

Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах

В. П. Волошин, Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков,
Ю. И. Наберухин, Д. Л. Тытик

ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ ВОЛОШИН — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института химической кинетики и горения СО РАН. Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, компьютерное моделирование.

ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА ЖЕЛИГОВСКАЯ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физической химии РАН (ИФХ РАН). Область научных интересов: водные структуры.

ГЕОРГИЙ ГЕОРГИЕВИЧ МАЛЕНКОВ — доктор химических наук, профессор ИФХ РАН. Область научных интересов: структура водных систем и биополимеров, гидратация ионов и молекул.

ЮРИЙ ИСАЕВИЧ НАБЕРУХИН — доктор химических наук, профессор Института химической кинетики и горения СО РАН. Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, компьютерное моделирование.

ДМИТРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ ТЫТИК — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИФХ РАН. Область научных интересов: структуры, включающие молекулы воды.

630090 Новосибирск, Институт химической кинетики и горения СО РАН, тел. (3832)33-28-54, факс (3832)34-23-50, E-mail voloshin@kinetics.nsk.ru

119991 Москва, Ленинский просп., 31, ИФХ РАН, тел. (095)955-44-21, факс (095)952-53-08, E-mail lmm@phycs.ac.ru

Введение

Структура сеток водородных связей в конденсированных водных системах определяется склонностью молекулы воды к образованию четырёх водородных связей с тетраэдрической координацией. Например, в известных 13-ти кристаллических модификациях льда молекулы воды образуют строго четыре водородных связи с ближайшими соседними молекулами воды (во всех льдах, кроме льда X, это две донорные и две акцепторные связи), причем в модификациях Ih, Ic, VII, VIII, X и XI атомы кислорода ближайших соседних молекул воды расположены в вершинах правильного тетраэдра. В остальных кристаллических модификациях льда эти тетраэдры несколько искажены.

Строение сетки водородных связей в жидкой воде и аморфных льдах несколько сложнее. В этом случае имеют место неупорядоченные структуры, в которых конфигурации ближайшего окружения у всех молекул воды различны, что по Берналу [1, 2] и является принципиальным отличием жидкости от кристалла. Согласно современным представлениям, основанным на данных спектроскопии, молекулы в жидкой воде образуют непрерывную сетку водородных связей, причем на молекулу воды приходится в среднем около четырех связей [3]. Еще в ранних компьютерных экспериментах было показано, что в модельной воде число водородных связей, образуемых молекулой воды, может меняться от нуля до, по крайней мере, пяти [4]. Отметим, что координационное число 5 у молекулы воды встречается в некоторых кристаллогидратах [5]. Для изучения структуры сетки водородных связей в компьютерном экспери-

менте необходимо иметь критерий, по которому можно было бы выявлять эти связи. Обычно используются различные геометрические [6] и энергетические [7] критерии водородной связи. Высказывалась также идея динамического подхода [8, 9], согласно которому короткие промежутки отсутствия или существования водородной связи предлагалось не рассматривать как соответственно ее разрыв или образование, но строгой разработкой подобного понятия динамического критерия водородной связи проведено не было.

В первой части настоящей работы мы считали нужным уточнить геометрический и энергетический критерии водородной связи, обоснованно ввести понятие динамического критерия водородной связи и на основании этих критериев изучить встречающиеся типы координации молекул воды и пути замены партнера по водородной связи.

Строение жидкости (и аморфных фаз) можно рассматривать также с точки зрения принципа пространственной укладки определенных структурных элементов, не используя в явном виде понятие водородной связи. Например, в компьютерном эксперименте для каждой молекулы воды можно определить область пространства, более близкую к атому кислорода данной молекулы, чем других. В рассматриваемом случае такая область имеет форму многогранника и называется многогранником Вороного. Разбиение пространства на подобные области, называемое разбиением Вороного, позволяет, например, исследовать неоднородность жидкости по локальной плотности путем изучения принципов укладки многогранников Вороного с большими и малыми объемами. Применение метода разбиения Вороного и

тесно связанного с ним разбиения Делоне для изучения структуры некристаллических систем подробно изложено в монографии [10].

Близость структуры сетки водородных связей воды к тетраэдрической естественным образом приводит к рассмотрению и другого типа неоднородности — степени отклонения ближайшего окружения данной молекулы от правильного тетраэдра (под ближайшим окружением мы понимаем тетраэдр, образованный атомами кислорода четырех ближайших молекул воды). В качестве такой характеристики можно использовать величину, введенную в работе [11] для описания формы симплексов Делоне в простых жидкостях и названную тетраэдричностью τ . Отметим, что и разбиение на многогранники Вороного, и величина τ уже использовались для изучения структур водных систем, причем в этих работах рассматривались средние функции распределения многогранников Вороного по объёму, числу граней и т.д. [12] или средние функции распределения τ , усреднённые либо по всей системе, либо по гидратным оболочкам [13, 14]. Но при таком подходе эти характеристики оказываются подобными многим другим характеристикам, дающим описание среднего поведения, и не несут принципиально новой информации.

