

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМПЛИТУДНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛЕКТИВНЫХ КОЛЕБАНИЙ АМОРФНЫХ ЛЬДОВ

Модельные структуры аморфных льдов низкой (LDA), высокой (HDA) и сверхвысокой (VHDA) плотности были получены методом молекулярной динамики (МД). Функции радиального распределения и плотности колебательных состояний полученных структур, рассчитанные методом решеточной динамики, согласуются с экспериментальными данными. Подтверждено наличие коллективных, свойственных кристаллам, явлений в аморфных льдах. Показано, что амплитуды локализованных колебаний более чем в десять раз превышают амплитуды делокализованных колебаний. Распределение количества молекул по амплитудам трансляционных и либрационных колебаний, а также по значениям потенциальной энергии показало сходство со свойствами кристаллов.

Ключевые слова: структура аморфных льдов, колебания молекул, компьютерное моделирование.

Введение

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 охлаждении. Также представляют интерес особенности структуры неупорядоченных аморфных фаз воды, отличающие ее от других конденсированных фаз. Фазовый переход Ih (гексагональный лед)-HDA при 77 К и 1,2 ГПа и фазовый переход HDA-LDA при нагреве до 177 К были открыты в 1984 г. [1; 2]. Исследование свойств подобных структур играет важную роль в изучении природы кристаллоподобных свойств колебаний молекул в аморфных веществах, которые были экспериментально [3] обнаружены в аморфных льдах. В 2001 г. была получена третья аморфная фаза твердой воды (лед VHDA) [4] изобарическим нагревом льда HDA с 77 до 165 К при 1,1 ГПа и до 177 К при 1,9 ГПа. Выяснение причин аномальных структурных переходов в аморфных льдах является важным для понимания природы аморфных тел, что также важно для нахождения теоретически предсказанной второй критической точки воды [5] и понимания

природы коллективных явлений в аморфных веществах. Термодинамические свойства вещества определяются, главным образом, колебательным спектром и потенциальной энергией взаимодействия молекул. Для льдов вклад кинетической составляющей в свободную энергию может достигать 20 %, что обуславливает большой интерес к фоновому спектру различных фаз воды.

Целью данной работы являлось изучение амплитуд колебаний, в которых участвует наибольшее количество молекул воды, рассмотрение трансляционных и либрационных составляющих, изучение распределения количества молекул по потенциальным энергиям. Ранее [6] были получены результаты, доказывающие правильность построенной модели и кристаллоподобие некоторых характеристик аморфных льдов.

Детали вычислений

Для расчетов использовался модифицированный потенциал SPC/E. Силы Ван-дер-Ваальса и Кулона описывают характер межмолекулярного взаимодействия, также учитывались силы отталкивания, возникающие согласно принципу Паули о запрещении проникновения электронных оболо-

чек атомов друг в друга. Равновесное расстояние О-Н было принято равным 1,0 Å, равновесный Н-О-Н угол – 109°47'. Молекулы воды считались жесткими.

Энергетический вклад сил Ван-дер-Ваальса рассчитывался в рамках потенциала Леннард – Джонса, размерные и энергетические константы были приняты равными 3,1556 Å и 0,65063 кДж/моль соответственно. Результирующие экранированные заряды кислорода и водорода в кулоновской части взаимодействия были приняты равными $-0,8476 |e|$ и $+0,4238 |e|$ соответственно, где e – заряд электрона. Для проведения расчетов были использованы суперячейки аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотностей, содержащие по 512 молекул воды. Были учтены периодические граничные условия, что минимизирует влияние границ.

При помощи программного пакета TINKER¹ были получены различные промежуточные структуры из кристаллического льда кубической структуры Ic. Была проведена оптимизация положения молекул воды этих структур методом сопряженных градиентов, сутью которого является поиск минимума потенциальной энергии частиц. Данная процедура позволяет найти равновесные положения молекул и далее рассматривать квазигармонические колебания вблизи точек равновесия (основной принцип метода решеточной динамики). Частоты, амплитуды и волновые векторы колебаний были получены из расчета собственных векторов и собственных значений динамической матрицы структур аморфных льдов. Более подробную информацию о методе решеточной динамики можно найти в [7]. Расчет собственных векторов и собственных значений динамической матрицы является очень требовательным как к объему оперативной памяти, так и к процессорным мощностям. Программное обеспечение, позволяющее проводить такие расчеты, а также использовать метод сопряженных градиентов, было разработано в лаборатории статистической термодинамики конденсированных фаз ИХХ СО РАН. Используемый спектр программ дает возможность для широкого исследования динамических свойств аморфных льдов.

