

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Изучение структурных свойств водного кластера $(\text{H}_2\text{O})_6$ в зависимости от его плотности при температурных переходахА. В. Хахалин^а, О. Н. Градобоева, Я. Н. Ширшов^б*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.**E-mail: ^аavkhakhalin@mail.ru, ^бyns@bk.ru*

Статья поступила 26.04.2012, подписана в печать 25.07.2012.

Методом Монте-Карло с функцией Метрополиса проведено моделирование водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_6$ при трех различных температурах ($T_1 = 273$ К; $T_2 = 298$ К; $T'_1 = 373$ К) и плотностях ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³; $\rho_2 = 0.9167$ г/см³; $\rho_3 = 0.00059$ г/см³) системы. Установлено, что при температурных переходах от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T'_1 = 373$ К до $T_2 = 298$ К среднее количество сохранившихся наиболее вероятных типов конфигураций при $\rho_1 = 0.9998$ г/см³ меньше, чем при $\rho_3 = 0.00059$ г/см³. Данный результат был получен на фоне следующих неизменных параметров исследуемой системы при тех же температурных переходах для каждой из трех плотностей: 1) среднее количество сохранившихся наиболее вероятных типов конфигураций; 2) среднее значение доли весовых коэффициентов наиболее вероятных типов конфигураций; 3) средняя потенциальная энергия. Так же был выявлен тип конфигураций, сохраняющийся среди наиболее вероятных типов конфигураций для всех плотностей ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³; $\rho_2 = 0.9167$ г/см³; $\rho_3 = 0.00059$ г/см³) системы при температурных переходах от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T'_1 = 373$ К до $T_2 = 298$ К.

Ключевые слова: кластер, наиболее вероятные типы конфигураций, молекула воды, метод Монте-Карло, фазовый переход, структурные свойства.

УДК: 539.2. PACS: 61.20.Ja.

Введение

Физико-химические свойства воды в жидком состоянии отличаются по способу ее получения. Все такие способы можно разделить на две группы — с фазовым переходом и без него. К первой группе относятся таяние льда (талая вода) и конденсация пара (конденсированная вода), ко второй — фильтрация и получение воды в результате физических воздействий и (или) химических реакций. Два фазовых перехода (лед-вода и пар-вода) наиболее распространены на Земле в качестве способов получения воды в жидком состоянии.

В настоящее время известно 15 кристаллических модификаций льда. При нормальном атмосферном давлении лед представлен главным образом одной кристаллической модификацией, кристаллизующейся в гексагональной сингонии (лед I_h). Во льду I_h каждая молекула H_2O окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, находящимися на одинаковых расстояниях от нее, равных 2.76 Å и размещенных в вершинах правильного тетраэдра. Все остальные фазы льда отличаются друг от друга геометрическим расположением молекул воды и водородных связей и могут быть получены при других наборах параметров температуры и давления.

При плавлении льда дальний порядок размещения молекул H_2O изменяется на ближний порядок их расположения. Необходимо упомянуть, что в свежем расплаве льда даже при температуре около 298 К сохраняются типичные для кристаллической фазы кластеры из молекул воды, например гексагональные.

Конденсация пара происходит при изотермическом сжатии, адиабатическом расширении или охлаждении пара. Он является наиболее разряженным агрегатным состоянием воды, но в нем тоже наблюдаются кластеры из молекул H_2O . Однако их средние концентрации в объеме и количество образующих молекул меньше, чем в других агрегатных состояниях воды. Тем не менее данные кластеры тоже могут сохраняться при температурных переходах. В газовой фазе интенсивность взаимодействия связанных молекул с внешними частицами меньше, чем в конденсированной фазе. Вместе с большой гибкостью водородных связей это дает возможность водным кластерам с более высокими значениями потенциальной энергии, чем в кристаллической фазе, не распадаться.

Исследованию структурных свойств малого водного кластера $(\text{H}_2\text{O})_6$ в процессе температурных переходов посвящена данная статья.

1. Методика проведения эксперимента

В настоящей работе основное внимание было сконцентрировано на влиянии внешних физических факторов (температура, плотность) на характер изменения структуры воды, представленной кластером из 6 молекул, расположенных в ограниченном объеме. В нашем случае исследовались: лед ($\rho_2 = 0.9167$ г/см³), вода ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³) и водяной пар ($\rho_3 = 0.00059$ г/см³) при трех различных температурах ($T_1 = 273$ К; $T_2 = 298$ К; $T'_1 = 373$ К). В качестве модели была выбрана единая геометрическая (жесткая) модель молекулы воды Полтева-Маленкова (PM) [1].

