

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ**

Направление 011200.68 - физика
Магистерская программа: Физика сложных систем

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

**Локальные структурные свойства в
модельных переохлажденных жидкостях.**

Вода

Работа завершена:

Студент(ка) гр. ___

“ ___ ” _____ 201_г.

А. Ф. Хайрутдинова

подпись

Работа допущена к защите:

Научный руководитель:

ученая степень, должность кафедры

“ ___ ” _____ 201_г.

А. В. Мокшин

подпись

Зав. кафедрой д.ф.-м.н.,
профессор

" ___ " _____ 201_г.

Д. А. Гаюрский

подпись

Казань - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Вода и методы исследования микроскопической структуры	8
§ 1.1 Вода, структура воды	8
§ 1.2 Водородные связи в воде	13
§ 1.3 Микроскопические пустоты в воде	16
§ 2.1 Триангуляция Делоне	17
§ 2.2 Структуры для представления триангуляции	19
§ 2.3 Многогранники Вороного	20
§ 3.1 Функция радиального распределения	24
§ 3.2 Статический структурный фактор	28
§ 3.3 Исследование структуры дифракционными и спектроскопическими методами	31
§ 3.4 Координационное число	34
§ 3.5 Параметр Вендта – Абрахама	36
§ 3.6 Критерий Хансена-Верле	37
Глава 2. Молекулярно-динамическое исследование локальных структурных особенностей воды	39
§2.1 Модельный потенциал воды TIP4P	39
§ 2.2 Фазовая диаграмма воды	41
§ 2.3 Детали моделирования молекулярной динамики	43
§ 2.4 Результаты моделирования молекулярной динамики	44
§ 2.5 Функция радиального распределения воды	
§ 2.6 Параметр Вендта-Абрахама r^{WA} воды	48
§ 2.7 Первое координационное число воды	50
§ 2.8 Статический структурный фактор воды	51
§ 2.9 Параметр Хансена-Верле для случая воды	52
§2.10 «Расшифровка» функции радиального распределения	54
§ 2.11 Локальный структурный анализ воды на основе функции	56

распределения	
Заключение	69
Источник использованной литературы	70
Приложение	77

ВВЕДЕНИЕ

Сточки зрения статистико-механической трактовки, любой материал может рассматриваться как совокупность большого числа взаимодействующих атомов или молекул, образующих его, т.е материал может рассматриваться как многочастичная система. Исходя из этого, вполне разумным представляется утверждение о том, что механические, термодинамические, кинетические и другие свойства определяются атомарно-молекулярной динамикой.

Таким образом, вполне важным являются умения экспериментальными или какими-либо другими методами извлекать информацию, как об отдельных траекториях атомов (молекул), так об их коллективной динамике. Однако, несмотря на значительный прогресс в развитии экспериментальных техник в этом направлении (прежде всего, спектроскопических и резонансных), здесь до сих пор остается много нерешенных задач. Одна из таких задач, являющаяся крайне **актуальной**, связана с изучением микроскопических «структур» конденсированных систем.

Исследования по изучению структуры жидкой воды продолжается более века, но на сегодняшний день нет точного определения ее строения включающего его при нормальных условиях: ведутся споры о наиболее приемлемой ее модели [1].

Физико-химические свойства воды, по сравнению с остальными жидкостями, весьма необычны[2]. В частности, у воды плотность больше, чем у льда, что также необычно. Это объясняется тем, что при кристаллизации тепловое движение молекул существенно замедляется. Также вода может быть переохлаждена более чем на 40 градусов ниже точки замерзания[2]. Например, за последние годы исследований были получены важные экспериментальные данные, характеризующие свойства переохлажденной воды [3]. Другие жидкости нельзя так сильно переохладить, как воду [4], поэтому задача связанная с изучением воды при низких температурах, является

на сегодняшней день весьма интересной. Например, кристаллизация воды начинается либо на стенках сосуда, либо на плавающих частичках твердых примесей[3]. Найти температуру, при которой переохлажденная вода самопроизвольно кристаллизуется, не очень просто. Но на сегодняшний день удается найти температуру гомогенной нуклеации, когда кристаллы льда образуются по всему объему[3].

При нагревании вода не расширяется, а сжимается, пока не достигает максимальной плотности при 4°C . С повышением температуры воды, её изотермическая сжимаемость снижается и достигает минимума при 46°C [2]. Поэтому вода, как и другие жидкости, становится более сжимаемой при нагреве [5]. Такие уникальные свойства воды объясняются квантовыми особенностями строения ее молекул.

Вода может быть как донором, так и акцептором водородных атомов. Относительно большая энергия и направленный характер водородных связей, по сравнению с ван-дер-ваальсовой, отличают воду и лед от других веществ.

Необычному поведению воды трудно найти какое-либо объяснение, если считать её жидкостью, однородной в структурном отношении до молекулярных масштабов. В 1891 г. известный физик В.К. Рентген, проанализировав к тому времени известные экспериментальные данные, предложил модель, где вода состоит из смеси двух структур, которая имеет различную плотность [6]. После многолетних изучений свойств воды [8] и экспериментальных исследований водной структуры был сделан вывод, что вода действительно имеет различную плотность с двумя структурно различающимися особенностями[2]. Например, одной из структур соответствует тетраэдрическая координация молекул. Также для воды характерно образование кластеров из молекул с нарушенными водородными связями[2].

Таким образом, как показывает обзор современной научной литературы, многие аномальные свойства воды обусловлены ее структурными особенностями. Вполне понятно, что употребление термина «структура

жидкости», в том числе и применительно к воде, является очень условным. Как правило, о структуре уместно говорить, в случае кристаллических систем, когда положение атомов, молекул, ионов и т. д. характеризуется периодичностью, и тем самым, определяет некоторый тип кристаллической решетки. Однако, в случае жидкостей термин «структура» не подразумевает обязательное наличие порядка в расположении атомов или молекул. Скорее под ним понимается некоторая мгновенная конфигурация многочастичной системы. С другой стороны, как известно, практически любая жидкость характеризуется ближайшим порядком, более или менее выраженным [8]. Об этом, в частности, упоминается в классических работах Я.И. Френкеля [8].

Ближайший порядок в такой трактовке обычно соотносится со структурными особенностями в пределах первой координационной оболочки, когда рассматриваются особенности формирования «связей» с ближайшими соседями. В случае воды, эти связи могут быть отождествлены с водородными связями. При этом, как показывают ранние исследования, [4] особенности в расположении ближайших соседей в случае воды являются, весьма, нетривиальными по сравнению со многими другими жидкостями.

Исходя из этого, **целью** настоящей работы являлось исследование локальных структурных особенностей ближнего и среднего порядка в модельной жидкости с потенциалом межчастичного взаимодействия TIP4P, которая обычно сопоставляется воде. При этом настоящая цель раскрывается в следующих задачах:

1. Выполнить рассмотрение локальных структурных особенностей модельной системы, соответствующей фазе равновесной жидкости.
2. Рассмотреть и проанализировать локальные структурные особенности в случае переохлажденной жидкости.
3. Рассмотреть, каким образом конфигурация частиц, характеризующая локальный порядок в модельной жидкости, изменяется с изменением давления.

Здесь очень уместно отметить то, что исследование локальных структурных особенностей переохлажденной воды как экспериментальными методами, так и численными на сегодняшний день является явно недостаточным.

В настоящей работе основное внимание будет уделяться именно численным **методам**, которые включают в себя

- методы молекулярной динамики;
- методы статистической обработки результатов численного эксперимента;
- методы структурного анализа;
- методы кластерного анализа.

ГЛАВА 1. ВОДА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

§ 1.1 Вода, структура воды

Вода является бинарным неорганическим соединением, химическая формула которой H_2O . Молекулы воды представляют собой диполь, состоящий из противоположных зарядов на полюсах[3]. По сравнению с ядром водорода, заряд и масса ядра кислорода больше. В связи с этим электронное облако, которое создается в молекуле воды, размещается ближе к ядру кислорода[2]. Вследствие этого, электронное облако атомов водорода имеет неоднородную плотность. Вблизи ядра кислорода, получается избыток электронной плотности, а рядом с ядрами водорода, наоборот, проявляется недостаток электронной плотности. Такая структура и устанавливает полярность молекулы воды. Соединение эпицентров положительных и отрицательных зарядов даёт правильный тетраэдр(Рисунок 1).

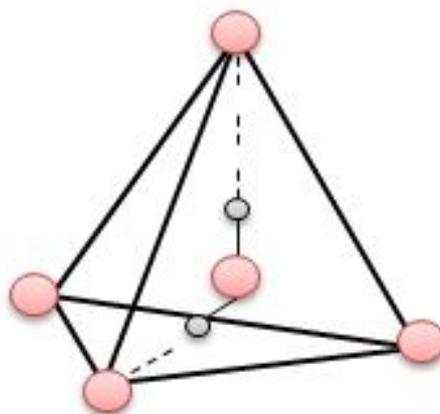


Рисунок 1. Правильный тетраэдр

Водородная связь – особый тип связи между электроотрицательным атомом и атомом водорода, связанного с другим электроотрицательным атомом [9]. Из-за наличия в воде водородных связей, каждая её молекула создает водородную связь с соседними четырьмя молекулами [3]. В жидком состоянии вода является неупорядоченной, где эти водородные связи получаются спонтанными, короткоживущими, быстро рвущимися образующимися вновь. И все это, в конечном итоге, приводит к неоднородной структуре воды [3] (Рисунок 2).

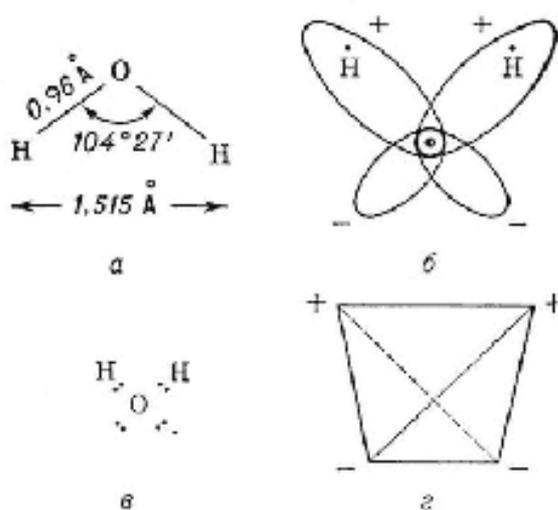


Рисунок 2. Строение молекулы воды [10]

Водородная связь слабее ковалентной связи, но сильнее ван-дер-ваальсова взаимодействия [9]. Пару молекул считают связанной водородной связью, если удовлетворяет условие – критерия образования водородных связей. В 1972 году был предложен Стиллинжером и Рахманом [11] энергетический критерий водородной связи, который позволяет определить ее в рамках эксперимента. Согласно энергетическому критерию, две молекулы являются связанными водородной связью, если энергия взаимодействия между молекулами E_{ij} меньше некоторого порогового значения E^c [9]:

$$E_{ij} \leq E^c \quad (1.1.1)$$

Другой критерий водородной связи основывается на геометрических параметрах, учитывающих углы и расстояния между атомами [9]. Существуют различные варианты геометрического критерия водородных связей [12,13,14,15].

$$R_{O_i O_j} \leq R_{OO}^c \quad (1.1.2)$$

$$R_{O_i H_j} \leq R_{OH}^c \quad (1.1.3)$$

$$\begin{cases} R_{O_i H_j} \leq R_{OH}^c \\ \alpha_{O_i O_j H_j} \leq \alpha^c \end{cases} \quad (1.1.4)$$

$$\begin{cases} R_{O_i O_j} \leq R_{OO}^c \\ R_{O_i H_j} \leq R_{OH}^c \\ \alpha_{O_i O_j H_j} \leq \alpha^c \end{cases} \quad (1.1.5)$$

Из формулы (1.1.2) видно, что водородная связь существует, если расстояние между атомами кислорода в соседних молекулах меньше или равно значению R_{OO}^c [9]. Из третьего определения выходит, что расстояние между атомами кислорода и водорода в молекулярных парах ограничивается пороговым расстоянием R_{OH}^c , где R_{OH}^c определяет максимальное значение длины водородной связи [9]. Двухпараметрический геометрический критерий водородной связи (1.1.4) ставит дополнительное условие на ориентацию взаимодействующих молекул, где параметр α^c представляет допустимое отклонение водородной связи от линейности [9]. (1.1.5) систему неравенств включают (1.1.2) и (1.1.4) определения.

В работе [16] усовершенствован энергетический критерий водородной связи, который определяется следующими условиями:

$$\begin{cases} E_{ij} \leq E^c \\ R_{O_i H_j} \leq R_{OH}^c \\ \alpha_{O_i O_j H_j} \leq \alpha^c \end{cases} \quad (1.1.6)$$

Этот критерий объединяет условия как энергетического (1.1.1), так и геометрического критерия (1.1.4) [9].

Также в своих работах оригинальный критерий использовал Бергман [17,18]. По данным численного эксперимента, строилось среднее распределение вероятности нахождения атомов кислорода других молекул, вокруг атома кислорода молекулы воды [19]. Такой способ изучения локального структурного строения молекул воды использовали часто [20,21,22]. Этот способ подразумевает, что есть 3 области повышенной вероятности нахождения соседних молекул, координированных вокруг данной молекулы. Из них 2 области находятся вблизи каждого из атомов водорода (приблизительное расстояние $\sim 2,8\text{\AA}$). Третья область находится вокруг атома кислорода со стороны, противоположной атомам водорода [19]. В первой и во второй области, молекулы находятся по отношению к которым данная молекула является донором, но, а в третьей области, соответственно, молекулы расположены таким образом, что она является акцептором [19]. Бергман считает, что молекулы атомы кислорода, которые попадают в эту область, создают с данной молекулой водородную связь [4].

Таким образом, по результатам данных численного эксперимента, нужно рассчитать плотность вероятности расположения атомов кислорода вокруг молекулы воды, затем найти водородные связи. Бергман назвал такую процедуру «эффективным определением водородной связи» [4].

От использованного при моделировании потенциала межмолекулярного взаимодействия зависит распределение параметров водородных связей, а также, выбор критериев водородных связей [4]. Все эти критерии связи позволяют определить конфигурацию сетки водородных связей, но не дают информацию о ее динамическом поведении [9].

Таким образом, в компьютерном моделировании пара молекул считается связанной, если она удовлетворяет требованию, которое называется критерием образования водородных связей [23]. На сегодняшний день известно несколько критериев [23]. Эти критерии помогают отличать молекулы, которые

образуют водородную связь. Главной характеристикой водородной связи считается ее время жизни, то есть время ее существования. Время жизни водородной связи означает период, в течение которого в данной паре молекул соблюдается тот или иной критерий водородной связи [9].

Есть 2 типа времени жизни водородной связи: непрерывное и мерцающее [24]. Непрерывное время существования связи продолжается до первого нарушения выбранного критерия водородной связи [9]. Мерцающее время жизни водородной связи, это когда связь между молекулами считается разорванной, когда один из участников данной связи находит партнера для образования новой связи [9].

Таким образом, было выявлено [11]: для определения водородной связи обычно используют либо геометрический критерий, либо энергетический. Делая выводы о вышесказанном, можно сказать, энергетический критерий предполагает, что водородные связи образуются, когда энергия водородных связей больше некоторой выбранной величины. Геометрический критерий предполагает, что для существования водородных связей необходимо выбирать три предельных значения [23]. Также при исследовании водородных связей можно использовать комбинированный критерий водородных связей, который состоит как из энергетического, так и из геометрического критерия [23].

§ 1.2 Водородные связи в воде

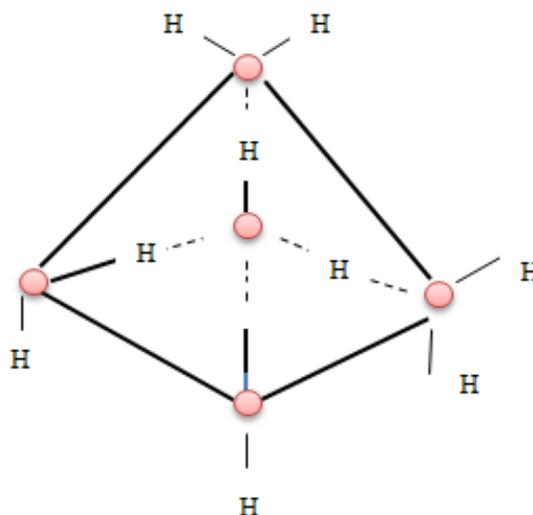


Рисунок 3. Водородная связь между молекулами воды

Было установлено, что вода, по своему составу, неоднородна[3]. На поверхности воды лёд плавает, так как у воды плотность намного больше, чем плотность кристаллического льда. При этом практически у всех остальных веществ плотность жидкой фазы меньше, чем плотность кристалла. При увеличении атмосферного давления до 0.2 ГПа и при температуре ниже 30°C вязкость воды уменьшается, при этом коэффициент самодиффузии (параметр, который определяет скорость перемещения молекул воды относительно друг друга) растёт[3]. Когда как для других жидкостей идет обратная зависимость. Позже возникло предположение, что вода не является единой жидкостью, это смесь двух компонентов, различающихся свойствами, такими как вязкость, плотность и структура.

По идее Г.Уайтинга, выдвинутой в 1884 году (его авторство цитирует Э.Ф. Фрицман[25]), вода состоит из двух компонентов. Позже В.К. Рентген ввёл понятие о двух состояниях воды, отличающихся между собой плотностью[6].

Изучение структуры льда показало, что молекулы воды, находящиеся в кристаллическом состоянии, формируют трехмерную непрерывную сетку, где каждая молекула имеет четыре ближайших соседей, которые расположены в вершинах правильного тетраэдра. Позже П.Фаулер и Дж. Бернал [26]

предположили, что такая сетка должна образоваться и в жидкой воде, так как плотность воды больше, чем плотность льда. Считалось, что молекулы воды расположены не так, как молекулы льда. Это объяснялось тем, что при температуре от 0 до 4°C возникают тридимитивные компоненты [4]. В начале пятидесятых годов XX века Дж. Попл [27] предложил модель непрерывной сетки. По его модели, вода выступает как тетраэдрическая сетка, имеющая искривленные связи между молекулами с различными длинами в них. По модели Попла [27] искривление связей при плавлении приводит к уплотнению воды. Во второй половине XX века появились утверждения [28], что кроме модели Попла существует еще и две группы «смешанных» моделей: клатратные и кластерные. Считается, что самая известная модель среди всех кластерных моделей – модель Г. Немети и Х. Шераги [28]. В кластерной группе вода представляется в форме кластеров, где молекулы связаны между собой водородной связью (Рисунок 4, 5).

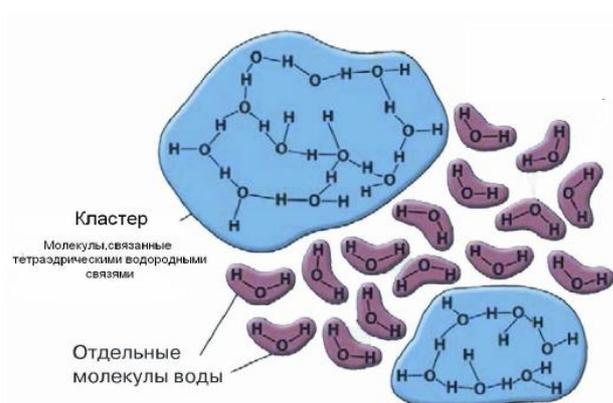


Рисунок 4. Кластерная модель воды [2]

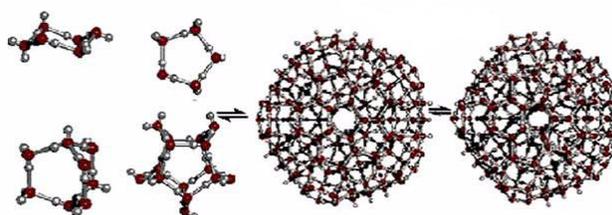


Рисунок 5. Возможная структура кластеров воды

Модель клатратного типа был предложен советским ученым О.Я. Самойловым [29,30]. Он утверждал, что в воде сохраняется сетка водородных связей, как и в гексагональном льде, где полости не полностью заполнены мономерными молекулами [4].

