры гидратных оболочек гелия и неона показаны на рис. 3.

Тонкие водные пленки в атмосфере гелия и неона. В работе [3] нами сообщаются некоторые результаты исследования тонких пленок в атмосферах гелия и аргона. Здесь мы приводим уточненные результаты более тщательного моделирования пленок в атмосфере гелия и новые результаты по пленкам в атмосфере неона. На рис. 4 приводится типичная картина мгновенной конфигурации водной пленки в атмосфере гелия.

Поверхности пленки очень шероховаты. На рис. 5 показано убывание числа молекул в единице объема в переходном слое между пленкой и газовой фазой (подробности см. в [3] и [34]). Ранее нами было показано, что уменьшение плотности воды в переходном слое связано в большей степени с шероховатостью, а не с локальной плотностью воды: локальная плотность "холмов" на поверхности пленки почти такая же, что и внутри пленки [3]. Толщина пленки (с переходным слоем) составляет 36 \AA . Внутри пленки содержится от 40 до 50 атомов гелия или неона. В [3] было указано, что в пленке в среднем содержится 30 атомов гелия. Дополнительные исследования показали, что количество атомов гелия, растворившихся в водной пленке, несколько больше. Среднее

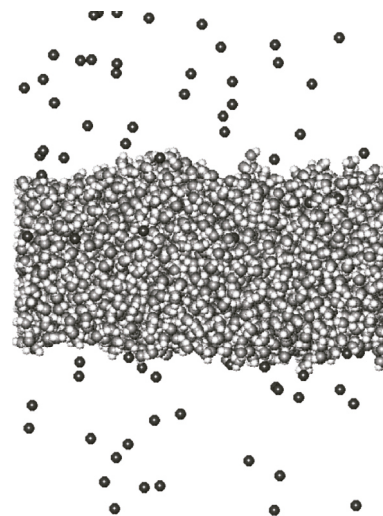


Рис. 4. Мгновенная фотография водной пленки в атмосфере гелия. Показаны атомы гелия, ближайшие к пленке. Всего в независимой периодической ячейке 192 атома гелия (темные шары) и 3456 молекулы воды (показана серым). Вид вдоль оси y . Ось z перпендикулярна поверхностям пленки. Видна шероховатость поверхности. Начало координат в центре пленки. Внутри пленки ($|z| < 18 \text{ \AA}$) находится 41 атом гелия

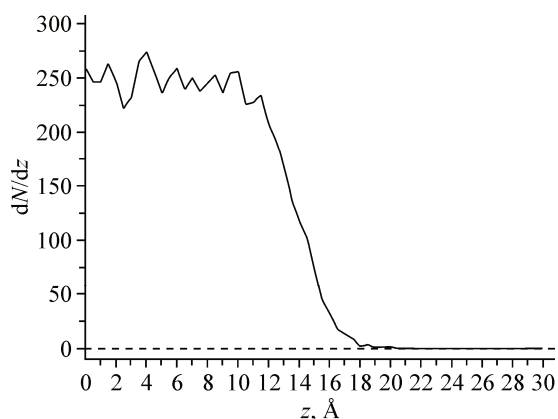


Рис. 5. Переходный слой пленки, изображенной на рис. 4. N — число молекул воды в слое толщиной $2z$. При $z > 18$ $N = 3456$ (в данном случае нет испарившихся молекул). Переходный слой имеет толщину 8 \AA ($10 \text{ \AA} > |z| > 18 \text{ \AA}$)

то в пленке содержалось бы 49 атомов. Таким образом, концентрация атомов газа в пленке лишь не на много ниже, чем в газовой фазе. В пленке в среднем содержится 120 атомов аргона [3], аргон примерно в 2,5 раза лучше растворяется в пленке, чем гелий и неон. Согласно данным справочника [5] при атмосферном давлении и 25°C отношение растворимостей аргон/гелий 3,6, а неон/гелий 1,17. Следует отметить, что давление в наших модельных системах было разное. По количеству атомов газа в газовой фазе его можно оценить как 21,3 в случае гелия, 20,7 в случае неона и 10 атмосфер в случае аргона. О зависимости растворимости гелия и аргона в воде от давления см. в [29].

Мы просмотрели много мгновенных фотографий окружения гелия и неона в водных пленках. Они ничем не отличаются от их окружения в объемной воде и совершенно не похожи на их окружения в твердых растворах внедрения.

