

УДК 539/193

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АРГОНА И НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ АРГОН–ВОДА

© 2022 г. Г. Г. Маленков^{а,*}^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: Egor38@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2021 г.

После доработки 07.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Проведено моделирование аргона вблизи критической точки. Установлено, что при понижении температуры при постоянной плотности ниже критической происходит формирование капли жидкого аргона в окружении газа; эта капля имеет не сферическую, а цилиндрическую форму. Проведено также моделирование жидкого аргона вблизи температуры плавления (110 К, плотность 1.513 г/см³). Рассчитаны значения объемов многогранников Вороного (ОМВ) вокруг атомов аргона и построено их распределение; значения ОМВ лежат в пределах 34–55 Å³ при среднем значении 43.6 Å³. Показано, что атомы аргона с маленькими значениями ОМВ стремятся объединиться друг с другом, образуя ветвящиеся кластеры; то же характерно для атомов с большими значениями ОМВ. Кластеры, образованные атомами с большими и с маленькими значениями ОМВ, вставлены друг в друга. Рассмотрены также некоторые вопросы, связанные с поведением атомов аргона в системах аргон–вода.

Ключевые слова: молекулярная динамика, аргон, вода, многогранники Вороного

DOI: 10.31857/S0044453722070214

Согласно просьбе Г.А. Мартынова, я произвел молекулярно-динамическое моделирование аргона вблизи критической точки и проследил за расслоением однородной системы на пар и жидкость при понижении температуры ниже критической для нескольких значений температур ниже критической и для нескольких значений плотностей. В данной работе обсуждены результаты для температуры 110 К (–163°C) и плотности 0.3 г/см³. Мною выполнены некоторые расчеты для жидкого аргона, для клатратного гидрата и для водной пленки в атмосфере аргона. Большая часть результатов была опубликована, но мне хотелось бы в этой статье коснуться некоторых их аспектов, недостаточно освещенных в опубликованных работах.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Системы, состоящие только из атомов аргона, моделировались при помощи программы, предоставленной Н.К. Балабаевым. Моделирование проводилось в *NTP*-ансамбле. Для подбора параметров леннард-джонсова потенциала, описывающего взаимодействия, проводились пробные расчеты кристаллического и жидкого аргона при $T = 100$ К и выбирались такие параметры, чтобы

плотности этих фаз были близки к экспериментальным значениям. Плотность кристаллического аргона при давлении 92 МПа оказалась равной 1.699 г/см³, а плотность жидкого аргона при давлении 73 МПа оказалась равной 1.489 г/см³. Эти

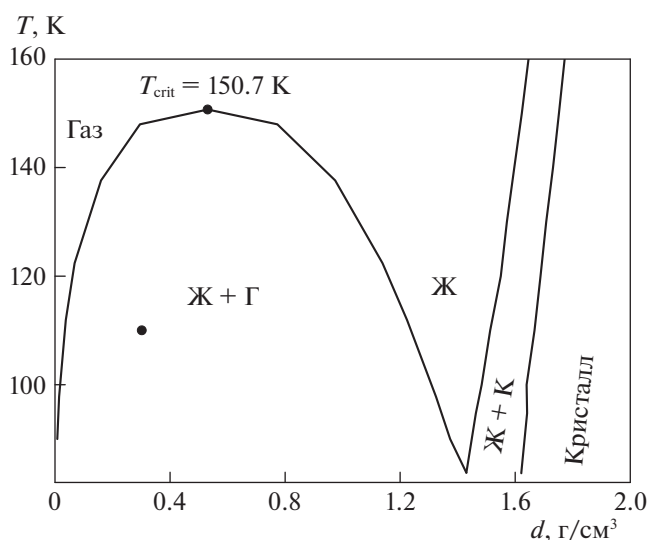


Рис. 1. Фазовая диаграмма аргона.