Мы же предлагаем использовать эти величины для выделения в моделируемой жидкой воде (и двух известных аморфных модификациях льда) молекул воды с определённым ближайшим окружением и изучить их принципы укладки и динамику. Этому посвящена вторая часть настоящей работы.

Если в жидкости (и аморфном теле) каждая молекула имеет свою собственную конфигурацию ближайшего окружения и выделение структурных типов молекул поэтому несколько произвольно, то в кристаллах разные типы ближайшего окружения молекулы чётко выделены и число их конечно. Например, в протоноупорядоченных модификациях льда все кристаллографически эквивалентные молекулы воды имеют одинаковое окружение. В третьей части работы мы рассматриваем различие в динамике молекул воды разных кристаллографических типов на примерах двух протоноупорядоченных кристаллических модификаций льда — льдов II и IX.

Перейдём к описанию метода, использованного для решения поставленных задач.

Метод моделирования изучаемых систем

Поставленные задачи решали путём моделирования изучаемых систем на компьютере. Для этого использовали метод молекулярной динамики [9], так как его возможности наиболее соответствуют поставленным задачам. Суть этого метода заключается в следующем. Атомы вещества представляются материальными точками, взаимодействие которых друг с другом описывается некоторым классическим потенциалом. Вид этого потенциала подбирается для каждого конкретного вещества на основе известных экспериментальных термодинамических данных. Для заданной таким образом системы материальных точек с известным законом взаимодействия в рамках ньютоновской механики записываются уравнения движения, которые решаются методом численного интегрирования. Тем самым на каждом шаге интегрирования становятся известны координаты и скорости всех атомов. Используя эту информацию, мы можем находить все интересующие нас величины (например, для выявления водородных связей можно вычислять расстояния между любыми атомами).

Для изучения критериев водородной связи моделировали поведение кластера из 216 молекул воды при температуре около 300 К. Длительность каждого из экспериментов этой серии составляла десятки пикосекунд, что соответствовало десяткам тысяч шагов интегрирования. При этом размер кластера (расстояние до максимально удалённой от центра кластера молекулы воды, принадлежащей кластеру) менялся в пределах 10%, а за время самого продолжительного эксперимента (80 пс) от кластера отделились («испарились») три молекулы воды.

При изучении структурной неоднородности в воде и аморфных льдах низкой и высокой плотностей (соответственно, АЛНП и АЛВП) использовали кубическую ячейку с периодическими граничными условиями, содержащую 729 (вода и АЛНП) или 576 (АЛВП) молекул воды. Размер ячейки был фиксирован и соответствовал плотности изучаемой системы, а моделирование проводили в термодинамическом ансамбле NVE (т.е. при постоянных числе частиц N , объёме системы V и полной энергии в расчёте на частицу E). Льды II и IX моделировали также в ансамбле NVE . Использовали прямоугольные ячейки соответствующего размера с периодическими граничными условиями, содержащие 576 (лёд II) или 768 (лёд IX) молекул воды.

Взаимодействие молекул воды описывали атом-атомным потенциалом, предложенным Полтевым и Маленковым в работе [15]. Этот потенциал записан для жёсткой модели молекулы воды с фиксированным углом НОН , равным тетраэдрическому углу $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$, и фиксированной длиной связи ОН , равной 0,98 Е. Предполагается, что атом кислорода несёт заряд $-0,68e$, а каждый атом водорода — заряд $+0,34e$. Взаимодействие атомов O и O , O и H или H и H , принадлежащих разным молекулам воды, описывается потенциалом, аналогичным потенциалу Леннарда-Джонса, и электростатическим членом:

$$U_{ij} = -A_{ij}/r_{ij}^n + B_{ij}/r_{ij}^{12} + kq_iq_j/r_{ij}$$

где q_i и q_j — заряды на атомах i и j ; r_{ij} — расстояние между этими атомами, выраженное в Е; k — переводной коэффициент для выражения энергии в ккал/моль, A_{ij} и B_{ij} — эмпирические параметры ($A_{\text{OO}} = 200$, $B_{\text{OO}} = 410\ 000$, $A_{\text{OH}} = 3700$, $B_{\text{OH}} = 9700$, $A_{\text{HH}} = 40$, $B_{\text{HH}} = 3800$ для энергии в ккал/моль и расстояний r_{ij} в Е); $n = 6$ для взаимодействий между атомами O и O или H и H и $n = 10$ для взаимодействий между атомами O и H .

Для интегрирования уравнений движения пользовались методом Гривцова—Балабаева, позволяющим проводить интегрирование уравнений движения для молекул со связями фиксированной длины [16].

Более подробное описание методик численного эксперимента приводится в работах [17—23].

Критерии водородной связи

Геометрический и энергетический критерии

В компьютерном эксперименте атомы моделируются как материальные точки, а их взаимодействие друг с другом описывается не законами квантовой механики, а некоторым эффективным потенциалом в рамках классической механики. Поэтому для определения водородной связи нужно использовать некоторые искусственные приёмы, отражающие наличие более сильного

взаимодействия между двумя молекулами в некоторых взаимных конфигурациях. Как было указано выше, для выявления водородной связи обычно используется либо геометрический критерий, когда какие-либо параметры, характеризующие взаимное положение молекул принимают значения, принадлежащие определённому интервалу, либо энергетический, когда потенциальная энергия взаимодействия двух молекул воды меньше некоторой заданной величины $V_{\text{нв}}$.

