

УДК 81+31.15.00+29.19.00+539.2

Ю.В. Земцова, Л.В. Фомина

Квазижидкое состояние воды на границе лед – диоксид кремния

Введение. Свойства кристаллических и аморфных водных льдов вызывают устойчивый интерес, что обусловлено рядом причин. Вода играет важнейшую роль в биологических процессах, и знание образуемых молекулами воды характерных структур может помочь в определении структур связанной воды в системах с белками и другими биологическими молекулами. Во-вторых, вода – одно из наиболее распространенных веществ во Вселенной, и изучение состояний, в которых она в принципе может находиться на других небесных телах или в межзвездном пространстве, представляет несомненный интерес. В-третьих, исследование воды имеет общетеоретическое значение, так как позволяет понять основные особенности строения и многообразия кристаллических форм многих других веществ с тетраэдрической координацией молекул (атомов), а также причины многообразия аморфных форм одного и того же вещества и закономерности фазовых переходов между ними, природу аморфизации кристаллов под давлением, природу твердотельной кристаллизации из аморфного состояния и многие другие вопросы общего характера.

Для некоторых водных льдов имеются близкие структурные аналоги среди других кристаллических веществ (рис. 1), построенных из тетраэдрически координированных атомов. Так, лонсдейлит (гексагональная модификация алмаза), вюрцит (ZnS) и высокотемпературный тридимит (SiO_2) изоструктурны льду Ih; алмаз, высокотемпературный кристобалит (SiO_2) и сфалерит (ZnS) изоструктурны льду Ic. Отметим, что в каркасах вюрцита и сфалерита атомы Zn и S чередуются в позициях, занимаемых в соответствующих им льдах Ih и Ic атомами кислорода, а в модификациях SiO_2 , изоструктурных кристаллическим льдам, вместо каркасов из атомов кислорода, связанных водородными связями, присутствуют подобные каркасы из атомов кремния, соединенных ковалентными связями Si – O – Si [1, с. 64–84].

Среди перечисленных выше изоструктурных соединений наиболее интересным в данном случае является диоксид кремния, это связано с его распространением в природе. Свободная двуокись кремния (иначе – кремнезем, кремневый ангидрид) встречается преимущественно в виде минерала кварца, кото-

