

УДК 532.74

В.П. ВОЛОШИН, Е.А. ЖЕЛИГОВСКАЯ, Г.Г. МАЛЕНКОВ, Ю.И. НАБЕРУХИН

СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АМОРФНОГО ЛЬДА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала Полтева — Маленкова проведено моделирование аморфного льда высокой плотности ($1,17 \text{ г/см}^3$) при температуре около 100 К (576 частиц). Выявленная структурная неоднородность модели имеет тот же характер, что и для промоделированных ранее воды и аморфного льда низкой плотности. Динамические характеристики молекул воды (средний квадрат смещения центра масс и спектр колебательных состояний) различаются у молекул, принадлежащих разным структурным областям (т.е. областям с разной степенью отклонения ближайшего окружения от формы правильного тетраэдра и областям с разными объемами многогранников Вороного).

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа представляет собой продолжение исследования структуры некристаллических конденсированных фаз воды и влияния структурной неоднородности в них на динамику молекул воды. Ранее мы изучали структурные неоднородности в воде (температура около 300 К, потенциал ST2) [1] и в аморфном льду низкой плотности (АЛНП) (плотность $0,94 \text{ г/см}^3$, температура около 100 К, потенциал Полтева — Маленкова) [2]. В настоящей работе мы моделируем особенности структурной неоднородности аморфного льда высокой плотности (АЛВП) ($1,17 \text{ г/см}^3$) при температуре около 100 К. Как и в предыдущих работах, мы рассматриваем пространственные распределения неоднородностей локальной плотности и геометрической формы ближайшего окружения, а также влияние этих типов неоднородностей на динамические свойства молекул.

Впервые на образование аморфной фазы воды, отличной от уже известного к тому времени АЛНП [3], обратил внимание Нартен с сотр. [4], который получил ее при осаждении микрокапель воды на холодную пластину при температуре ниже 30 К с низкой скоростью поступления вещества. Спустя некоторое время АЛВП был получен путем сдавливания кристаллического льда *Ih* [5]. При температуре эксперимента 77 К переход начинался при давлении порядка 10 кбар и заканчивался при ~ 15 кбар. Плотность получившейся фазы составляла $1,31 \text{ г/см}^3$. При последующем снятии давления обратного перехода не происходило, объем образца обратимо возрастал, а плотность падала и достигала $1,17 \text{ г/см}^3$ при атмосферном давлении. Дифракционные картины у аморфного льда, полученного сжатием льда *Ih*, и у аморфного льда, полученного медленным осаждением микрокапель на холодную пластину, оказались одинаковыми [6].

АЛНП и АЛВП могут переходить друг в друга. Например, сдавливание АЛНП приводит к образованию АЛВП [7], причем переход начинается и завершается при более низких давлениях (при 77 К соответственно 6 кбар и 8—9 кбар), чем в случае сдавливания льда *Ih*. В свою очередь, нагревание АЛВП при нормальном давлении приводит к его превращению в АЛНП с началом перехода при ~ 117 К и резким увеличением объема при ~ 128 К [5, 7].

Также возможны переходы между АЛВП и кристаллическими модификациями льда высокого давления. Так, сдавливание АЛВП при температуре ниже ~ 150 К приводит к образованию либо льда VIII, либо метастабильного льда VII в области стабильности льда VIII [8]. С другой стороны, нагревание АЛВП при высоком давлении приводит к его кристаллизации в лед *Ih*, VI или VIII в зависимости от давления, при котором проводится эксперимент. При этом темпера-

тура перехода всегда ниже 160 К [8]. Для полноты картины отметим, что АЛВП был получен также при сдавливании льда Ic [9] и при облучении слоев льда Ih электронным пучком [6, 10].

В настоящее время аморфные льды привлекают внимание многих исследователей в связи с проблемой полиморфизма аморфного состояния и возможности фазовых переходов в жидкой фазе воды при ее переохлаждении [11]. Для авторов данной статьи представляет интерес особенности структуры данной реально существующей неупорядоченной конденсированной фазы воды, отличающие ее от других конденсированных водных фаз.