Гелий и неон во льду II. В работе [19] нами было показано, что атомы гелия диффундируют вдоль каналов в структуре льда II. Такая диффузия наблюдается, если заполнены не все пустоты в структуре. Если же заполнены все пустоты (т.е. состав твердого раствора достигает $\text{He} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), диффузия не происходит. Мы наблюдали за динамикой отдельных атомов гелия и неона во льду II.

Атом гелия и неона время от времени совершают прыжки вдоль оси z . Обычно прыжки происходят в соседнюю полость структуры льда II. Их длина около 3 \AA и продолжительность около $0,3 \text{ пс}$ (рис. 6, а). Изредка происходят прыжки не в соседнюю, а в следующую полость. Их длина около 6 \AA , а продолжительность около $0,6 \text{ пс}$ (см. рис. 6, б). Атомы неона совершают такие же прыжки. Их мы покажем ниже, в разделе о пленках со структурой льда II.

Мы поместили два атома гелия и два атома неона в соседние полости (расширения каналов) и рассчитали косинус угла между векторами их смещения. Прыжков они в течение этого

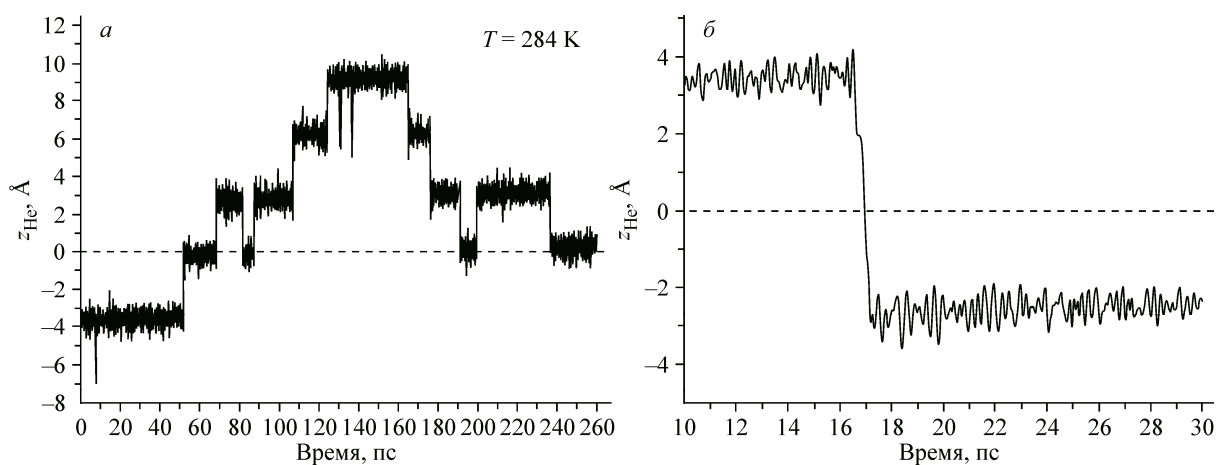


Рис. 6. Прыжки атома гелия в канале структуры льда II ($T = 284 \text{ K}$)

времени не совершали. Среднее значения косинуса (коэффициента корреляции [30]) около нуля для гелия и 0,36 для неона. Это говорит о том, что движения атомов гелия в соседних полосках нескоррелированы, а для атомов неона корреляция довольно высока. Хочется также отметить, что расстояние между атомами неона промодулировано по амплитуде (с периодом около 15 пс). Нами также были рассчитаны косинусы углов между векторами смещения атомов кислорода двух молекул воды во льду II, соединенных водородной связью. При 231 К среднее значение косинуса оказалось равным 0,514, при 254 К — 0,509. Модуляции по амплитудам колебаний при этом не наблюдалось. Таким образом, скоррелированность колебаний молекул воды оказалась выше, чем атомов неона в соседних полосках каркаса льда II. Большая корреляция в движениях атомов неона по сравнению с гелием связана, по-видимому, с большей массой неона и более сильным взаимодействием между атомами этого газа.