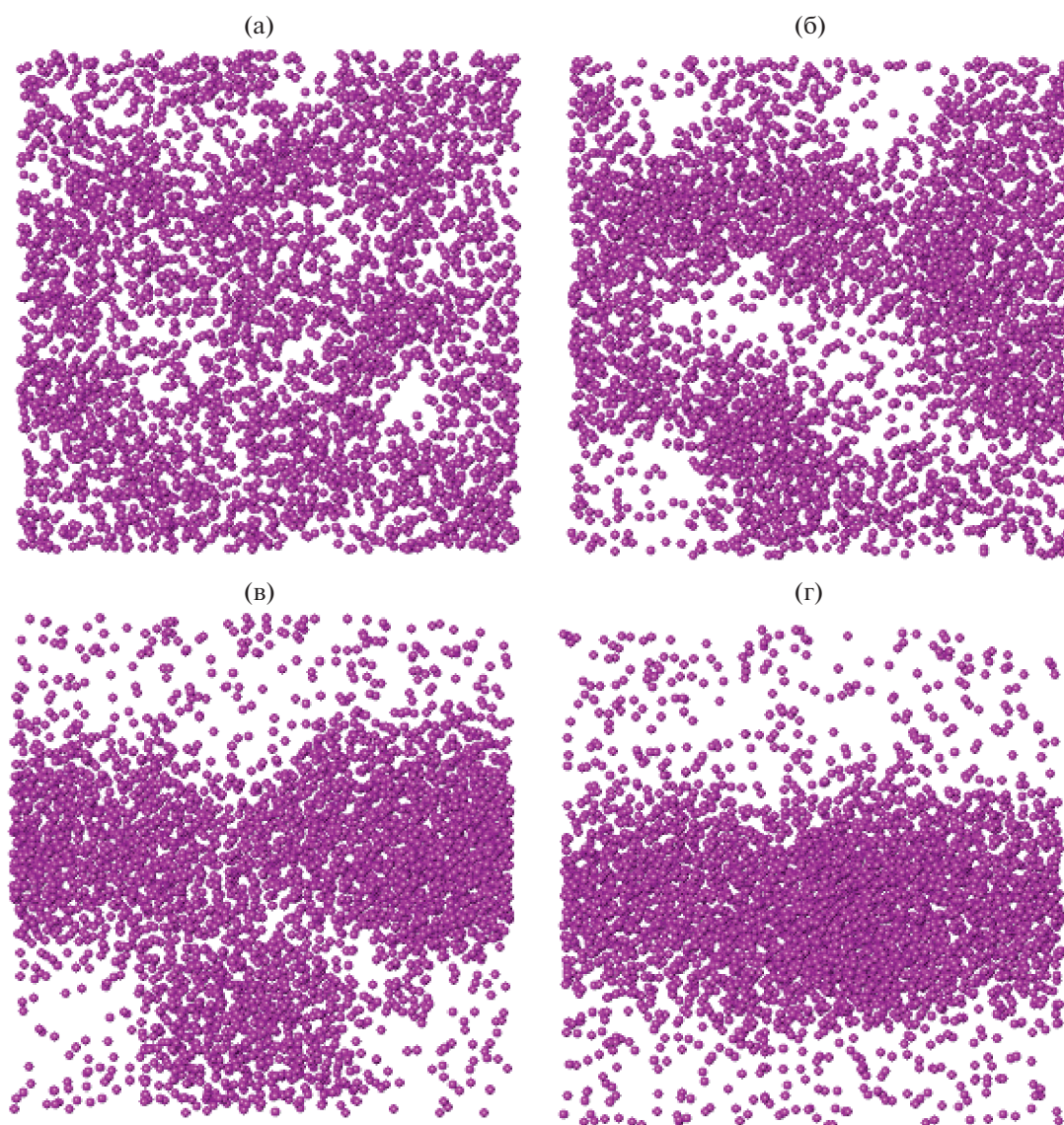


Рис. 2. Расслоение аргона при 110 К (плотность 0.3 г/см^3) на жидкость и пар в течение времени; шаг интегрирования 1 фс. промежутки между кадрами десятки пикосекунд.

величины очень близки к экспериментальным данным [1]. Численные значения параметров потенциальных функций приведены в [2, 3]. Системы, содержащие атомы аргона и молекулы воды, моделировались в микроканоническом ансамбле с помощью программы, составленной Е.А. Желиговской и модифицированной автором. Взаимодействия между молекулами воды описывались с помощью потенциальной функции, предложенной в [4]. Параметры потенциальных функций аргон – кислород и аргон – водород подбирались автором [2, 3]. Для расчета объемов многогранников Вороного использовалась программа, разработанная В.П. Волошиным и любезно предоставленная автору.

Моделирование аргона при температуре несколько ниже критической

На рис. 1 показана фазовая диаграмма аргона в координатах температура–плотность. Данные, которые мы будем обсуждать, получены для температуры 110 К (-163°C) и плотности 0.3 г/см^3 (точка на фазовой диаграмме).