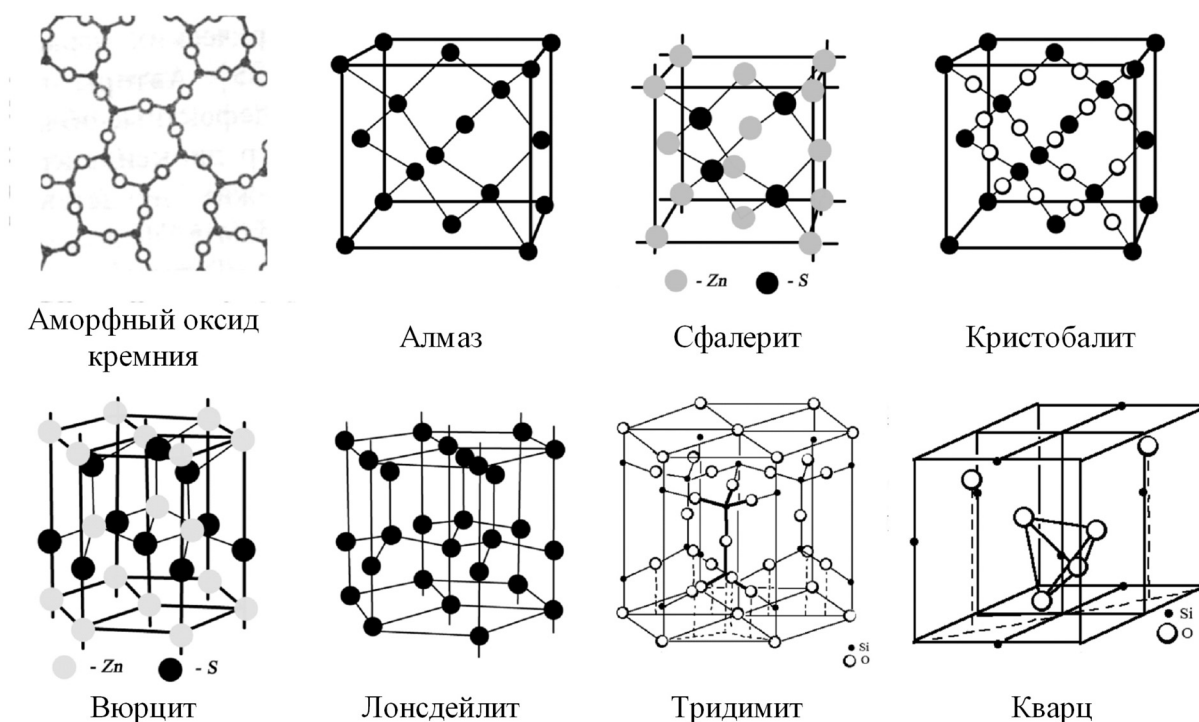


Рис. 1. Структурные аналоги льдов среди других кристаллических веществ

рый составляет основу обычного песка. Последний является одним из главных продуктов разрушения горных пород и одновременно одним из важнейших строительных материалов, мировое потребление которого составляет около 500 млн т ежегодно. На долю свободной двуокиси кремния приходится приблизительно 12% от массы земной коры. Гораздо большее количество SiO₂ (около 43% от массы земной коры) химически связано в составе различных горных пород. Следовательно, земная кора более чем наполовину состоит из двуокиси кремния [2].

Наибольший интерес вызывают процессы взаимодействия на границах раздела воды или водных льдов с различными структурами SiO₂.

Например, особое состояние воды зафиксировано физиками из Института металлов имени Макса Планка в Штутгарте. Они обнаружили, что на поверхности соприкосновения льда с диоксидом кремния возникает тонкий квазжидкий слой воды, плотность которой на 17% больше, а температура замерзания примерно на 15 градусов ниже, чем у обычной воды. Толщина слоя всего около двух нанометров. Однако вода в этом слое может инициировать активное таяние льда [3].

1. Моделирование и описание метода расчета.

Из водных льдов наиболее стабильна модификация Ih, т.е. лед гексагональной структуры. Из модификаций кремнезема наиболее стабильным является кварц, но в метастабильном состоянии способны также существовать такие модификации SiO₂, как тридимит, кристобалит и аморфный диоксид кремния.

Предложены супрамолекулярные модели наноструктурных интерфейсов между гексагональной модификацией льда и различными модификациями диоксида кремния – аморфной модификацией и кристаллическими модификациями – кварцем, тридимитом и кристобалитом.

Опишем физико-химические механизмы и закономерности для системы диоксид кремния – лед, которая имеет по всем трем направлениям нанометрический размер.

Расчет проводился в программе Nureg Chem ver 6.0 при помощи неэмпирических методов.

Неэмпирические расчеты основаны на точном решении уравнения

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_{\text{яя}} + V_{\text{яэ}} + V_{\text{ээ}} \right) \times \Psi_{\text{я}}(r, R) \Psi_{\text{я}}(R) = E \Psi_{\text{я}}(r, R) \Psi_{\text{я}}(R),$$

где

$$V_{\text{яя}} = \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \text{энергия отталкивания ядер};$$

$$V_{\text{яэ}} = \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{\alpha i}} - \text{энергия притяжения электронов}$$

к ядрам;

$$V_{\text{яэ}} = \sum_i^n \sum_{j > i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \text{энергия отталкивания электронов}.$$

Расчеты не включают никаких экспериментальных параметров, кроме фундаментальных физических постоянных. Затраты времени ЭВМ при выполнении неэмпирических расчетов даже с использованием минимального базиса АО значительно выше, чем для полуэмпирических методов, и быстро растут с увеличением размеров базиса АО. Благодаря быстрому прогрессу технических возможностей современных ЭВМ область приложений неэмпирических расчетов непрерывно расширяется. В современной теоретической химии неэмпирические расчеты молекул становятся постепенно общедоступными.

Одно из особенно важных достоинств неэмпирических схем расчета состоит в том, что легко установить их строгую иерархию, основанную на сопоставлении получаемых с их помощью значений полной энергии. Свойство вариационности неэмпирических методов дает возможность, улучшая постепенно форму искомой волновой функции, приближаться к результату, достигаемому вначале в хартри-фоксовском пределе, а затем к результату, достигаемому точным решением уравнения Шрёдингера. Поскольку каждый шаг на этом пути сопряжен с быстрым нарастанием затрат машинного времени, исследователь останавливается на расчетной схеме той или иной степени сложности, обеспечивающей должный компромисс между желаемым уровнем точности решения и затратами машинного времени. Практика расчетов выработала определенные критерии для выбора подходящих при решении различных задач приближений неэмпирических расчетов.

