

УДК 544.723.212

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NaCl И Na₂SO₄ В МЕЖСЛОЕВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ЭТТРИНГИТА

© 2022 г. Е. В. Тарарушкин^{a,b,*}, В. В. Писарев^{a,c,**}, А. Г. Калинин^{a,d,***}

^a Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, Москва, Россия

^b Российский университет транспорта, Москва, Россия

^c Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

^d Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3), Nantes, France

*e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru

**e-mail: vpisarev@hse.ru

***e-mail: kalinich@subatech.in2p3.fr

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Применение новой модификации силового поля ClayFF для молекулярно-динамического моделирования кристаллов этtringита и взаимодействия с их поверхностью водных растворов NaCl и Na₂SO₄, показывает, что возможность явного учета взаимодействий металл–О–Н в системе приводит к формированию более прочных водородных связей в структуре кристалла и на поверхности, большей локализации атомов как кристаллической фазы, так и растворов в приповерхностной зоне. Изменяются также относительные доли внутри- и внешнесферной адсорбции ионов Na⁺, Cl⁻, (SO₄)²⁻ и подвижности молекул H₂O обоих растворов. Рассчитанные параметры кристаллической решетки и плотности этtringита остались практически неизменными между старой и новой версиями силового поля ClayFF, но точность воспроизведения механических характеристик кристалла заметно увеличилась.

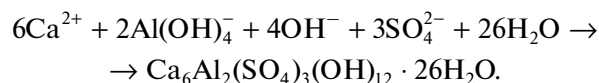
Ключевые слова: этtringит, водные растворы NaCl и Na₂SO₄, молекулярная динамика, адсорбция

DOI: 10.31857/S004445372204032X

Этtringит, трехкальциевый гидросульфаталюминат (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂ · nH₂O, n = 24–27), является одной из важных минеральных фаз, образующихся при гидратации портландцемента, а также встречается и в природе. Изучение его физических и химических свойств имеет важное значение для химии цемента, поскольку этtringит выступает в качестве источника сульфатной коррозии цементных бетонов. Кристаллы этtringита имеют тригональную сингонию с симметрией P31c [1] и обладают столбчатой структурой, ориентированной вдоль вектора c. В центре столбика располагаются октаэдры [Al(OH)₆]³⁻, которые соединяются между собой тремя ионами Ca²⁺. Ионы Ca²⁺, в свою очередь, координированы четырьмя гидроксильными группами, принадлежащими [Al(OH)₆]³⁻ и молекулами воды, расположенными между столбиками [2]. Сцепление столбиков между собой обеспечивается глав-

ным образом водородными связями, образованными между гидроксильными группами структуры, тетраэдрами сульфат-анионов, расположенными в каналах этtringита, и двумя структурными типами молекул H₂O, как расположенными в тех же каналах, так и принадлежащими столбикам.

Этtringит – наиболее важный представитель группы цементных AFt-фаз, который образуется при гидратации портландцемента в результате многостадийной химической реакции алюмината кальция, природного гипса и воды [3]:



Этtringит может также образовываться и на более поздних стадиях – во время эксплуатации бетонов на портландцементе при взаимодействии с сульфатными водами, например, с раствором Na₂SO₄. Формирование этtringита в уже затвер-

девшем цементном камне преимущественно происходит в его порах, сопровождается увеличением объема и в итоге приводит к возникновению концентраций напряжений и разрушению материала.

Методы атомистического компьютерного моделирования в последнее время все более широко применяются для изучения свойств различных материалов на фундаментальном атомно-молекулярном уровне [4, 5]. В данной работе с помощью этих методов и новой версии силового поля ClayFF [5–7] мы заново исследуем структуру эттрингита. В том числе впервые для этой модели количественно оцениваем свойства и поведение водородных связей, а также взаимодействие водных растворов с поверхностью материала, способствуя, таким образом, более глубокому пониманию и предсказанию свойств этой важной цементной подсистемы.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для атомистического моделирования глинистых и цементных материалов методом классической молекулярной динамики (МД) в последние 15–20 лет широко используется силовое поле ClayFF [6, 8], которое обладает простотой и гибкостью в применении, но позволяет в то же время моделировать различные свойства материалов в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [5]. Новая модификация силового поля ClayFF (ClayFF-МОН) [5, 7] позволяет теперь более точно моделировать наночастицы конечного размера и связанные с ними поверхностные эффекты за счет параметризации в явном виде углов между атомом металла и гидроксидом (М–О–Н) в структуре и на поверхности таких частиц. В структуре эттрингита присутствует два типа таких углов: Al–О–Н и Ca–О–Н.