Моделирование аргона (4000 атомов в периодической кубической ячейке) начиналось при температуре чуть выше критической (150.3 К), исходя из однородного флюида (атомы равномерно распределялись в пространстве). Затем температура резко понижалась до 110 К. Система начала постепенно расслаиваться на пар и жидкость

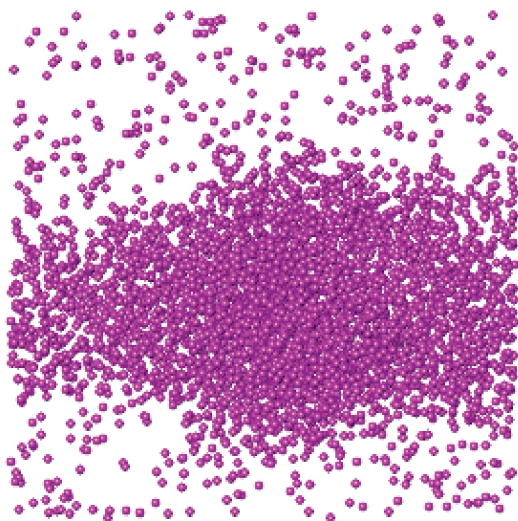


Рис. 3. Начало образования сферической капли.

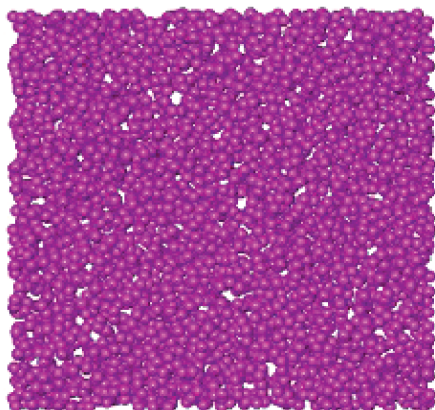


Рис. 4. Мгновенный снимок жидкого аргона ($T = 110$ К, плотность 1.513 г/см³): 4000 атомов в периодической кубической ячейке.

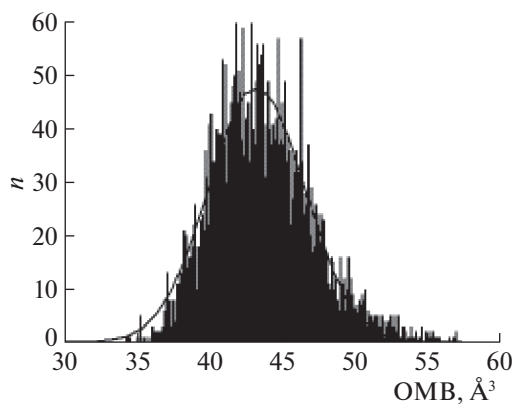
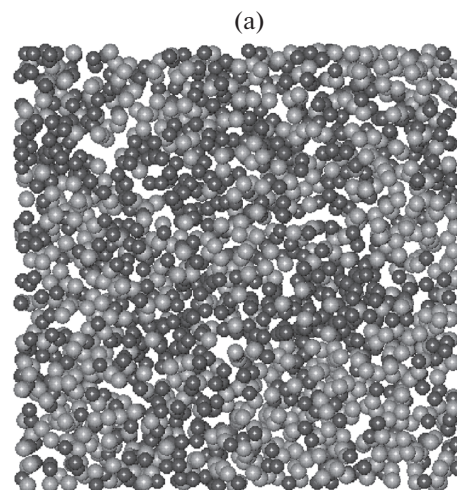
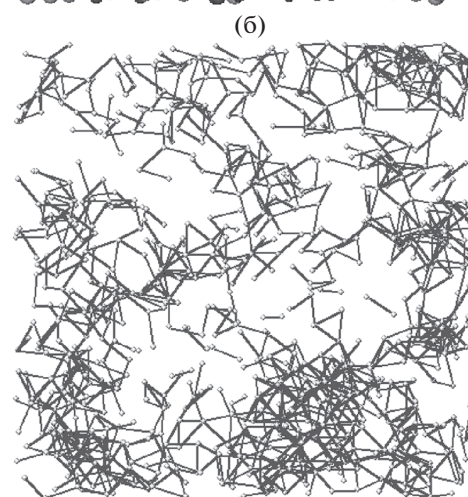


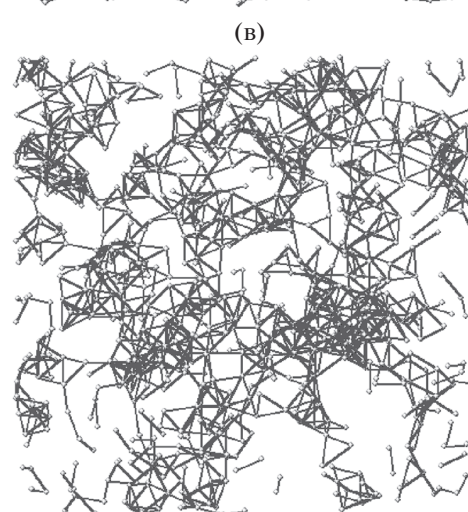
Рис. 5. Распределение объемов многогранников Вороного (ОМВ) в мгновенной конфигурации жидкого аргона из 4000 атомов. Показана аппроксимация гауссовой кривой.