Тонкие пленки, имеющие структуру льда II, в атмосфере гелия и неона. На рисунках показаны некоторые эпизоды из жизни атомов гелия (рис. 7) и неона (рис. 8 и 9) в системах атомы газа—пленка льда II. На рис. 7, *г* и *д*, 8, *а* и *б* показаны неудачные попытки проникнуть в канал. Атомы газа приближаются к пленке, блуждают по ее поверхности и улетают. Рис. 7, *а* и *б*, 8, *в* и *г* — удачные попытки. Атомы газа блуждают по поверхности и проникают в канал. При этом атом гелия совершил скачок вдоль канала, такой же, как мы наблюдали в кристалле льда II (см. рис. 7, *а* и *б*). Прыжки атома неона вдоль канала пленки льда II мы наблюдали неоднократно (см. рис. 9). Среди них, как у атома гелия, происходили и длинные скачки (см. рис. 9, *б*). Продолжительность скачков атомов неона несколько больше, чем атомов гелия.

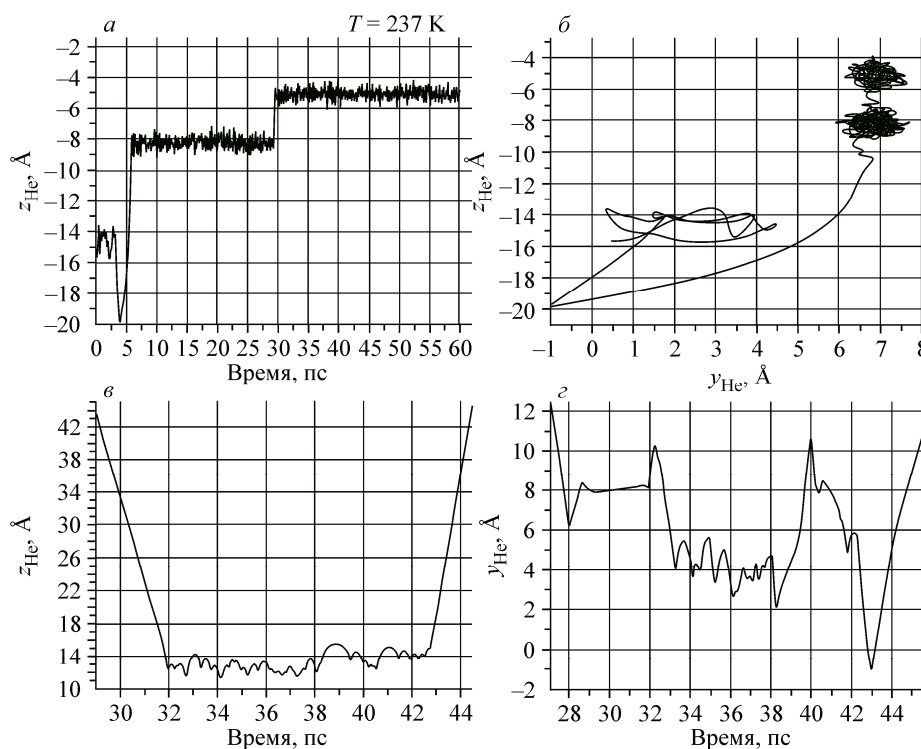


Рис. 7. Атомы гелия врезаются в пленку льда II: *а* и *б* — удачная попытка войти в канал. *а* — атом гелия некоторое время блуждал по поверхности пленки, потом отлетел от нее, врезался в другой атом гелия, вернулся к пленке, вошел в канал, на 29 пс совершил скачок в соседнюю полость. *в* и *г* — неудачные попытки. Атом гелия врезался в пленку, с 33 по 38 пс "болтался" вблизи устья канала, на 43 пс улетел. Зависимость координат *z* (*в*) и *y* (*г*) от времени. $T = 240$ К

