

СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АМОРФНОГО ЛЬДА

Р.М. Хуснутдинов и А.В. Мокшин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань,
ул. Кремлевская, 18, Россия
khrm@mail.ru*

STRUCTURAL AND DYNAMIC FEATURES OF AMORPHOUS ICE

R.M. Khusnutdinov and A.V. Mokshin

*Kazan (Privolzhsky) Federal University, Kazan, Kremlyovskaya str., 18, 420008, Russia
khrm@mail.ru*

The structural properties and the microscopic dynamics of water and amorphous ice are investigated in this work via computer simulation molecular dynamics. It has been found that the distribution functions of the tetrahedral order parameter consist of two regions corresponding to the local molecular clusters with low and high tetrahedrality. As the temperature decreases the molecular clusters with high tetrahedrality increases. It has been shown that the vibrational density of states is characterized by two vibrational modes. It has been found that the low-frequency vibrational regime is characterized by a strong dependence on the pressure and is almost temperature-independent, while the high-frequency mode is characterized by thermal motion of the molecules, which is pressure-independent.

В работе с помощью метода молекулярной динамике исследуются структурные свойства и микроскопическая динамика воды и аморфного льда. Установлено, что в функции распределения параметра тетраэдричности выделяются две области, соответствующие локальным молекулярным образованиям с низкой и высокой степенью тетраэдричности. С уменьшением температуры количество молекулярных кластеров с высокой степенью тетраэдричности увеличивается. Показано, что плотность вибрационных состояний характеризуется двумя колебательными режимами. Установлено, что низкочастотный вибрационный режим характеризуется сильной зависимостью от давления и практически не зависит от температуры, в то время, как высокочастотный режим характеризуется тепловыми движениями молекул независимыми от давления.

Введение. Свойства аморфных водных льдов вызывают устойчивый интерес широкого круга исследователей [1-3], что обусловлено следующими особенностями: медленной структурной релаксацией и динамической неоднородностью в аморфных льдах; вибрационной динамикой и бозонным пиком в стеклах; переходы между кристаллическими и аморфными льдами необратимы, но по скачкообразным изменениям характеристик образца они напоминают фазовые переходы первого рода. К настоящему времени достоверно установлено, что фазовая диаграмма воды содержит, по крайней мере, 15 кристаллических фаз и три аморфных состояния: аморфный лед низкой плотности (АЛНП), аморфный лед высокой плотности (АЛФП) и аморфный лед сверхвысокой плотности (АЛСВП). Одним из интереснейших вопросов здесь можно выделить вопрос, связанный с существованием второй критической точки воды, соответствующей экспериментально наблюдаемому псевдопереходу первого рода АЛНП→АЛВП, и определение ее координаты p и T . Другой немаловажной задачей является определение влияния структурных особенностей и сетки водородных связей аморфных льдов на процессы структурной релаксации и вибрационную динамику молекул воды.

Детали моделирования. Моделирование воды было выполнено в изобарически-изотермическом (NpT-) ансамбле при давлении $p=1.0$ атм для широкой области значений температур. Исследуемая система состояла из 4096 молекул, расположенная в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами осуществлялась с помощью модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия Tip4p/2005 [4]. Интегрирование уравнений движений частиц выполнялось с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом 2.0 фс. Для поддержания системы в состоянии термодинамического равновесия был применен термостат и баростат Нозе-Гувера. Аморфная фаза была получена из жидкого состояния при температуре $T=350$ К быстрым охлаждением, минуя кристаллизацию. Скорость охлаждения составила $\dot{\gamma}=10^{12}$ К/сек.

Результаты и выводы. Исследование равновесных структурных свойств воды и аморфного льда было выполнено на основе анализа парциальных компонент радиальной функции распределения частиц [5]:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{n_{j\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad \alpha, \beta \in \{O, H\} \quad (1)$$

и статического структурного фактора

$$S_{oo}(k) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty r^2 [g_{oo}(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (2)$$

Здесь $g_{\alpha\beta}(r)$ – вероятность расположения атома в диапазоне от r до $r+\Delta r$, L – длина ребра моделируемой ячейки. N_α и N_β число атомов типа α и β соответственно. Величина $n_{j\beta}(r)$ определяет число β -частиц в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от j -ой частицы. На рис. 1 представлены радиальная функция распределения атомов кислорода и статический структурный фактор для воды для температурной области $T \in [100; 350]$ К при давлении $p=1.0$ атм.