МОДЕЛЬ

Мы использовали молекулярно-динамическую модель АЛВП, построенную в кубической ячейке с ребром $L = 24,5 \text{ \AA}$ и периодическими граничными условиями. В ячейке находилось 576 молекул воды, что соответствует плотности $1,17 \text{ г/см}^3$. Начальные условия были получены путем плавления льда II в соответствующей ячейке и постепенного придания ей кубической формы.

Так же, как и в работе [2], взаимодействие между молекулами воды описывали атом-атомным потенциалом, предложенным Полтевым и Маленковым (ПМ) [12]. Полная энергия системы в расчете на одну молекулу составляла -11 ккал/моль , что соответствовало температуре около 100 К. Шаг интегрирования равнялся 1 фс. Методика компьютерного эксперимента описана более подробно в работе [2].

Для описания структурной неоднородности мы выбрали две характеристики. Одной из них служили объемы многогранников Вороного вокруг каждой молекулы воды, которые характеризуют локальную плотность. Эти объемы ($V_{\text{МВ}}$) вычисляли для каждого атома кислорода в окружении атомов кислорода других молекул воды.

Поскольку молекулы воды склонны к тетраэдрической координации, в качестве другой меры локальной неоднородности удобно использовать отклонение конфигурации ближайшего окружения от формы правильного тетраэдра. Для этого, как и раньше [1, 2], вокруг каждой молекулы воды выбирали четыре ближайших к ней молекулы, и степень правильности тетраэдра с вершинами на атомах кислорода этих ближайших молекул характеризовали величиной *тетраэдричности ближайшего окружения*:

$$T = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=i+1}^6 (l_i - l_j)^2 / (15 \langle l \rangle^2),$$

где l_i — длина i -го ребра тетраэдра, а $\langle l \rangle$ — среднее арифметическое длин всех его шести ребер. Напомним, что для правильного тетраэдра $T = 0$. Нами исследовалось также пространственное распределение молекул с различными значениями полной потенциальной энергии (энергии взаимодействия данной молекулы со всеми остальными). Эта характеристика, строго говоря, не является локальной, но основной вклад в нее вносит взаимодействие с ближайшими соседями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурная неоднородность. На рис. 1, б приведена функция распределения объемов многогранников Вороного для АЛВП при температуре около 100 К. Для сравнения показаны соответствующие кривые для моделей АЛНП [2] и жидкой воды, полученные с использованием того же потенциала ПМ. Во всех случаях распределение гауссоподобно, причем максимум соответствует среднему значению объема многогранника Вороного или обратной величине средней плотности.

На рис. 1, а показана вычисленная плотность распределения степени тетраэдричности ближайшего окружения молекулы воды для АЛВП. Как и в случае АЛНП, распределение имеет один максимум, который расположен правее пика соответствующего распределения для АЛНП. Это означает, что в среднем в аморфном льду высокой плотности тетраэдрическая упорядоченность выражена более слабо, чем в аморфном льду низкой плотности. Распределение несимметрично, и положение максимума совпадает с таким в соответствующем распределении для воды, однако намечающийся у воды второй пик здесь отсутствует.