Моделирование системы эттрингит – водный раствор солей NaCl/Na₂SO₄ проводилось в два этапа. На первом этапе на основе кристаллографических данных [1] была построена сверхъядейка эттрингита, состоящая из 4 × 4 × 2 элементарных ячеек в направлениях осей *a*, *b* и *c* кристалла соответственно. В итоге размер сверхъядейки составил 44.92 × 44.92 × 42.88 Å³. Для этой модели рассчитывались структура и свойства собственно кристалла эттрингита: механические характеристики, количество и время жизни водородных связей, образованных всеми возможными парами донор–акцептор в кристалле. На втором этапе для моделирования систем эттрингит – водный раствор солей NaCl/Na₂SO₄ была построена аналогичная сверхъядейка размером 4 × 2 × 2, которую затем расщепили по кристаллографической плоскости (010) между столбиками эттрингита и привели в соприкосновение с отдельно пригото-

ленным и уравновешенным слоем соответствующего водного раствора. Толщину этого слоя выбрали размером 30 Å, что позволило напрямую сравнивать полученные новые результаты с более ранними расчетами [8]. Таким образом, размеры симуляционных ячеек составляли 42.6 × 43.8 × 55.6 Å³ для модели с водным раствором NaCl и 42.6 × 43.8 × 55.4 Å³ для модели с водным раствором Na₂SO₄. В первом случае в растворе содержалось 16 ионов Na⁺ и 16 ионов Cl[–], во втором – 16 ионов Na⁺ и восемь ионов SO₄^{2–}. Количество молекул H₂O в заданном объеме раствора выбиралось исходя из плотности воды при нормальных условиях ~1 г/см³. В итоге молярность водного растворов NaCl составила ~0.5 М, а водного раствора Na₂SO₄ – ~0.4 М. Такие концентрации примерно соответствуют экспериментально измеренным составам растворов в порах цементных бетонов [3, 8].

Все расчеты методом МД проводились с помощью пакета LAMMPS [9] с применением периодических граничных условий, а для описания всех межатомных взаимодействий в системах принимались параметры силового поля ClayFF согласно работам [5, 8]. Классические уравнения движения численно интегрировались по алгоритму Верле [10] с временным шагом 1 фс. Радиус обрезания короткодействующих взаимодействий составлял 12.5 Å, а для учета дальнедействующих электростатических взаимодействий применялся метод Эвальда [10]. Все построенные модели сначала приводились к термодинамическому равновесию при нормальных условиях (*T* = 298 К, *P* = 1 бар) с применением термобаростата Нозе–Гувера для статистического *NPT*-ансамбля [10], затем равновесные расчеты проводились в *NVT*-ансамбле. Длина МД-траекторий составляла 500 пс для каждого типа ансамблей при моделировании свойств кристаллов эттрингита и 1 нс при моделировании поверхностей раздела с растворами солей. Выбор всех указанных параметров расчетов является вполне стандартным при моделировании такого рода систем [5, 10] и давно доказал свою надежность и эффективность.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов вычисленных МД-параметров элементарной ячейки и плотности эттрингита с 26 молекулами H₂O показал хорошее согласие как с экспериментальными данными, так и с более ранними расчетами. Так, экспериментальное значение плотности эттрингита находится в диапазоне от 1.77 до 1.78 г/см³ [11], а расчет методом теории функционала электронной плотности (DFT) показал значение плотности 1.747 г/см³ [11]. Плотность эттрингита в настоя-

Таблица 1. Механические характеристики этtringита

Характеристика	Настоящая работа		Эксперимент [12]	Метод DFT [12]	Метод МД [12]
	ClayFF–orig	ClayFF–МОН			
K , ГПа	29.8	26.1	27.3	29.4	24.7
G , ГПа	5.8	7.8	9.5	9.6	9.2
E , ГПа	16.4	21.4	25.0	26.0	24.5
ν	0.41	0.36	0.34	0.35	0.34