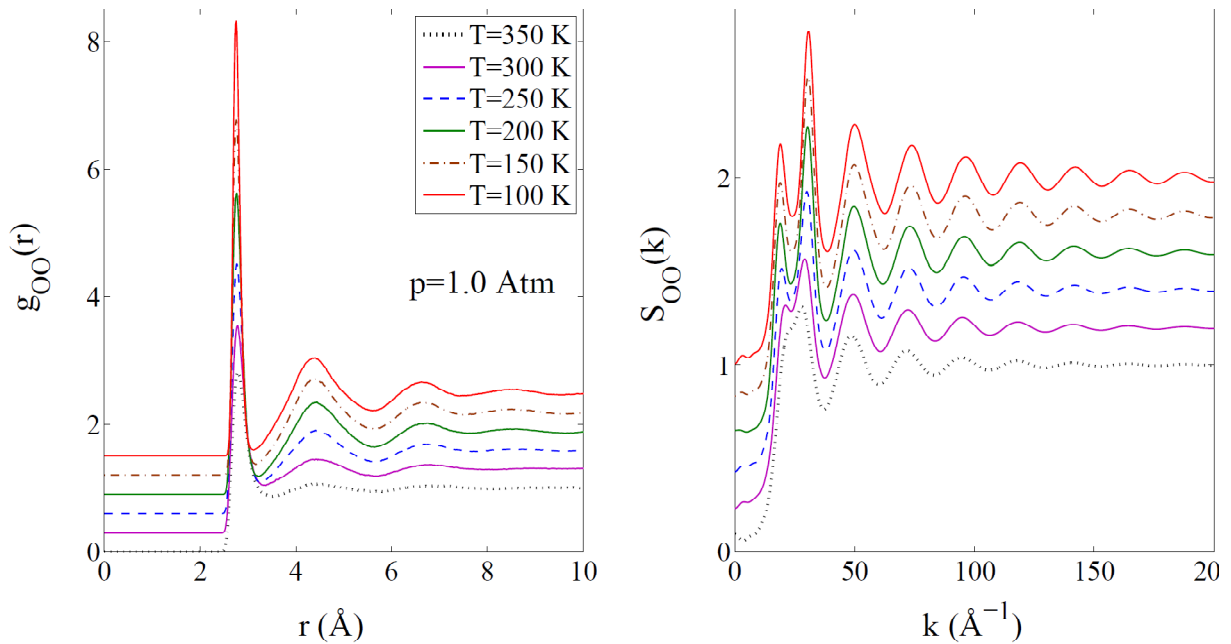


Рис. 1. Радиальная функция распределения атомов кислорода и парциальный статический структурный фактор для воды.

Из рисунка видно, что с уменьшением температуры пики в радиальной функции распределения становятся более выраженными, в статическом структурном факторе появляется препик. Данные особенности указывают на возникновение фрактальности в структуре вещества при уменьшении температуры, и переход системы из жидкого состояния в аморфную фазу.