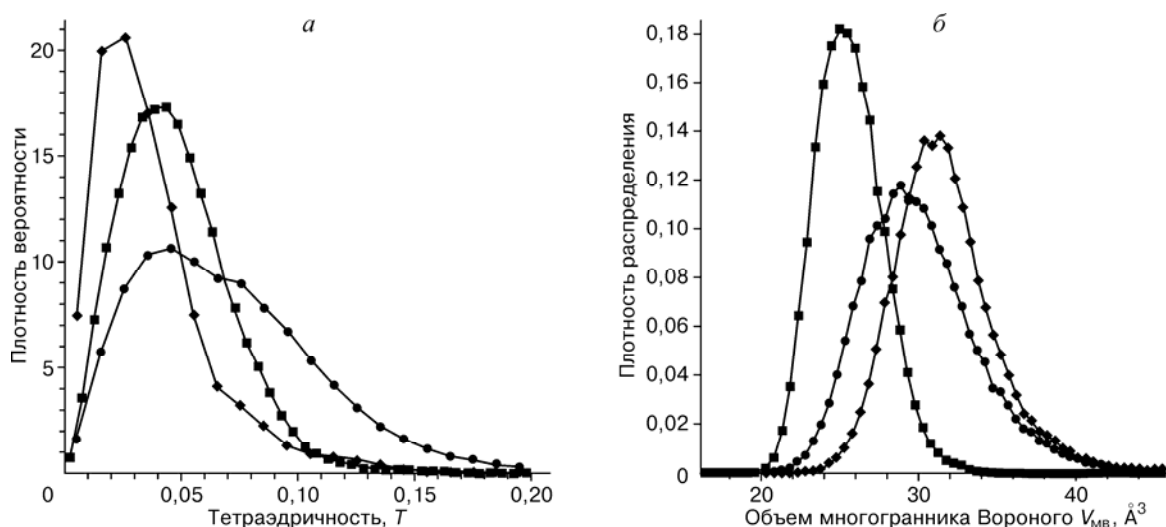


Рис. 1. Распределение объемов многогранников Вороного (справа) и тетраэдричности ближайшего окружения (слева) в аморфном льду высокой плотности (квадратики), аморфном льду низкой плотности (ромбы) — оба при 100 К — и в воде при 300 К (кружки) для моделей с потенциалом ПМ

Характеристики T и $V_{\text{МВ}}$ содержат информацию только о локальном окружении вокруг отдельных молекул, т.е. о *локальной структуре*. Для исследования *тотальной структуры* (термин П.М. Зоркого [13, 14]), т.е. структуры всей модели в целом, удобно визуализировать (“окрасить”) только молекулы с определенными локальными характеристиками. Картинки окраски основной ячейки модели, показывающие пространственное расположение молекул воды с разными локальными свойствами, показаны на рис. 2. Мы видим, что молекулы с наилучшим и наихудшим тетраэдрическим окружением, равно как и с наибольшей и наименьшей локальной плотностью расположены в пространстве неслучайно, образуя сгущения и разрежения. Аналогичную картину дает и классификация (“окраска”) молекул по полной потенциальной энергии (см. рис. 2, внизу). Заметим, что в каждом из трех видов окраски, показанных на рис. 2, выделяются разные молекулы, т.е., например, молекулы с наилучшим тетраэдрическим окружением — это, как правило, не те молекулы, которые имеют наименьшую локальную плотность.

Динамическая неоднородность. В аморфном льду ближайшее окружение каждой молекулы со временем изменяется, так как молекулы совершают нерегулярные колебания в клетке ближайших соседей. Соответственно меняются и локальные характеристики. На рис. 3 показаны типичные картины временного поведения величин T и $V_{\text{МВ}}$. Амплитуды колебаний в нашей модели при 100 К оказываются достаточно большими, причем они всегда больше для молекул с большими значениями T и $V_{\text{МВ}}$. На картинах колебаний тетраэдричности ближайшего окружения T иногда появляются резкие скачки (особенно хорошо видные в интервале 4000—6000 фс), которые свидетельствуют о смене соседей, входящих в число четырех ближайших молекул. В аморфном льду высокой плотности такие смены происходят чаще, чем во льду низкой плотности, ибо из-за большей плотности пятый сосед здесь находится ближе. По этой же причине самодиффузия в АЛВП начинается при более низкой температуре, чем в АЛНП [15].

Из-за смены соседей локальные характеристики молекул время от времени выходят за пределы заданного интервала значений. Поэтому для изучения динамических характеристик молекул с определенными локальными свойствами необходимо выделить те молекулы, которые сохраняют значения этих характеристик в течение достаточного времени. Это делали следующим образом. На участке фазовой траектории уравновешенной системы в 10 000 шагов интегрирования для каждой молекулы определяли все временные интервалы длиной не менее 500 шагов, в течение которых тетраэдричность ближайшего окружения данной молекулы не выходила из заданных пределов: $T < 0,025$ (17 % молекул с наиболее правильным тетраэдрическим окружением) или $T > 0,065$ (21 % молекул с наиболее нететраэдрическим окружением). Затем расчет