Результаты и обсуждение

Рассматриваемые структуры аморфных льдов HDA, LDA и VHDA были получены оптимизацией промежуточных структур сжатого льда Ic сжатием до 1,4 ГПа при температуре около 77 К (HDA), нагревом до 140 К при атмосферном давлении (LDA), нагревом под давлением 1,4 ГПа до 150 К (VHDA). При этом структуры ячеек льдов LDA и VHDA были получены из структуры HDA. Доказательство правильности и согласование с экспериментальными данными построенной модели приведено в [6; 8]. Сеть водородных связей, которая объединяла все молекулы изучаемой модели [9], не была разорвана при описанных фазовых переходах в аморфных льдах, однако была сильно деформирована.

Одной из наиболее важных сторон исследования аморфных веществ является изучение энергетических характеристик аморфных льдов. Потенциальная энергия молекул в веществах, имеющих кристаллическую структуру, принимает приблизительно одинаковые значения для каждой молекулы льда при учете того, что границы и граничные условия отсутствуют в случае бесконечного кристалла. Для ослабления влияния граничных условий создана специальная модель ячейки аморфного льда.

На рис. 1 представлено распределение количества молекул воды аморфных льдов по их потенциальным энергиям при температурах образования этих льдов и атмосферном давлении, а также для кристаллического льда Ic при температуре 77 К и атмосферном давлении, что позволяет исследовать эти вещества в областях их стабильности.

Сравнение этих распределений для аморфных льдов показывает схожесть форм, хотя ближние порядки этих льдов различаются. В области от -60 до -50 кДж/моль имеются ярко выраженные пики распределения, которые находятся в непосредственной близости от потенциальной энергии молекул воды кристаллического льда Ic. Это качество говорит о наличии частично упорядоченной структуры в ближнем порядке, а также о кристаллоподобии аморфных льдов. Ближний порядок аморфного льда LDA составляет 4 молекулы воды, аморфного льда HDA – 5, а аморфного льда VHDA – 6. Тот факт, что каждая молекула воды может

¹ Schnieders M. TINKER. URL: <http://dasher.wustl.edu/tinker/>

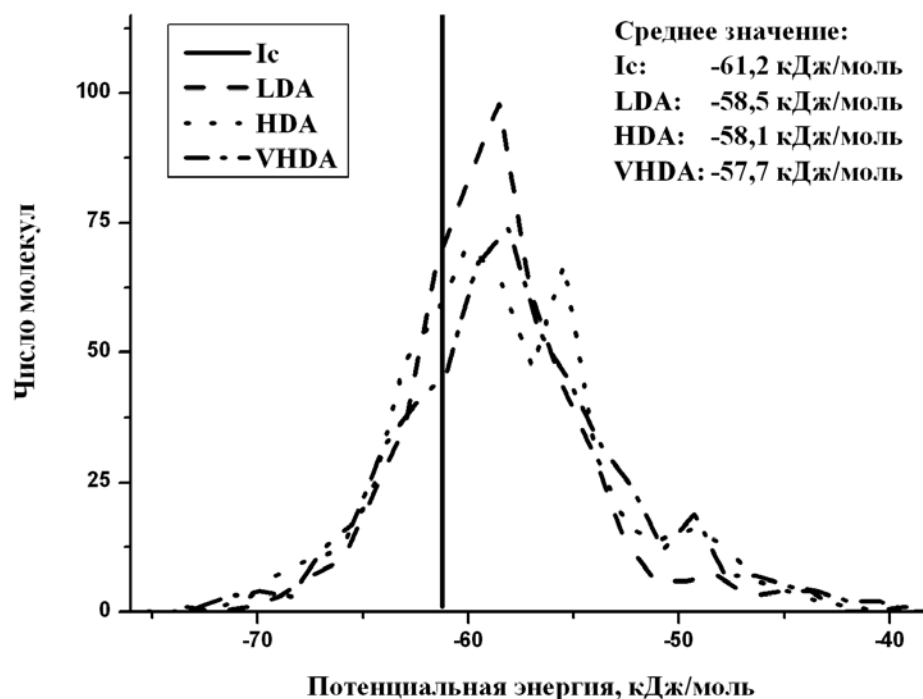


Рис. 1. Распределение числа молекул по потенциальным энергиям. Вертикальной линии соответствует распределение для льда Ic, все 512 молекул которого имеют равные значения потенциальной энергии

образовать лишь четыре водородные связи, объясняет отсутствие дополнительных пиков распределения, соответствующего льду LDA, и некоторое уширение графиков распределения льдов HDA и VHDA.