В качестве геометрических параметров обычно выбирают расстояние между атомами кислорода $R_{\text{ОО}}$ и наименьшее из расстояний $R_{\text{ОН}}$ между атомом кислорода одной молекулы и атомом водорода другой молекулы. Предельные значения для этих параметров, т.е. максимальные значения $R_{\text{ОО}}$ и $R_{\text{ОН}}$, при которых считают, что водородная связь ещё существует, обычно выбираются на основе анализа структурных данных для кристаллов, содержащих молекулы воды. Однако кристаллографические данные соответствуют усреднённым по пространству и времени положениям атомов, а в компьютерном эксперименте мы имеем дело с мгновенными конфигурациями, где соответствующие расстояния могут принимать и большие значения, так как атомы совершают колебательные движения. Поэтому для определения предельных значений геометрических параметров, а также и других свойств водородных связей мы использовали другой подход — строили их ранговое распределение.

Чтобы получить ранговое распределение, в компьютере запоминался набор значений интересующих величин, включающий данные для многих мгновенных конфигураций, после чего эти значения располагались в порядке возрастания, и каждому значению в полученном ряду присваивался порядковый номер. Ранговое распределение и есть зависимость значения величины от её номера.

На ранговых распределениях величин $R_{\text{ОО}}$ и $R_{\text{ОН}}$ наблюдались перегибы в районе 3,3 и 2,6 Е, соответственно [19]. Эти значения мы принимаем за верхние пределы существования водородных связей. Иными словами, мы считаем, что между двумя молекулами существует водородная связь, если расстояние между их атомами кислорода меньше 3,3 Е и по крайней мере одно из расстояний $R_{\text{ОН}}$ меньше 2,6 Е. Как мы и ожидали, данные значения несколько больше верхних пределов длин водородных связей в структурах кристаллов, для большинства из которых $R_{\text{ОО}}$ меньше 3,1 Е, а $R_{\text{ОН}}$ меньше 2,1 Е.

На ранговом распределении потенциальной энергии взаимодействия двух молекул воды $E_{\text{нв}}$ перегиб наблюдался при $-2,5$ ккал/моль [19]. Эту величину мы принимаем за энергетическую границу между состояниями с водородной связью и без неё. Исследования показывают, что списки водородных связей, составленные в соответствии с предложенными геометрическим и энергетическим критериями, совпадают на 85—90%.

Динамический критерий

Для ответа на вопрос, сколь коротким должен быть период времени, в течение которого для данной пары молекул выполняется геометрический критерий водородной связи, но можно считать, что образования водородной связи не происходит, было построено ранговое распределение длительности периодов времени существования водородной связи согласно геометрическому критерию (рис. 1а, кривая 1). Кроме того, если согласно геометрическому критерию между двумя молекулами

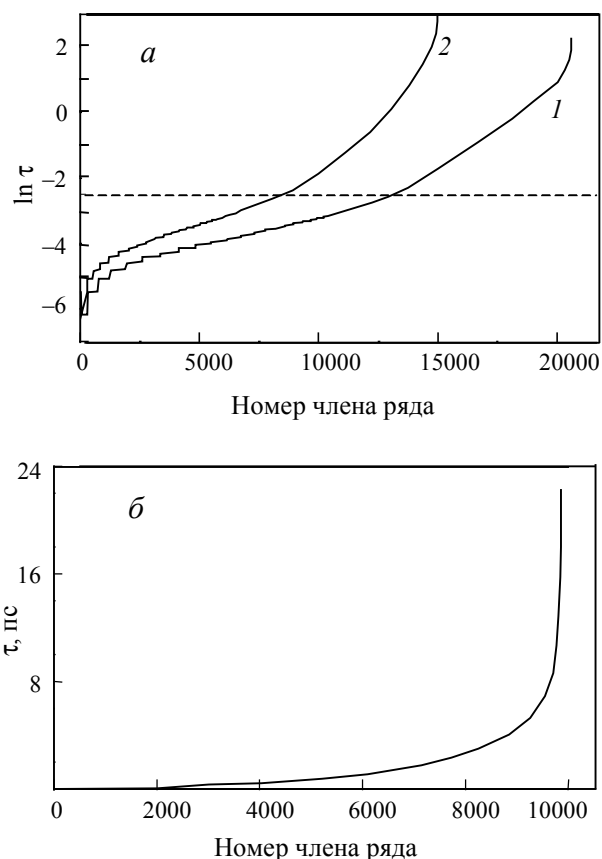


Рис. 1. Ранговые распределения логарифмов времён жизни водородных связей без учёта динамического критерия (а, кривая 1), времён, в течение которых протон не участвовал в водородных связях (а, кривая 2) и времён жизни водородных связей с учётом динамического критерия (б)

возникла водородная связь, а потом исчезала, то рассматривалось время отсутствия водородной связи и для него также строилось ранговое распределение (рис. 1а, кривая 2). Оба распределения имеют точку перегиба в районе 0,08 пс.