Важной характеристикой сетки водородных связей является их среднее число связей, которые приходится на одну молекулу [4]. При комнатной температуре и атмосферном давлении среднее число связей на одну молекулу - 4. Но встречаются и с 3мя и 5ю связями, также есть и с 2мя и одной связью, но их очень мало [4]. Результаты зависят от использованного критерия и метода расчета межмолекулярных взаимодействий [22,4]. В работах Маленкова Г.Г. была использована более детальная классификация типов ближайшего окружения воды, где они учитывали число связей, в которых молекула участвует как в роли донора, так и в роли акцептора [19,31,32,33,34]. Где они каждой молекуле присваивали символ $a_n d_m$, здесь n -число молекул, в котором данная молекула выступает в роли акцептора, а m -в роли донора водородных связей, соответственно [4]. Символ $a_2 d_2$ они присваивали к молекулам, которые являются донором в 2х и акцептором в 2 связях. В таблице 1 приведено распределение молекул воды, полученные в работе [19,31,32,33,34] для системы из 3456 молекул с периодическими граничными условиями с плотностью 0.997 г/см^3 , $T=297 \text{ К}$ [4].

Число связей, в которых молекула служит акцептором (n)	Число связей, в которых молекула служит акцептором (m)	Тип координации $a_n d_m$	Общее число связей	Вероятность, %
1	1	$a_1 d_1$	2	2.35
2	1	$a_2 d_1$	3	6.57
3	1	$a_3 d_1$	4	1.23
1	2	$a_1 d_2$	3	12.87
2	2	$a_2 d_2$	4	50.70
3	2	$a_3 d_2$	5	13.60
1	3	$a_1 d_3$	4	1.87
2	3	$a_2 d_3$	5	7.11
3	3	$a_3 d_3$	6	1.70

Таблица 1. Типы координации в модельной воде с плотностью 0.997 г/см^3 при $T=297 \text{ К}$ [4]

Делая выводы о вышесказанном, на одну молекулу в среднем приходится 4 связи. Но, также, встречаются молекулы и с 5ю, с 3мя и с 1й связями. В работах Маленкова Г.Г [19,31,32,33,34] было найдено точное количество связей, в которых молекула участвует как в роли донора, так и в роли акцептора.

§ 1.3 Микроскопические пустоты в воде

У воды очень рыхлая структура. Например, если молекулы воды заменить шариками с радиусом $\sim 1,4 \text{ \AA}$, то при нормальных условиях объем шариков составит менее 40% от всего объема системы [4]. Это практически вдвое меньше объема, занимаемого шарами в плотной упаковке, поэтому строение пустого пространства в воде является важнейшей частью ее структуры [4]. Полнейшую информацию о структуре пустого пространства

дает аппарат симплексов Делоне [35]. Центры симплексов Делоне сходятся с вершинами многогранников Вороного, где их форма и положение определяется координатами центров атомов кислорода [4]. По этой методике устройство пустого пространства молекулярной системы определяется взаимным расположением симплексов Делоне [4]. Например, если вычесть эффективный радиус частиц, которые образуют молекулярную систему, из радиуса шара, описанного вокруг симплекса Делоне, то в этом случае можно получить радиус интерстициальной сферы R_{int} [4]. С помощью полученного значения величины можно говорить о том, какого размера частица может быть размещена в данном симплексе [4]. Исследование пустого пространства в моделях воды была приведена в работах [36], где молекула воды содержала 5832 молекул. В этой работе были построены функции радиального распределения полостей, а также были рассчитаны статические структурные факторы $S(k)$ [4]. Так как изучение метода пространственного распределения пустот, равносильно методу распределения реальных молекул [4], выяснилось, что, по сравнению с радиальным распределением пустот, распределение величин R_{int} чувствительнее к температуре [4]. Оказалось, что интерстициальные сферы образуют большие пустоты, объединяясь друг с другом [4].

§ 2.1 Триангуляция Делоне

Одной из базовых задач в вычислительной геометрии является задача построения триангуляции Делоне [37]. Эта задача также широко используется для моделирования поверхностей и решения пространственных задач в геоинформационных системах и в машинной графике [37].

В 1934 году данная задача впервые была поставлена советским математиком Б.Н. Делоне [37].

Определение: Триангуляция – это планарный граф, в котором все внутренние области имеют вид треугольника (Рисунок 6) [37].

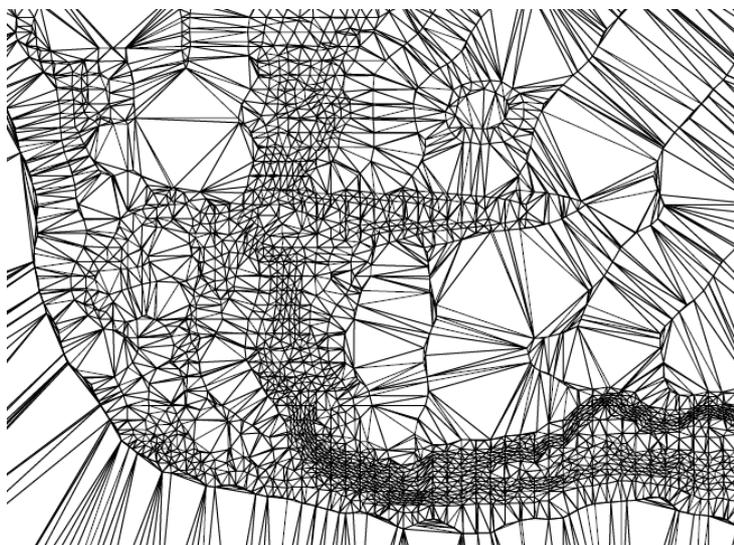


Рисунок 6. Пример триангуляции [37]

Определение: Выпуклая триангуляция – это триангуляция, в которой минимальный многоугольник, включающий в себя все треугольники, является выпуклым. Когда триангуляция не является выпуклой – триангуляция называется невыпуклой [37] (Рисунок 7).

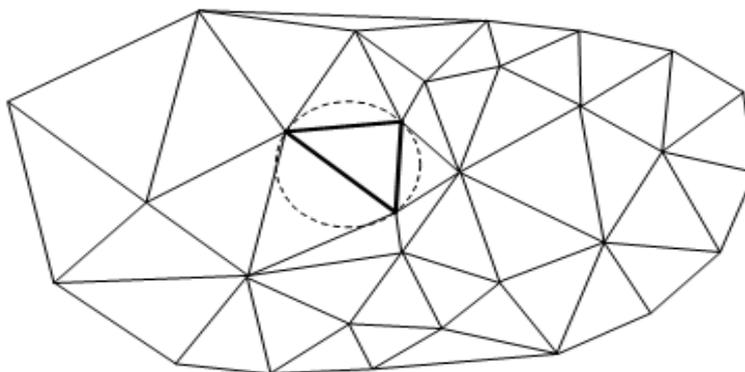


Рисунок 7. Выпуклая триангуляция [37]

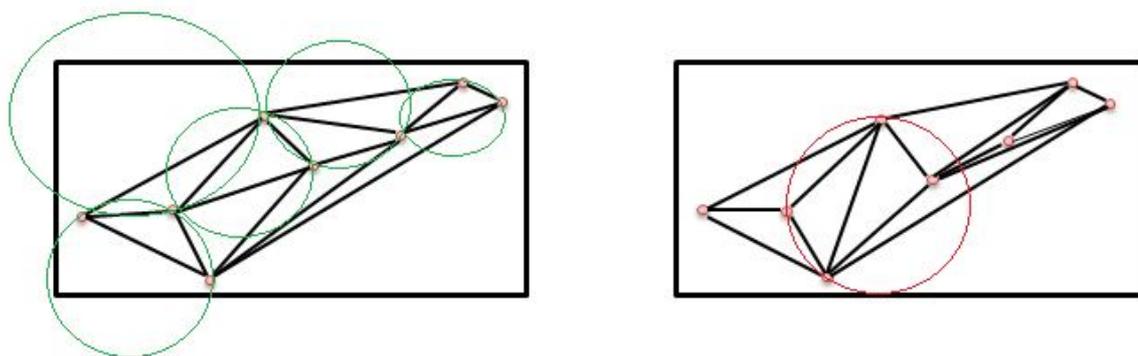
Определение: Основной задачей построения триангуляции по заданному набору двумерных точек, называется задача соединения всех точек не пересекающимися отрезками так, чтобы образовалась триангуляция [37] (Рисунок 8)



Рисунок 8. Построение триангуляции Делоне[37]

Определение: Триангуляция Делоне должна удовлетворять условию: во внутрь окружности, описанной вокруг любого построенного треугольника, не должна попадать ни одна из заданных точек триангуляции.

Триангуляция называется триангуляцией Делоне, если она является выпуклой и удовлетворяет условию Делоне[37] (Рисунок 9 a,b)



a)b)

Рисунок 9. Триангуляция Делоне, когда удовлетворяет условию триангуляции Делоне(a) и когда условие Делоне нарушается (b) [37]

§ 2.2 Структуры для представления триангуляции

От сложности составления алгоритмов зависит, какая структура была выбрана для представления триангуляции и где от выбора структуры зависит цель дальнейшего использования триангуляции.

Есть 3 вида основных объектов: треугольники, ребра (отрезки) и узлы (вершины). Большинство алгоритмов построения триангуляции используют нижеследующие операции с объектами триангуляции [37]:

1. Треугольник → узлы: получение для данного треугольника координат образующих его узлов.
2. Треугольник → ребра: получение для данного треугольника списка образующих его ребер.
3. Треугольник → треугольники: получение для данного треугольника списка соседних с ним треугольников.
4. Ребро → узлы: получение для данного ребра координат образующих его узлов.
5. Ребро → треугольники: получение для данного ребра списка соседних с ним треугольников.
6. Узел → ребра: получение для данного узла списка ребер.
7. Узел → треугольники: получение для данного узла списка смежных треугольников.

Обычно, в некоторых алгоритмах не все операции могут быть использованы, и в таком случае они просто опускаются [37].

§ 2.3 Многогранники Вороного

Многогранники Вороного - выпуклый полиэдр, соединяющий центральный атом с его ближайшими соседями, проведенными перпендикулярными линиями ровно через их середину [38]. Число граней полиэдра показывает количество соседей атома (Рисунок 10). Таким образом, полиэдр Вороного для данного центрального атома определяется как фигура, в которой находятся все точки пространства, ближайšie именно к центральному атому, а не к другим атомам [38].

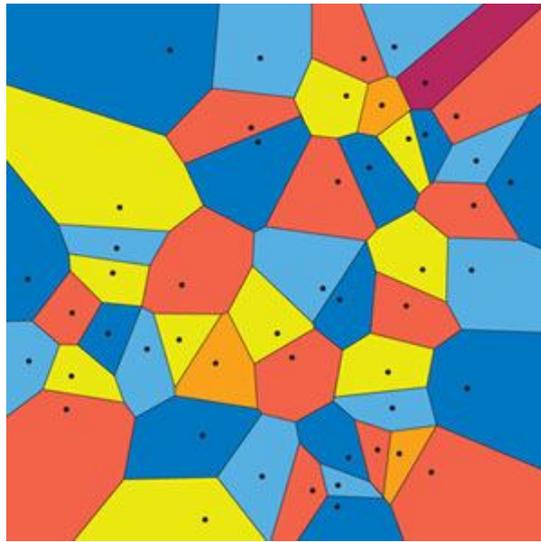


Рисунок 10. Многогранник Вороного [39]

Многогранник Вороного для заданной точки $P_i \in \{P_1, \dots, P_N\}$ на плоскости – это геометрическое место точек на плоскости, которые находятся к P_i ближе, чем к любой другой заданной точке, $p_{ij} \neq i$ [40].

Совокупность многоугольников Вороного, образующих разбиение плоскости, представляет собой векторную сеть.

Множество всех многоугольников Вороного в точках $\{P_1, \dots, P_N\}$ представляет собой диаграмму Вороного, заданного в этих точках (Рисунок 11).

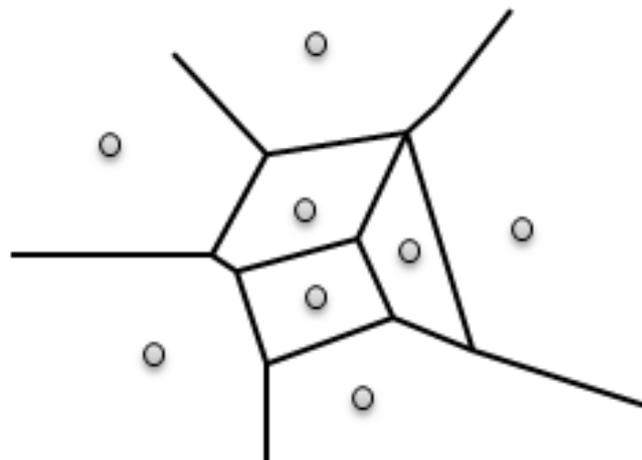


Рисунок 11. Пример диаграммы Вороного

Математическая процедура построения многогранников была сформулирована российским математиком Г.Ф. Вороновым в работе [41]. Дж. Бернал высказал идею применения полиэдров Вороного как инструмента для изучения структуры ближнего порядка [42], однако, он использовал лишь механические модели. Новые, более широкие возможности статистико-геометрического анализа структуры ближнего порядка неупорядоченных систем полиэдрами Вороного возникли на основе данных по математическому моделированию структуры в работах Дж. Финнея [43].

Одним из главных свойств диаграммы Вороного является её двойственность с триангуляцией Делоне [44]. Например, соединив отрезками исходные точки, чьи многоугольники Вороного совпадают хотя бы углами, можно получить триангуляцию Делоне (Рисунок 12).

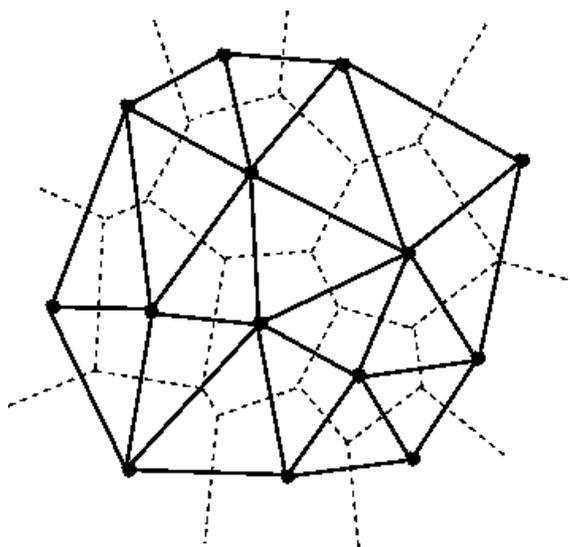


Рисунок 12.Связь диаграммы Вороного с триангуляцией Делоне [45]

Некоторые свойства диаграммы Вороного, которые доказываются довольно просто в предположении, что никакие четыре точки исходного множества не лежат на одной окружности:

1. Ребро диаграммы Вороного является отрезком прямой, перпендикулярной отрезку, соединяющему некоторые две точки из

- исходного набора, и проходящей ровно через середину этого отрезка.
Каждое ребро принадлежит ровно двум многоугольникам;
2. Каждый ближайший сосед некоторой точки из исходного множества определяет ребро в многоугольнике Вороного;
 3. Вершины диаграммы Вороного являются точками пересечения ровно трех ребер диаграммы Вороного;
 4. Если провести окружность с центром в вершине диаграммы Вороного, проходящую через три точки из исходного множества, которые принадлежат смежным с вершиной многоугольникам, то внутри нее не будут содержаться никакие точки из исходного множества.
 5. Очевидно, часть многоугольников диаграммы Вороного неограниченна. Многоугольник является неограниченным тогда и только тогда, когда соответствующая ему точка из исходного множества лежит на границе выпуклой оболочки всех точек множества.
 6. Диаграмма Вороного для множества из k точек содержит не более $2k-5$ вершин и $3k-6$ ребер.

§ 3.1 Функция радиального распределения

Исследование структурных особенностей веществ, в частности, выявление ближнего (аморфные тела, жидкости) и дальнего порядка (твердые тела, кристаллы), осуществляется через радиальную функцию распределения частиц (*RadialDistributionFunction* - *RDF*)[46]. Схематически, принцип вычисления функции распределения представлено на рисунке 13, где r – радиус воображаемой сферы (в трехмерном случае) с толщиной слоя r .

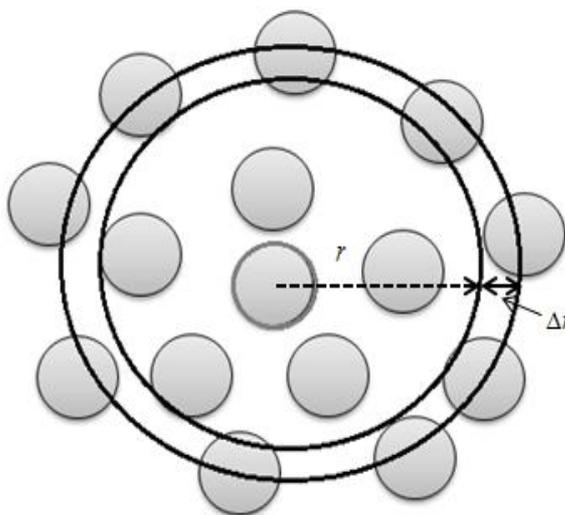


Рисунок 13. Примерная схема вычисления радиальной функции распределения частиц [47]

Таким образом, сфера будет иметь объем $\frac{4\pi r^3}{3}$ или площадь поверхности с приращением $4\pi * r^2 \Delta r$. В итоге, распределение плотности частиц в зависимости от расстояния r можно определить через выражение:

$$4\pi r^2 * \Delta r g(r) \rho = \Delta n_i(r), \quad (3.1.1)$$

где $\rho = N/V$ – численная плотность атомов(молекул), V – объем всей системы,

N – число частиц, $g(r)$ – парная корреляционная функция, которая определяет вероятность расположения атомов на расстоянии от r до $r + \Delta r$ друг от друга, $\Delta n_i(r)$ – число частиц в сферическом слое Δr на расстоянии r от i -ой частицы.

Из выражения (3.1.1) находим $g(r)$:

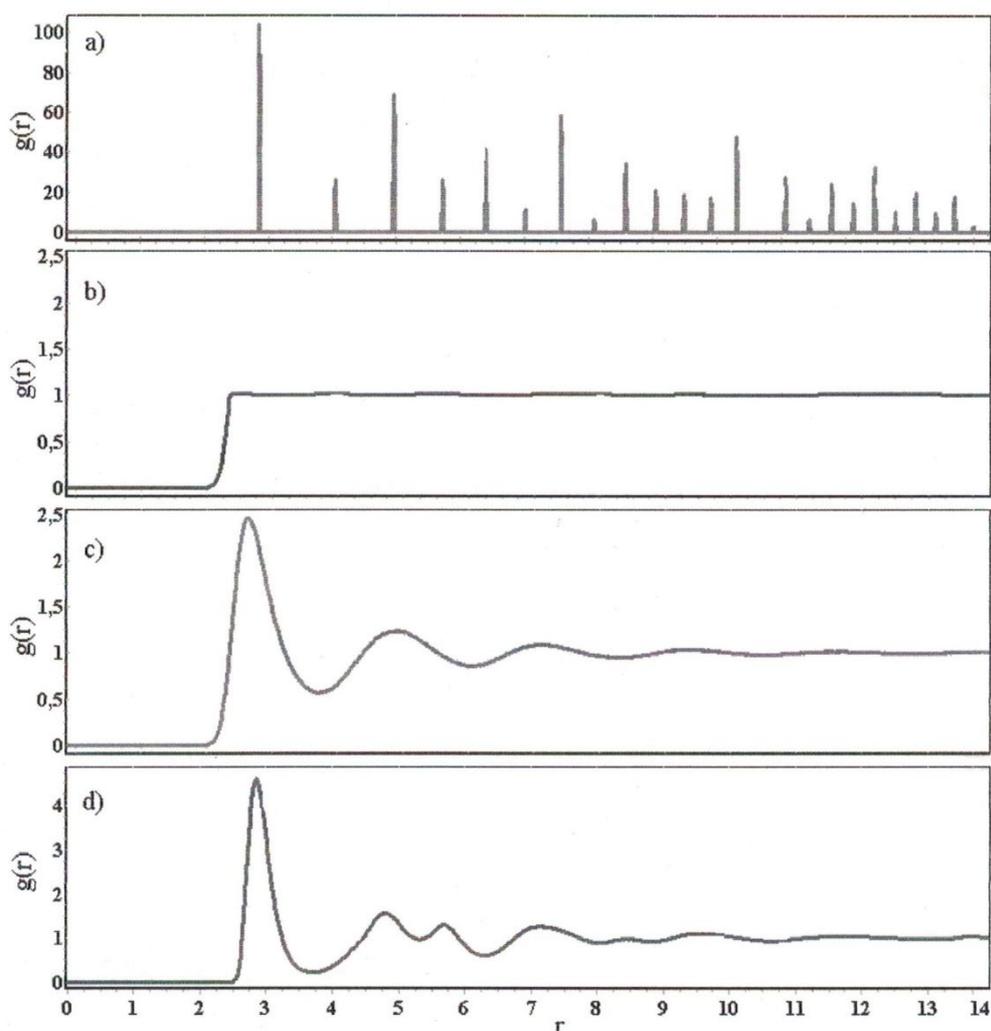
$$g(r) \approx \frac{V}{4\pi r^2 N} \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r}, \quad i = 1 \dots N \quad (3.1.2)$$

После усреднения по времени и по частицам получим

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r} \right\rangle \quad (3.1.3)$$

Таким образом, радиальная функция распределения частиц является нормированной функцией. К примеру, вид радиальной функции распределения для газообразной, жидкой, твердой и аморфной фазы представлено на рисунке 14, из которого видно что, в случае газа $g(r)$ стремится к единице, что соответствует однородному распределению и отсутствию ближнего и дальнего порядка. В случае жидкости появляются несколько пиков, которые соответствуют ближнему порядку (расстояние до первого пика примерно равна размеру атома или молекулы). В случае твердого тела с кристаллической структурой на рисунке наблюдаются «острые» пики, расположенные на некотором расстоянии друг от друга и простирающиеся на большие расстояния, что указывает на наличие дальнего порядка в расположении атомов системы. Для аморфной фазы, полученной путем быстрого охлаждения его жидкого расплава, наблюдается характерное удвоение второго пика.