Колебательные характеристики полученных моделей исследовались в диапазоне частот $[0; 1000]$ $1/\text{см}$ (что приблизительно соответствует промежутку от 0 до 30 ТГц). Промежуток $[0; \sim 300]$ $1/\text{см}$ соответствует частотам трансляционных колебаний для льда Ih, а промежуток $[\sim 500; 1000]$ $1/\text{см}$ соответствует частотам либрационных (вращательных) колебаний для льда Ih. Иначе говоря, для кристаллического льда существует щель в спектре между трансляционными и либрационными колебаниями. Это значит, что ни одна молекула не колеблется с частотой, величина которой лежит в промежутке $[\sim 300; \sim 500]$ $1/\text{см}$. Однако аналогичное распределение по частотам молекул воды аморфных льдов имеет ряд отличий. В аморфных льдах, в области щели, вследствие разрушения дальнего порядка и деформации водородных связей появляются

частоты, когерентность колебаний кристаллического льда нарушается. Как видно из рис. 1, большая часть молекул продолжает оставаться в минимумах потенциальной энергии, что дает основной вклад в фоновый спектр.

Для определения числа молекул, участвующих в различных колебаниях, была рассчитана доля участия p_j (Participation Ratio, PR) для всех колебательных мод по следующей формуле:

$$p_j = \left(\sum_i^N |\vec{u}_i^j|^2 \right)^2 \left(N \sum_i^N |\vec{u}_i^j|^4 \right)^{-1},$$

где $\vec{u}_i^j$ — вектор смещения от равновесного положения i -го атома, участвующего в j -м колебании. Значения параметра PR представлены на рис. 2. Частоты наиболее локализованных колебаний находятся в области щели (300–500 $1/\text{см}$) между трансляционными и либрационными колебаниями. В таких колебаниях участвует не более 10 % молекул, которые образуют кластеры, связанные водородной связью, что было под-

тверждено в работах [10; 11]. В областях от 0 до 300 1/см и от 500 до 1000 1/см находятся частоты, в колебаниях с которыми участвует более 30 % молекул. Также существуют области (0–100 1/см и 600–700 1/см), PR в которых превышает 50 %. Показано, что эти молекулы распределены по всему объему [9]. В областях 0–50 1/см находятся частоты, PR которых достигает 70 %, что сви-

детельствует о коллективных явлениях в аморфных льдах.

Для более детального изучения были выбраны коллективные колебания (с максимальным значением Participation Ratio) для каждого льда соответственно, т. е. низкочастотные трансляционные колебания. На рис. 3 представлен график распределения молекул по значению амплитуды колебаний