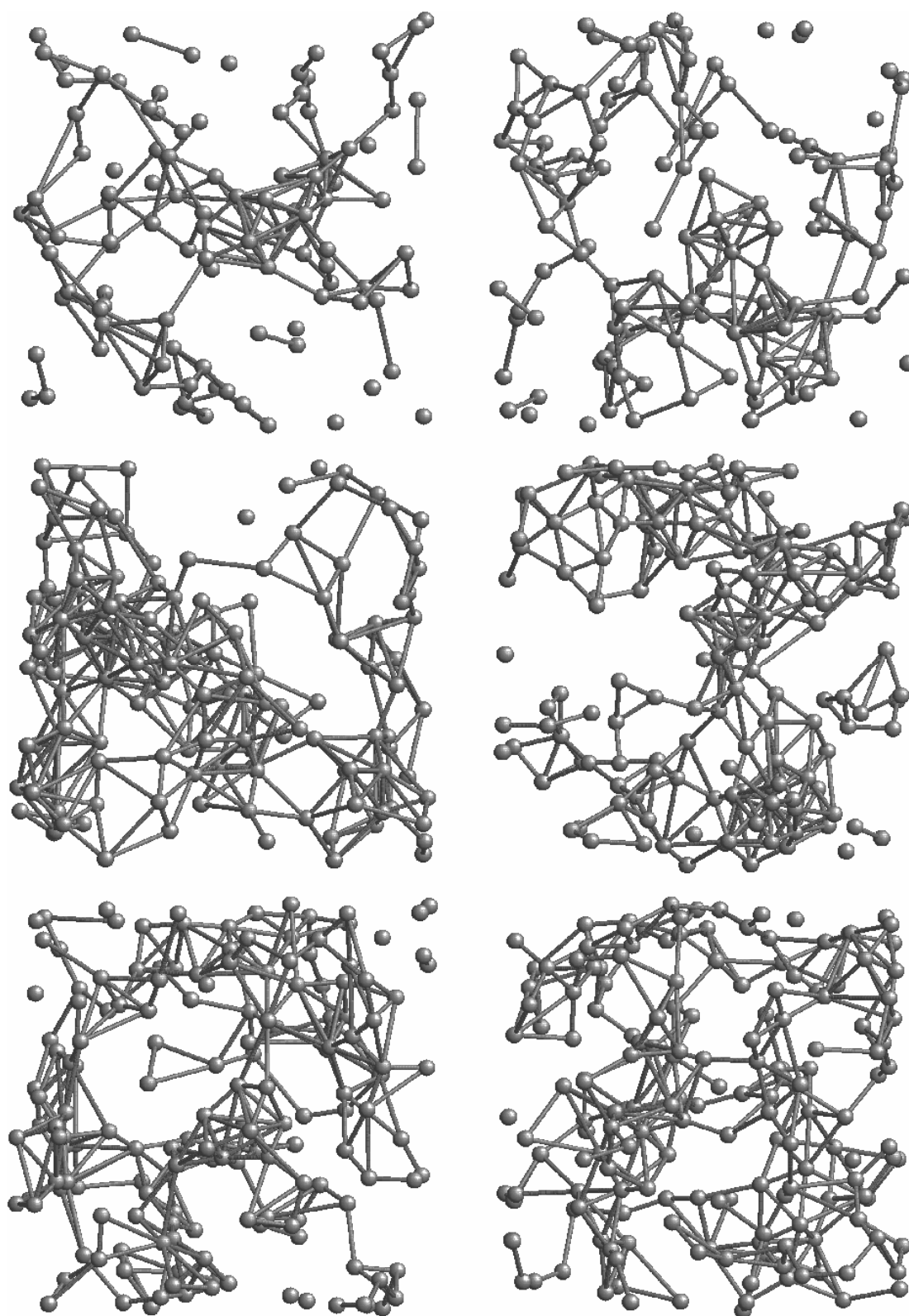


Рис. 2. Пространственное расположение молекул воды с разными локальными свойствами. Вверху — окраска по тетраэдричности ближайшего окружения: слева показаны 111 молекул с наименьшими значениями этой характеристики ($T < 0,025$), справа — 129 молекул с наибольшими ($T > 0,06$). В центре — окраска по объему многогранников Вороного: слева 143 молекулы с наибольшими объемами ($27 < V_{\text{МВ}} < 33 \text{ \AA}^3$), справа 157 молекул с наименьшими объемами ($20 < V_{\text{МВ}} < 24 \text{ \AA}^3$). Внизу — окраска по полной потенциальной энергии: слева 166 молекул с наименьшей энергией ($-15 < E < -12,2$ ккал/моль), справа 171 молекула с наибольшей энергией ($-11,2 < E < -5$ ккал/моль). Линиями показаны ребра редуцированной сетки Делоне, имеющие длину не больше $3,1 \text{ \AA}$

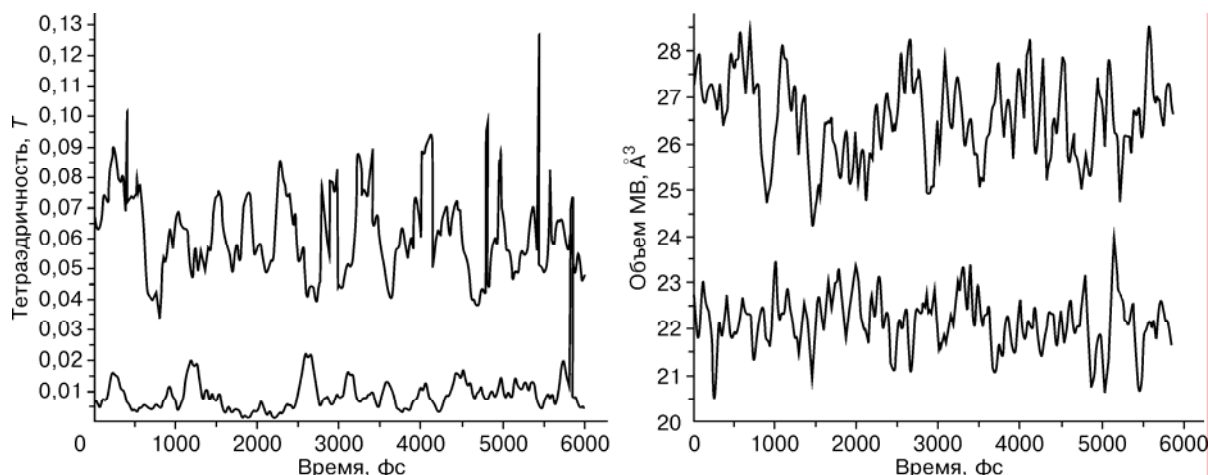


Рис. 3. Зависимость от времени тетраэдричности ближайшего окружения (слева) и объема многогранников Вороного (справа).

Показаны характеристики специально подобранных пар молекул с сильно отличающимися характеристиками