Радиальная функция распределения частиц $g(r)$ имеет осциллирующий характер, где первый пик (максимум) отвечает первой координационной сфере, второй пик (максимум) отвечает второй координационной сфере, третий пик (максимум) – третий и т.д.



Рисунки 14. Радиальная функция распределения частиц для различных фаз: а) кристаллическая фаза, б) газообразная фаза, с) жидкость, д) аморфное тело [47]

На примере работ Маленкова Г.Г. [4] была рассмотрена радиальная функция распределения частиц $g(r)$ для кислорода-кислорода, водорода-водорода и кислорода-водорода. В случае радиальной функции распределения частиц g_{OO} , при температурах около $\sim 300K$ радиальная функция распределения $g(r)$ имеет три максимумов. Первый максимум при $\sim 2,8 \text{ \AA}$, второй $\sim 4,5 \text{ \AA}$ и третий $\sim 6,7 \text{ \AA}$. [4]. Первый максимум определяет расстояние до ближайших соседей. Если рассмотреть воду как тетраэдрическую систему, то значение площади под первым максимумом, которое определяет первое координационное число, превышающим четыре, может быть связано с тем, что тетраэдрическая сетка искажается [4]. Второй максимум расположен

близко к средней длине ребра тетраэдра, построенного вокруг атома с расстоянием от центра до вершин $\sim 2,8 \text{ \AA}$ [4]. Третий максимум слабо выражен, что означает: у воды присутствует ближний порядок, но отсутствует дальний порядок. Третьему максимуму отвечает расстояние до третьих соседей по сетке водородных связей [4]. Другие экстремумы на g_{OO} не выявлены. Для пространственной корреляционной функции такое быстрое затухание необычно для жидкостей при температурах близких к температуре плавления [4].

Функция радиального распределения частиц g_{HH} для жидкостей продолжает осциллировать на гораздо больших расстояниях, чем для жидкостей g_{OO} . Но в отличие от g_{OO} , функция радиального распределения частиц g_{HH} имеет всего два максимума при $\sim 2,4 \text{ \AA}$ и $\sim 3,8 \text{ \AA}$ [4]. Но, а для третьего случая g_{OH} функция радиального распределения, также имеет два максимума. И эти максимумы относятся к расстояниям между атомами кислорода и водорода в двух соседних молекулах [4].

Таким образом, функция радиального распределения частиц показывает, что молекулы в воде соединены водородными связями, эти связи не так сильно искривлены и направлены к вершинам тетраэдра [4].

На этом изучение структуры жидкой воды не остановилось, также не один раз делались попытки извлечь из функции радиального распределения частиц и более интересную информацию [4]. В 1968 году Андрианова и Фишер из функции g_{OO} определили расстояния с первого до восьмого соседей [48, 4]. Было выявлено, что пик на распределении расстояний до пятого соседа приходится на $3,0 \text{ \AA}$, а до шестого до $3,1 \text{ \AA}$. Это говорит, что определение координационного числа в воде является тривиальной задачей [4]. Например, Горбатый и Демьянец [49, 50, 51] выделили два типа координации молекул, разлагая первый пик g_{OO} на 3 гауссиана [4]. К первому типу относятся молекулы с четырьмя ближайшими соседями, расстояния до которых имеют

узкое распределение (среднее расстояние $\sim 2,8 \text{ \AA}$) [4]. Для второго типа - средние расстояния до ближайшего соседа $\sim 3,2 \text{ \AA}$ [4].

Изучая структурную неоднородность воды, Бушуев вместе с другими [52] построили функции радиального распределения с очень низкой и с очень высокой потенциальной энергией [4]. В функциях с очень низкой потенциальной энергией наблюдаются максимумы при $2,75 \text{ \AA}$, $4,5 \text{ \AA}$, $6,8 \text{ \AA}$, $9,1 \text{ \AA}$ и $11,0 \text{ \AA}$. Можно объяснить это с тем, что молекулы с низкой потенциальной энергией объединяются друг с другом и осцилляции функции радиального распределения простираются на более дальние расстояния [4]. А в случае функции радиального распределения для молекул с высокой энергией наблюдались максимумы при $3,1 \text{ \AA}$, $6,3 \text{ \AA}$, $9,5 \text{ \AA}$ и $12,5 \text{ \AA}$, где также молекулы объединялись друг с другом [4]. Однако, их общее расположение отличается от молекул с низкой потенциальной энергией [4].

Но, все же, несмотря на преимущества, функцию радиального распределения экспериментально измерить невозможно, поэтому чаще всего вычисляют статический структурный фактор $S(k)$, через который и получают парную функцию распределения $g(r)$.

§ 3.2 Статический структурный фактор

В физике конденсированных сред и кристаллографии, статический структурный фактор является математическим описанием рассеяния рентгеновского, электронного и нейтронного излучения в исследуемом веществе и полезным инструментом интерпретации интерференционных картин, полученных в ходе данного рассеяния (Рисунок 15). При этом, структурный фактор описывает рассеяние падающего излучения, к примеру, на кристаллической ячейке, принимая во внимание различные рассеивающие способности его атомов.

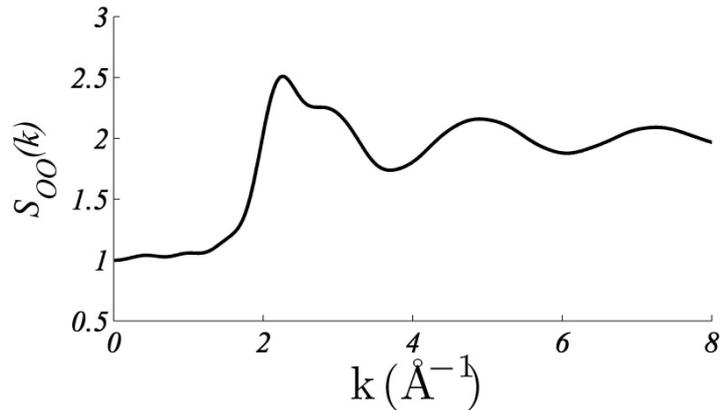


Рисунок 15. Типичный статический структурный фактор $S(k)$ для воды, полученный в экспериментальной технике по неупругому рассеянию рентгеновских лучей

Связь между радиальной функцией распределения частиц $g(r)$ и статическим структурным фактором $S(k)$ можно записать в виде:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} \frac{r^2(g(r) - 1)(\sin(kr))}{kr} dr, \quad (3.2.1)$$

где k – волновое число.

Изначально, по определению, имеем формулу статического структурного фактора $S(k)$:

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\vec{k}\vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} \rightarrow \quad (3.2.2)$$

для изотропной системы остается зависимость лишь от $k=|\vec{k}|$.

Преобразуя данное выражение, получим:

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) \int_0^{\pi} e^{-ikr \cos\theta} * \sin\theta d\theta dr \quad (3.2.3)$$

Меняя дифференциал, имеем:

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) \int_0^{\pi} \left(\frac{1}{ikr}\right) e^{-ikr \cos\theta} d(-ikr \cos\theta) dr \quad (3.2.4)$$

Далее находим:

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) * \frac{1}{ikr} [e^{ikr\cos\theta}] dr \quad (3.2.5)$$

Тогда получаем

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) * \frac{1}{ikr} [e^{ikr} - e^{-ikr}] dr \quad (3.2.6)$$

Используя формулу Эйлера:

$$e^{ikr} - e^{-ikr} = \cos kr + i \sin kr - \cos kr + i \sin kr \quad (3.2.7)$$

получаем выражение:

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) * \frac{1}{ikr} * 2i * \sin kr + i \sin kr \quad (3.2.8)$$

И получаем формулу статического структурного фактора S(k):

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\sin kr}{kr} dr = 1 + 4\pi\rho \frac{1}{k} \int r g(r) * \sin kr dr \quad (3.2.9)$$

При выводе использовали следующее Фурье-преобразование:

$$S(k) = \underbrace{1 + 4\pi\rho \frac{1}{k} \int_0^\infty r g(r) \sin kr dr}_{I_1} - \underbrace{4\pi\rho \frac{1}{k} \int_0^\infty r \sin kr dr}_{II_2} \quad (3.2.10)$$

I_1

II_2

где I_1 и II_2 находим

$$I_1 = 4\pi\rho \frac{1}{k} (-1) \frac{d}{dk} \int_0^\infty g(r) * \cos(kr) dr; \quad (3.2.11)$$

$$II_2 = 4\pi\rho \frac{1}{k} (-1) \frac{d}{dk} \left(\frac{1}{k} [1 - \cos(ak)] \right); \quad (3.2.12)$$

Используя свойства:

$$\int_0^\infty dr \sin(kr) r^{2n+1} f(r) = (-1)^{n+1} \frac{d^{2n+1}}{dk^{2n+1}} \int_0^\infty f(r) \cos(kr) dr \quad (3.2.13)$$

И получаем:

$$g(r) = 1 - 4\pi\rho \frac{1}{k} \frac{d}{dk} \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \text{Cos}(kr) dr \quad (3.2.14)$$

Исходя из выражения (3.2.2), можно сказать, что структурный фактор $S(k)$, в частности для жидкостей, посредством Фурье-преобразования также характеризует расположение атомов относительно друг друга.

§ 3.3 Исследование структуры дифракционными и спектроскопическими методами

Кроме использования компьютерного моделирования для изучения структуры воды, так же применяют различные методы, например, метод инфракрасной спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, спектроскопией протонного магнитного резонанса [2], квазиупругое рассеяние нейтронов [53]. Например, наиболее детальное изучение воды методом квазиупругого рассеяния нейтронов в широком диапазоне температур, а также изучение переохлажденной воды, выполнялось Тейшейрой [54]. И полученные данные в этой работе, применяются при образовании более совершенных методов объяснения квазиупругого рассеяния нейтронов и более точной картины движения молекул воды [55, 56, 57, 4].

Как ранее было сказано, для изучения структуры воды используют методы:

Дифракционный метод - используется для исследования строения жидких и аморфных металлов и сплавов. В зависимости от вида использованного излучения выделяют нейтроно-, рентгено- и электронографический методы. В дифракционных методах существенно, длина волны используемого излучения λ была сравнима с межатомными расстояниями. Схема должна быть построена так, чтобы излучение проходил

через образец и не поглощался, если по другой схеме дифракции, отражаться от поверхности. Эти исследования нужны для получения сведений о корреляционных функциях, о координационном числе (ближайших соседях) и кратчайших межатомных расстояниях. Однако после получения информации о структуре ближнего порядка расчёт некоторых физико-химических свойств оказывается возможным лишь в рамках статистической теории в приближении о парном взаимодействии между частицами (на самом деле взаимодействия непарные).

Метод рентгенографии. Рентгеновские лучи имеют монохроматическое излучение (с определенной длиной волны). Генерируются в рентгеновской трубке, рассеиваются же электронами атомов исследуемого образца. Из-за соизмеримости длины волны λ используемых лучей и кратчайших межатомных расстояний $d\theta$ в конденсированных фазах, возникает явление дифракции. Лучи, дифрагированные без потери энергии (без изменения длины волны и фазы), являются когерентными, а значит, могут интерферировать, т. е. взаимно усиливать или погашать друг друга в различных точках пространства. По картине рассеяния можно определить структуру исследуемого вещества.

Нейтроннография. Нейтроны рассеиваются ядрами атомов. Упругое рассеянное излучение также используется для определения структуры вещества. А неупругая часть может дать информацию о динамике атомов и молекул веществ. Метод нейтроннографии, в отличие от двух остальных методов, является более выгодным потому, что интенсивность рассеяния атомами пучка нейтронов не зависит от угла рассеяния. И это позволяет анализировать картину дифракции в широкой угловой области.

Кроме того, интенсивность рассеяния нейтронов разными изотопами одного и того же вещества, в отличие от рентгеновских лучей и пучков электронов, различна. Благодаря этому, можно изучить изотопный состав образца. Метод нейтроннографии очень сильно выручает при исследовании систем, содержащих химические элементы с близкими и, напротив, сильно

различающимися порядковыми номерами, а также для изучения веществ, содержащих водород.

С помощью экспериментального исследования рассеяния рентгеновских лучей, электронов или нейтронов можно найти только их фурье-образ, а не функцию распределения. Например, интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей группой атомов одного сорта, определяемая экспериментально, выражается формулой:

$$I_n(K) = N|f(K)|^2 \int_0^V q_n(r) \exp(-iKr) dV_i, \quad (3.3.1)$$

где N — число атомов; $qN(r)$ — структурный фактор, описывающий интерференцию волн, рассеянных атомами вещества в сторону приемника $f(K)$ — атомный фактор, т. е. величина, определяющая рассеяние рентгеновских лучей изолированным атомом;

С помощью сверхбыстрой лазерной инфракрасной спектроскопии, можно выяснить более детальную информацию о динамике водородных связей [58, 4]. В этой работе, используя разные частоты, авторам удалось проследить за зависимостью расстояний r_{OO} от времени для связей сильных, слабых и средней силы, где за величину среднего значения возбуждаемого излучения была взята область валентных колебаний $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ [4]. При возбуждающем излучении $\sim 3510 \text{ см}^{-1}$, наблюдалось сокращение связей с начальной длиной 3.0 \AA до средней длины 2.86 \AA . Когда возбуждающее излучение было равно значению $\sim 3340 \text{ см}^{-1}$, наблюдалось удлинение связи от 2.8 \AA до 2.86 \AA . При возбуждающем излучении $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$ длина связи была равна среднему значению 2.86 \AA , причём, от времени не зависит.

§ 3.4 Координационное число

Координационное число Z – количество ближайших соседей для каждого атома или иона.

Для вычисления координационных чисел, отвечающих капле (полости), как функции расстояния между её центром и положением частицы (центром координационной сферы), в случае невозмущённой системы, можно воспользоваться следующим соотношением [59]:

$$Z_1(r) = z_1^\infty \frac{\Delta V}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi r_{M1}^3}, \quad (3.4.1)$$

где ΔV – та часть объёма малого объекта, которая оказывается в пределах первой координационной сферы, Z_1^∞ – первое координационное число для макроскопических значений, $\left(\frac{4}{3}\right)\pi r_{M1}^3$ – объём сферического радиуса r_{M1} .

(Рисунок 16)

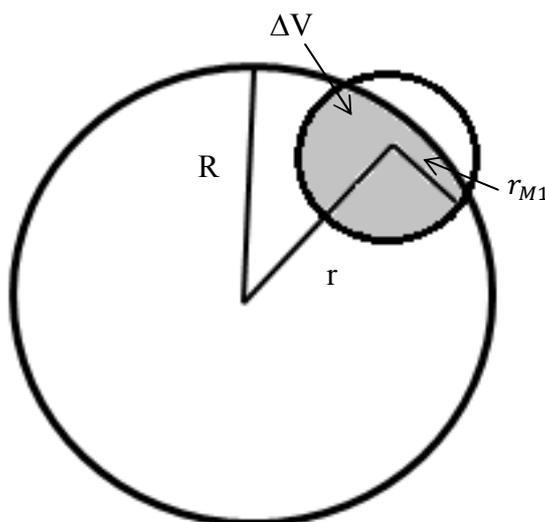


Рисунок 16. К пояснению смысла величин ΔV : а – капля (r – расстояние между центрами малого объекта и координационной сферы)

Радиусом координационной сферы жидкости возьмем расстояние, $r_{M1} = R_1$ отвечающее первому максимуму радиальной функции.

Количественной характеристикой описания структуры различных систем служит радиальная функция распределения частиц $g(r)$ [59]. Эта функция для данной системы может быть рассчитана на основании результатов измерений рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов[59].

Для жидкости функция $g(r)$ изображается плавной кривой (Рисунок 17), из которой выявляются, при небольших значениях r , максимумы и минимумы, где положение главного максимума от 0 до r является первым координационным числом.

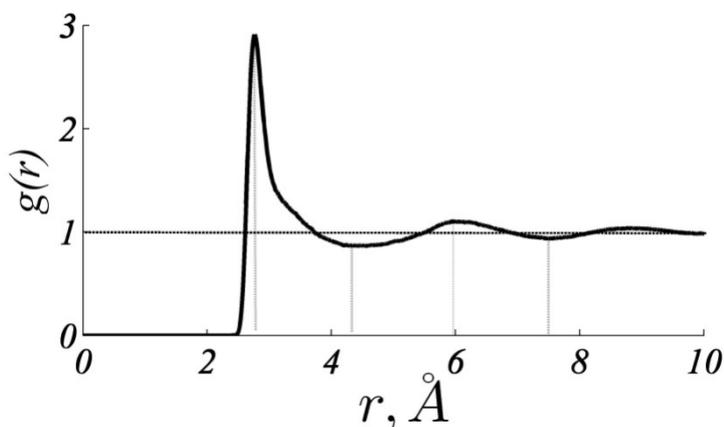


Рисунок 17. Функция радиального распределения для воды при $T= 300\text{ K}$ и $P= 5000\text{ atm}$

Если радиальная функция распределения известна, то координационное число можно рассчитать по общей формуле:

$$Z = 4\pi\rho \int_0^{\infty} g(r)r^2 dr, \quad (3.4.2)$$

Исходя из общей формулы (3.4.2), можно найти значения координационного числа для первого Z_1 , второго Z_2 , третьего Z_3 и т.д.

Для нахождения первого координационного числа Z_1 , воспользуемся формулой:

$$Z_1 = 4\pi\rho \int_{r_{m1}}^{r_{m2}} g(r)r^2 dr \quad (3.4.3)$$

Для второго координационного числа Z_2 будет:

$$Z_2 = 4\pi\rho \int_{r_{m2}}^{r_{m3}} g(r)r^2 dr \quad (3.3.4)$$

§ 3.5 Параметр Вендта – Абрахама

В качестве дополнительных параметров, характеризующих локальное структурное упорядочение, могут быть выбраны: параметр Вендта–Абрахама r^{WA} [60, 61] и двухчастичная конфигурационная энтропия S_2 [62, 63]:

$$r^{WA} = \frac{g_{min}(r)}{g_{max}(r)}, \quad (3.5.1)$$

$$S_2 = -2\pi n \int_0^{\infty} \{g(r)\ln(g(r)) - [g(r) - 1]\}r^2 dr \quad (3.5.2)$$

Здесь $g_{max}(r)$ и $g_{min}(r)$ представляют значения первого максимума и первого минимума радиальной функции распределения частиц соответственно. Очевидно, что уменьшение значений этих параметров будет характеризовать увеличение степени локального структурного порядка в системе [60].

А также дополнительную информацию о структурных особенностях исследуемой системы, можно получить с помощью параметра трансляционного порядка [64, 65]:

$$TP \equiv \int_0^{r_0} |g(r) - 1| dr, \quad (3.5.3)$$

где r_0 – расстояние, которым ограничивается рассмотрение структурных особенностей системы.