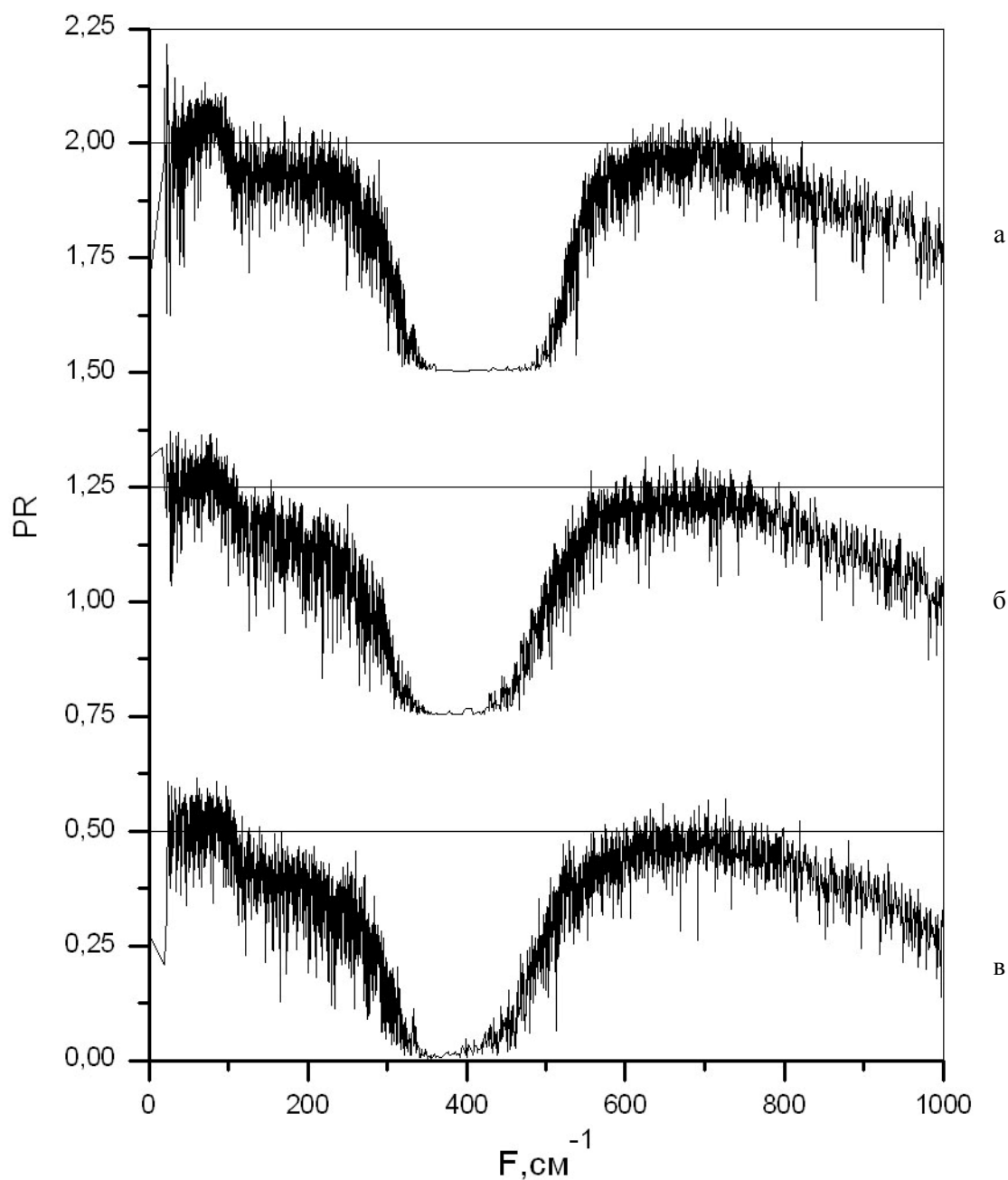
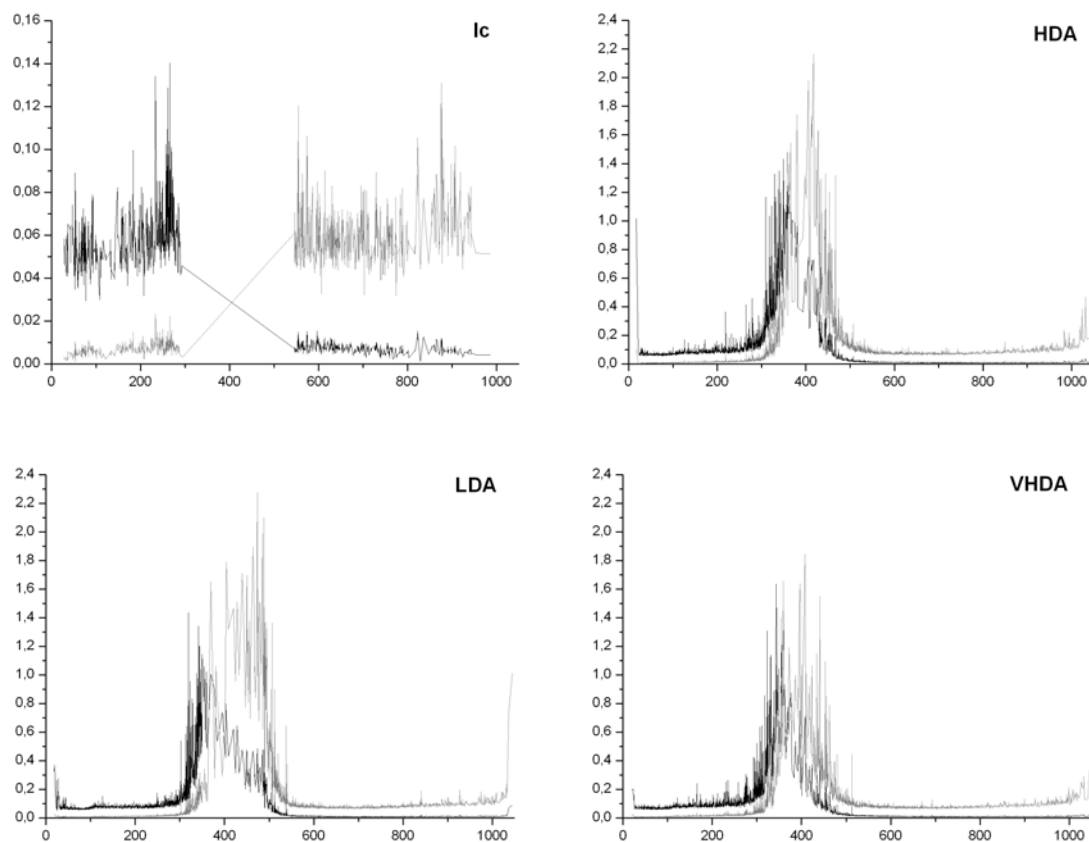
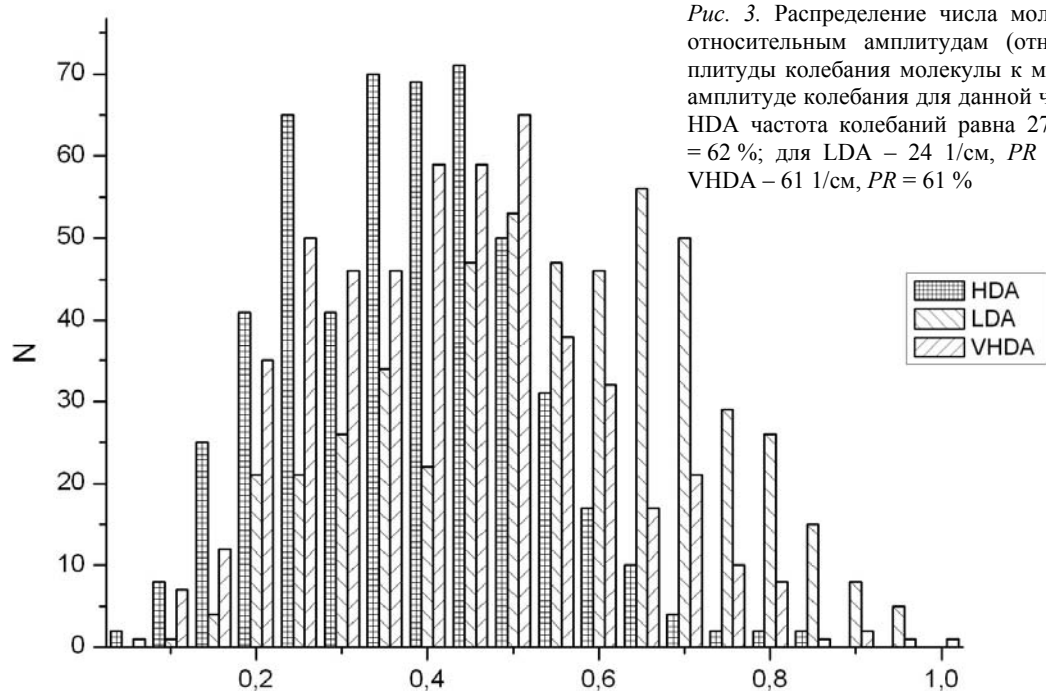