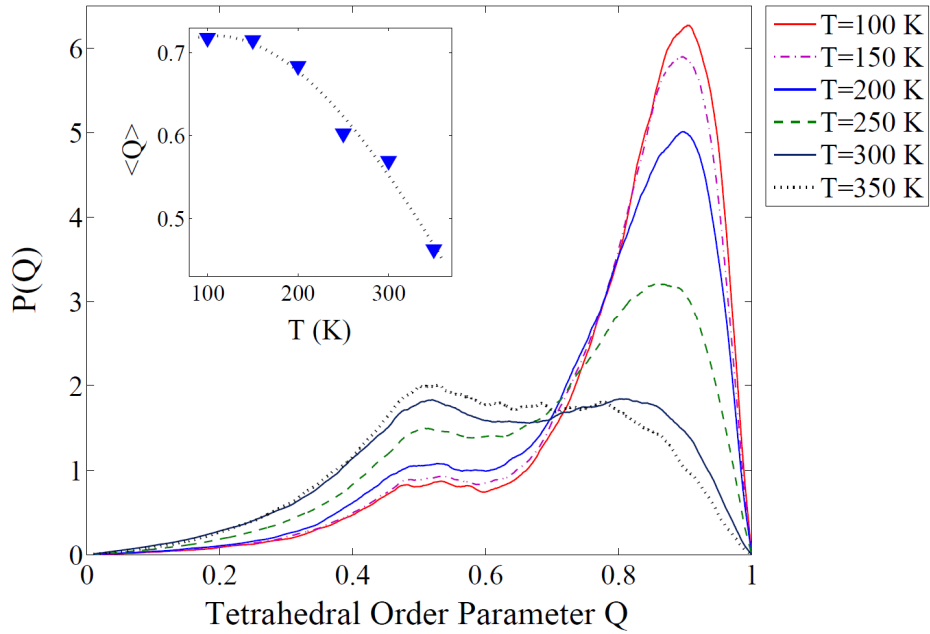


Рис. 2. Температурная зависимость функции распределения параметра тетраэдричности.

Вставка: Температурная зависимость параметра тетраэдричности.

Для более детального анализа перехода вода-аморфный лед был рассчитан ориентационный параметр порядка – параметр тетраэдричности [2]

$$Q_k = 1 - \frac{3}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \left[\cos \theta_{ikj} + \frac{1}{3} \right]^2, \quad (3)$$

Здесь θ_{ikj} – угол, сформированный между центральной k молекулой и ее i и j соседями.

Среднее значение параметра

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Q_k, \quad (4)$$

определяет ориентационный порядок в пределах первой координационной оболочки. На рис. 2 представлена функция распределения параметра тетраэдричности в зависимости от температуры. Из рисунка видно, что в функции распределения можно выделить две области, соответствующие локальным молекулярным образованиям с низкой и высокой степенью тетраэдричности. С уменьшением температуры количество молекулярных кластеров с высокой степенью тетраэдричности увеличивается, что указывает на возникновение некоторой упорядоченности в системе относительно атомов кислорода; о чем также свидетельствует увеличение значения параметра тетраэдричности с уменьшением температуры (см. вставку к рис. 2).

Переход в аморфную фазу может быть подтвержден исчезновением диффузии, т.е. выходом на плато зависимости среднеквадратичного смещения молекул от времени, а также наличием плато и двухступенчатой релаксации в некогерентной функции рассеяния [5]

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp \left[-i \vec{k} \cdot (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)) \right] \right\rangle. \quad (5)$$

Здесь угловые скобки обозначают усреднение по числу частиц и количеству образцов (усреднение также проводилось и по небольшому диапазону волновых чисел $k \in [k - \Delta k, k + \Delta k]$, $\Delta k = 0.01k$. Значение волнового числа соответствовало положению максимума в статическом структурном факторе $k = 2.25 \text{ \AA}^{-1}$).

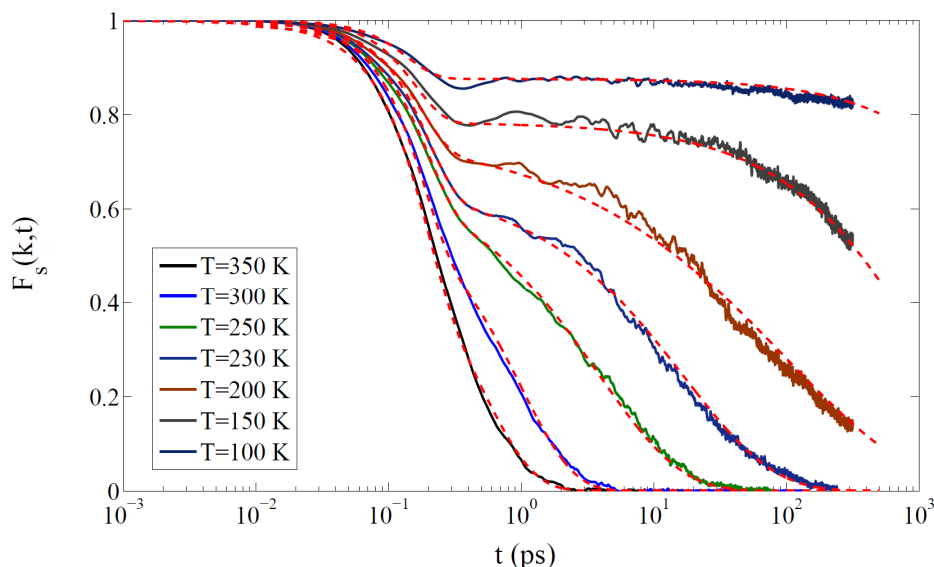


Рис. 3. Температурная зависимость некогерентной функции рассеяния для воды.