Увеличение параметра TP указывает на усиление эффектов структурного упорядочения в системе [64]. Следуя работе [66], параметр трансляционного порядка TP удобно рассматривать в виде совокупности вкладов, учитывающих особенности различных координационных оболочек

$$TP = \sum_i TP_i, \quad TP_i = \int_{r_i}^r |g(r) - 1| dr \quad (3.5.4)$$

§ 3.6 Критерий Хансена-Верле

Статический структурный фактор $S(k)$ представляет собой интегральную характеристику (от функции радиального распределения $g(r)$), и тем самым, он характеризует структурные особенности систем. Наиболее отчетливые локальные структурные особенности будут проявляться в форме главного максимума статического структурного фактора $S(k)$. Именно, это учитывается правилом Хансена-Верле K_{HW} [67]. В научной литературе это правило также упоминается как критерий Хансена-Верле K_{HW} .

Согласно этому критерию при высоте главного максимума в $S(k)$, не превышающим диапазон значений 2.7, однокомпонентная система характеризуется выраженной структурной неупорядоченностью (как в жидкости или в аморфном твердом теле). В случае, если это значение превышает 2.7, в системе присутствуют кристаллические образования-

домены. Другими словами, увеличение интенсивности главного максимума свидетельствует об увеличении степени структурного упорядочения в системе [68].

В случае двухмерной системы, критические значения амплитуды $S(k)$ равняются 5.5 [68, 69].

ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОДЫ

§ 2.1 Модельный потенциал воды TIP4P

Моделям воды посвящено множество научных работ, но до сих пор не существует универсальной модели [70]. Для каждой задачи приходится искать наиболее подходящую под условия и цели исследования модель воды.

Адекватное воспроизведение модели плотности и функций радиального распределения атомов жидкой воды в широком диапазоне температур и давлений являлось основным требованием к рассматриваемым моделям [70].

Для моделирования воды могут быть использованы разные модели, такие как, *TIP4P*, *TIP4*, *SPC*, *SPC/E* и т.д. Модель *TIP4P* была опубликована в первые в 1983 году [71].

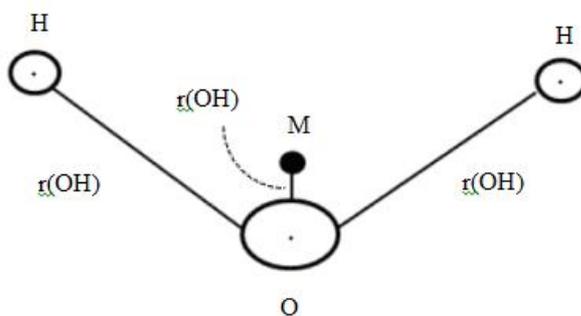


Рисунок 18. Схема модели TIP4P молекулы воды [72]

Данная модель имеет дополнительный четвертый безмассовый узел (точка *M*), обладающий лишь зарядом, расположенным вблизи кислорода на биссектрисе угла *НОН*, как это показано на рисунок 18 [72]. При модели *TIP4P* заряд располагается таким образом, что позволяет улучшить электростатическое распределение вокруг молекулы и хорошо воспроизводит экспериментально установленные свойства воды. В этой модели используются

четыре потенциальных функции. Так, взаимодействие кислород-кислород описывается потенциалом Леннарда-Джонса [72] (см. рисунок 18):

$$\text{O-O: } u(r)/\varepsilon = 4 \left(\frac{r^{-12} - r^{-6}}{\sigma} \right) \quad (2.1.1)$$

где r - расстояние между центрами частиц.

Кроме этого, имеются чисто электростатические взаимодействия точка M – точка M , точка M – водород и водород – водород [72]:

$$\text{M-M: } u(r) = 4b * \sigma/r, \quad (2.1.2)$$

$$\text{M-H: } u(r) = -2b * \sigma/r, \quad (2.1.3)$$

$$\text{H-H: } u(r) = b * \sigma/r \quad (2.1.4)$$

Данные о параметрах приводится ниже:

$$\sigma = 3.15 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = 0.64 * 10^3 \text{ Дж/моль}$$

$$g_H = 0.52 e$$

$$g_O = -1.04 e$$

$$\theta = 104^\circ 52'$$

$$r(OH) = 0.9572 \text{ \AA}$$

$$g_M = 0.15 e$$

Это определяется тем, что основная масса молекулы воды скоплена в точке, принятой за центр атома кислорода (см. рисунок 18), тогда как заряды находятся в точке M (отрицательный) и в центрах атомов водорода (положительные, равные по модулю половине заряда точки M каждый) [72].

§ 2.2 Фазовая диаграмма воды

На рисунках 19 и 20 приведены графики фазовой диаграммы воды в зависимости от величины давлений [73]. Диаграмму состояния воды при невысоких давлениях можно рассмотреть на рисунке 19. Координаты критической точки для воды $p_{кр} = 218 \text{ atm}$ и $t_{кр} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$.

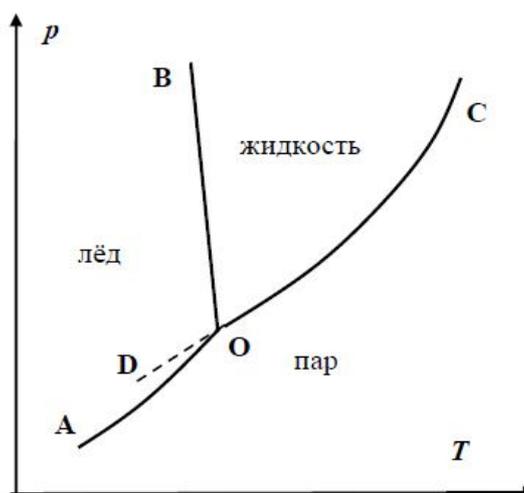


Рисунок 19. Схематичная диаграмма состояния воды при невысоких давлениях [73]

Кривые OA и OC показывают зависимость насыщенного пара над жидкой водой, а также, надо льдом от температуры. Линия OB показывает зависимость температуры замерзания воды от давления. В случае воды, линия OB имеет наклон в левую сторону. Это объясняется тем, что при повышении давления понижается температура плавления льда. Линия OD является продолжением линии OC . Она определяет давление пара над переохлажденной жидкой водой. Вода и пар находятся в метастабильном состоянии в зоне OD . В этом состоянии вещества обладают большим запасом энергии Гиббса, так же большим химическим потенциалом [73]. На любой из граничных линий вариантность системы равна единице, то есть либо давление, либо температуру можно изменить произвольно. С изменением первого параметра будет меняться и второй параметр. В этом случае число фаз, которые находятся в равновесном состоянии, не меняется, то есть

останется прежним - равным двум на линиях фазовых равновесий. В тройной точке число фаз в равновесном состоянии будет равняться к трем [73]. Незначительное изменение температуры или давления может привести к исчезновению одной или двух фаз. Систему в состояние пара можно перевести двумя способами: при постоянном давлении, если увеличить температуру или с понижением давления при постоянной температуре. Если увеличить давление при постоянной температуре, то можно перевести систему в состояние жидкой воды, а с понижением температуры при постоянном давлении система перейдет в состояние льда. Вода начинает кристаллизоваться при температуре $- 22^{\circ}C$ и при давлении 2000 атм. с образованием другой модификации льда [73]. В этом случае плотность льда будет больше плотности воды и линия будет наклонена вправо (Рисунок 20)

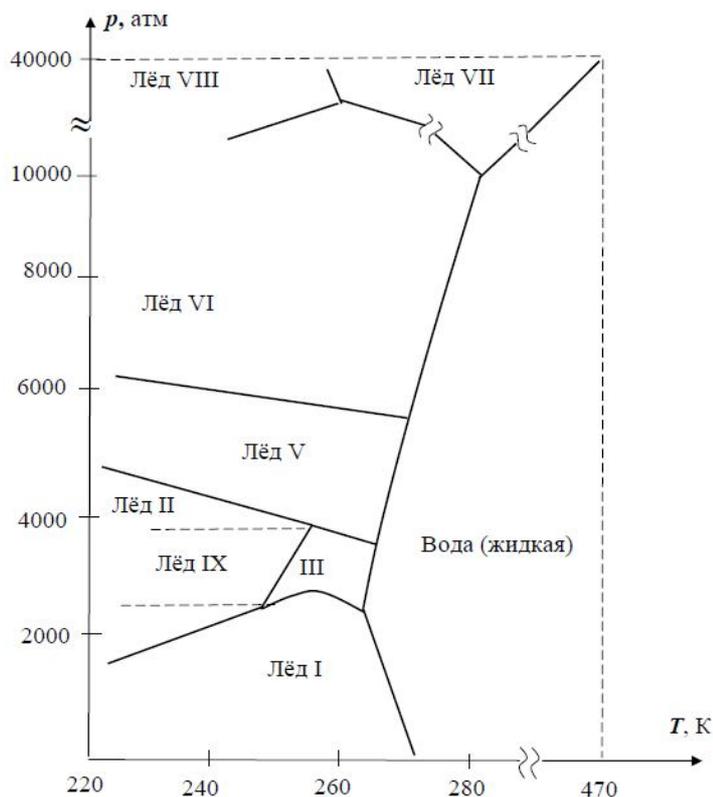


Рисунок 20. Схематичный фрагмент фазовой диаграммы льда при высоких давлениях с областями стабильного (и переходного) существования различных модификаций льда [73]

Вода может давать как минимум 12 термодинамических фаз, реализованных при различных давлениях и температурах. 6 устойчивых модификаций льда и несколько неустойчивых. Считается, что лед IV нестабилен иногда говорят, что его открытие было ошибкой, но нумерация тем не менее сохранилась [73]. Интересно, что при давлении около 40000 атм лёд VII находится в равновесии с жидкой водой при температуре, равной приблизительно 200 °C, т.е. является горячим [73].

§ 2.3 Детали моделирования молекулярной динамики

Моделирование молекулярной динамики было выполнено для системы, состоящей из $N = 8000$ частиц (молекул), которые взаимодействовали через TIP4P модель [71, 72]. Система представляла собой кубическую ячейку с

периодическими граничными условиями во всех направлениях. Шаг интегрирования 1 фс . Расчеты были выполнены NpT – ансамбле при этом давление увеличилось от $p = 1 \text{ atm}$ до $10\,000 \text{ atm}$. Давления и температуры постоянно контролировались через баростат и термостат Нозе-Гувера.

Было приготовлено 100 независимых образцов. Каждый образец был приведен в равновесие при температуре $T = 350 \text{ K}$ с временным масштабом 50 пс . Соответствие систем фазе пара подтверждалось характерными радиальными распределениями частиц, а также средне-квадратичными смещениями частиц [74]. После образцы были охлаждены к температурам из области $250 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ при различных давлениях. TIP4P модель корректно воспроизводит локальные структурные свойства воды для исследуемой термодинамической области.

§ 2.4 Результаты моделирования молекулярной динамики

Выполненные нами молекулярно-динамическими расчетами была охвачена область температуры $T \in [250 - 350] \text{ K}$ и область давления $P \in [1 \div 10\,000] \text{ atm}$. Отметим, что даже при температурах ниже температуры плавления (кристаллизации), образцы представляют собой жидкость: а именно переохлажденную жидкость. Молекулярно-динамические расчеты позволили сгенерировать конфигурационные файлы, в которых содержалась информация о положениях всех молекул. Это, в свою очередь, дает возможность выполнить детальный структурный анализ в рамках методов представленных в главе 1: а именно для каждой исследуемой точки фазовой диаграммы рассчитать функцию радиального распределения $g(r)$ и статический структурный фактор $S(k)$, параметр Вендта-Абрахама r^{WA} и первое координационное число Z_1 . Ниже приведем обсуждения полученных результатов.

§ 2.5 Функция радиального распределения для воды

На рисунке 21 представлены рассчитанные на основе данных метода молекулярной динамики функции радиальных распределений $g(r)$ молекул воды. Для систем при температурах 250, 300 и 350 K и давлениях от 1 atm до 10 000 atm функции радиальных распределений $g(r)$ рассчитывались по атомам кислорода. Как видно из рисунка, форма функции радиального распределения $g(r)$ для всех (P, T) рассмотренных состояний соответствует жидкости. Функция радиального распределения $g(r)$ содержит главный выраженный максимум, располагающегося в области от 2,5 до 3,0 Å.

Последующие максимумы функции радиальных распределений $g(r)$ с расстоянием затухают. Отметим, что внешне полученные функции радиальных распределений $g(r)$ похожа тем, что приводились в работах Маленкова Г.Г [4].

Рассмотрим более подробно особенности в радиальной распределении для изотермы $T=250\text{K}$ —случай переохлажденной воды. Вода представлена на верхнем рисунке 21. Как видно из рисунка, с увеличением давлений от 1 atm до 10 000 atm положения главных максимумов функции радиальных распределений $g(r)$ практически не меняется. Тем не менее, с увеличением давлений происходит смещение второго и третьего максимумов влево — в область меньших r . В тоже время, амплитуды этих максимумов уменьшаются.

В случае равновесной жидкости (изотермы $T=300\text{ K}$ и $T=350\text{ K}$ см. средний и нижний рисунок 21), характер в радиальном распределении отличается тем, что здесь амплитуды второго и третьего пика, даже при давлении $P=1\text{ atm}$, изначально являются меньшими по сравнению со случаем переохлажденной воды. Примечательно, что с увеличением температуры интенсивность второго и третьего пиков уменьшается. В тоже время, существенным отличием от случая переохлажденной жидкости является то, что с увеличением давлений второй максимум исчезает, в то время как переохлажденная жидкость смещается в область малых расстояний r . Это

указывает на то, что локальные молекулярные перегруппировки в переохлажденной воде и в равновесной воде происходят несколько отличным образом.

Как нами указывалась во главе 1, функция радиального распределения $g(r)$ является интегральной характеристикой всей системы. Поэтому, для более детального анализа локальных структурных свойств необходимо использовать некоторый алгоритм по расшифровке функции радиальных распределений $g(r)$. Отметим, что такой алгоритм нами приводится во главе 1, в соответствии с которыми выполняются разложения исходной кривой функции радиального распределения $g(r)$ по элементарным гауссовым функциям.

Однако перед тем как перейти к расшифровке $g(r)$, рассмотрим также интегральные характеристики, как параметр Вендта-Абрахама r^{WA} и первое координационное число Z_1 .

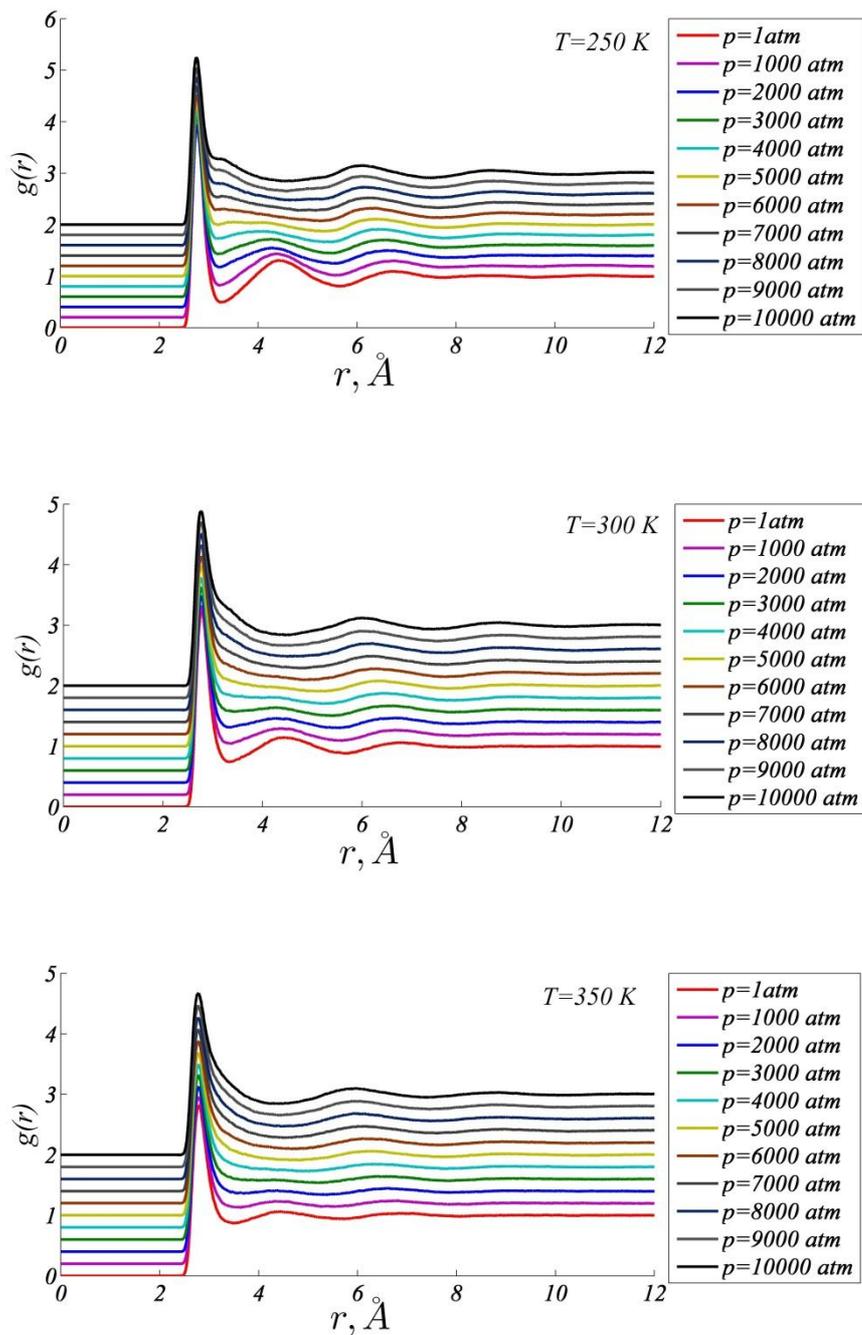


Рисунок 21. Функции радиального распределения $g(r)$ воды при температурах 250 K , 300 K , 350 K и различных давлениях ($\varepsilon = 0.64 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$).