В настоящей работе был выбран метод Монте-Карло (МК), так как он дает полную информацию о конфигурационных характеристиках системы. Реализация того или иного ансамбля в методе МК должна опираться на правильный учет состояний, проходимых системой в конфигурационном пространстве. Например, в микроканоническом ансамбле все состояния имеют априорно равные веса, в каноническом ансамбле некоторым состояниям присваиваются разные веса.

Существует несколько вариантов метода МК, из которых для наших задач был выбран вариант, разработанный Метрополисом с соавторами [2] и получивший в последние годы широкое применение. Он основан на использовании наиболее вероятных конфигураций. Данный метод позволяет вычислить эти характеристики путем усреднения по существенной выборке состояний (молекулярных конфигураций), получаемых в результате случайного блуждания (цепь Маркова) в конфигурационном пространстве изучаемой системы.

Начальная конфигурация системы каждый раз задавалась произвольной в рамках одного из трех используемых в работе значений ее плотности. Далее, на каждом шаге происходил последовательный перебор всех молекул H_2O со смещением и поворотом каждой из них.

Величина смещения каждой молекулы воды в направлении случайно выбираемой на каждом шаге одной из трех осей координат x, y, z задавалась следующим выражением [3]:

$$\Delta = (2 \cdot \text{Random} - 1) \cdot A \cdot \sqrt{T}, \quad (1)$$

где Random — случайное число, принадлежащее отрезку $[0, 1]$; A — масштабный эмпирический коэффициент, равный 0.05, подобранный с учетом малости смещения молекулы воды на каждом шаге по сравнению с размерами самой молекулы воды; T — численное значение температуры системы в кельвинах.

Смещение каждой молекулы H_2O производилось одновременно с ее поворотом относительно случайно выбираемой одной из трех осей координат x, y, z , проходящих через центр атома кислорода молекулы воды, над которой производилась процедура поворота. Величина угла вращения молекулы воды определялась следующим образом:

$$\Delta\alpha = (2 \cdot \text{Random} - 1)A\sqrt{T}, \quad (2)$$

где A — масштабный эмпирический коэффициент, равный 0.05, подобранный с учетом малости изменения угла в радианах.

Температура системы T учитывалась с помощью бoльцмановского фактора $\exp(-\Delta E/kT)$, где ΔE — изменение энергии системы после смещения и поворота одиночной молекулы воды, k — постоянная Больцмана. После смещения и поворота каждой молекулы H_2O происходит следующее сравнение.

1. Если $\Delta E < 0$, то принимаются ее новые координаты.

2. Если $\Delta E \geq 0$ и $\exp(-\Delta E/kT) \geq \xi$, то принимаются ее новые координаты (ξ — случайное число, равномерно распределенное в интервале $[0, 1]$).

3. Если $\Delta E > 0$ и $\exp(-\Delta E/kT) < \xi$, то ее координаты остаются прежними, какими они были до смещения и поворота.

Вероятные конфигурации получались в кластерах шести молекул воды. Вычисления производились методом МК при трех разных значениях температуры ($T_1 = 273$ К; $T_2 = 298$ К; $T'_1 = 373$ К) и трех значениях плотности ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³; $\rho_2 = 0.9167$ г/см³; $\rho_3 = 0.00059$ г/см³).

Структурные свойства вероятных конфигураций водных кластеров исследовались через особенности в сетке водородных связей. Каждая из них представлялась как набор водородосвязанных геометрических фигур. Последние представляли собой связанные ориентированные графы [4], вершины которых составляют атомы кислорода, а ребра — водородные связи между молекулами воды (ребро направлено от водорода, являющегося акцептором электронов, к кислороду — донору).

Метод сравнения двух конфигураций кластеров, состоящих из одинакового количества молекул воды, осуществлялся по следующим признакам [5]:

1) количество молекул воды, входящих в первую координационную сферу примесной частицы;

2) количество водородосвязанных фигур из молекул воды (сюда же входят не связанные водородными связями «одиночные» молекулы воды);

3) количество молекул воды в каждой водородосвязанной фигуре (количество вершин графов);

4) количество водородных связей в каждой водородосвязанной фигуре (количество ребер графов);

5) количество образованных каждой молекулой воды в водородосвязанной фигуре водородных связей (степень вершин графов).