(a)



(б)



(в)

Рис. 6. а – Аргон 110 К, $d = 1.513$ Å, 4000 атомов; окраска атомов по объему многогранников Вороного (ОМВ): черные шары – $OMV < 41.37$ Å³, серые шары – $OMV > 45.97$ Å³; по 1000 атомов каждого сорта; б – та же конфигурация, показаны атомы с $OMV > 45.97$ Å³, имеющие соседей, удаленных не более, чем на 4 Å (такие атомы соединены связями, их 906); в – та же конфигурация, показаны атомы с $OMV < 41.37$ Å³, имеющие соседей, удаленных не более, чем на 4 Å (такие атомы соединены связями, их 942).

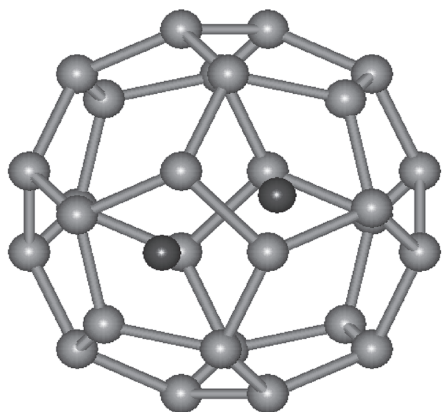


Рис. 7. Два атома аргона в большой полости клатратного гидрата.

(рис. 2а–2в). В результате образовывалась цилиндрическая капля, окруженная паром (рис. 2г).

После длительного времени моделирования начала намечаться тенденция к превращению этой капли в сферическую (рис. 3). Но образования сферической капли мы так и не дождалось.

Моделирование жидкого аргона

Обсудим результаты моделирования аргона вблизи температуры плавления (температура 110 К, плотность 1.513 г/см³). На мгновенном снимке (рис. 4), можно увидеть, что аргон при этих условиях неоднороден по плотности. Для изучения этой неоднородности были рассчитаны объемы многогранников Вороного (ОМВ) [5]. Чем больше ОМВ у данного атома, тем меньше локальная плотность в том месте, где этот атом расположен. Значения величин ОМВ жидкого аргона лежат в пределах 34–58 Å³ (рис. 5).

На рис. 6а показана одна мгновенная конфигурация, атомы аргона в которой окрашены в серый и черный цвета, в зависимости от значений ОМВ. На рис. 6а показаны 25% (1000 атомов) с самыми маленькими значениями ОМВ (черный цвет) и 25% (1000 атомов с самыми большими значениями ОМВ (серый цвет). Видно, что черные атомы группируются с черными, а серые с серыми. На рис. 6б и 6в атомы каждого сорта соединены для удобства рассмотрения условными связями не длиннее 4 Å. Видно, что атомы каждого сорта образуют трехмерные сетки, вставленные одна в другую.

Системы аргон–вода

При сравнительно низких давлениях аргон образует клатратный гидрат со структурой КС II [6, 7]. В крупных 14-гранных полостях размещается по два атома аргона (рис. 7) [6, 7].