§ 2.6 Параметр Вендта-Абрахама r^{WA} для воды

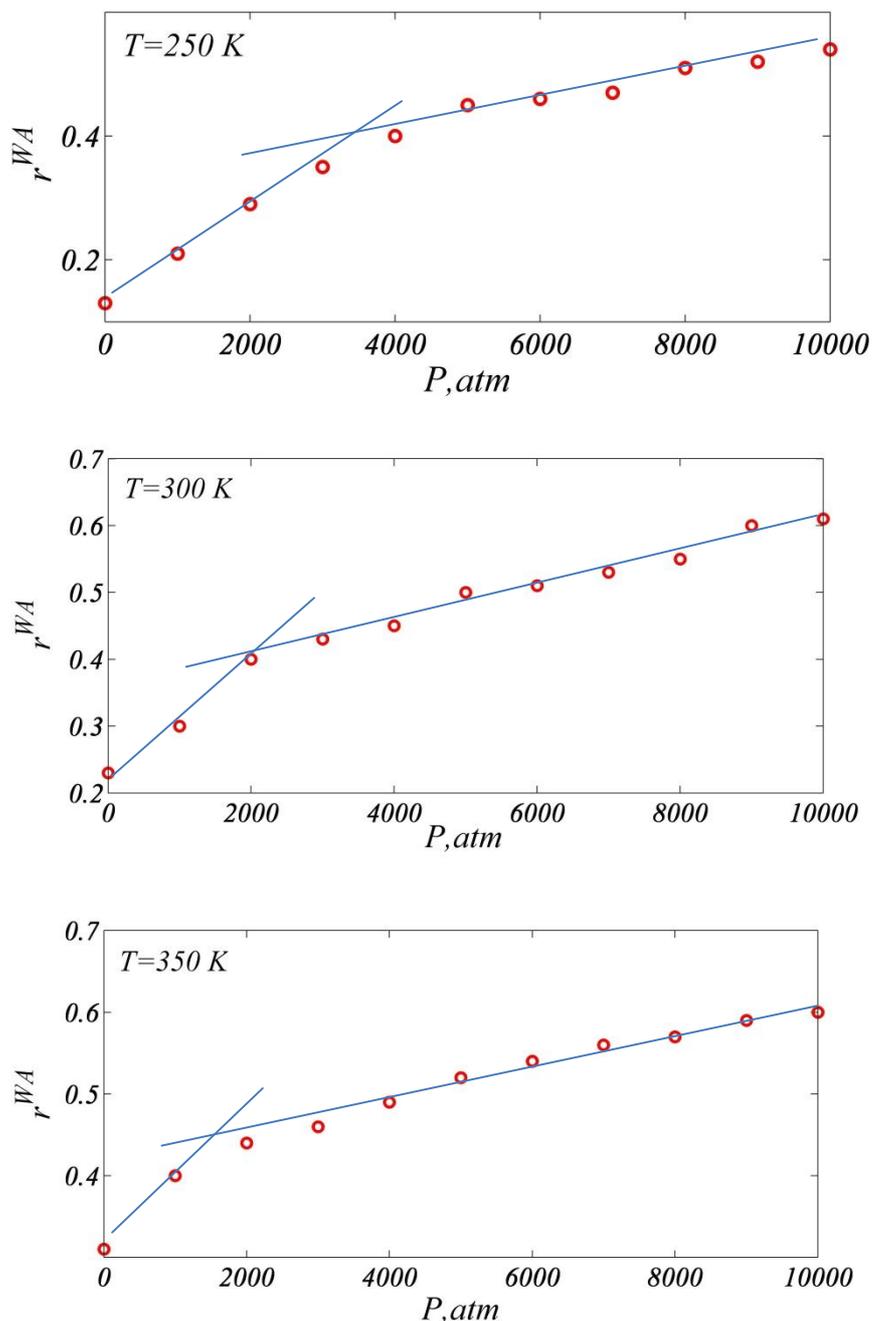


Рисунок 22. Зависимость параметра Вендта-Абрахама r^{WA} от давлений при температурах 250K, 300K, 350K

Как нами было выше сказано, параметр Вендта-Абрахама r^{WA} , характеризует локальное структурное упорядочение в системе. В нашем случае в жидкой воде. Параметр Вендта-Абрахама r^{WA} находится по формуле:

$$r^{WA} = \frac{g_{min}(r)}{g_{max}(r)}, \quad (2.6.1)$$

где $g_{max}(r)$ и $g_{min}(r)$ определяют значения первого максимума и первого минимума радиальной функции распределения $g(r)$.

Нами был рассчитан параметр Вендта-Абрахама r^{WA} по формуле (2.6.1) при температурах $T=250\text{ K}$, $T=300\text{ K}$ и $T=350\text{ K}$ и давлениях от $P=1\text{ atm}$ до $P=10000\text{ atm}$. Как видно из рисунков 22, с увеличением давлений параметр Вендта-Абрахама r^{WA} линейно возрастает. Если при температуре $T=250\text{ K}$, случай переохлажденной жидкости, значения параметра Вендта-Абрахама r^{WA} лежат в интервале от 0.1 до 0.5, то с увеличением температуры до 350 K значения параметра Вендта-Абрахама лежат в интервале от 0.2 до 0.6.

В тоже время, для изотерм наблюдается некоторые различия. Так при температуре $T=250\text{ K}$, которая соответствует системе переохлажденной жидкой фазе, на верхнем рисунке 22 отчетливо различаются давления $P=3000-4000\text{ atm}$, при котором имеются изменения в характере поведения параметра Вендта-Абрахама r^{WA} от давления (P). В случае равновесной воды при температуре $T=300\text{ K}$ такое давление идентифицируется при значении $P=2000\text{ atm}$. В то время как для изотермы $T=350\text{ K}$ точный переход может быть связан с давлением из области $P=1000-2000\text{ atm}$. Отметим, что обнаружение значений давлений, указывающее на возможности переходной системы, определяющееся из изменения наклонов в зависимостях параметра Вендта-Абрахама r^{WA} , при этом до и после перехода величина параметра Вендта-Абрахама r^{WA} имеет линейный характер.

§ 2.7 Первое координационное число воды

На основе радиальной функция распределения $g(r)$ для изотерм $T=250K, T=300K, T=350K$ были рассчитаны зависимости от давления P первого координационного числа Z_1 . Расчеты выполнены по формуле $Z_1 = 4\pi n \int_{r_{m1}}^{r_{m2}} g(r)r^2 dr$ из первой главы (3.4.2). Полученные результаты представлены на рисунке 23.

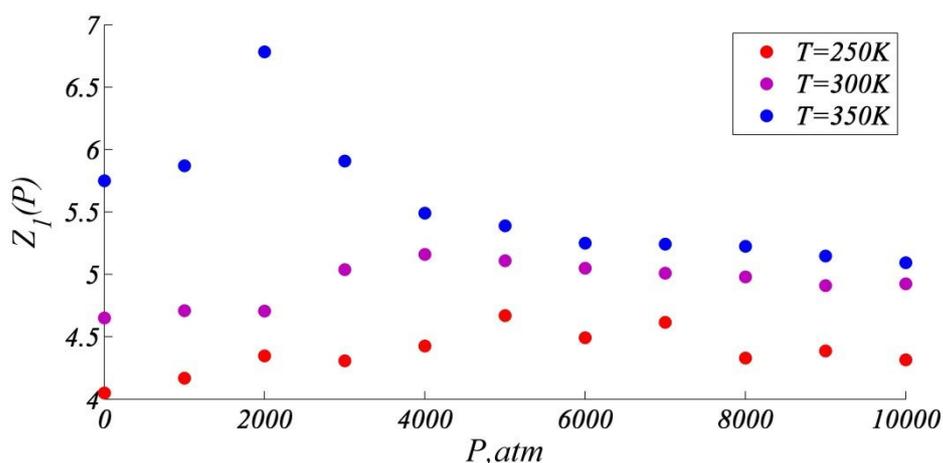


Рисунок 23. Зависимость координационного числа Z_1 от давлений при температурах 250K, 300K, 350K

Как видно из рисунка 23, при температуре 250K первое координационное число Z_1 начинает увеличиваться $Z_1 \approx 4.05$ и достигает максимума при давлении $P=5000 \text{ atm}$, где значение первого координационного числа составляет $Z_1 \approx 4.6$. С увеличением температуры $T=300K$ первое координационное число Z_1 , также увеличивается. При температуре $T=300K$ значения первого координационного числа Z_1 начинает возрастать $Z_1 \approx 4.6$ и достигает максимума $Z_1 \approx 5.2$ при давлении $P=3000 \text{ atm}$. При температуре $T=350K$ первое координационное число Z_1 начинает увеличиваться $Z_1 \approx 5.7$. При давлении $P=2000 \text{ atm}$ первое координационное число Z_1 достигает максимума $Z_1 \approx 6.7$.

§ 2.8 Статический структурный фактор воды

На основе функции радиального распределения $g(r)$ был рассчитан статический структурный фактор $S(k)$. Для этого использовалась формула:

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\vec{k}\vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8.1)$$

Результаты представлены на рисунке 24.

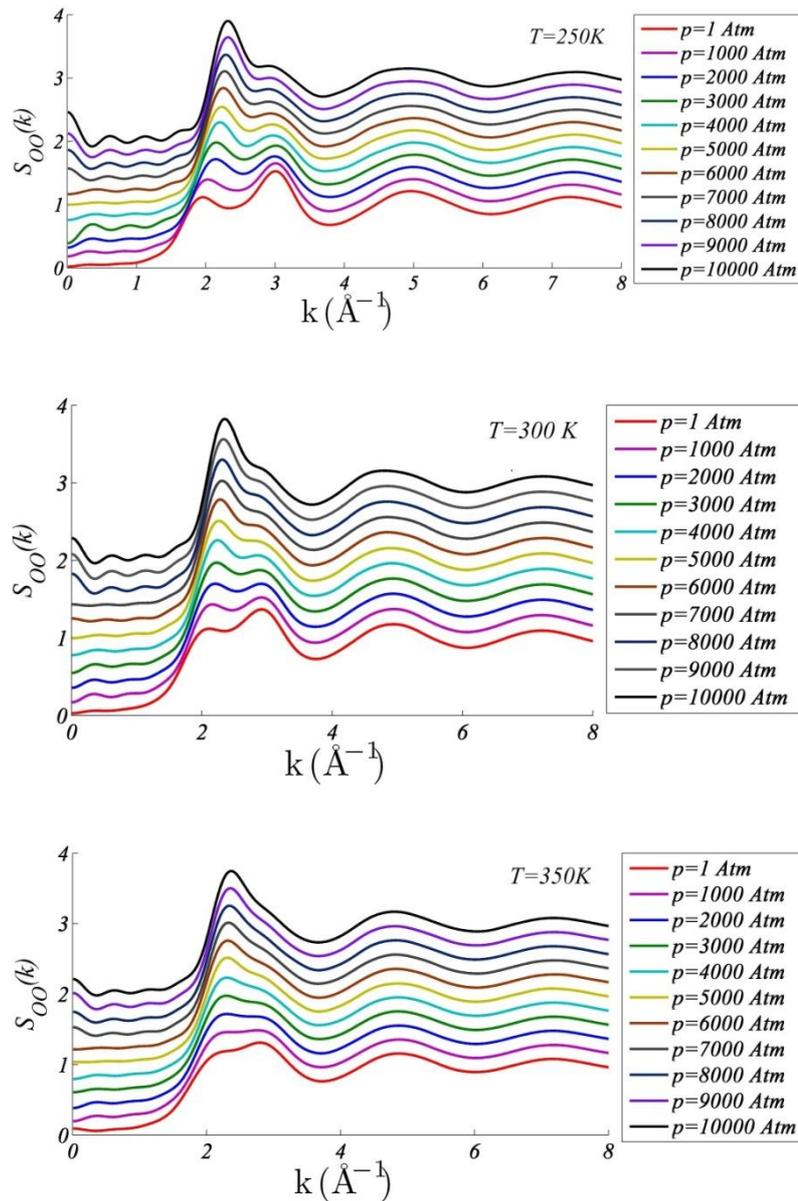


Рисунок 24. Статические структурные факторы $S(k)$ воды при температурах $T=250K$, $T=300K$ $T=350K$ и при различных давлениях

На рисунке 24 верхние графики соответствуют переохлажденной воде при $T=250K$, в то время как, средние и нижние графики, равновесны воде при

температурах 300К и 350К. В кривых статических структурных факторов $S(k)$ наибольший интерес представляют области соответствующие главному максимуму. Так в случае переохлажденной воды при давлении 1 atm главный максимум состоит из двух пиков, где интенсивность правого выше, по сравнению с интенсивностью левого пика. С увеличением давления соотношение в интенсивности меняется, причем, это изменение при давлении $P=2000 atm$, где высота пиков одинаково.

В случае равновесной жидкости, несмотря на то, что различие в интенсивностях изначально является несущественным (см. рисунок 24 кривую $S(k)$ при $P=1 atm$) левый пик начинает преобладать, также при давлении $P=2000 atm$.

§ 2.9 Параметр Хансена-Верле для случая воды

Дальнейший анализ выполнялся с использованием параметра Хансена-Верле K_{HW} , который согласно формуле характеризуется высотой главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$. Поскольку, в случае воды главный максимум расщепляется, образуя дублет, выполним оценку значений параметра Хансена-Верле K_{HW} для каждой из компонент.

Полученные значения представлены на рисунке 25.

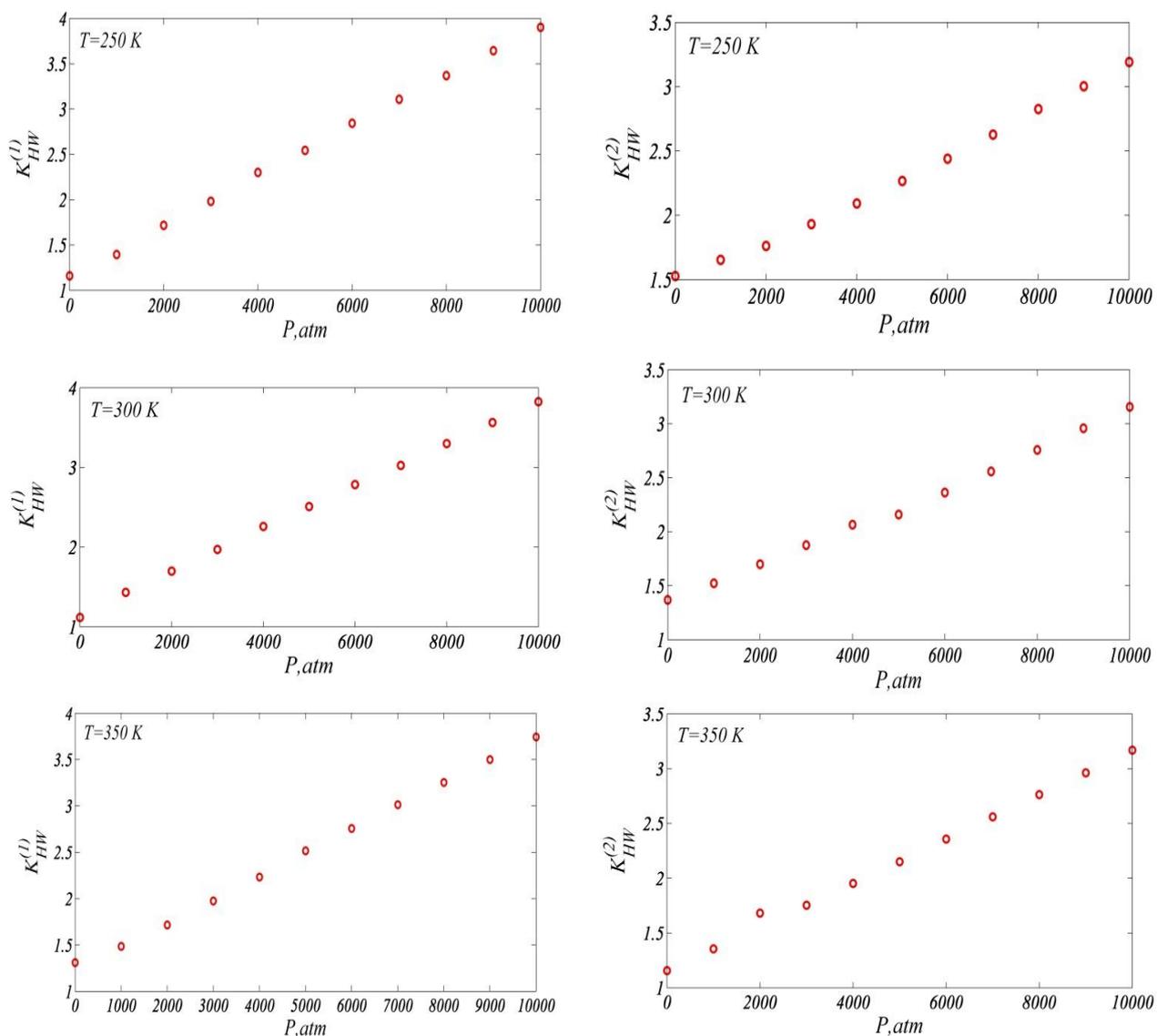


Рисунок 25. Зависимость параметра Хансена-Верле $K_{HW}^{(1)}$ для левых и $K_{HW}^{(2)}$ правых пиков от давлений при температурах 250K, 300K, 350K

Нами был рассчитан параметр Хансена-Верле K_{HW} при температурах 250K, 300K и 350K и различных давлениях от 1 atm до 10000 atm. В статическом структурном факторе $S(k)$ главный максимум расщепляется и образует 2 пика. Исходя из этого, были рассчитаны значения параметра Хансена-Верле K_{HW} для каждого пика и построены графики зависимости параметра Хансена-Верле K_{HW} от давлений (см. рисунок 25). Для левых пиков был отдельно рассчитан параметр Хансена-Верле и обозначен как $K_{HW}^{(1)}$, а для правых пиков $K_{HW}^{(2)}$, соответственно. При температурах 250K, 300K, 350K параметр Хансена-Верле $K_{HW}^{(1)}$ для левых пиков начинает возрастать с ~ 1.0 до

~ 4.0 (см. рисунок 25), при этом с увеличением давлений от 1 atm до 10000 atm значения параметра Хансена-Верле K_{HW} также увеличиваются.

Если перейти к рисункам зависимости параметра Хансена-Верле K_{HW} (см. рисунок 25), но уже для правых пиков, при температурах 250K , 300K , 350K значения параметра Хансена-Верле $K_{HW}^{(2)}$ начинают увеличиваться с ~ 1.3 до ~ 3.2 , где также с увеличением давлений значения параметра Хансена-Верле K_{HW} возрастают.

Таким образом, в отличие от структурных характеристик: параметра Вендта-Абрахама r^{WA} и первого координационного числа Z_1 , параметр Хансена-Верле K_{HW} от давлений никаких резких изменений для рассмотренных состояний не демонстрирует.

§ 2.10 «Расшифровка» функции радиального распределения

Форму радиальной функции распределения частиц $g(r)$ можно воспроизвести линейной комбинацией гауссовых систем [75], где количеству максимумов соответствует количество гауссовых систем [8].

Здесь

$$g(r) = \sum_i g_i(r), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (2.10.1)$$

$$g_i(r) = \frac{n_i}{\sqrt{2\pi\bar{\xi}_i^2}} \exp\left(-\frac{(r - r_i)^2}{2\bar{\xi}_i^2}\right). \quad (2.10.2)$$

Где n_i i -ое координационное число, величина $\bar{\xi}_i^2$ определяет ширину максимума, параметр r_i описывает положение максимума, а также, размер i -ой координационной сферы [75].

Можно определить расстояние между соседними максимумами в радиальной функции распределения частиц $g(r)$ через $(r_{i+1} - r_i)$, где $i = 1, 2, 3$, а также оценить среднее значение:

$$\overline{\Delta r} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (r_{i+1} - r_i), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (2.10.3)$$

Следуя работе [75] расшифровка функции радиального распределения $g(r)$ выполнялся путем подгонки (2.10.1), (2.10.2) либо к экспериментальным данным, либо к результатам моделирования молекулярной динамики для функции радиального распределения $g(r)$. В случае простой однокомпонентной жидкости, каждому отдельному пику функция распределения должна соответствовать отдельными гауссами всегда (2.10.20). В случае жидкостей с более плотными структурными особенностями, по сравнению с однокомпонентными жидкостями, отдельный максимум функции радиального распределения может характеризоваться наборами гауссов функции.

Таким образом, приведенный метод позволяет извлечь полезную информацию из функции радиального распределения о локальной структуры систем — в нашем случае жидкости.