В настоящей работе водные кластеры не содержали примесных частиц, поэтому координационная сфера принималась равной нулю и в расчетах не учитывалась.

В случае отсутствия различий во всех вышеперечисленных характеристиках у двух сравниваемых конфигураций водных оболочек считалось, что они принадлежат одному типу конфигураций из сеток водородных связей.

Для описания каждого типа конфигурации использовались две следующие таблицы, описывающие матрицу его структурных свойств:

1) таблица всех первых атомов водорода в молекулах воды с указанием номеров молекул воды, с которыми образуется водородная связь;

2) таблица всех вторых атомов водорода в молекулах воды с указанием номеров молекул воды, с которыми образуется водородная связь.

Строки в таблицах соответствовали номерам молекул воды в системе. Их номер содержался в 1-м столбце. Во втором и последующих столбцах указывался номер молекулы воды, с которым 1-й или 2-й атом водорода соответствующей молекулы воды образовывал водородную связь. Если 1-й или 2-й атом водорода в молекулах воды не участвует в образовании водородной связи с конкретной молекулой воды, то вместо ее номера в этих столбцах ставилось число -1 . Количество столбцов было выбрано таким образом, чтобы описать не более трех водородных связей, приходящихся на один атом водорода молекулы воды. Этого количества достаточно для корректного описания

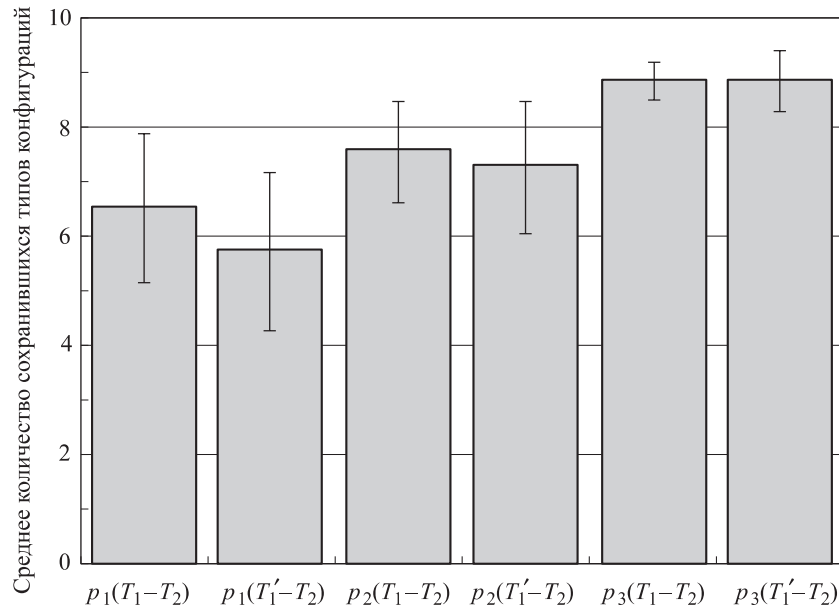


Рис. 1. Зависимость среднего количества сохранившихся наиболее вероятных типов конфигураций от плотности системы при различных температурных переходах. В скобках указана начальная и конечная температуры системы

связей, так как в нашем эксперименте участвовало небольшое количество молекул.

Данный метод позволяет выявить все уникальные типы конфигураций из сеток водородных связей, возникающих в процессе теплового движения (за исключением эффекта хиральности), рассчитать весовые коэффициенты их появления в 10 000 выборок.

В настоящей работе рассматривались только первые 10 вероятных типов конфигураций для каждой температуры и плотности, т.е. типы конфигураций с наибольшим значением весовых коэффициентов. Их мы называли наиболее вероятными типами конфигураций. Для оптимизации их сравнения в разных выборках проводились калибровочные эксперименты. Полученные в них матрицы первых десяти наиболее вероятных типов конфигураций искали в результатах последующих экспериментов при соответствующей плотности системы.

2. Результаты

2.1. Зависимость структурных свойств водных кластеров от плотности

В каждой 10 000-й выборке в экспериментах с температурным переходом исследовалось наличие в наборе наиболее вероятных типов конфигураций из калибровочного эксперимента. Если такие типы конфигураций находились, то их называли сохранившимися.

Из рис. 1 следует, что среднее количество сохранившихся типов конфигураций уменьшается с увеличением плотности. Это можно объяснить тем, что, чем ближе друг к другу молекулы расположены, тем больше вероятность изменения конфигурации.