Таким образом, динамический критерий мы формулируем следующим образом:

- 1) если для некоторой пары молекул геометрический критерий выполнялся в течение времени, превышающего t_0 , то считается, что всё это время между данными молекулами существовала водородная связь;
- 2) если для некоторой пары молекул геометрический критерий выполнялся в течение времени короче t_0 , то считается, что между этими молекулами водородная связь не возникала;
- 3) если согласно геометрическому критерию водородная связь разрывалась на промежуток времени короче t_0 , то следует считать, что связь не разрывалась.

За период времени t_0 целесообразно принять значение 0,08 пс, соответствующее точке перегиба на кривых рис. 1а. Отметим, что это значение лишь немного меньше типичного периода колебаний длины водородной связи, который в нашей модели лежит в интервале 0,10—0,15 пс. Таким образом, если для данной пары молекул геометрический критерий выполнялся в течение времени, меньшего периода длины колебаний, то такое событие мы не рассматриваем как образование

водородной связи. Если геометрический критерий не выполнялся в течение промежутка времени, который короче периода колебаний, то это не рассматривается как разрыв связи.

Время жизни водородной связи и механизм смены партнёра по водородной связи

Как показывает зависимость, приведенная на рис. 16, распределение времён жизни водородных связей с учётом динамического критерия очень широкое. Большинство молекул образует водородные связи с временем жизни порядка нескольких пикосекунд. Максимальные времена существования связи, наблюдавшиеся в наших экспериментах, приближаются к 30 пс. В таких случаях за период существования водородной связи часто происходит смена протона, ответственного за связь. Некоторые молекулы образовывали долгоживущие связи с двумя соседними молекулами. Это означает, что в воде могут присутствовать ассоциаты из двух—трёх молекул, которые довольно длительное время (более 10 пс) движутся как единый комплекс.

Наблюдения в наших экспериментах за конкретными водородными связями показывают, что смена партнёра по водородной связи происходит в основном одним из двух способов: 1) предыдущая водородная связь разрывается, соответствующий протон некоторое время остается свободным, а затем образует водородную связь с другой молекулой, 2) протон в течение некоторого времени участвует в водородной связи с двумя молекулами воды одновременно, а затем одна из этих связей разрывается.

Типы координации молекулы воды

Молекула воды может образовывать различное число водородных связей с окружающими её молекулами воды. Это может происходить по нескольким причинам. Во-первых, каждый протон молекулы воды может не образовывать водородной связи или быть связанным с одним или двумя атомами кислорода других молекул. Последний тип связи называется вилочковой или бифуркатной связью и иногда встречается в кристалло-

Таблица

Вероятность нахождения молекулы воды в некоторых типах координации и средние t_{inf} и максимальные t_{max} наблюдавшиеся в эксперименте времена жизни наиболее часто встречающихся типов координации.

Времена t_{inf} определены как точки первого перегиба на соответствующих ранговых распределениях

Тип координации	Вероятность, %	t_{inf} , пс	t_{max} , пс
A ₁ D ₁	3,6		
A ₁ D ₂	15,2	0,22	1,0
A ₁ D ₃	1,3		
A ₂ D ₁	8,2	0,14	1,65
A ₂ D ₂	52,0	0,37	2,60
A ₂ D ₃	4,3		
A ₃ D ₁	1,1		
A ₃ D ₂	11,7	0,13	1,23
A ₃ D ₃	1,0		

гидратах. Во-вторых, атом кислорода молекулы воды также может присоединять разное число атомов водорода других молекул воды. Для моделируемой нами жидкой воды мы определили доли молекул, принадлежащих определённому типу координации, и времена существования некоторых типов координации. Соответствующие данные представлены в таблице. Тип координации мы обозначаем как A_nD_m, где *n* и *m* — числа связей, в которых молекула воды является соответственно акцептором и донором атома водорода.

Видно, что более половины молекул принадлежит типу A₂D₂, соответствующему «правильной» тетраэдрической координации. Время жизни молекулы в этой координации существенно дольше, чем в других типах координации.

Структурная неоднородность воды и аморфных льдов

Неоднородность по тетраэдричности ближайшего окружения

Молекула воды имеет два центра доноров и два центра акцепторов водородной связи. В силу этого энергетически выгодно, чтобы молекула воды образовывала две донорные и две акцепторные водородные связи и при этом атомы кислорода ее партнеров по водородной связи располагались в вершинах правильного тетраэдра. Интересно посмотреть, насколько ближайшее окружение каждой молекулы воды в жидкой воде и аморфных льдах соответствует такому типу координации. Иными словами, насколько правильные тетраэдры образуют вокруг молекулы воды атомы кислорода четырех ближайших к ней молекул воды. Представляет интерес также, каким образом группируются в пространстве молекулы с окружением, близким к правильному тетраэдру, или с окружением, представляющим собой сильно искаженный тетраэдр.