данного участка фазовой траектории повторяли еще раз, а в определенных для каждой молекулы на предыдущем этапе интервалах с нужными значениями тетраэдричности вычисляли интересующие нас характеристики. Для оценки статистической ошибки вычисления проводили для восьми последовательных участков фазовой траектории длиной в 10 000 шагов каждый, а результаты усреднения по первым четырем и вторым четырем участкам сравнивали между собой. Интервалов длиной не менее 500 шагов для молекул с $T < 0,025$ набралось в первой и второй четверках 3214 и 3192, а для молекул с $T > 0,065$ — 2992 и 3319.

Аналогичным образом поступали для исследования динамических свойств молекул с определенными значениями локальной плотности. В каждый момент времени около 23 % молекул системы имеют объем многогранника Вороного $V_{\text{МВ}} > 27,0 \text{ \AA}^3$ и около 24 % — $V_{\text{МВ}} < 24,0 \text{ \AA}^3$. На двух участках фазовой траектории в 10 000 шагов интегрирования каждый выделяли для каждой молекулы все временные интервалы длиной не менее 500 шагов, в течение которых молекула принадлежала заданному классу. Всего для каждого класса таких интервалов оказалось 4976 и 4922 соответственно. По этим интервалам проводили усреднение интересующих нас характеристик.