2.2. Зависимость структурных свойств водных кластеров от способа температурного перехода

Для каждого перехода от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T_1' = 373$ К до $T_2 = 298$ К при трех различных

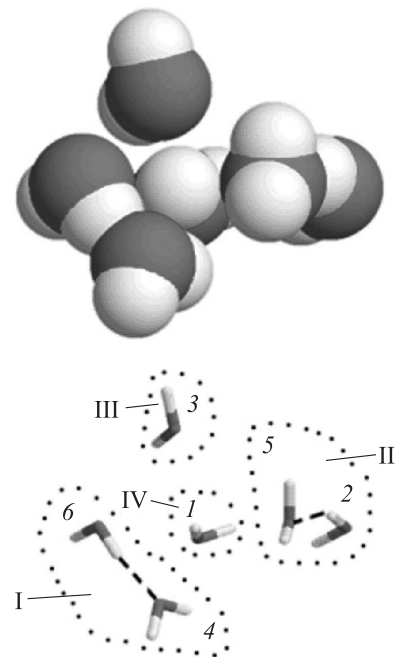


Рис. 2. Тип конфигураций, сохранившийся вне зависимости от фазы, в которой находился водный кластер. Параметры для данного кластера: потенциальная энергия $E = -97.572$ ккал/моль, дипольный момент $D = 7.448$ Д. Структурные свойства кластера: 1) количество молекул воды, входящих в первую координационную сферу примесной частицы, — ноль; 2) количество водородосвязанных фигур из молекул воды — четыре; 3) количество молекул воды в каждой водородосвязанной фигуре: 2 (I) (2 молекулы в фигуре I), 2 (II), 1 (III), 1 (IV); 4) количество водородных связей в каждой водородосвязанной фигуре: 1 (I), 1 (II), 0 (III), 0 (IV); 5) количество образованных каждой молекулой воды водородных связей в водородосвязанной фигуре: I — (1,0), II — (1,0), III — (0), IV — (0)

Результаты эксперимента с температурным переходом

Плотность, г/см ³	Переход	Среднее кол-во сохранившихся вероятных типов конфигураций*	Доля весовых коэффициентов**, %	Средняя потенциальная энергия***, ккал/моль
0.9998	T_1-T_2	6.5 ± 1.4	54.7 ± 14.4	-100.3 ± 1.6
	T'_1-T_2	5.7 ± 1.5	48.2 ± 14.8	-100.1 ± 1.6
0.9167	T_1-T_2	7.8 ± 0.9	68.4 ± 12.4	-95.6 ± 1.1
	T'_1-T_2	7.3 ± 1.7	63.1 ± 12.8	-94.9 ± 1.1
0.00059	T_1-T_2	8.9 ± 0.3	99.3 ± 0.2	-2.2 ± 0.3
	T'_1-T_2	8.9 ± 0.5	99.3 ± 0.2	-2.1 ± 0.2

* Количество наиболее вероятных типов конфигураций в эксперименте с температурным переходом, совпавших с наиболее вероятными типами конфигураций из калибровочных экспериментов.

** Доля весовых коэффициентов наиболее вероятных типов конфигураций из калибровочных экспериментов в экспериментах с температурным переходом.

*** Средняя потенциальная энергия наиболее вероятных типов конфигураций из калибровочных экспериментов в экспериментах с температурным переходом.

плотностях ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³, $\rho_2 = 0.9167$ г/см³, $\rho_3 = 0.00059$ г/см³) внутри каждой отдельно взятой 10000-й выборки мы вычислили количество наиболее вероятных типов конфигураций, совпавших с найденными в калибровочных экспериментах для $T_2 = 298$ К, долю весовых коэффициентов наиболее вероятных типов конфигураций из калибровочных экспериментов в экспериментах с переходом температур и потенциальную энергию. Все результаты приведены в таблице.

Также был обнаружен тип конфигураций, сохраняющийся вне зависимости от фазы, в которой находился водный кластер (рис. 2).

Конфигурация на рис. 2 наблюдается среди наиболее вероятных конфигураций в каждой фазе при любом температурном переходе, т.е. она является наиболее характерной для водного кластера из 6 молекул. Данная конфигурация состоит из четырех водородосвязанных фигур. Две фигуры включают в себя две молекулы воды, две другие фигуры состоят из одной молекулы. В первых двух водородосвязанных фигурах по одной водородной связи, а в двух других нет водородных связей, причем данный тип конфигураций по значению доли весового коэффициента находился в числе первых пяти наиболее вероятных типов конфигураций при любом из двух температурных переходов ($T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T'_1 = 373$ К до $T_2 = 298$ К) и при любой из трех плотностей системы ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³, $\rho_2 = 0.9167$ г/см³, $\rho_3 = 0.00059$ г/см³).