Чтобы охарактеризовать меру правильности тетраэдра, образованного атомами кислорода четырех молекул воды, ближайших к данной молекуле, мы использовали величину тетраэдричности τ [11], которую определяли следующим образом. Для данной молекулы воды находили четыре атома кислорода других молекул, ближайших к атому кислорода данной молекулы и рассчитывали тетраэдричность τ по формуле

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

где l_i — длина *i*-ого ребра тетраэдра; $\langle l \rangle$ — среднее арифметическое длин всех его шести рёбер. Заметим, что для правильного тетраэдра $\tau = 0$.

На рис. 2 представлено распределение тетраэдричности для промоделированных с потенциалом Полтева—Маленкова трех водных систем: воды при 301 К, АЛНП (плотность 0,94 г/см³, 101 К) и АЛВП (1,17 г/см³, 100 К).

Распределение тетраэдричности для воды характеризуется наличием плеча при $\tau = 0,07—0,09$, которое более отчётливо выражено для потенциала ST2 [23]. Наличие этого плеча указывает на существование в воде молекул с ближайшим окружением, сильно отличающимся от тетраэдрического. В аморфных фазах при низкой температуре такие конфигурации исчезают. В

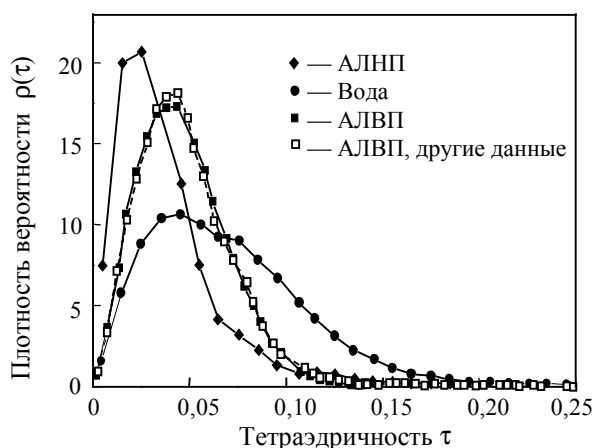


Рис. 2. Распределение тетраэдричности ближайшего окружения молекул воды в воде ($1,0 \text{ г/см}^3$, 301 К) и аморфных льдах низкой плотности ($0,94 \text{ г/см}^3$, 101 К) и высокой плотности ($1,17 \text{ г/см}^3$, 100 К)

этом смысле аморфные фазы более упорядочены, чем жидкость.

Пространственную структурную неоднородность по тетраэдричности мы анализировали методом окраски сетки Делоне [10]. Сетка Делоне соединяет рёбрами центры молекул, являющихся геометрическими соседями, т.е. имеющих общие грани своих многогранников Вороного. Отметим, что сетка Делоне не имеет непосредственного отношения к сетке водородных связей. Если структура сетки водородных связей определяется характером межмолекулярных взаимодействий, которые в силу тетраэдрической направленности реализуют её примерно четверную координацию, то сетка Делоне характеризует исключительно пространственное расположение молекул, и в этой структуре количество сходящихся в её узле рёбер равно числу геометрических соседей молекулы, которое для жидкой воды составляет в среднем 16 молекул [24]. Отметим также, что в отличие от сетки водородных связей сетка Делоне строится в компьютерном эксперименте однозначным образом. Процедура окраски сетки заключается в том, что на сетке оставляются только молекулы с определёнными структурными характеристиками.

В качестве примера на рис. 3а приведена окрашенная сетка Делоне, где оставлены 20% молекул с наименьшим значением тетраэдричности τ , а на рис. 3б — 20% молекул с наибольшим значением τ для воды при 301 К (см. также [20, 23]). Видно, что молекулы обоих типов расположены в пространстве неслучайно: молекулы с более правильным тетраэдрическим окружением объединяются в кластеры, которые чередуются с кластерами из молекул с более искажённым тетраэдрическим окружением. Эти кластеры не являются компактными ассоциатами, а образуют рыхлые разветвлённые сети, пронизывающие всю структуру. Линейный размер областей неоднородности составляет $8\text{--}10 \text{ Е}$. Данная картина структурной неоднородности на глаз не отличается от подобных картин для АлНП при 101 К и АлВП при 100 К .

Неоднородность по локальной плотности

Структурная неоднородность выявляется ещё лучше, если сетку Делоне окрашивать по величине объёма многогранника Вороного (см. также [20]). В этом случае кластеры молекул разного сорта более компактны, а их пространственная разделённость ещё более очевидна. Координационное число узлов в кластерах здесь бывает значительно больше четырёх. Это означает, что кластеру принадлежат не только ближайшие, но и достаточно удалённые соседи.