На рис. 4 представлено изменение со временем среднего квадрата смещения центра масс молекулы воды от его начального положения:

$$\langle r_i^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2,$$

где N — число молекул воды, $r_i(t)$ — радиус-вектор центра масс i -й молекулы воды в момент времени t . Из рис. 4, а видно, что молекулы с более правильным тетраэдрическим окружением смещаются на меньшее расстояние, чем в среднем по системе, а молекулы с менее правильным тетраэдрическим окружением — на большее расстояние, чем в среднем по системе. Этот результат аналогичен полученным нами ранее результатам для воды с потенциалом ST2 при комнатной температуре [1] и для АЛНП с потенциалом ПМ при температуре около 100 К [2]. Рис. 4, б показывает, что, как и следовало ожидать, молекулы в более плотном окружении смещаются на меньшее, а молекулы в разреженном окружении — на большее расстояние, чем в среднем по системе. Отметим, что средний квадрат смещения молекул с $V_{\text{МВ}} > 27,0 \text{ \AA}^3$ оказался практически таким же, как у молекул в еще более разреженном окружении, с $V_{\text{МВ}} > 27,5 \text{ \AA}^3$.

Для тех классов молекул, которые выделены при исследовании квадратов смещений, были изучены спектры частот трансляционных и вращательных колебаний. Для этого из компьютерного эксперимента были определены автокорреляционные функции скорости центров масс молекул и атомов водорода для всей системы в целом и для молекул рассматриваемых классов и вычислены плотности колебательных состояний:

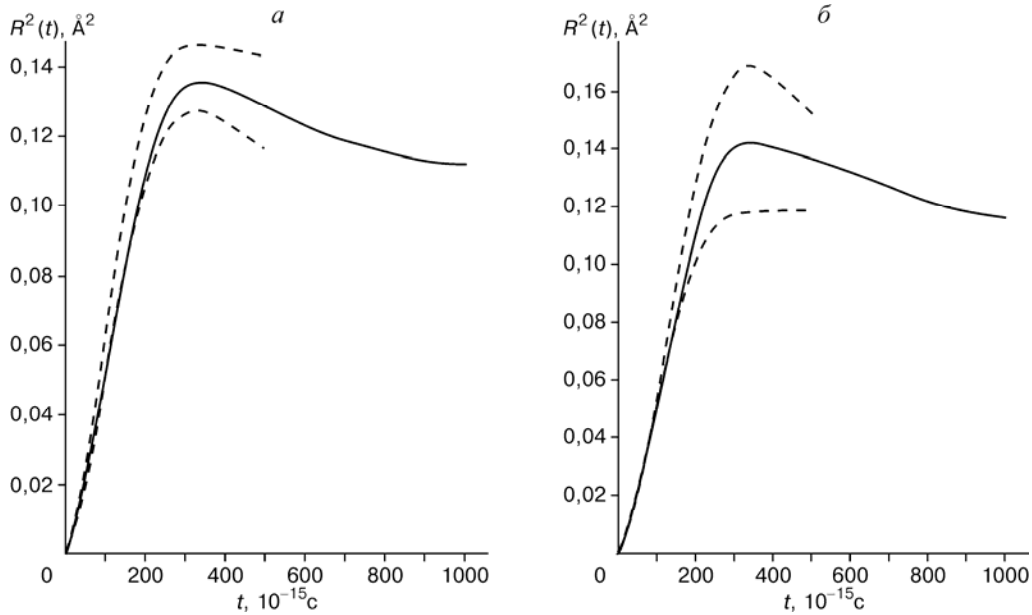


Рис. 4. Зависимость от времени среднего квадрата смещения центра масс молекулы воды в АЛВП при ~ 100 К.