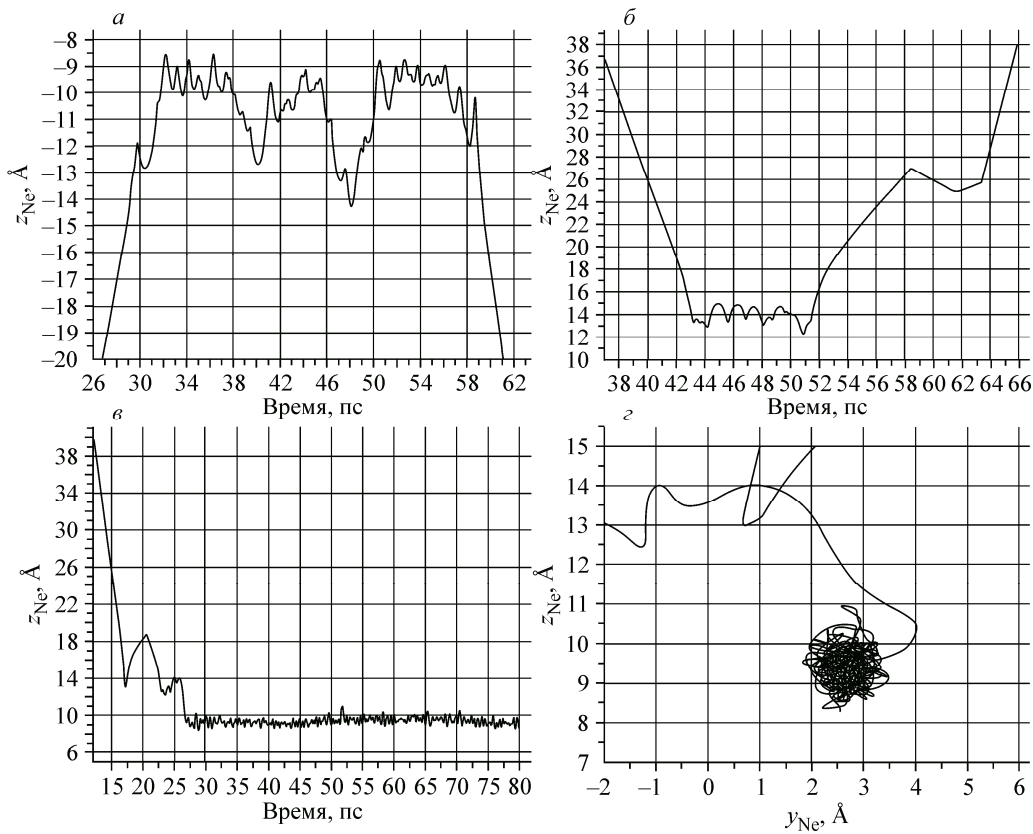


Рис. 8. *a* и *б* — неудачные попытки атомов неона войти в канал льда II. Зависимости координаты z от времени. Атомы неона приближались к поверхности. *a* — атом неона дважды пытался проникнуть внутрь пленки. *в* и *г* — удачная попытка атома неона проникнуть в канал; *в* — зависимость координаты z от времени; *г* — зависимость координаты z от координаты y . $T = 240 \text{ K}$

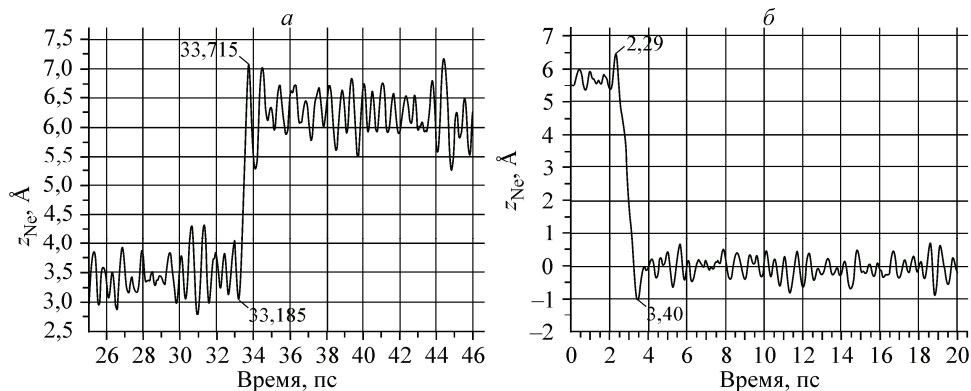


Рис. 9. Скачки атома неона вдоль канала в пленке льда II: скачок в соседнюю полость, его длина около 3\AA ; продолжительность $0,3 \text{ пс}$ (*a*); длинный скачок примерно на 6\AA ; его продолжительность $1,1 \text{ пс}$ (*б*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение атомов гелия и неона в водных системах очень похоже. Растворимость неона немного превышает растворимость гелия. Атомы обоих газов блуждают среди молекул воды, иногда совершая медленные скачки. Такова же картина движения и самих молекул воды. Оба