Динамическая неоднородность воды и аморфных льдов

Интересно выяснить, как различие в ближайшем окружении молекул воды в водных системах влияет на их динамику. Для этой цели мы выделяли молекулы, сохраняющие принадлежность к определённому структурному классу в течение достаточно большого времени, и при повторном моделировании с тех же начальных условий определяли интересующие нас динамические характеристики выделенных молекул. На рис. 4 приведена временная зависимость среднего квадрата смещения центра масс молекулы воды от начального положения для всей системы в целом и для молекул с наиболее правильным и наиболее искажённым тетраэдрическим окружением. Видно, что подвижность у молекул с более правильным тетраэдрическим окружением мень-

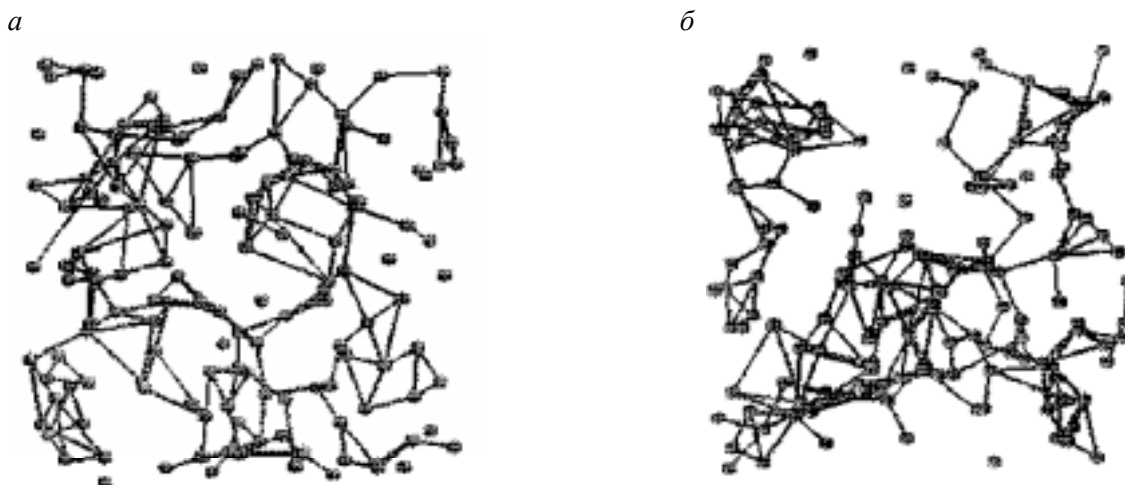


Рис. 3. Пространственная локализация молекул воды с разной тетраэдричностью ближайшего окружения для воды при 301 К :

а — 20% молекул с окружением, близким к правильному тетраэдру; б — 20% молекул с наиболее искажённым окружением

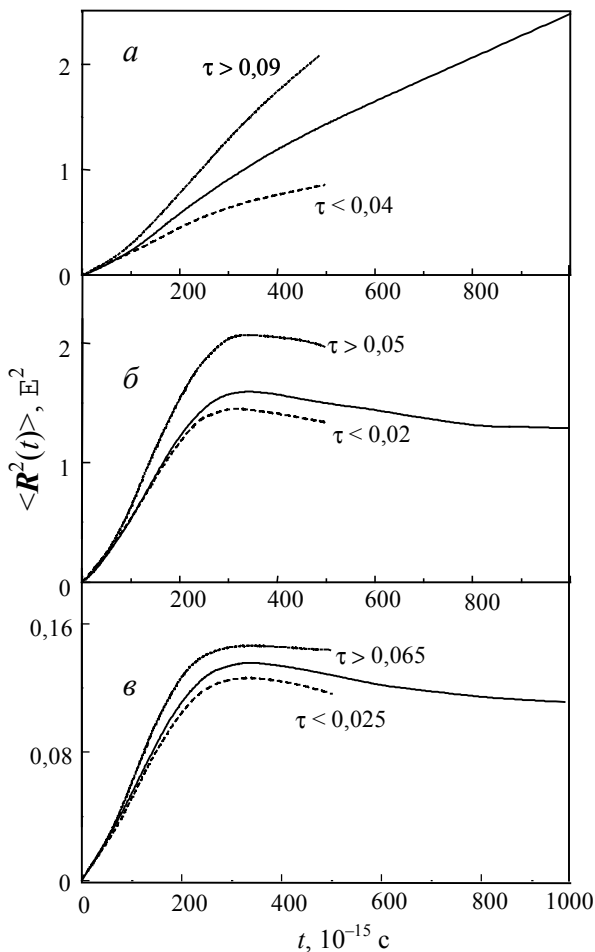


Рис. 4. Зависимость от времени среднего квадрата смещения центра масс молекулы воды для воды при 301 К (а), АЛНП при 101 К (б) и АЛВП при 100 К (в):

сплошные кривые — для всей системы в целом; штриховые кривые — для молекул с окружением, близким к правильному тетраэдру; точечные кривые — для молекул с сильно искажённым ближайшим окружением

ше, чем у молекул с более искажённым окружением. Та же зависимость была построена для 20% молекул воды с наибольшими значениями объёма многогранника Вороного и 20% с наименьшими значениями [20]. Как и следовало ожидать, у молекул с менее плотным локальным окружением подвижность оказалась выше.