Сплошные линии — в среднем для всех молекул; штриховые линии: слева — для молекул с окружением, близким к правильному тетраэдру, $T < 0,025$ (внизу) и для молекул с сильно искаженным окружением, $T > 0,065$ (вверху); справа — для молекул с плотным окружением, $V_{\text{MB}} < 24,0 \text{ \AA}^3$ (внизу) и для молекул с разреженным окружением, $V_{\text{MB}} > 27,0 \text{ \AA}^3$ (вверху)

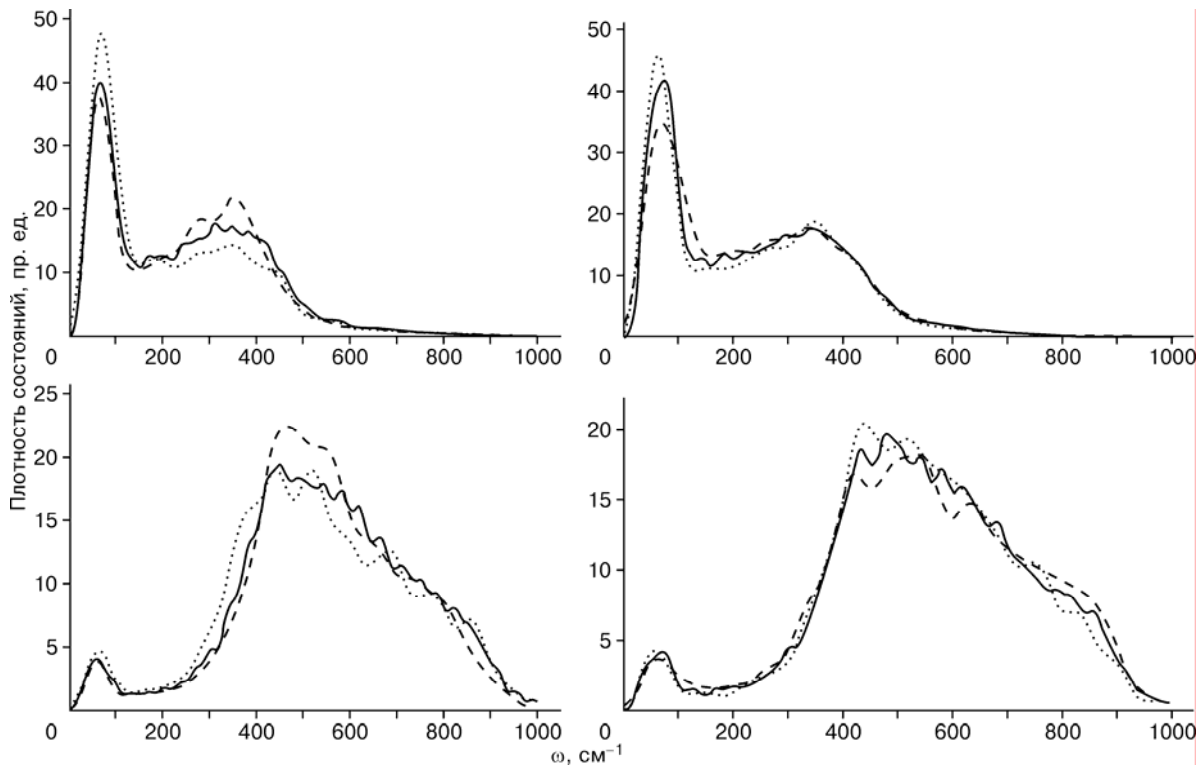


Рис. 5. Плотность колебательных состояний центров масс молекул воды (вверху) и атомов водорода (внизу) для АЛВП при температуре ~ 100 К.