газа образуют твердые растворы во льдах, в структуре которых содержатся пустоты, способные вместить атомы этих газов. Атомы гелия и неона, сталкиваясь с поверхностью пленки льда II, иногда проникают в каналы и начинают совершать прыжки вдоль них. Такие же прыжки они совершают и вдоль каналов кристаллического льда. Длительность прыжков атомов неона несколько больше, чем атомов гелия. Движения атомов неона, находящихся в соседних пустотах (в одном и том же канале), скоррелированы. Корреляции в движениях атомов гелия в соседних пустотах нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S258 – S266.
2. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2009. – **ЛIII**, № 6. – С. 25 – 32.
3. Malenkov G.G. // Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – **383**. – P. 41 – 47.
4. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**, № 9. – С. 1485 – 1492.
5. Справочник по растворимости. Том I, книга первая / Отв. ред. В.В. Кафаров. – Москва—Ленинград: Изд-во АН СССР, 1961.
6. Kahane A. // Solid State Commun. – 1969. – **7**. – P. 1055.
7. Намиот А.Ю., Городецкая Л.Е. // Докл. АН. – 1970. – **190**. – С. 604.
8. Londono D., Kuhs W.F., Finney J.L. // Nature. – 1988. – **332**. – P. 141.
9. Londono D., Finney J.L., Kuhs W.F. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**. – P. 547.
10. Malenkov G.G., Natkaniec I., Smirnov L.S. et al. // High Press. Res. – 1999. – **16**. – P. 201 – 214.
11. Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F. // J. Chem. Phys. – 2002. – **117**. – P. 3928.
12. Belosludov R.V., Bozhko Yu.Y., Subbotin O.S., Belosludov V.R. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2014. – **118**, N 5. – P. 2587 – 2593.
13. Yu X., Zhu J., Hu H., Vogel S.C. et al. // Proc. Natl Acad Sci USA. – 2014. – **22**, N 10. – С. 10456 – 61.
14. Belosludov R.V., Kavanoe Y., Grachev E.V. et al. // Solid State Comm. – 1998. – **109**, N 3. – P. 157 – 162.
15. Hakim L., Koga K., Nanaka H. // Physica A. – 2010. – **389**. – P. 1834 – 1838.
16. Udachin K.A., Lipkowski J., Tkacz M. // Supramol. Chem. – 1994. – **3**, N 3. – P. 181 – 183.
17. Yeon S.-H., Park J., Park Y. et al. // Korean J. Chem. – 2008. – N 1. – P. 154 – 157.
18. Lu H., Tsuji Y., Ripmeester J. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**, N 51. – P. 14163-8.
19. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. // J. Inclus. Phenom. Macrocyclic Chem. – 2004. – **48**, N 1. – P. 45 – 54.
20. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dynam. – 1984. – **2**, N 2. – P. 421 – 429.
21. Каплан И.Г. Введение в межмолекулярные взаимодействия. – М.: Наука, 1982.
22. Leonard K., Deiters U.K. // Mol. Phys. – 2000. – **98**, N 20. – P. 1603 – 1616.
23. Bich E., Hellmann R., Vogel E. // Mol. Phys. – 2008. – **106**, N 6. – P. 813 – 825.
24. Bagno A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – **94**. – P. 2501 – 2504.
25. Tanaka H., Nakanishi K. // Mol. Simulat. – 1991. – **6**, N 4-6. – P. 311 – 324.
26. Geiger A., Rahman A., Stillinger F.H. // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**, N 1. – P. 263 – 268.
27. Bourg I.C., Sposito G. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2008. – **72**. – P. 2232.
28. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S5 – S35.
29. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Укр. физ. журн. – 2015. – **60**, № 8. – С. 757 – 763.
30. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S239 – S257.
31. Jähne B., Heinz G., Dietrich W. // J. Geophys. Res. – 1987. – **92**. – P. 10787 – 10776.
32. Weingärtner H., Haselmeier R., Holz M. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – **195**. – P. 596 – 601.
33. Ohmari T., Kimura Y. / In: Proceedings of the 14th International Conference on properties of Water and Steam / M. Nakahara et al. Eds., Maruze Co Ltd, P. 160 – 165, 2005.
34. Маленков Г.Г. // Коллоид. журн. – 2010. – **72**, № 5. – С. 649 – 659.