§ 2.11 Локальный структурный анализ воды на основе функции

распределения

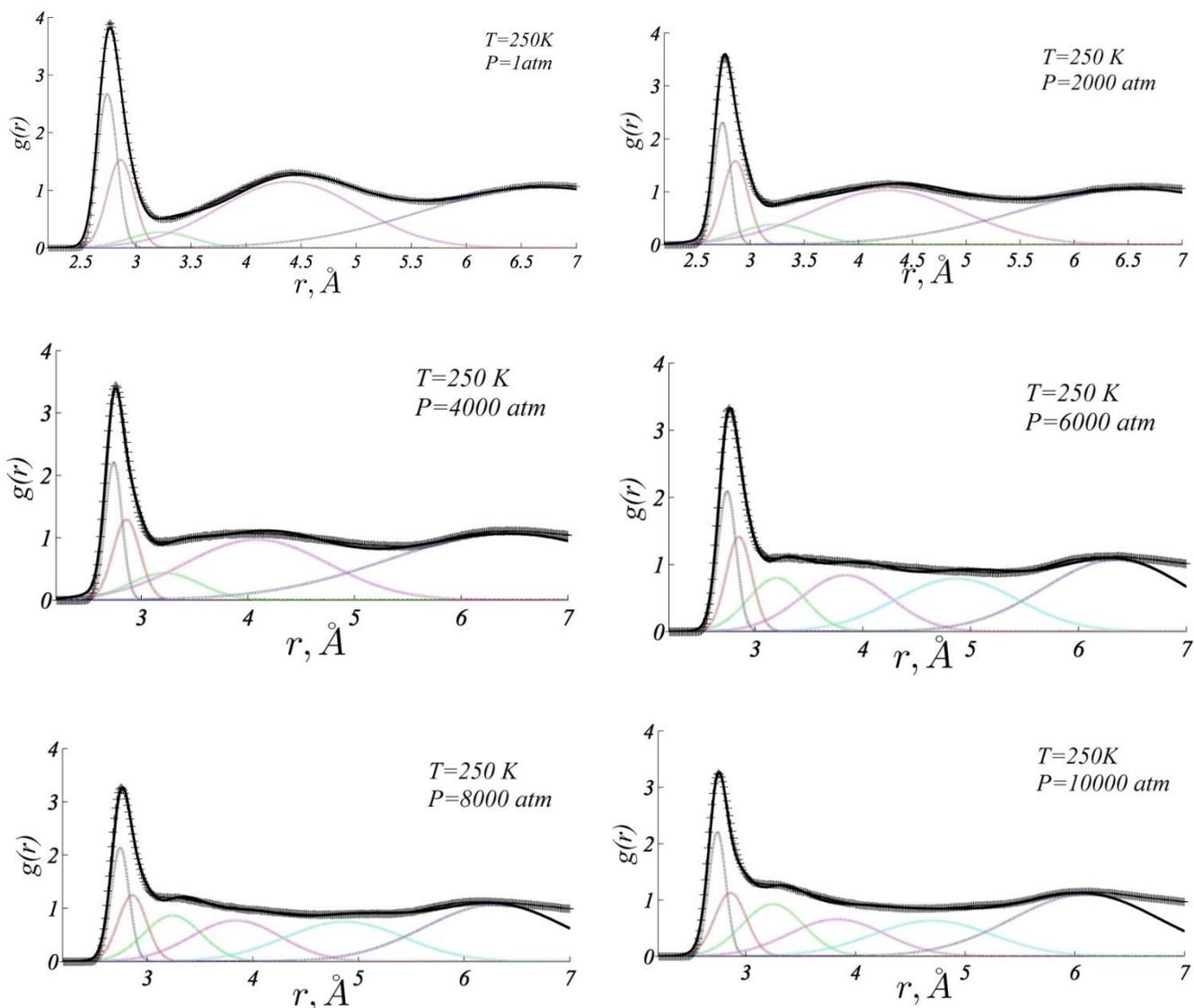


Рисунок 26. Функции радиального распределения частиц при $T= 250\text{ K}$ и различных давлениях. Символами «+» показано исходная функция распределения (из данных моделирования молекулярной динамики), сплошными линиями отдельные вклады, полученные при воспроизведении $g(r)$ выражениями (2.10.1 и 2.10.2)

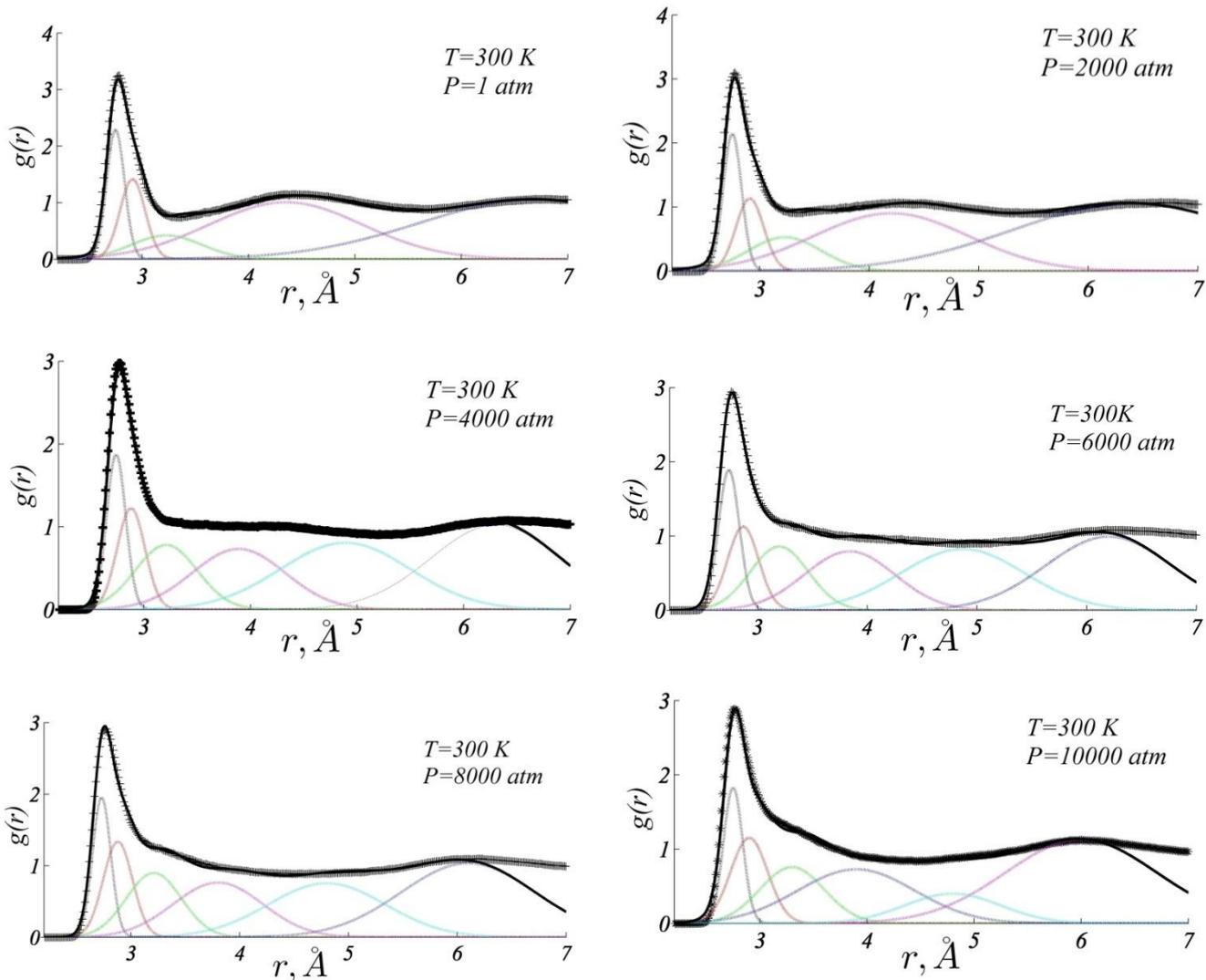


Рисунок 27. Функции радиального распределения частиц при $T = 300$ K и различных давлениях. Символами «+» показано исходная функция распределения (из данных моделирования молекулярной динамики), сплошными линиями отдельные вклады, полученные при воспроизведении $g(r)$ выражениями (2.10.1 и 2.10.2)

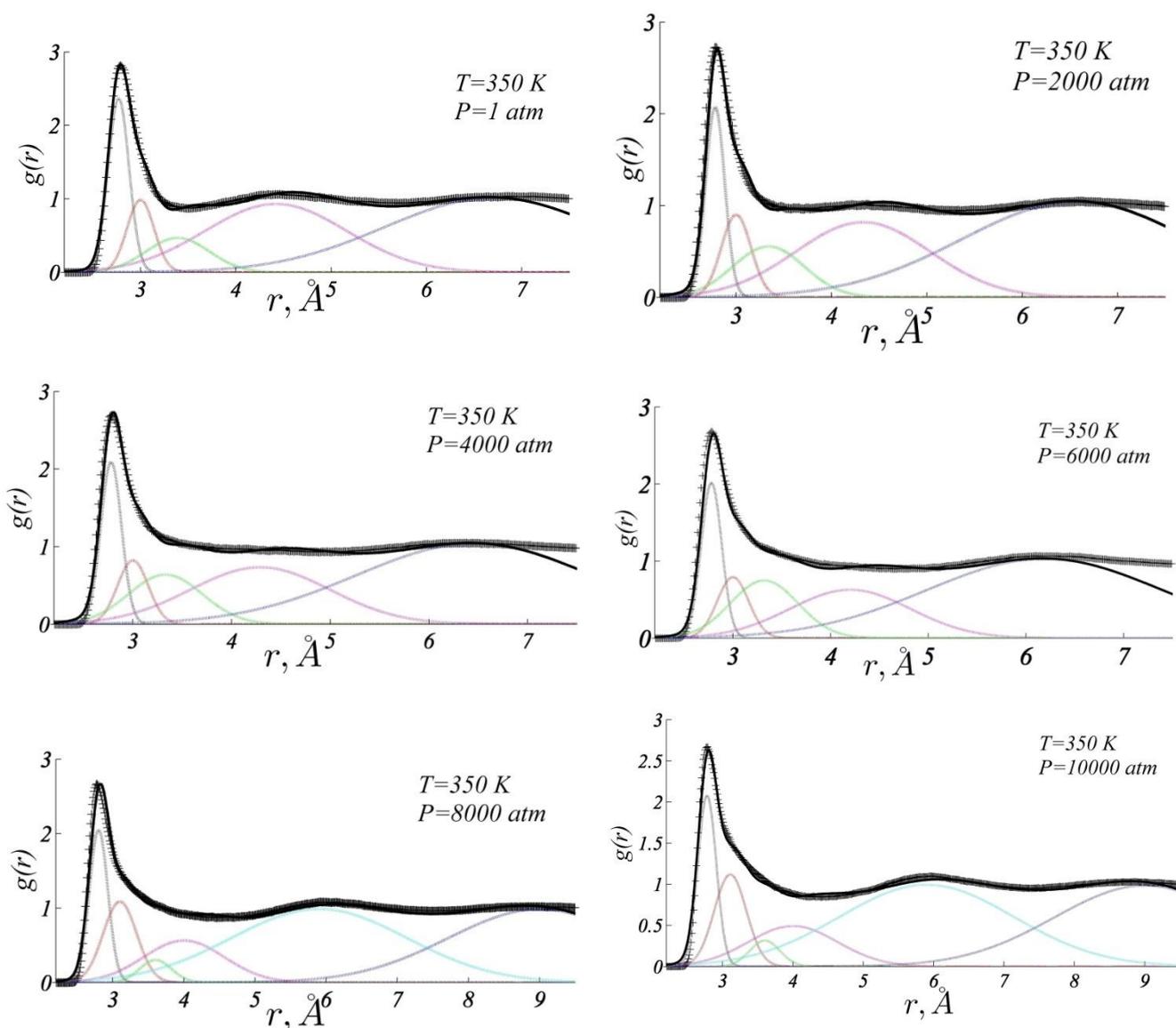


Рисунок 28 Функции радиального распределения частиц при $T= 350\text{K}$ и различных давлениях. Символами «+» показано исходная функция распределения (из данных моделирования молекулярной динамики), сплошными линиями отдельные вклады, полученные при воспроизведении $g(r)$ выражениями (2.10.1 и 2.10.2)

Метод, описанной выше был использован нами, для того, чтобы выполнить расшифровку функции радиального распределения $g(r)$, при различных температурах и давлениях. При этом, следуя распределениям, начатым выше, основное внимание уделялась изменению функции радиального распределения $g(r)$ по изотермам $T=250\text{K}$, $T=300\text{K}$ и $T=350\text{K}$. На рисунке 26 представлены функции радиального распределения частиц при $T=250\text{K}$ и различных давлениях, где символами «+» показано исходная функция распределения (из данных моделирования молекулярной динамики),

сплошными линиями отдельные вклады, полученные при воспроизведении $g(r)$ выженными (2.10.1 и 2.10.2). На рисунке 27 также представлены функции радиального распределения частиц при $T= 300K$ и различных давлениях. На рисунке 28 демонстрируются функции радиального распределения частиц при $T= 350K$, также при различных давлениях.

Как видно из приведенных рисунков, с изменением давлений происходит изменение количества отдельных гауссовых функций, а также меняются параметры этих функций: локальные координационные числа n_i , дисперсионные коэффициенты ξ_i^2 , координационные длины r_i . Полученные значения параметров приводится в таблицах 2.

P, atm	T, K	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	ξ_1^2	ξ_2^2	ξ_3^2	ξ_4^2	ξ_5^2	ξ_6^2	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
1	250	2.74	2.86	3.23	4.39	-	6.7	0.008	0.015	0.085	0.4	-	1.2	0.6	0.47	0.2	1.82	-	2.9
1000	250	2.74	2.86	3.24	4.33	-	6.7	0.006	0.015	0.085	0.5	-	1.2	0.5	0.47	0.2	1.95	-	2.9
2000	250	2.74	2.86	3.23	4.27	-	6.59	0.006	0.014	0.12	0.49	-	1.2	0.45	0.47	0.33	1.81	-	2.9
3000	250	2.74	2.85	3.21	4.24	-	6.5	0.006	0.014	0.15	0.4	-	1.2	0.42	0.46	0.48	1.6	-	2.9
4000	250	2.74	2.86	3.22	4.08	-	6.45	0.006	0.016	0.11	0.42	-	1.3	0.43	0.41	0.36	1.63	-	3.05
5000	250	2.74	2.86	3.23	4.13	-	6.4	0.006	0.014	0.11	0.4	-	1.3	0.42	0.4	0.52	1.42	-	3.05
6000	250	2.74	2.85	3.2	3.84	4.87	6.35	0.007	0.014	0.07	0.17	0.32	0.45	0.44	0.42	0.53	1.87	1.12	1.8

6000	5000	4000	3000	2000	1000	1	10000	9000	8000	7000
300	300	300	300	300	300	300	250	250	250	250
2.74	2.74	2.74	2.76	2.75	2.75	2.75	2.74	2.746	2.745	2.745
2.87	2.88	2.88	2.91	2.91	2.91	2.91	2.86	2.86	2.86	2.862
3.2	3.23	3.21	3.23	3.23	3.23	3.23	3.246	3.245	3.24	3.25
3.84	3.87	3.89	4.2	4.2	4.3	4.35	3.84	3.83	3.84	3.84
4.87	4.88	4.89	-	-	-	-	4.7	4.7	4.87	4.87
6.2	6.3	6.3	6.4	6.4	6.5	6.7	6.1	6.1	6.3	6.3
0.009	0.008	0.008	0.006	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007
0.02	0.018	0.017	0.016	0.016	0.014	0.014	0.021	0.019	0.018	0.018
0.07	0.085	0.085	0.11	0.11	0.11	0.11	0.078	0.067	0.074	0.058
0.17	0.18	0.19	0.5	0.5	0.5	0.52	0.19	0.17	0.18	0.17
0.32	0.35	0.37	-	-	-	-	0.32	0.3	0.32	0.3
0.33	0.37	0.37	1.2	1.2	1.2	1.2	0.45	0.45	0.45	0.45
0.45	0.42	0.42	0.42	0.45	0.46	0.48	0.43	0.46	0.45	0.46
0.4	0.4	0.4	0.36	0.36	0.38	0.42	0.41	0.43	0.42	0.45
0.57	0.6	0.57	0.46	0.44	0.43	0.35	0.65	0.62	0.59	0.5
0.82	0.8	0.8	1.6	1.6	1.72	1.82	1.72	1.72	1.82	1.86
1.17	1.19	1.23	-	-	-	-	1.87	1.87	1.06	1.06
1.43	1.57	1.56	2.9	2.9	2.9	2.9	1.85	1.87	1.8	1.8

6000	5000	4000	3000	2000	1000	1	10000	9000	8000	7000
350	350	350	350	350	350	350	300	300	300	300
2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.77	2.77	2.745	2.74	2.73	2.745
3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.9	2.875	2.879	2.879
3.32	3.32	3.33	3.36	3.34	3.37	3.39	3.3	3.2	3.21	3.24
4.2	4.19	4.29	4.32	4.33	4.32	4.42	3.9	3.9	3.8	3.87
-	-	-	-	-	-	-	4.8	4.8	4.8	4.89
6.19	6.2	6.46	6.56	6.57	6.6	6.7	6.0	6.1	6.1	6.2
0.011	0.011	0.011	0.011	0.01	0.012	0.012	0.008	0.007	0.007	0.008
0.026	0.026	0.024	0.024	0.024	0.02	0.02	0.03	0.018	0.018	0.021
0.12	0.12	0.14	0.14	0.14	0.09	0.11	0.09	0.098	0.064	0.07
0.38	0.38	0.5	0.52	0.5	0.55	0.55	0.3	0.19	0.17	0.2
-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.28	0.29	0.32
1.45	1.43	1.43	1.45	1.45	1.4	1.3	0.5	0.4	0.38	0.37
0.53	0.53	0.55	0.55	0.52	0.62	1.65	0.41	0.36	0.41	0.42
0.32	0.32	0.32	0.35	0.35	0.35	0.35	0.5	0.4	0.45	0.42
0.65	0.65	0.6	0.54	0.52	0.37	0.39	0.57	0.82	0.57	0.56
0.97	0.99	1.3	1.35	1.45	1.64	1.73	1.0	0.73	0.79	0.86
-	-	-	-	-	-	-	0.45	0.92	1.02	1.04
3.11	3.11	3.12	3.15	3.15	3.0	2.9	2.0	1.7	1.6	1.58

10000	350	2.78	3.11	3.6	4.0	5.9	9.0	0.017	0.052	0.046	0.4	1.54	1.65	0.68	0.64	0.17	0.78	3.09	3.17
9000	350	2.78	3.11	3.6	4.0	5.9	9.0	0.017	0.053	0.047	0.4	1.54	1.65	0.67	0.64	0.17	0.78	3.08	3.17
8000	350	2.8	3.1	3.6	4.0	5.9	9.0	0.017	0.055	0.05	0.32	1.52	1.65	0.67	0.64	0.17	0.8	3.05	3.17
7000	350	2.8	3.11	3.6	4.0	5.9	9.0	0.017	0.06	0.05	0.32	1.35	1.9	0.69	0.64	0.17	0.8	2.9	3.4

Таблица.2 Параметры получаемы в ходе локального структурного анализа: локальные координационные числа n_i , дисперсионные коэффициенты ξ_i^2 , координационные длины r_i

Итак, в качестве первой важной особенностью можно отметить то, что первый максимум в радиальном распределении для всех состояний воспроизводится двумя гауссами функциями. Это отличается от случая с простыми жидкостями и указывает на то, что первая координация характеризуется некоторым диапазоном значений. Это является вполне понятным в случае воды и может быть обусловлено проявлением анизотропии межмолекулярного взаимодействия.

В связи с этим, вполне естественно предположить, что длина водородной связи должна укладываться в диапазон от r_1 до r_2 . Где r_1 и r_2 положения первого и второго гауссов функций. На рисунках 29 соответственно.