шей работе получилась равной 1.811 г/см^3 и 1.814 г/см^3 для оригинальной и модифицированной версий силового поля ClayFF соответственно. Величины векторов a и c в экспериментах составили значения от 11.229 до 11.240 Å для вектора a и от 21.468 до 21.478 Å для вектора c [11]. Расчетные значения (методом DFT) векторов a и c составили 11.289 и 21.617 Å [11] соответственно. Вычисленные в настоящей работе значения вектора a составили 11.163 и 11.144 Å для оригинальной и модифицированной версий силового поля ClayFF соответственно. Значения вектора c составили 21.623 и 21.673 Å для оригинальной и модифицированной версий ClayFF соответственно. Следует отметить, что результаты расчетов с обеими версиями силового поля ClayFF практически схожи, что указывает на отсутствие больших изменений в равновесной структуре этtringита при явном учете углов Al–O–H и Ca–O–H модифицированной версией ClayFF.

Результаты вычисленных механических характеристик этtringита (объемный модуль, K , модуль сдвига, G , модуль Юнга, E , и коэффициент Пуассона, ν) и их сравнение с экспериментальными данными и результатами расчетов методом DFT [12] приведены в табл. 1. Воспроизведение механических характеристик модифицированной версией поля ClayFF улучшилось по сравнению с оригинальной версией, что обусловлено более корректным описанием колебания углов связи между катионами металлов и структурными гидроксильными.

Такое улучшение воспроизведения механических характеристик хорошо согласуется с более корректным описанием структуры и динамики водородных связей в новой модели. В кристалле этtringита существует устойчивая сетка водородных связей, которая и отвечает за стабильность кристалла в направлении вектора c элементарной ячейки [11]. В этtringите представлено довольно широкое разнообразие донорно-акцепторных пар, которые создают водородные связи. В качестве доноров могут выступать как атомы водорода структурных гидроксильных групп, так и атомы водорода молекул воды, а в качестве акцепторов – атомы кислорода как сульфат-ионов, так и молекул обоих структурных типов H_2O , а также ато-

мы кислорода структурных гидроксильных групп. В итоге было проанализировано 11 возможных донорно-акцепторных пар, между которыми образуются H-связи. Для определения водородной связи между донором и акцептором использовался наиболее распространенный геометрический критерий [13, 14].

Время жизни водородных связей оценивалось как интеграл по времени автокорреляционных функций водородных связей [15]. В итоге по результатам вычислений наиболее прочные водородные связи для обеих версий ClayFF возникают между молекулами H_2O и сульфат-ионами, что отлично согласуется с расчетами методом DFT [16]. Однако наши расчеты показывают, что водородные связи, возникающие между гидроксильными группами и молекулами H_2O также играют существенную роль. Так, время жизни водородных связей между атомами водорода гидроксильных и кислорода молекул воды (пары $\text{Hh}\cdots\text{Ow}$ и $\text{Hh}\cdots\text{Ow}^*$, где * – молекула H_2O в канале этtringита) значительно увеличивается для модифицированной версии ClayFF по сравнению с оригинальной версией ClayFF (~10 пс вместо ~0.3 пс). На рис. 1 показаны временные автокорреляционные функции водородных связей для пары $\text{Hh}\cdots\text{Ow}$. Кроме того, для пары $\text{Hh}\cdots\text{Ow}$ на 20% увеличивается и среднее число водородных связей, приходящихся на один атом H гидроксила. Такое повышение количества и прочности водородных связей между гидроксильными группами и молекулами H_2O приводит к формированию более устойчивой сетки водородных связей в кристаллогидрате, что, в свою очередь, приводит к лучшему воспроизведению механических характеристик этtringита модифицированной версией ClayFF (таблица 1).