Слева — окраска по тетраэдричности ближайшего окружения: штриховые линии относятся к молекулам с окружением, близким к правильному тетраэдру ($T < 0,025$), точечные — к молекулам с сильно искаженным ближайшим окружением ($T > 0,065$). Справа — окраска по объемам многогранников Вороного: штриховые линии — молекулы с плотным ($V_{\text{MB}} < 24,0 \text{ \AA}^3$) и точечные — с разреженным ($V_{\text{MB}} > 27,0 \text{ \AA}^3$) окружением. Сплошные линии во всех случаях

соответствуют средним характеристикам для всех молекул системы

$$\varphi(\omega) = \int_0^{\infty} \cos \omega t \langle v(t)v(0) \rangle / \langle v(0)v(0) \rangle dt.$$

Здесь $v(t)$ — соответствующая скорость (центра масс молекулы или атома водорода); угловые скобки означают усреднение либо по всем молекулам, либо по молекулам с заданными значениями локальных характеристик. Движение центра масс молекул отражает трансляционные колебания, а частоты вращательных колебаний молекул воды могут быть найдены из движений атомов водорода.

Полученные результаты представлены на рис. 5. Видно, что молекулы с окружением, близким к правильному тетраэдрическому, имеют менее интенсивные низкочастотные (первый пик на рис. 5 слева вверху) и более интенсивные высокочастотные (второй пик) компоненты трансляционных колебаний. Пик вращательных колебаний (главный пик на рис. 5 слева внизу) молекул с более искаженным окружением сдвинут в сторону низких частот по сравнению со спектрами для всей системы и для молекул с более правильным окружением. Приведенные результаты согласуются с полученными ранее для воды с потенциалом ST2 [1] и АЛНП с потенциалом ПМ [2].

Поведение плотности колебательных состояний для молекул с разной степенью локальной плотности показано на рис. 5 справа. В целом различия между спектрами для молекул с плотным и разреженным окружением в АЛВП такие же, как и в случае АЛНП [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление данных настоящей работы по структуре компьютерной модели аморфного льда высокой плотности с аналогичными результатами для моделей жидкой воды [1] и аморфного льда низкой плотности [2] показывает, что все эти фазы воды обнаруживают хорошо выраженную структурную неоднородность. Характер этой неоднородности качественно один и тот же: картинки, аналогичные рис. 2, для них всех на глаз практически не различаются, и для выявления различий необходимо разработать специальные методы анализа. Однако самая важная особенность структурной неоднородности видна уже из этих картинок: молекулы с близкими значениями локальных характеристик образуют не компактные, а рыхлые кластеры, имеющие скорее фрактальную структуру. "Толщина" таких кластеров (сгущений) составляет везде примерно один нанометр. Динамические свойства молекул с разными локальными характеристиками незначительно, но вполне отчетливо различаются.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 00-03-32283а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наберухин Ю.И., Лучников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 4. – С. 713 – 722.
2. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Там же. – 2001. – **42**, № 5. – С. 950 – 959.
3. Burton E.F., Oliver W.F. // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1936. – **153**. – P. 166 – 172.
4. Narten A.H., Venkatesh C.G., Rice S.A. // J. Chem. Phys. – 1976. – **64**, N 3. – P. 1106 – 1121.
5. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. // Nature. – 1984. – **310**. – P. 393 – 395.
6. Jenniskens P., Blake D.F., Wilson M., Pohorille A. // Astrophys. J. – 1995. – **455**. – P. 389 – 481.
7. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. // Nature. – 1985. – **314**. – P. 76 – 78.
8. Hemley R.J., Chen L.C., Mao H.K. // Ibid. – 1989. – **338**. – P. 638 – 640.
9. Johari G.P., Hallbrucker A., Mayer E. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**, N 4. – P. 1212 – 1214.
10. Heide H.G. // Ultramicroscopy. – 1984. – **14**. – P. 271 – 278.
11. Mishima O., Stanley H.E. // Nature. – 1998. – **396**. – P. 329 – 335.
12. Poltev V.I., Grokhilina T.I., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dyn. – 1984. – **2**, N 2. – P. 413 – 429.
13. Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Кораблева Е.Ю. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 2. – С. 121 – 126.
14. Зоркий П.М. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – **45**, № 2. – С. 3 – 10.
15. Malenkov G.G. Proc. NATO Advanced Research Workshop "New Kinds of Phase Transitions" / V.V. Brazkin et al. – 2002. – P. 423.

E-mail: naber@philosophy.nsc.ru