Выбор базисных атомных функций в разложении ЛКАО является важной задачей, так как именно им определяется, насколько точно ряд ЛКАО аппроксимирует молекулярную орбиталь Хартри-Фока. Этот ряд должен достаточно быстро сходиться, т.е. малое число атомных орбиталей должно аппроксимировать МО с требуемой точностью. Существует три основных критерия для выбора базисных функций:

1. Базисные функции должны давать в основном хорошее приближение к истинной волновой функции (например, возле ядер и на больших расстояниях от них).

2. Базисные функции должны допускать аналитическое вычисление нужных интегралов.

3. Полное число базисных функций не должно быть очень большим.

Простейший уровень неэмпирических расчетов – использование минимального базиса АО. Наиболее распространенным способом сжатия базиса является схема STO-NG – т.е. минимальный базис орбиталей, в котором N гауссовских функций использованы для

аппроксимации одной слетеровской. В большинстве случаев ограничиваются $N = 3$, т.е. используют минимальный базис STO-3G, что мы и делали, так как при дальнейшем увеличении точность результатов растет очень медленно [4, с. 203–206].

2. Компьютерный эксперимент и анализ полученных данных. Рассмотрим наноблок $H_{20}O_{10}$ со структурой льда Ih (кристаллическая фаза нормального давления, имеющая гексагональную структуру). По данным *ab-initio* расчетов внутримолекулярная водородная связь имеет длину 1,8 Å и энергию –36 кДж/моль.

Рассмотрим фрагмент нанослоевого интерфейса аморфной и кристаллических структур оксида кремния и льда Ih. Образование интерфейса на примере взаимодействия льда Ih и тридимита представлено на рисунке 2.

Моделируем интерфейс двух наноблоков $Si_{10}O_{20}$ и $H_{20}O_{10}$, между которыми возникают водородные связи. Длина этих связей 2,6 Å, а энергия составляет

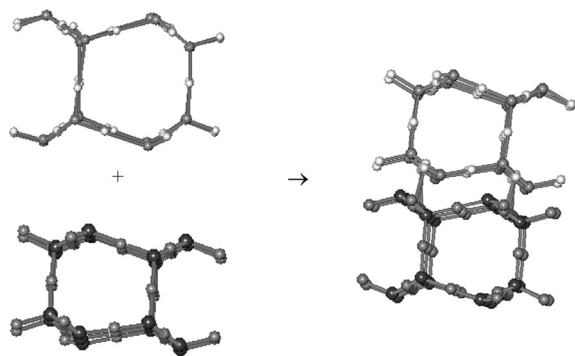


Рис. 2. Образование интерфейса между наноблоками льда Ih и тридимита

–32 кДж/моль. То есть по энергии они близки к внутримолекулярным водородным связям.

Несмотря на то, что энергия молекулярной водородной связи одинакова во всех структурах, число этих связей в интерфейсе различно и, как следствие, отличаются энергии адгезии. Наибольшей адгезионной энергией (–130 кДж/моль) с $H_{20}O_{10}$ обладает аморфный диоксид кремния, так как он образует пять молекулярных водородных связей. Следующее место по величине энергии адгезии (–104 кДж/моль) занимает тридимит, который образует четыре таких же связи. Это возможно благодаря тому, что он изоструктурен льду Ih. Кристаллические модификации оксида кремния крестобалит и кварц имеют лишь по три молекулярных водородных связи, что соответствует энергии адгезии –78 кДж/моль. Такое количество связей обусловлено структурой этих модификаций.

Заключение. Взаимодействие различных структур водных льдов с различными структурами диоксида кремния интересно, прежде всего, в общетеоретическом плане. Понимание процессов, протекающих на границе различных сред, позволит в будущем создавать материалы с прогнозируемыми, заранее заданными свойствами. Кроме того, исследования в этой области уже сейчас могут принести практическую пользу. Например, явление квазижидкого слоя воды имеет большое значение для понимания процессов движения ледников и обледенения крыльев самолетов, а также существенно для изучения образования нефти и зарождения жизни. Становится возможным изучение синтеза сложных органических веществ из воды, метана и водорода при экстремальных условиях в нанопорах оксида кремния, которые являются природными наноавтоклавами.

Библиографический список

1. Желиговская, Е.А. Кристаллические водные льды / Е.А. Желиговская, Г. Г. Маленков // Успехи химии. – 2006. – 75(1).
2. <http://www.xumuk.ru/nekrasov/x-03.html>
3. www.nature.com/cgitaf/DynaPage.taf?file=/nature/journal/v428/n6982/abs/nature02449_fs.html
4. Минкин, В.И. Теория строения молекул. / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону, 1997.