Для анализа взаимодействия водных растворов NaCl и Na_2SO_4 с поверхностью этtringита были рассчитаны усредненные по времени профили плотности растворенных ионов и молекул H_2O как функции расстояния соответствующих атомов раствора до поверхности кристалла. На рис. 2 представлены профили плотности для ионов Na^+ и Cl^- в направлении Z , перпендикулярном плоскости поверхности этtringита. Для

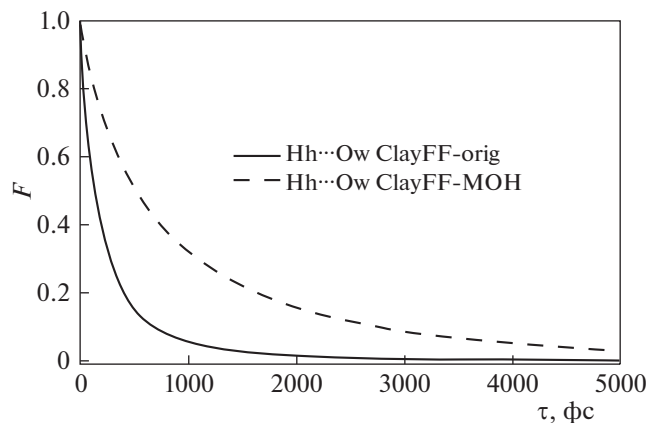


Рис. 1. Автокорреляционные функции водородных связей для пары Hh...Ow.

ионов Na^+ наблюдается изменение положения пиков профиля плотности в первом гидратированном слое над поверхностью (не далее 3.5 \AA от поверхности) для модифицированной версии ClayFF, что указывает на изменение внутрисферной адсорбции ионов. Такое изменение положения пиков ионов Na^+ поверхностью кристалла можно объяснить более устойчивой структурой последнего по причине увеличения времени жизни водородных связей между гидроксильными группами и молекулами H_2O . Кроме того, более реалистичный учет ограничений на изменения углов связи $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ сильно уменьшает вероятность прямого доступа ионов Na^+ непосредственно к отрицательно заряженным атомам кислорода поверхностных гидроксильных групп. В то же время, поскольку структурные молекулы H_2O , находящиеся на поверхности кристалла и взаимодействующие с водным раствором, имеют меньшую подвижность в силу большей связанности с гидроксильными группами эттрингита за счет более прочных водородных связей, они также создают более плотную положительно заряженную поверхность эттрингита, в случае применения модифицированной версии ClayFF.

Во втором приповерхностном слое (от 3.5 до 7.0 \AA от поверхности) положение пиков профилей плотности ионов Na^+ для обеих версий ClayFF практически совпадает, но высота пика для модифицированной версии ClayFF несколько меньше и он расположен все-таки несколько дальше от поверхности, что указывает на изменение относительной доли внешнесферной адсорбции. Такое изменение, очевидно, связано с обсуждавшимися выше структурными изменениями в первом приповерхностном слое раствора за счет большего отталкивания ионов Na^+ поверхностью эттрингита для модифицированной версии ClayFF. Вследствие создания такой более плотной поло-

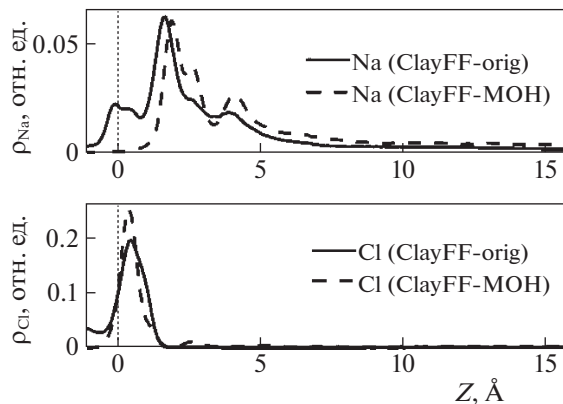


Рис. 2. Профили плотности (ρ) ионов Na^+ и Cl^- водного раствора NaCl.

жительно заряженной поверхности с применением новой версии ClayFF, наблюдается и более сильная адсорбция ионов Cl^- на поверхности. Это заметно по увеличению высоты пика профиля плотности Cl^- на рис. 2 и его расположению немного ближе к поверхности. При этом для обеих версий ClayFF наблюдается только внутрисферная адсорбция ионов Cl^- .

Анализ профилей плотности для атомов водного раствора Na_2SO_4 показал, что поведение ионов Na^+ ничем не отличается от поведения ионов Na^+ в водном растворе NaCl, обсуждаемом выше. Для ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, как и для ионов Cl^- , сохраняется положение пиков при некотором увеличении их высоты при использовании модифицированной версии ClayFF, что в свою очередь указывает на более сильную внутрисферную адсорбцию в этом случае. Анализ профилей плотности молекул H_2O кристаллической фазы и водных растворов также показал, что для модифицированной версии ClayFF наблюдается более устойчивый и плотный молекулярный слой раствора на поверхности эттрингита, что в итоге приводит к большей гидрофильности поверхности и изменению внутрисферной адсорбции молекул H_2O на поверхности.