На рис. 3 представлена температурная зависимость некогерентной функции рассеяния атомов кислорода в воде при давлении $p=1.0$ атм: сплошной линией представлены результаты моделирования; пунктирной линией - результаты подгоночной процедуры с модельной функцией $F_s(k, t) = [1 - f(k)] \exp[-(t/\tau_f)^2] + f(k) \exp[-(t/\tau_s)^\beta]$. Из рисунка видно, что при температуре $T=250$ К начинает проявляться второй релаксационный режим, указывающий на переход системы в аморфную фазу. Кроме этого, с уменьшением температуры в некогерентной функции рассеяния на временном масштабе $\tau \sim 1.0$ пс начинают проявляться вибрационные особенности воды.

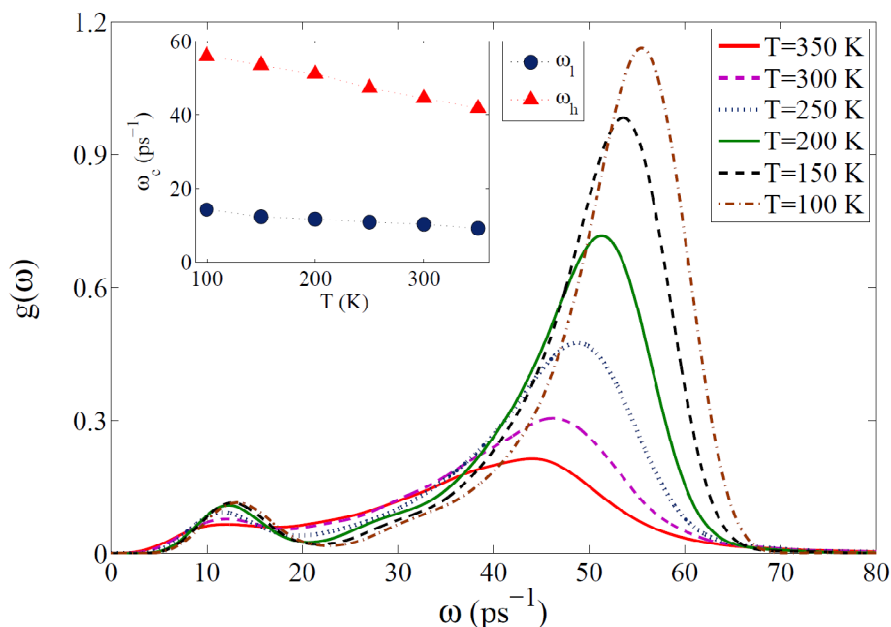


Рис. 4. Температурная зависимость плотности вибрационных состояний воды.
Вставка: Температурная зависимость характеристических частот для воды.

Анализ вибрационных свойств молекул воды был выполнен на основе расчета плотности вибрационных состояний

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle \vec{\vartheta}(0) \cdot \vec{\vartheta}(t) \rangle}{\langle |\vec{\vartheta}(0)|^2 \rangle} e^{i\omega t} dt \right|^2. \quad (6)$$

На рис. 4 представлена температурная зависимость плотности вибрационных состояний воды. Из рисунка видно, что плотность вибрационных состояний характеризуется двумя вибрационными режимами: низкочастотным (независящей от температуры) и высокочастотным (зависящей от температуры). Недавно в работе [3] нами было показано, что низкочастотный режим имеет сильную зависимость от давления, в то время, как высокочастотный режим не зависит от давления. Во вставке к рис. 4 представлены температурные зависимости характеристических частот релаксационных режимов. Таким образом, можно утверждать, что низкочастотный режим характеризуется сильной зависимостью от давления и практически не зависит от температуры, а высокочастотный режим характеризуется тепловыми движениями молекул, независимыми от давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-02-31228).

Список литературы

- [1] Е.А.Желиговская, Г.Г. Маленков, // Успехи химии, **75**, 64 (2006).
- [2] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin, // J. Non-Crystalline Solids, **357**, 1677 (2011).
- [3] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin, // Physica A, **391**, 2842 (2012).
- [4] J.L.F. Abascal, C. Vega, // J. Chem. Phys. **123**, 234505 (2005).
- [5] А.В.Мокшин, А.В.Чванова, Р.М. Хуснутдинов, // ТМФ, **171**, 135 (2012).