Для всех указанных структурных типов были рассчитаны также спектры частот трансляционных и либрационных колебаний. Для этого по данным компьютерного эксперимента были определены автокорреляционные функции скорости центра масс молекул и атомов водорода и рассчитаны плотности колебательных состояний

$$\rho(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(0) \rangle} (\cos \omega t) dt$$

где $\mathbf{v}(t)$ — соответствующая скорость, угловые скобки означают усреднение либо по всем молекулам системы, либо по молекулам нужного структурного типа.

Типичные результаты представлены на рис. 5 (см. также [20, 23]). Например, видно, что молекулы с хорошим тетраэдрическим окружением, равно как и молеку-

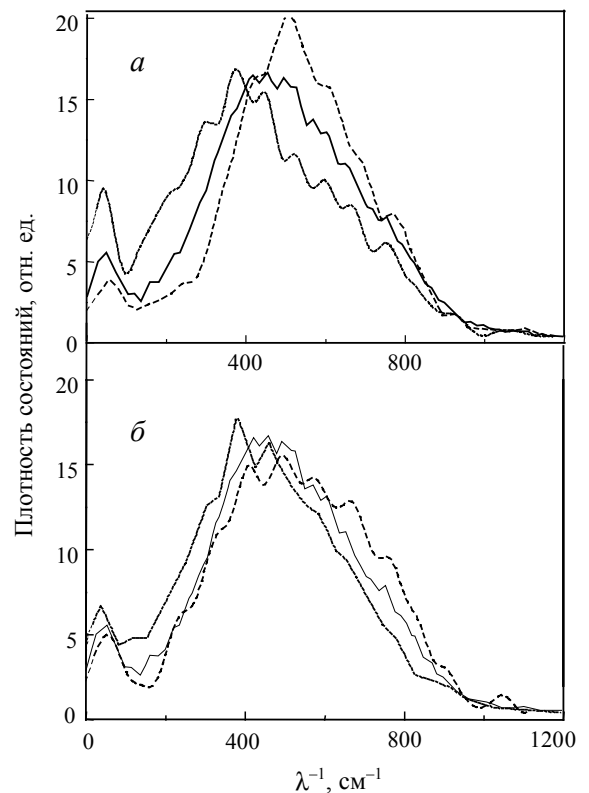


Рис. 5. Плотность колебательных состояний для атомов водорода молекул воды в воде при 301 К:

сплошные кривые — для всей системы в целом, $\langle V \rangle = 30,11 \text{ Å}^3$; штриховые кривые — для молекул с более правильным тетраэдрическим окружением, $\tau < 0,04$ (а) или молекул с более плотным локальным окружением, $V < 26,75 \text{ Å}^3$ (б); точечные кривые — для молекул с более искажённым тетраэдрическим окружением, $\tau > 0,09$ (а) или менее плотным локальным окружением, $V > 32,75 \text{ Å}^3$ (б)

лы в более плотном окружении (с меньшим объёмом многогранника Вороного) имеют менее интенсивные низкочастотные компоненты трансляционных колебаний (пик при $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$). Еще большее отличие наблюдается для спектров либрационных колебаний (в области $300\text{—}900 \text{ cm}^{-1}$).

Влияние окружения на динамику молекул воды в кристаллических льдах

В кристаллических льдах кристаллографически неэквивалентные молекулы имеют разное окружение, поэтому их динамические свойства также должны различаться. Мы рассмотрели это различие на примерах льдов II и IX. Данные модификации содержат по два кристаллографически различающихся типа молекул воды, причём ввиду протонной упорядоченности этих льдов ближайшее окружение у молекул, принадлежащих одному и тому же кристаллографическому типу, устроено одинаковым образом. В компьютерном эксперименте мы рассчитывали те же динамические характеристики, что и для аморфных льдов. Метод молекулярной динамики позволил рассмотреть динамические свойства молекул воды как для всей системы в целом, так и отдельно для каждого кристаллографического типа. На рис. 6 представлена зависимость $\langle R^2(t) \rangle$, а на

рис. 7 частотные спектры для одного из случаев (см. также [21, 22]).

Заключение

Полученные в настоящей работе уточнённые параметры критерия водородной связи позволяют полнее исследовать сетку водородных связей в водных систе-

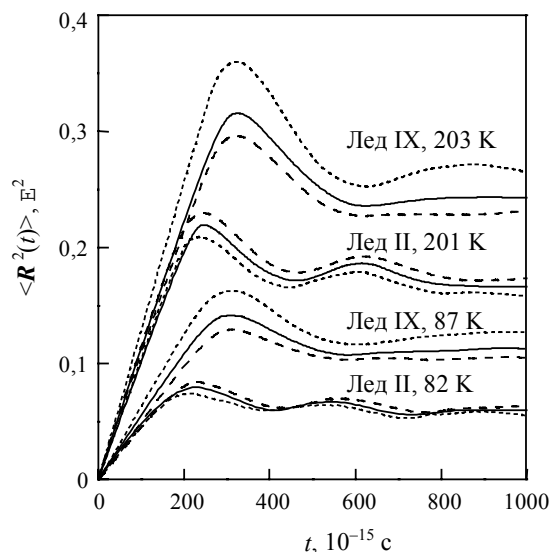


Рис. 6. Зависимость от времени среднего квадрата смещения центра масс молекулы воды во льдах II и IX при разных температурах для всего кристалла в целом (сплошные линии) и для молекул разных структурных типов (штриховые и точечные линии)