Кроме одномерных профилей плотности атомов в межслоевых пространствах эттрингита, нами были проанализированы усредненные по времени двумерные распределения плотности каждого типа атомов на кристаллической поверхности (контурные карты). На рис. 3 показаны такие контурные карты атомов кислорода сульфат-ионов на поверхности эттрингита из расчета с водным раствором Na_2SO_4 . Вертикальными пунктирными линиями указаны границы каналов эттрингита, у которых расстояния между пунктирными линиями наименьшие. В каналах эттрингита указаны

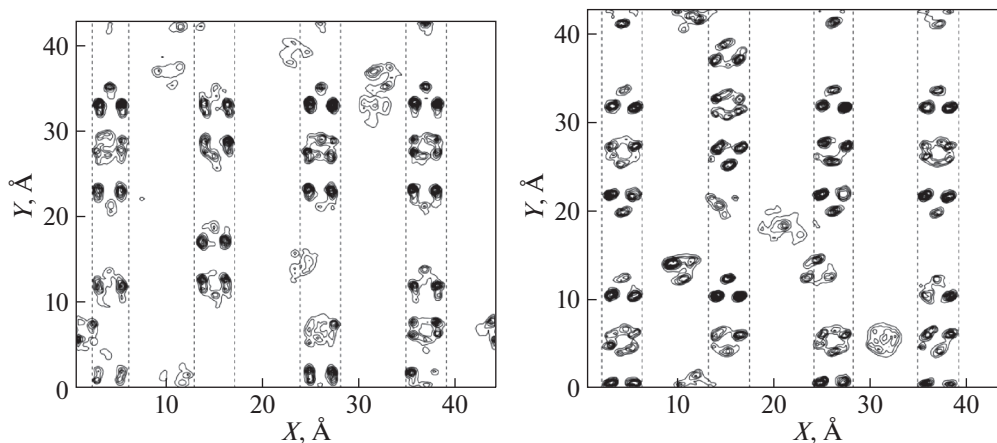


Рис. 3. Плотность распределения атомов кислорода сульфат-ионов (сплошные жирные контуры) на поверхности этtringита из расчета с водным раствором Na_2SO_4 . Слева – для оригинальной версии ClayFF. Справа – для модифицированной версии ClayFF.

кислороды ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, принадлежащие кристаллической фазе. Между каналами располагаются атомы кислорода ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, адсорбированных из водного раствора Na_2SO_4 .

Из рисунков видно, что для модифицированной версии ClayFF наблюдается более стабильная структура кристаллической фазы, практически все кислороды ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$ располагаются в каналах этtringита. Это одновременно указывает на большую устойчивость структуры этtringита за счет формирования более прочной сетки водородных связей в самом кристалле. Как упоминалось выше, анализ одномерных профилей плотности ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$ водного раствора Na_2SO_4 показал, что наблюдается большая адсорбция ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$ для модифицированной версии ClayFF. Контурные карты это также подтверждают: заметна большая плотность атомов кислорода ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$ (рис. 3 справа). Стабильные положение и форма усредненных по времени контуров в то же время указывают, что ионы $(\text{SO}_4)^{2-}$ водного раствора не диффундируют заметно по поверхности, а находятся в довольно локализованном состоянии на поверхности этtringита. Анализ контурных карт поверхностной плотности других растворенных ионов и молекул H_2O растворов NaCl и Na_2SO_4 тоже подтверждает выводы, сделанные выше на основе одномерных профилей плотности частиц: при применении модифицированной версии ClayFF наблюдается большая локализация молекул H_2O кристаллической фазы и изменяются доли внутрисферной и внешнесферной адсорбции ионов и молекул воды на поверхности.