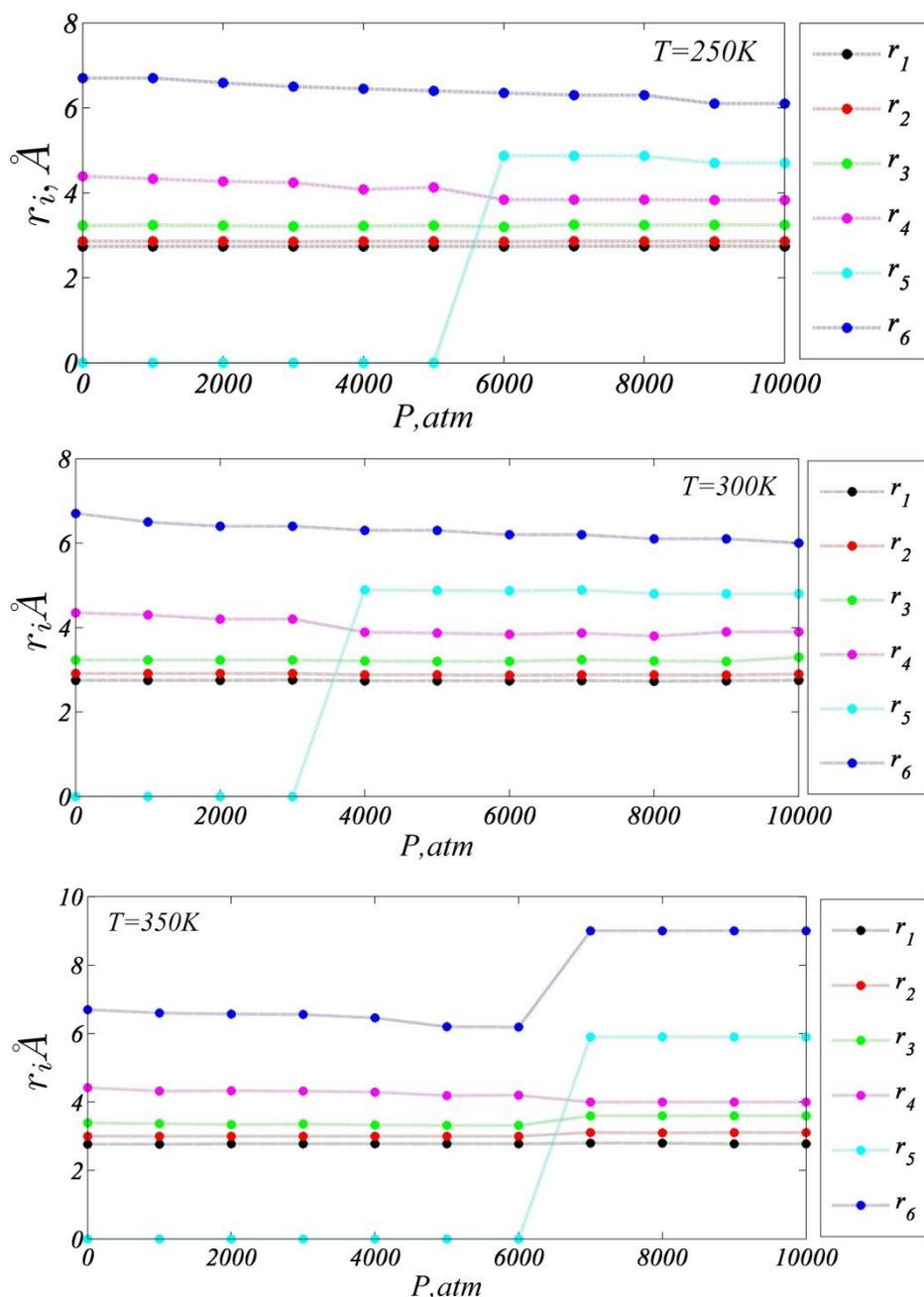


Рисунок 29. Зависимость положений максимумов r_i , ($i = 1, 2, \dots, 6$) от давлений при температурах $T=250K$, $T=300K$, $T=350K$

На рисунках 29 представлены зависимости корреляционных длин r_i от давлений при фиксированных температурах. На рисунках наблюдаются следующие особенности для первой координации характеризуемой r_1 и r_2 на всей области давлений изменений не наблюдаются, в тоже время в окрестности точки ($P=6000 \text{ atm}$, $T=250K$) в функции радиального распределения переохлажденной воды появляется отдельный гауссов вклад с параметром $r_5 = 4.87 \text{ \AA}$. При температуре $T=300K$, в случае равновесной

жидкости, также для первой координации характеризуемой r_1 и r_2 , на всей области давлений изменений не наблюдается. При давлении $P=4000 \text{ atm}$ появляется отдельный гауссов вклад $r_5 = 4.89 \text{ \AA}$. Но, а в случае температуры $T=350\text{K}$ для первой координации структурных изменений не наблюдается. В диапазоне давлений $P=6000-7000 \text{ atm}$ для координации r_5 и r_6 появляются существенные изменения, где при давлении $P=7000 \text{ atm}$ r_5 и r_6 соответствуют 5.9 \AA и 9.0 \AA .

Из анализа характеристик r_i следует вывод общего характера: никаких структурных изменений для рассмотренного диапазона давлений в первой координации не наблюдается, в то время как для второй и третьей координации идентифицируются структурные трансформации.

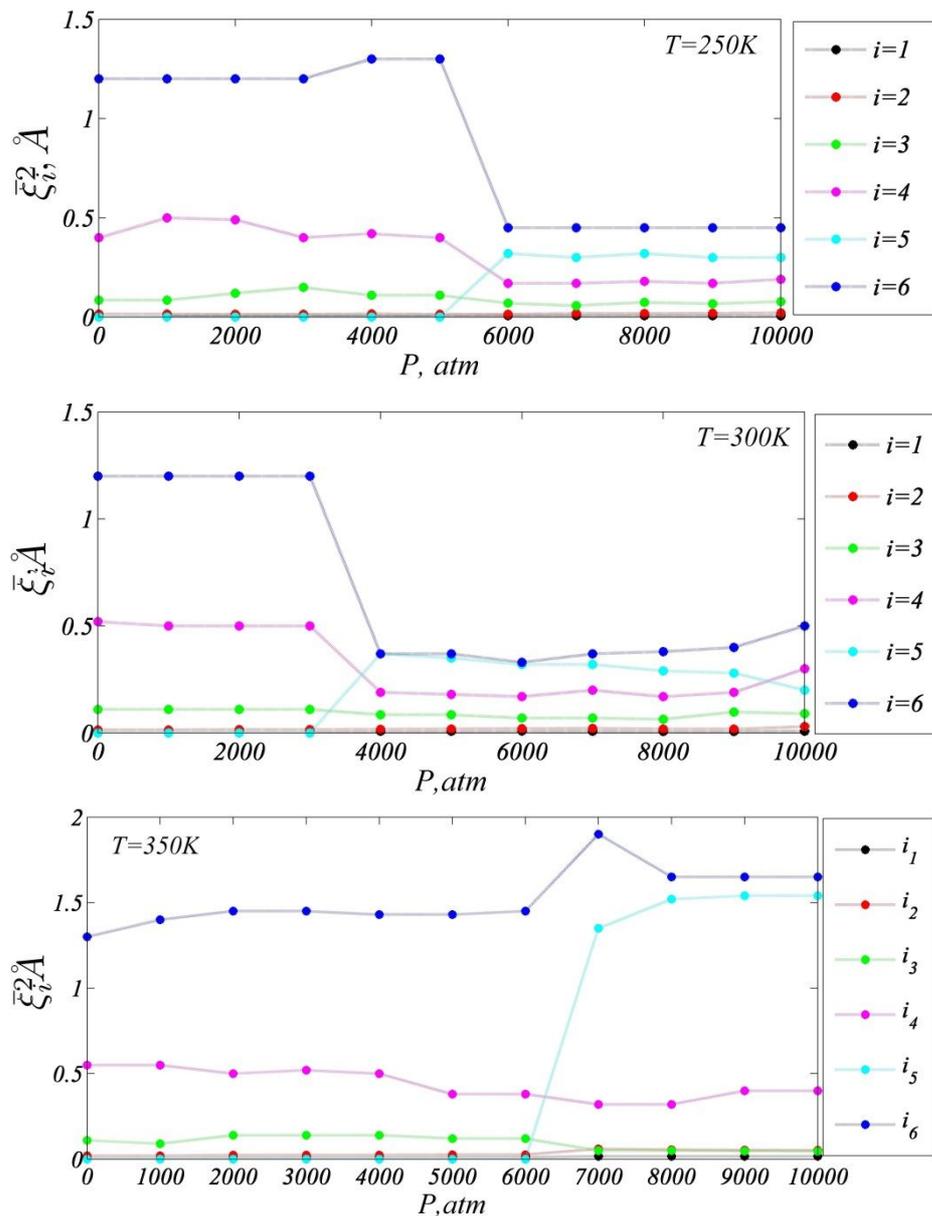


Рисунок30. Зависимость дисперсионных коэффициентов $\bar{\xi}_i^2$ от давлений при температурах $T=250K, T=300K, T=350K$

Дисперсионные коэффициенты $\bar{\xi}_i^2$ – характеризующие ширины отдельных гауссианов: чем больше значение коэффициента, тем больше ширина значений коэффициентов $\bar{\xi}_i^2$.

На рисунке 30 представлены зависимости дисперсионных коэффициентов $\bar{\xi}_i^2$ от давлений при температурах $T=250K, T=300K$ и $T=350K$. Как видно из рисунков, для температуры $T=250K$ изменения для $\bar{\xi}_1^2$ и $\bar{\xi}_2^2$ не наблюдаются. Но, для $\bar{\xi}_4^2, \bar{\xi}_5^2$ и $\bar{\xi}_6^2$ существенные изменения наблюдаются в

диапазоне давлений от $P=5000-6000 \text{ atm}$. Где при давлении $P=6000 \text{ atm}$ дисперсионные коэффициенты $\bar{\xi}_4^2 = 0.17 \text{ \AA}$, $\bar{\xi}_5^2 = 0.32 \text{ \AA}$, $\bar{\xi}_6^2 = 0.45 \text{ \AA}$.

При температуре $T=300\text{K}$ существенные изменения касаются дисперсионных коэффициентов $\bar{\xi}_4^2$, $\bar{\xi}_5^2$ и $\bar{\xi}_6^2$ в диапазоне давлений $P=3000-4000 \text{ atm}$. Но, для $\bar{\xi}_1^2$ и $\bar{\xi}_2^2$ изменений не наблюдается. При температуре $T=350\text{K}$ изменения для $\bar{\xi}_1^2$ и $\bar{\xi}_2^2$ не наблюдаются, а в диапазоне давлений $P=6000-8000 \text{ atm}$ существенные изменения наблюдаются $\bar{\xi}_5^2$ и $\bar{\xi}_6^2$.

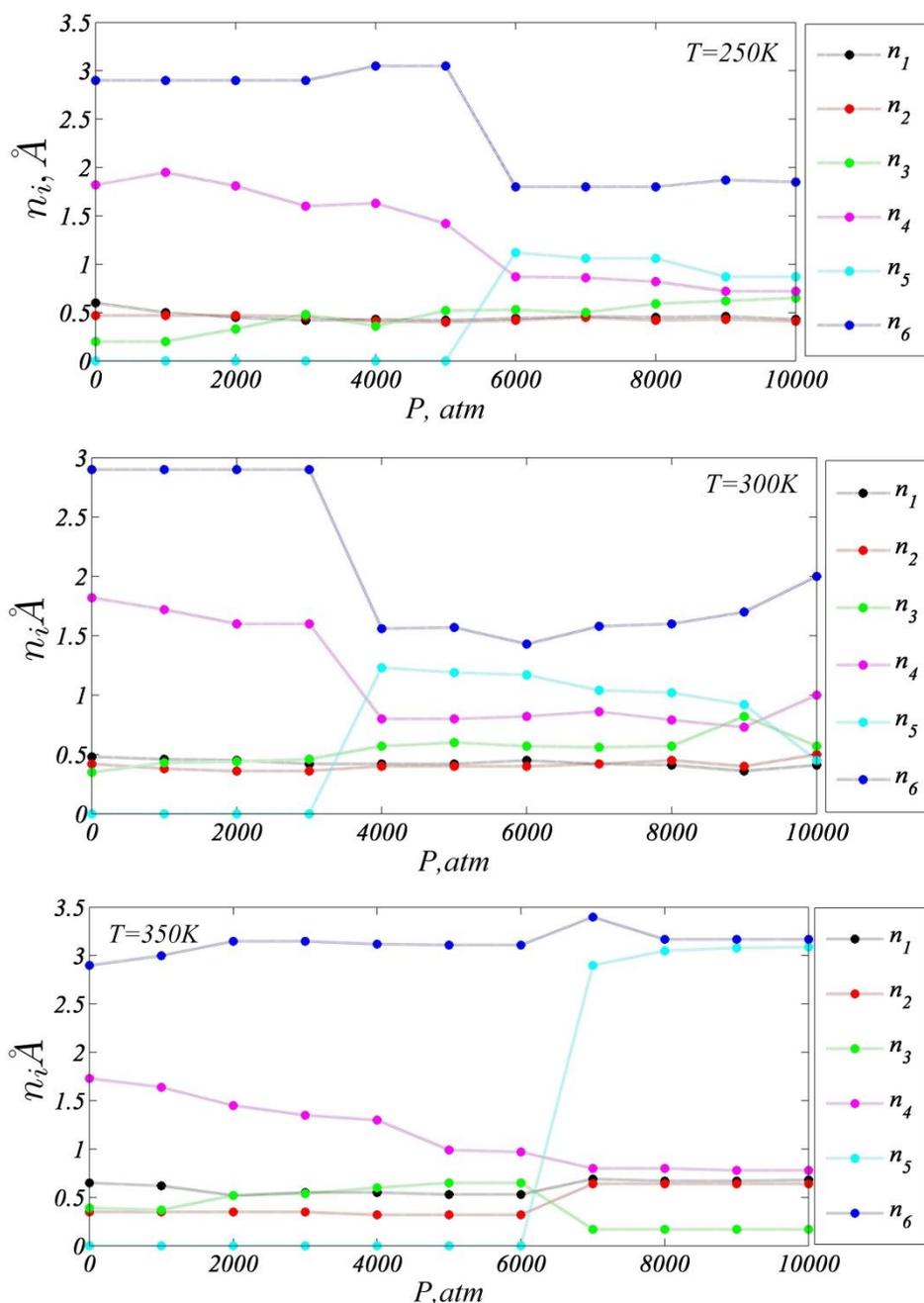


Рисунок 31. Зависимость эффективного i -го координационного числа от давлений при температурах $T=250K$, $T=300K$, $T=350K$

Как видно из рисунка 31, при температуре $T=250K$ во всей области давлений в первых и во вторых локальных координационных числах n_1 и n_2 изменений не происходит. При диапазоне давлений $P=5000-6000$ atm изменяются локальные координационные числа n_4 , n_5 и n_6 . При температуре $T=300K$ в первых и во вторых n_1 и n_2 локальных координационных числах изменения не наблюдаются. Но, а для n_3, n_4, n_5 и n_6 локальных координационных чисел существенные изменения наблюдаются в диапазоне

давлений $P=3000-4000 \text{ atm}$, а также некоторые изменения n_3, n_4 и n_5 локальных координационных чисел наблюдаются при давлении $P=9000 \text{ atm}$. Для температуры $T=350\text{K}$ небольшие изменения наблюдаются в n_1 и n_2 локальном координационном числе при давлении $P=6000 \text{ atm}$, а также в этом диапазоне давлений $P=6000 \text{ atm}$ изменения происходят и n_5, n_6 локальных координационных чисел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе решалась задача по исследованию локальных структурных особенностей ближнего и среднего порядка в воде. Особенностью работы являлось то, что решение этой задачи было реализовано в рамках численного эксперимента по моделированию молекулярной динамики воды модельным потенциалом *TIP4P*. Кроме того, данные моделирования были использованы для структурного анализа, выполненного с помощью: параметра Вендта-Абрахама r^{WA} , параметра Хансена-Верле K_{HW} , функции радиального распределения $g(r)$, статического структурного фактора $S(k)$, координационных чисел Z_i , корреляционных длин r_i и т.д.

Таким образом, в работе было выполнено следующее:

1. Проведено моделирование молекулярной динамики воды с модельным потенциалом *TIP4P* для температурной области $T=250K$, $T=300K$, $T=350K$ и области давлений от $P=1 atm$ до $10000 atm$.
2. Выполнен локальный структурный анализ с помощью таких характеристик, как параметр Вендта-Абрахама r^{WA} , первое координационное число Z_1 , параметр Хансена-Верле K_{HW} .
3. Выполнен локальный структурный анализ воды на основе метода по «расшифровке» функции радиального распределения $g(r)$.
4. Установлено, что на изотермах $T=250K$, $T=300K$ и $T=350K$ могут иметь место локальные структурные трансформации в пределах первой координационной оболочки при давлениях $P=1000 atm$, $2000 atm$, $4000 atm$.
5. Установлено, что на этих же изотермах $T=250K$, $T=300K$ и $T=350K$ также проявляются локальные структурные изменения в пределах второй и третьей координации при давлении $P=6000 atm$.

Источник использованной литературы

- [1] **Свистунов И.Н.** Топологический анализ микроструктуры жидкой воды на примере модели TIP4P-EW / И.Н. Свистунов, А.С. Колокол, А.Л. Шимкевич // Компьютерные исследования и моделирование. — 2014. — Т. 6. — № 3. — С.415-426.
- [2] **Захаров С.Д.** Кластерная структура воды / С.Д. Захаров, И.В. Мосягина — М.: Учреждение Российской академии наук Физический институт П.Н. Лебедева РАН, 2011. — 24 с.
- [3] **Мосин О.В.** Вода и ее структура / О.В. Мосин, И. Игнатов // Химия. — 2012. — No. 11. — С. 24-27.
- [4] **Маленков Г.Г.** Структура и динамика жидкой воды / Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии. — 2006. — Т. 47. — С.35.
- [5] Chaplin M. Water structure and science. / Chaplin M. // URL: <http://www.btinternet.com/martinchaplin/indx>
- [6] **Röntgen W.C.** Ueber die constitution des flüssigen wassers / Röntgen W.C. // Ann. d. Phys. u. Chem. N.F. — 1891. — Vol. XLV. — P.91-97.
- [7] **Маленков Г.Г.** Структура воды. Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. — М.: Химия, 1984. — С. 41-76.
- [8] **Френкель Я.И.** Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель — Ленинград: Наука, 1975. — 592 с.
- [9] **Хуснутдинов Р.М.** Водородная связь в жидкой воде: результаты квантово-механического моделирования молекулярной динамики / Р.М. Хуснутдинов, Р.Р. Зарипов, А.В. Мокшин // Динамические явления в сложных системах. — Казань: МОиН РТ, 2011. — 308 с.
- [10] **Игнатов И.** Кластерная структура воды / И. Игнатов // URL: <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/14932.html>
- [11] **Stillinger F.H.** Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics/ F.H. Stillinger, A. Rahman // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 57. — P. 1281.

- [12] **Luzar A.** Structure and hydrogen bond dynamics of water–dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations / A. Luzar, D. Chandler // *J. Chem. Phys.* — 1993 — Vol. 98. — P. 8160.
- [13] **Kalinichev A.G.** Hydrogen bonding in supercritical water: a Monte Carlo simulation. / A.G.Kalinichev, J.D.Bass // *Chem. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 231. — P. 301-307.
- [14] **J. Marti**, J. Padro, E. Guardia, *J. Chem. Phys.* 232, 361 (1998)
- [15] **R. Mancera**, A. Buckingham, *J. Chem. Phys.* 99,301 (1994)
- [16] **Swiatla-Wojcik D.** Evaluation of the criteria of hydrogen bonding in highly associated liquids /D. Swiatla-Wojcik // *Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 342. — P. 260-266.
- [17] **Bergman D.L.** Topological properties of the hydrogen-bond network in liquid water / D.L. Bergman// *Chem.Phys.*— 2000. — Vol. 253. — P.267-282.
- [18] **Bergman D. L.** Angularly resolved density distributions—A starting point for analysis of liquid structure / D.L. Bergman, A. Laaksonen // *Molec. Simul.* — 1998. — Vol. 20. — P. 245-264.
- [19] **Маленков**
Г.Г. Компьютерное моделирование структуры и динамики атомно-молекулярных систем. // *Современные проблемы физической химии.*- М.: Граница, 2005. — С. 119-136.
- [20] **Svishchev I.** Structure in liquid water: A study of spatial distribution functions /I. Svishchev, P. Kusalik// *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 99. — P.3049-3058.
- [21] **Svishchev I.**, Zasetsky A. // *Ibid.* – 2000. -112. – P.1367-1372
- [22] **Lyashchenko A.K.** Spatial organization of water structure / A.K. Lyashchenko, V.S. Dunyashev V.S., // *J. Mol. Liq.* — 2003. — Vol. 106. — P. 199-213.
- [23] **Ведь О.В.** Среднее время жизни водородных связей в воде и метаноле по результатам компьютерного моделирования / О.В.Ведь, Н.А. Абакумова, М.Л. Антипова, В.Е. Петренко // *Вестник ТГТУ* — 2008. — Т. 14. — С. 118-127.
- [24] **Rapaport D.C.** Hydrogen bonds in water /D.C. Rapaport // *J. Mol.Phys.* — 1983. — Vol. 50. — P. 1151-1162.

- [25] **Фрицман Э.Ф.** Природа воды. Тяжелая вода/ Фрицман. – Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1935. – 314 с.
- [26] **Bernal J.D.** A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions / J.D. Bernal, R.H. Fowler // J. Chem. Phys. — 1933. — 1. — P. 515–548. Русский перевод: Бернал Дж., Фаулер Р. // Успехи физ. наук. – 1934. – 14. – С. 586-644.
- [27] **Pople J.A.** Molecular association in liquids. ii. a theory of the structure of water / J.A. Pople // Proc. Roy. Soc. — 1951. — Vol. 205. — P. 163-178.
- [28] **Nemety G.** Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. a model for the thermodynamic properties of liquid water / G. Nemety, H.A. Scheraga // J. Chem. Phys. — 1962. — Vol. 36. — P. 3382–3416.
- [29] **Самойлов О.Я.** О гидратации ионов электролитов в водных растворах / О.Я. Самойлов // Докл. АН СССР. — 1946. — Т. 20. — С. 1411–1414.
- [30] **Самойлов О.Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.
- [31] **Маленков Г.Г.,** Теплухин А.В., Полтев В.И. // Докл. АН СССР. — 1989. — Т. 30. — С. 89-97
- [32] **Poltev V.I.** Computational investigation of the role of hydration in nucleic acid structure and function / V.I. Poltev, A.V. Teplukin, G.G. Malenkov // Int. J. Quant. Chem. — 1992. — Vol. 42. — P. 1499-1514.
- [33] **Malenkov G.G.** // Ibid. – P. 37-41.
- [34] **Malenkov G.G.** Hydrogen bonds in computer-simulated water / G.G. Malenkov, D.L. Tytik, E.A. Zheligovskaya // J. Mol. Liq. — 1999. — Vol. 82 — P. 27-38.
- [35] **Медведев Н.Н.** Метод Вороного-Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. — Новосибирск: СО РАН, 2000. — 209 с.
- [36] **Волошин В.П.** Радиальные функции распределения атомов и пустот в больших компьютерных моделях воды / В.П. Волошин, Н.Н. Медведев, Ю.И. Наберухин и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — Т. 46. – С. 451-458.