Рис. 2. Значения PR для льдов HDA (а), LDA (б) и VHDA (в) во всей области частот (F) решеточных колебаний (0 ~ 1000 1/см)



с нормировкой на максимальную амплитуду. Наблюдаемый на графике пик ($\sim 0,4$) означает, что большинство молекул, участвующих в коллективных колебаниях, имеют амплитуды, слабо отличающиеся друг от друга. Значение максимальной амплитуды во всех трех случаях составляло доли ангстрема.

Далее была изучена зависимость нормированного на PR среднего значения амплитуды колебания от частоты этого колебания. На рис. 4 приведено сравнение амплитуд трансляционной и либрационной составляющих колебания, приведено сравнение с кубическим льдом Ic. Видно, что вне щели, находящейся между трансляционной и либрационной составляющими колебательного спектра, зависимости нормированных средних значений амплитуд ведут себя одинаково и имеют близкие значения. Однако имеется существенное различие в поведении в области щели. Исходя из рис. 4 можно сделать вывод, что локализованные в щели колебания имеют сравнительно высокие амплитуды и низкую долю участия. Этим можно объяснить характерные для аморфных веществ свойства теплопроводности: имея высокие значения амплитуды колебания, тепло может более эффективно рассеиваться на фонах молекулярных кластеров, колеблющихся с частотами, лежащими в области щели между трансляционными и вращательными колебаниями.