Для исследования динамических свойств растворов рассчитывались двумерные коэффициен-

ты диффузии молекул H_2O на поверхности этtringита. Коэффициенты диффузии вычислялись через среднеквадратическое смещение атомов по соотношению Эйнштейна–Смолуховского [10, 17]. При этом поверхностный слой раствора условно делился на три зоны в перпендикулярном направлении: ближайшая приповерхностная зона раствора толщиной 3.5 \AA ; зона, следующая за приповерхностной, также толщиной 3.5 \AA ; “объемная” зона – оставшаяся часть раствора в нанопоре дальше 7 \AA от поверхности. В случае раствора NaCl во всех трех зонах наблюдается небольшое снижение диффузионной динамики молекул H_2O для модифицированной версии ClayFF. Например, в приповерхностной зоне коэффициент двумерной диффузии для оригинальной версии ClayFF составил $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1.15 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а для модифицированной версии ClayFF – $D_{\text{H}_2\text{O}} = 9.64 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Эти результаты качественно подтверждают сделанные выше выводы о большей структурной стабильности поверхности этtringита и усилении адсорбции ионов Cl^- и молекул H_2O этой поверхностью. В случае раствора Na_2SO_4 для первых двух зон, наоборот, наблюдается небольшое увеличение коэффициента диффузии молекул H_2O для модифицированной версии ClayFF. В частности, в первой зоне коэффициент двумерной диффузии для оригинальной версии ClayFF составил $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а для модифицированной версии ClayFF – $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1.18 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Это небольшое увеличение диффузионной подвижности можно объяснить большим ионным радиусом $(\text{SO}_4)^{2-}$ по сравнению с Cl^- . Как было сказано выше, ионы $(\text{SO}_4)^{2-}$ сильнее адсорбируются поверхностью этtringита в модифицированной версии ClayFF и при этом занимают несколько

бóльший объем в приповерхностной зоне, что, в свою очередь, приводит к бóльшей подвижности молекул H_2O , неадсорбированных поверхностью эттрингита.

Таким образом, более точный учет углового взаимодействия между катионами металлов и гидроксилами в структуре эттрингита позволяет предсказать более высокую степень адсорбции ионов растворов и молекул H_2O на поверхности, а также влияет на количественное описание их подвижности. Увеличение адсорбции и изменение подвижности ионов и молекул растворов объясняется формированием более устойчивой и прочной сетки водородных связей как в кристаллической структуре эттрингита, так и на его поверхности. При этом явный учет углового взаимодействия М–О–Н не влияет на качество описания термодинамически равновесной структуры кристалла, но позволяет лучше воспроизводить механические свойства последнего.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019–2021 годах. Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moore A.E., Taylor H.F.W. // Acta Crystall. Sec. B: Struct. Crystall. and Cryst. Chem. 1970. 26 (4). P. 386.
2. Moore A., Taylor H.F.W. // Nature. 1968. 218. P. 1048.
3. Taylor H.F.W., Famy C., Scrivener K.L. // Cem. Conc. Res. 2001. 31. P. 683.
4. Куксин А.Ю., Ланкин А.В., Морозов И.В. и др. // Програм. сист.: Теор. и прил. 2014. 1 (19). С. 191.
5. Cygan R.T., Greathouse J.A., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. C. 2021. 125. P. 17573.
6. Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. 108. P. 1255.
7. Pouvreau M., Greathouse J.A., Cygan R.T., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. C. 2017. 121. P. 14757.
8. Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J. // Chem. Mater. 2002. 14. P. 3539.
9. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. 117 (1). P. 1.
10. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. 2nd Edition. Oxford University Press: New York, 2017. P. 626.
11. Manzano H., Ayuela A., Telesca A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. 116 (30). P. 16138.
12. Honorio T., Guerra P., Bourdot A. // Cem. Conc. Res. 2020. 135. 106126.
13. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 3. С. 31.
14. Chowdhuri S., Chandra A. // Phys. Rev. E. 2002. 66 (4). 041203
15. Chanda J., Bandyopadhyay S. // J. Phys. Chem. B. 2006. 110. P. 23443.
16. Scholtzová E., Kucková L., Kožíšek J., Tunega D. // J. Molec. Struct. 2015. 1100. P. 215.
17. Кондратюк Н.Д., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 5. С. 519.
18. Kostenetskiy P.S., Chulkevich R.A., Kozyrev V.I. // J. Phys.: Confer. Ser. 2021. Т. 1740. № 1.