- [37] **Скворцов А.В.** Триангуляция Делоне и её применение / А.В. Скворцов – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 128 с. ISBN 5-7511-1501-5
- [38] **Мирзоев А.А.** Анализ атомной структуры расплавов Li-Si по данным дифракционного эксперимента методами обратного Монте-Карло и многогранников Вороного /А.А. Мирзоев, Б.Р. Гельчинский, Г.П. Вяткин, Р.М. Рыскулбекова //Известия Челябинского научного центра — 1999. — № 2. — С. 1-7.
- [39] **Adamatzky A.** Molecular computing : Aromatic arithmetic / A. Adamatzky// Nature Physics. — 2010. — Vol. 6— P. 325-326.
- [40] **Voronoi G.** Nouvelles applications des parameters continues a la therie des forms quadratiques. Deuxieme Memorie: Recherches sur les parralleloedders primitits/ G. Voronoi//J. reine angew. — Math. 1908. — №.134. — P.198-287.
- [41] **Вороной Г.Ф.** Исследования о примитивных параллелоэдрах. / Г.Ф. Вороной //Собр.соч. — Киев: Изд-во АН УССР, 1952. Т.2, С.239-368
- [42] **Bernal J.D.** The structure of liquids. / J.D. Bernal //Proc.Roy. Soc. —1964. — Vol.A280, — P.299-320.
- [43] **Finney J.L.** Random packing and the structure of simple liquids. I.The geometry of random close packing / J.L. Finney // Proc.Roy.Soc. — 1970. — Vol. A319. — P.479-494.
- [44] **Дерягин Б.В.** Поверхностные силы. / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, М.В. Муллер. — М.: Наука, 1985.
- [45] <http://algotlist.manual.ru/maths/geom/>
- [46] **Tosi M.P.** Atomic dynamics in liquids / M.P. Tosi, N.H. March // Dover.: New York, 1991.
- [47] Галимзянов Б.Н. Исследование формирования локального порядка в неупорядоченных конденсированных средах. Выпускная квалификационная работа, Казань, 2011
- [48] Андрианова И.С. / И.С. Андрианова, И.З. Фишер // Журн. структур. химии. — 1968. — Т. 9. — С.592-598.

- [49] **Горбатый Ю.Е.**Рентгенодифракционные исследования строения жидкой и надкритической воды при высоких температурах и давлениях. II. Функции радиального распределения и парные корреляционные функции / Ю.Е. Горбатый, Ю.Н. Демьянец // Журн. структур. химии. — 1983. — Т. 24. — С.66-74.
- [50] **Gorbaty Yu.E.**An X-ray study of the effect of pressure on the structure of liquid water / Yu.E. Gorbaty, Yu.N. Demianets// Mol. Phys. — 1985. — Vol. 55. — P. 571.
- [51] **Okhulkov A.V.**X-ray scattering in liquid water at pressure 7.7 kbar: Test of fluctuation model / A.V. Okhulkov, Yu.N. Demianets, Yu.E. Gorbaty // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100. — P.1578-1588.
- [52] **Бушуев Ю.Г.**Структурные свойства жидкой воды / Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева, В.П. Королев // Изв. РАН. Сер. Хим. — 1999. — №5. —С.841-850.
- [53] **Bee M.** Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science / M. Bee – Bristol, Philadelphia: Adam Higler, 1988. – 437 p.
- [54] **Teixeira J.**Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures / J. Teixeira, M.C. Bellissent-Funel, S.H. Chen, A.J. Dianoux // Phys. Rev. A. — 1985. — 31. —P.1913 – 1920.
- [55]**Булавин Л.А.**Характер теплового движения молекул воды согласно данным квазиупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов / Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов // Журн. структур. химии. — 2006. — Т. 47 — №1. —С. 55-61.
- [56] **Булавин Л.А.** Особенности самодиффузии в воде / Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов // Журн. структур. химии. — 2006. — Т. 47 – Прилож. — S. 54-64.
- [57] **Bulavin L.A.**Role of the collective self-diffusion in water and other liquids / L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh // J. Mol. Liq. — 2008. — Vol. 137. — P. 1-24.

- [58] **Bratos S.** Laser spectroscopic visualization of hydrogen bond motions in liquid water / S. Bratos, J.-Cl. Leicknam, S. Pommer, G. Gallot // J. Mol. Struct. — 2004. — Vol. 708. — P. 197-203.
- [59] **Сдобняков Н.Ю.** Применение локально-координационного приближения термодинамической теории возмущений к расчету избыточной свободной энергии малых капель инертных газов/ Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // ВестникТвГУ. Серия «Физика». — 2004. — №4(6) — С.163-168.
- [60] **Хуснутдинов Р.М.** Локальный структурный порядок и одночастичная динамика в металлическом стекле / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Известия РАН. СерияФизическая. — 2010 — Т. 74 — №5 — С. 677-680.
- [61] **Wendt H.R.** Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations/ H.R. Wendt, F.F. Abraham // Phys. Rev. Lett. — 1978. Vol.41. — P.1244.
- [62] **Trusket T.M.** Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems / T.M. Trusket, S. Torquato, S. Sastry.et.al. // Phys. Rev. E. —1998. — Vol.58. — P.3083.
- [63] **Nettleton R.E.** Expression in terms of molecular distribution functions for the entropy density in an infinite system / R.E. Nettleton, M.S. Green // J. Chem. Phys. — 1958. — Vol.29. — P.1365.
- [64] **Хуснутдинов Р.М.** Молекулярная динамика жидкого свинца вблизи точки плавления / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев // ЖЭТФ — 2009. — Т. 135 — С. 1-13.
- [65] **Tanaka H.** Simple physical explanation of the unusual thermodynamic behavior of liquid water /H. Tanaka //Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 80. — P. 5750.
- [66] **Yan Zh.** Structure of the first- and second-neighbor shells of simulated water: Quantitative relation to translational and orientational order / Zh. Yan, S. Buldyrev, P. Kumar et al. // Phys. Rev. E — 2007. — Vol. 76 —P. 051201.
- [67] **Hansen J.-P.** Phase Transitions of the Lennard-Jones System / J.-P. Hansen, L. Verlet. // Phys. Rev. — 1969. — Vol.184.— P.151.

- [68] **Hoffmann C.P.** Freezing and melting criteria in non-equilibrium / C.P. Hoffmann, H. Löwen. // *J. Phys. : Condens. Matter* — 2001. Vol. 13. — P. 9197-9206.
- [69] **Zhou Sh.** Freezing of Charge-Stabilized Colloidal Dispersions / Sh. Zhou, X. Zhang // *J. Phys. Chem. B* — 2003. — Vol. 107. — P. 5294-5299.
- [70] **Свистунов И.Н.** Топологический анализ микроструктуры жидкой воды на примере модели TIP4P-EW. / И. Н. Свистунов, А.С. Колокол, А.Л. Шимкевич. // *Компьютерные исследования и моделирование*. — 2014. — Т.6. — С.415-426.
- [71] **Jorgensen W. L.** Comparison of simple potential functions for simulating liquid water / W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol.79. — P.926-935.
- [72] **Малышев В.Л.** Молекулярно-динамическое моделирование наномасштабного пузырька пара в воде. / В.Л. Малышев, К.И. Михайленко, Е.Ф. Моисеева // *Международная научная конференция «Параллельные вычисления и технологии (ПаВТ'2012)»*: Сб. трудов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – С.585-591.
- [73] **Степановских Е.И.** Особенности фазовых диаграмм однокомпонентных систем / Е.И. Степановских. — ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008.
- [74] **Мокшин А.В.** Микроскопическая динамика и структурообразование в неупорядоченных конденсированных средах: дис.док.физ.-мат. наук / Мокшин Анатолий Васильевич. — К. 2014.
- [75] А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, А.Г. Новиков, Н.М. Благовещенский, А.В. Пучков, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* (2015) – в печати.

ПРИЛОЖЕНИЯ

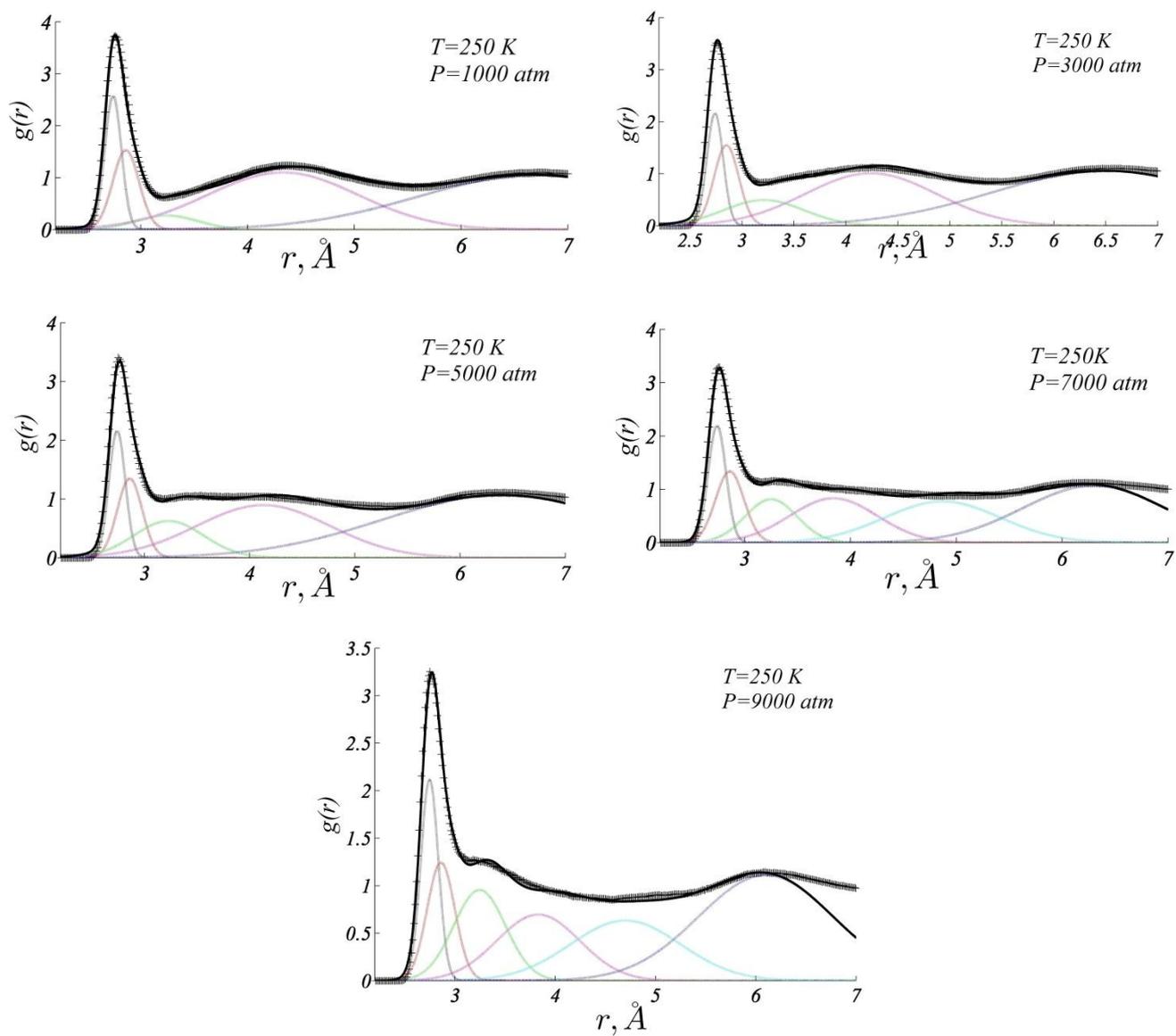


Рисунок 32. Функции радиального распределения частиц при $T=250\text{ K}$ и различных давлениях

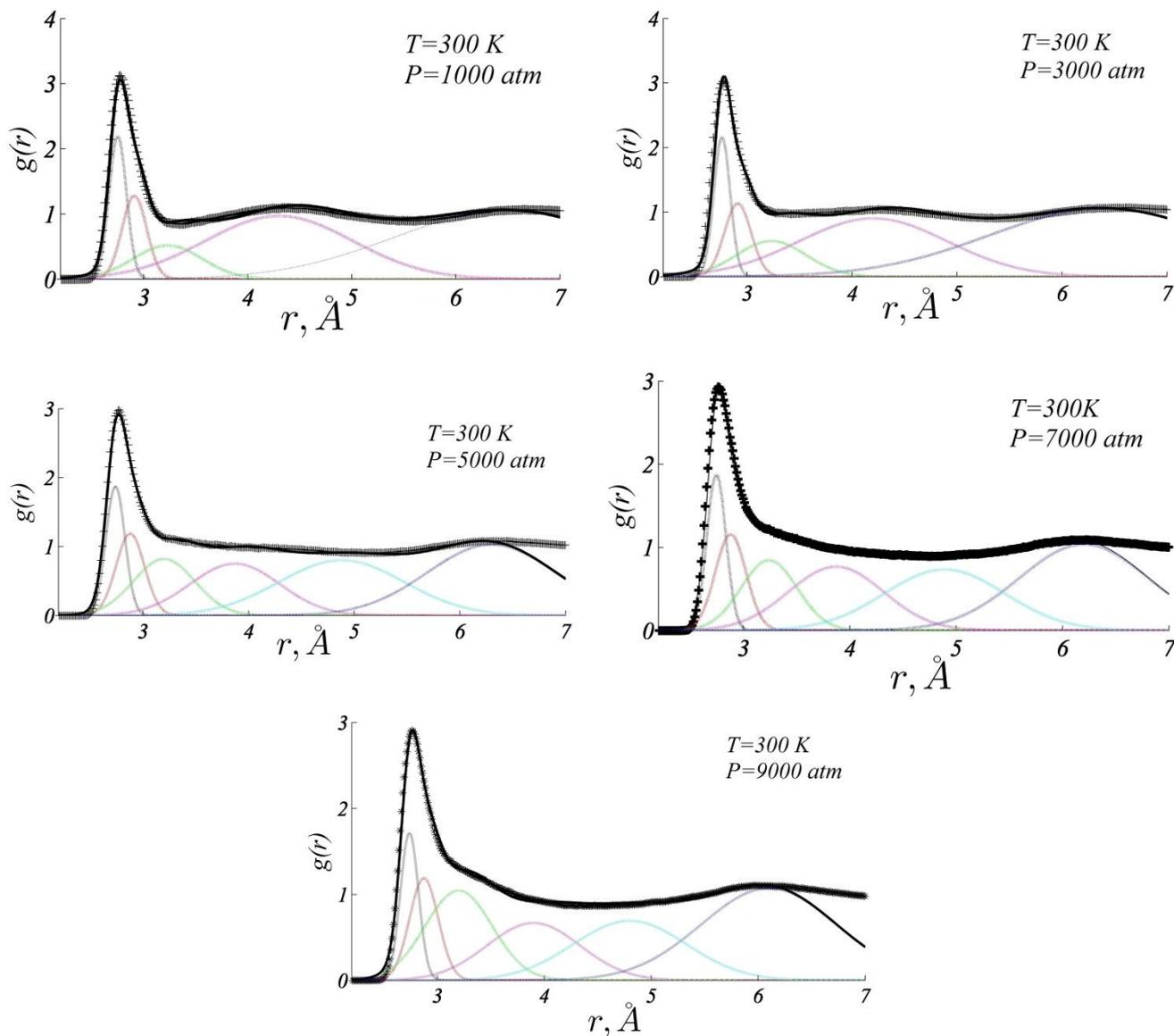


Рисунок 33. Функции радиального распределения частиц при $T = 300 \text{ K}$ и различных давлениях

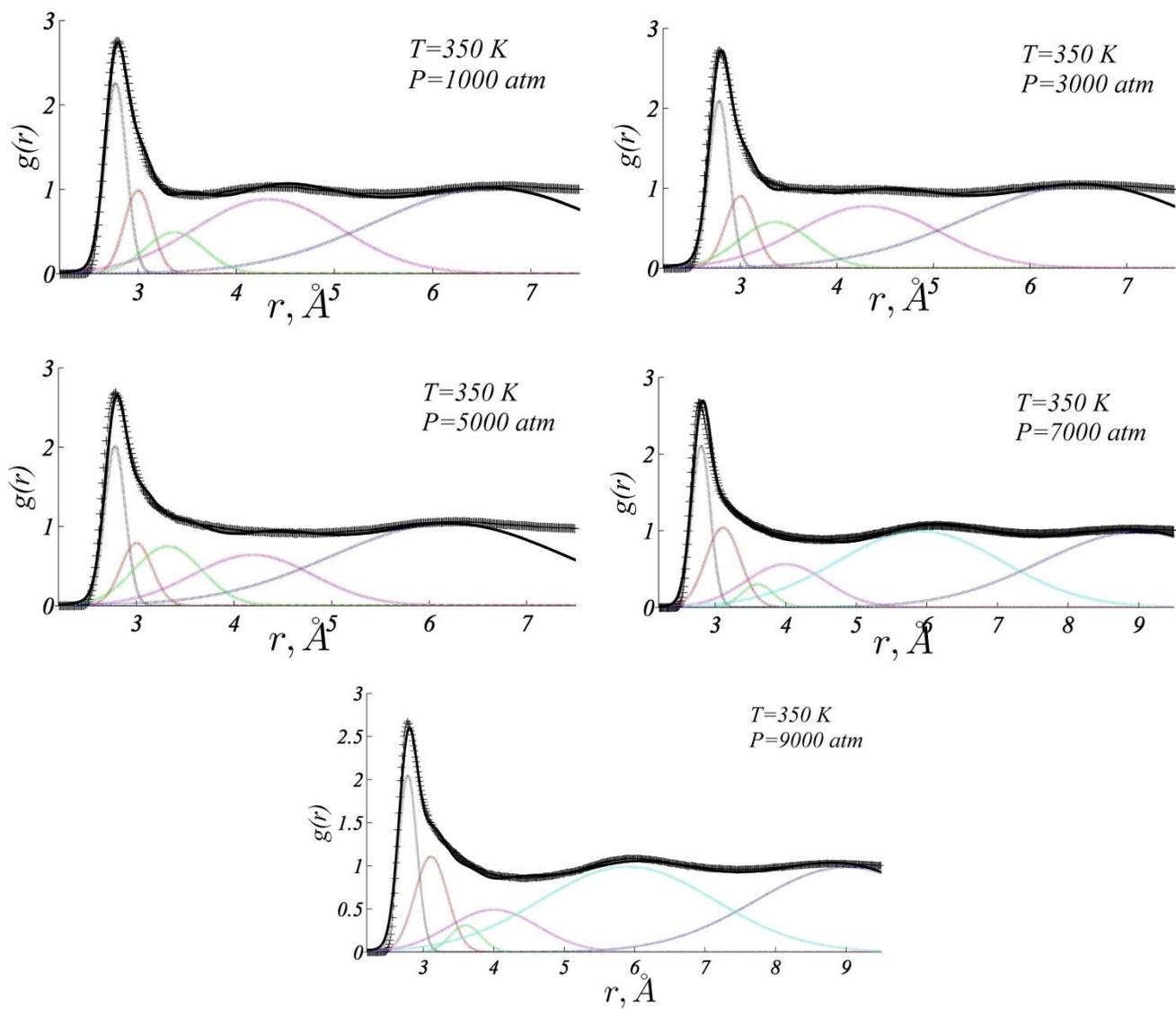


Рисунок 34. Функции радиального распределения частиц при $T = 350$ K и различных давлениях