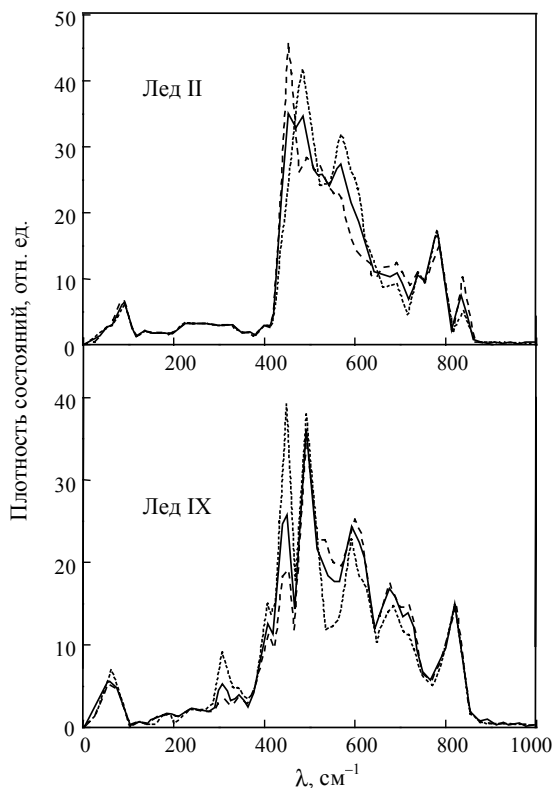


Рис. 7. Плотность колебательных состояний для атомов водорода молекул воды во льдах II и IX:

сплошные линии — вся система в целом;
штриховые линии — молекулы одного структурного типа;
точечные линии — молекулы другого структурного типа

мах. Знание типичных времён жизни водородной связи и времён существования отдельных ассоциатов в воде не только представляет самостоятельный интерес, но и дает возможность продвинуться в понимании механизма молекулярной подвижности в этой жидкости. Рассмотренная в работе картина пространственной структурной и динамической неоднородности в воде и аморфных льдах расширяет наши представления о строении этих некристаллических конденсированных водных фаз. Изучение вкладов молекул разных кристаллографических типов в колебательные спектры льдов также представляет самостоятельный интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-32323а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernal J.D. Proc. Roy. Soc. London, 1964, v. A280, p. 299—3.
2. Бернал Дж. В кн.: Рост кристаллов. М.: Наука, 1965. Т. V, с. 149—162.
3. Маленков Г.Г. В сб.: Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1984, с. 41—76.
4. Дьяконова Л.П., Маленков Г.Г. Ж. структур. хим., 1979, т. 20, № 5, с. 854—861.
5. Falk M., Knop O. In: Water: A Comprehensive Treatise. V. 2. Ed. F. Franks. London: Plenum Press, 1973.
6. Sarkisov G.N., Malenkov G.G., Dashevsky V.G. Molec. Phys., 1974, v. 27, p. 1249—1269.
7. Rahman A., Stillinger F.H. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3336.
8. Маленков Г.Г., Франк-Каменецкий М.М., Гривцов А.Г. Ж. структур. хим., 1987, т. 28, № 2, с. 81.
9. Гривцов А.Г. В кн.: Метод молекулярной динамики в физической химии. Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996, с. 85—108.
10. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: НИЦ ОИГТМ СО РАН. Изд-во СО РАН, 2000.
11. Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I. J. Non-Cryst. Solids, 1987, v. 94, p. 402—406.
12. Jedlovsky P. J. Chem. Phys., 1999, v. 111, № 13, p. 5975.
13. Kiselev M., Poxleitner M., Seitz-Beywl J., Heinzinger K. Z. Naturforsch., 1993, Bd. 48a, S. 806—810.
14. Vaisman I.I., Brown F.K., Tropsha A. J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 5559—5564.
15. Poltev V.I., Grokhilina T.I., Malenkov G.G. J. Biomol. Struct. Dyn., 1984, v. 2, № 2, p. 413—429.
16. Балабаев Н.К. В кн.: Метод молекулярной динамики в физической химии. Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996, с. 258—279.
17. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. Там же. с. 204—234.
18. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. Изв. РАН. Сер. физ., 2000, т. 64, № 8, с. 1469—1474.
19. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. J. Molec. Liq., 1999, v. 82, p. 27—38.
20. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. Ж. структур. хим., 2001, т. 42, № 4.
21. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Аверкиев А.А. Там же, 2001, т. 42, № 1, с. 10—20.
22. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A., Averkiev A.A., Natkaniec I., Smirnov L.S., Bobrowicz-Sarga L., Bragin S.I. High Pressure Research., 2000, v. 17, p. 273—280.
23. Наберухин Ю.И., Лучников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А. Ж. структур. хим., 1997, т. 38, № 4, с. 713—722.
24. Гайгер А., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. Там же, 1992, т. 33, № 2, с. 79—87.