Заключение

В настоящей работе было выявлено изменение структурных свойств водного кластера (H₂O)₆ при изменении способа температурного перехода и плотности системы. В заключение можно сделать следующие выводы.

1. При температурных переходах от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T'_1 = 373$ К до $T_2 = 298$ К в кластере (H₂O)₆ среднее количество сохранившихся типов вероятных конфигураций при плотности $\rho_1 = 0.9998$ г/см³, соответствующей жидкому состоянию, оказалось меньшим, чем в случае плотности $\rho_3 = 0.00059$ г/см³, соответствующей газовой фазе.

2. При температурных переходах от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T'_1 = 373$ К до $T_2 = 298$ К в кластере (H₂O)₆ среднее количество сохранившихся наиболее вероятных типов конфигураций, среднее значение доли весовых коэффициентов наиболее вероятных типов конфигураций из калибровочных экспериментов и их средняя потенциальная энергия для каждой из трех плотностей системы ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³, $\rho_2 = 0.9167$ г/см³, $\rho_3 = 0.00059$ г/см³) сохраняются.

3. Впервые обнаружен тип конфигураций в кластере (H₂O)₆, сохраняющийся среди наиболее вероятных типов конфигураций при температурных переходах от $T_1 = 273$ К до $T_2 = 298$ К и от $T'_1 = 373$ К до $T_2 = 298$ К и при изменении плотности системы ($\rho_1 = 0.9998$ г/см³, $\rho_2 = 0.9167$ г/см³, $\rho_3 = 0.00059$ г/см³).

Список литературы

1. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dynam. 1984. **2**, N 2. P. 413.
2. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H. // J. Chem. Phys. 1953. **21**, N 6. P. 1087.
3. Хахалин А.В. Влияние низкоинтенсивного электромагнитного поля на водные кластеры в присутствии ионов: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2006. С. 10.
4. Harary F. Graph Theory. Reading, MA: Addison-Wesley, 1969.
5. Хахалин А.В., Теплухин А.В. // Биомед. технол. и радиоэлектрон. 2006. № 1–2. С. 71.

Studying the dependence of water cluster (H₂O)₆ structural properties on their density and temperature transitions**A. V. Khakhalin^a, O. N. Gradoboeva^b, Ya. N. Shirshov^c***Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^aavkhakhalin@mail.ru, ^bkrashenart@mail.ru, ^cyns@bk.ru.*

Computer simulation of (H₂O)₆ water clusters at three various temperatures ($T_1 = 273$ K; $T_2 = 298$ K; $T'_1 = 373$ K) and density systems ($\rho_1 = 0.9998$ g/cm³; $\rho_2 = 0.9167$ g/cm³; $\rho_3 = 0.00059$ g/cm³) was carried out by method Monte Carlo. It is established that upon temperature transitions from $T_1 = 273$ K to $T_2 = 298$ K and from $T'_1 = 373$ K to $T_2 = 298$ K average quantity of the remained most probable types of configurations at $\rho_1 = 0.9998$ g/cm³ is less than at $\rho_3 = 0.00059$ g/cm³. Given result was received against the following invariable parameters of studied system upon the same temperature transitions for each of three density: (1) average quantity of the remained most probable types of configurations; (2) average value of a share of weight factors of the most probable types of configurations; (3) average potential energy. The type of configurations remaining among the most probable types of configurations for all density systems ($\rho_1 = 0.9998$ g/cm³, $\rho_2 = 0.9167$ g/cm³, $\rho_3 = 0.00059$ g/cm³) was revealed upon temperature transitions from $T_1 = 273$ K to $T_2 = 298$ K and from $T'_1 = 373$ K to $T_2 = 298$ K.

Keywords: cluster, the most probable types of configurations, water molecule, Monte Carlo method, phase transition, structural properties.

PACS: 61.20.Ja.

Received 26 April 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2012).

Сведения об авторах

1. Хахалин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: avkhakhalin@mail.ru.
2. Градобоева Ольга Николаевна — студентка; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: krashenart@mail.ru.
3. Ширшов Ярослав Николаевич — вед. инженер; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: yns@bk.ru.