Наличие максимумов в распределениях по потенциальным энергиям и по относительным амплитудам говорят о кристаллоподобном поведении аморфных льдов и возможности коллективных проявлений динамических и термодинамических свойств.

Заключение

Рассмотрены коллективные явления в модельных структурах аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Молекулы в каждом из этих льдов участвуют в кристаллоподобных колебаниях и имеют распределение количества молекул с потенциальной энергией, характерной для каждой модели.

Показано существование колебаний, в которых участвует более половины молекул в рассматриваемых моделях. При этом значения амплитуд колебаний этих молекул лежат в небольшом отрезке, что является одним из проявлений кристаллоподобного

поведения аморфных льдов. Была выяснена зависимость нормированного среднего значения амплитуды колебания от частоты.

Результаты данной работы могут быть полезны в исследовании и поиске проявлений коллективных или кристаллоподобных свойств аморфных веществ.

Список литературы

1. *Mishima O., Calvert L. D., Whalley E.* 'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: A New Method of Making Amorphous Solids // *Nature*. 1984. Vol. 310. P. 393–395.
2. *Mishima O., Calvert L. D., Whalley E.* An Apparently First-Order Transition between Two Amorphous Phases of Ice Induced by Pressure // *Nature*. 1985. Vol. 314. P. 76–78.
3. *Sette F., Krisch M. H., Masciovecchio C., Ruocco G., Monaco G.* Dynamics of Glasses and Glass-Forming Liquids Studied by Inelastic X-ray Scattering // *Science*. 1998. Vol. 280. P. 1550–1556.
4. *Loerting T., Salzmann C., Kohl I., Mayer E., Hallbrucker A.* A Second Distinct Structural «State» of High-Density Amorphous Ice at 77 K and 1 bar // *Physical Chemistry. Chemical Physics*. 2001. Vol. 3. P. 5355–5357.
5. *Mishima O., Stanley E.* The Relationship between Liquid, Supercooled and Glassy Water // *Nature*. 1998. Vol. 396. P. 329–335.
6. *Гец К. В., Субботин О. С., Белослудов В. Р.* Теоретическое исследование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // *Теплофизика и аэромеханика*. 2009. Т. 16. С. 771–776.
7. *Белослудов В. Р., Лаврентьев М. Ю., Сыскин С. А., Дядин Ю. А.* Решеточная динамика льдов Ih и Ic и каркаса клатратного гидрата кубической структуры 1. Препринт СО АН СССР. Новосибирск, 1987. № 87-4. 43 с.
8. *Finney J. L., Bowron D. T., Soper A. K., Loerting T., Mayer E., Hallbrucker A.* Structure of a New Dense Amorphous Ice // *Phys. Rev. Lett*. 2002. Vol. 89. No. 20. P. 205503–205504.
9. *Subbotin O. S., Belosludov V. R., Inerbaev T. M., Belosludov R. V., Kawazoe Y.* Modeling of the Structure and Vibrational Properties of LDA, HDA, and VHDA Amorphous Ices // *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 36. P. 253–257.
10. *Klug D. D., Whalley E., Svensson E. C., Root J. H., Sears V. F.* Densities of Vibrational

States and Heat Capacities of Crystalline and Amorphous H_2O Ice Determined by Neutron Scattering // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. No. 2. P. 841–844.

11. Tse J. S., Klug D. D., Tulk C. A., Svensson E. C., Swainson I., Shpakov V. P., Belosludov V. R. Origin of Low-Frequency Local Vibrational Modes in High Density Amorphous Ice // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 3185–3193.

Material received in the rare collection 05.07.2012

K. V. Gets, O. S. Subbotin

THEORETICAL STUDY OF COLLECTIVE VIBRATION AMPLITUDE PROPERTIES OF AMORPHOUS ICES

Model structures of low (LDA), high (HDA) and very high (VHDA) density amorphous ices were obtained using the Molecular Dynamics method (MD). Radial distribution function and function of vibrational density of states calculated through the lattice dynamics method are in good agreement with experimental data. The existence of collective vibrations taking part in amorphous ices was confirmed. It was shown that the amplitudes of localized vibrations are more than ten times higher than amplitudes of delocalized vibrations. Molecular distribution on the amplitude of translational and libration vibrations and molecular distribution on the values of potential energy represented the similarity of the amorphous ices properties to crystal ones.

Keywords: amorphous ice structure, molecular vibrations, computer simulation.