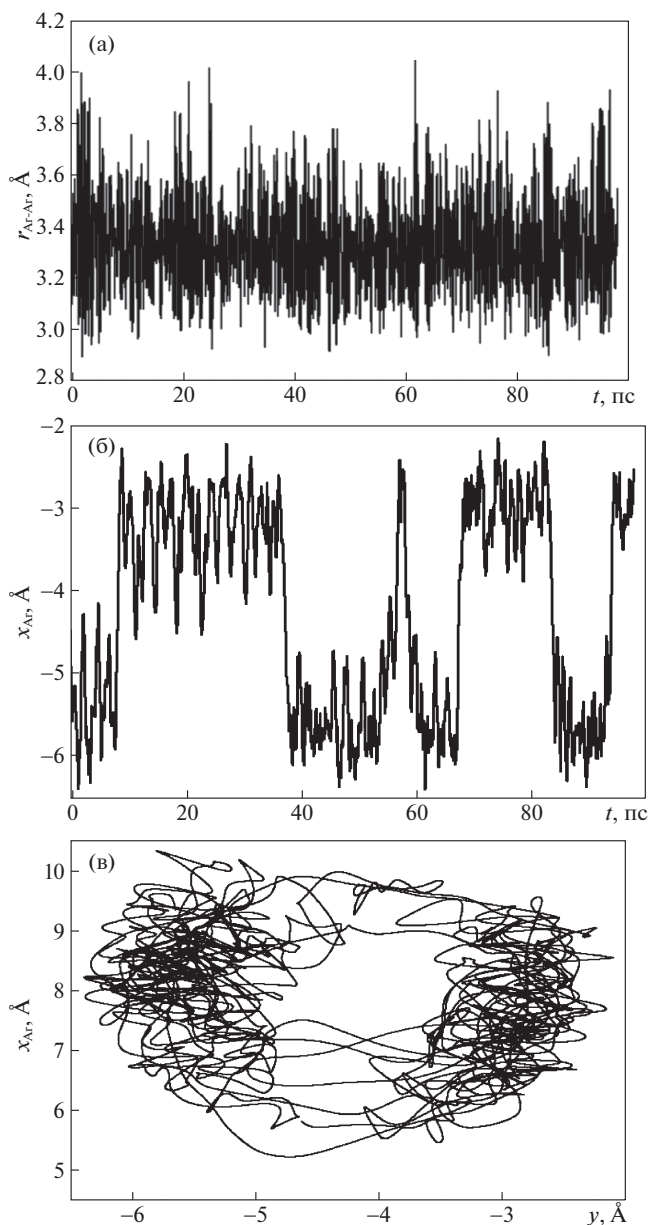


Рис. 8. а – Зависимость расстояния между атомами аргона, находящимися в большой полости клатратного каркаса КС II от времени, $T = 267$ К, среднее расстояние 3.45 Å; б – зависимость координаты x одного из атомов аргона в большой полости каркаса КС II от времени; в – зависимость координаты x одного из атомов аргона в большой полости каркаса КС II от координаты y того же атома.

Другие гидраты аргона рассмотрены в [3]. Согласно результатам нашего компьютерного моделирования, эти атомы движутся внутри полости, при этом расстояние между ними колеблется вокруг среднего значения 3.45 Å с периодом ~ 0.3 пс (рис. 8а). В полости имеются две области, в которых предпочитают находиться атомы аргона. Иногда эти атомы меняются местами (рис. 8б и

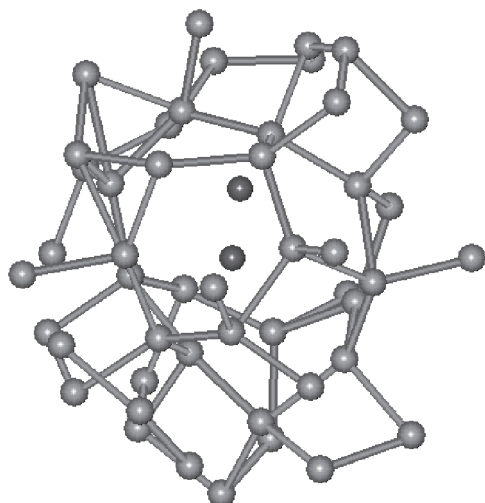


Рис. 9. Окружение молекулами воды (серые шарики – атомы кислорода) контактной пары атомов аргона в водном растворе аргона.

8в). Такое перемещение атомов из одной области в другую никак не сказывается на зависимости расстояния между атомами от времени. В малых (додекаэдрических) полостях находится по одному атому аргона. Мы ни разу не наблюдали перемещения атомов аргона из одной полости в другую.

Контактные пары атомов аргона встречаются и в жидких водных растворах аргона, и в водных

пленках [8], находящихся в атмосфере аргона (рис. 9). При низких температурах образуется аморфный лед или аморфные пленки, в которых содержатся одиночные атомы аргона, контактные пары, а иногда и более крупные группы атомов аргона [3, 8]. Движение атомов аргона в контактных парах, захваченных аморфным льдом, носит такой же характер, как и в клатратном гидрате.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crawford R.K., Daniels W.B.J. // J. Chem. Phys. 1969, V. 50. P. 3171.
2. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. 2004. V. 48. № 1. P. 45.
3. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии, 2013, Т. 54. Приложение 2. С. S258.
4. Poltev V.I., Grokhlina N.A., Malenkov G.G. // J. Biomolec. Struct. Dynam. 1984. V. 2. № 2. P. 421.
5. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2000. 209 с.
6. Manakov Yu.A., Voronin V.I., Kurnosov V.A. et al. // J. Inc. Phen. Macrocyclic Chem. 2004. V. 48. № 1. P. 11.
7. Маленков Г.Г., Аверкиев А.А., Бобрович-Сарга Л. и др. // Кристаллография 1999. Т. 44, № 1. С. 67–73.
8. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1388.