

УДК 539.266/532.74

С.В. ЧУРАКОВ, А.Г. КАЛИНИЧЕВ

**РАЗМЕР И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

Методом молекулярной динамики исследован тип и топология кластеров из молекул воды, соединенных водородными связями, для пяти моделей воды в сверхкритических условиях. Малые кластеры (порядка 10 молекул) присутствуют во всех моделях, даже при плотностях менее $0,2 \text{ г/см}^3$. При повышении плотности обнаружен фазовый переход от пароподобного состояния к жидкоподобному флюиду. Среди малых кластеров преобладают линейные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В околокритической области термодинамические свойства воды претерпевают весьма значительные изменения в узком интервале температур и давлений. Эти околокритические аномалии несомненно тесно связаны и с существенными качественными изменениями структуры флюида [1]. В свою очередь структурные взаимоотношения в водном флюиде обусловлены главным образом наличием водородных связей между молекулами воды. Хотя непрерывная сетка водородных связей, характерная для жидкой воды при нормальных условиях, в значительной мере разрушается при сверхкритических параметрах, недавний детальный анализ как экспериментальных, так и компьютерных модельных результатов убедительно показал [2–4], что водородные связи все еще оказывают существенное влияние на структуру и свойства сверхкритической воды, связывая отдельные молекулы в более или менее крупные многомолекулярные образования, или кластеры.

В этой связи весьма важной представляется проблема детального количественного изучения размера и структуры таких кластеров. Исследования последних лет показали существенную зависимость изотопного обмена и ионного фракционирования жидкость—пар от степени кластеризации молекул воды [5]. Кроме того, следует ожидать, что наиболее существенным образом на равновесие жидкость—пар влияют именно структурные изменения в малоплотной фазе [6].

В настоящей работе на основе результатов компьютерного моделирования свойств сверхкритической воды методом молекулярной динамики (МД) [7] авторы проводят анализ распространенности водородно-связанных молекулярных кластеров различного размера в зависимости от температуры и плотности сверхкритического флюида, а также исследуют топологические и структурные характеристики наиболее распространенных кластеров типа тримеров, тетрамеров и пентамеров.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МД РАСЧЕТОВ

В молекулярно-динамическом моделировании был применен стандартный алгоритм микроканонического (NVE) ансамбля [8]. Исследуемые системы состояли из $N = 200$ молекул воды в кубической основной ячейке, размеры которой изменя-

лись от расчёта к расчёту для задания необходимой плотности. Применяли обычные периодические граничные условия. Диапазон исследованных плотностей $0,17 < \rho < 1,28$ г/см³ соответствует давлениям от 25 до 3300 МПа. Всего исследовано 5 термодинамических состояний при температурах от 623 до 773 К.

Межмолекулярное взаимодействие моделировали нежестким потенциалом ВЖ [9], что позволило исследовать на фундаментальном атомно-молекулярном уровне эффекты влияния изменений температуры, плотности и локального молекулярного окружения на многие свойства воды [7, 10]. Вследствие наличия у потенциала ВЖ внутренних степеней свободы, а также из-за особых требований к стабильности вычислительного алгоритма при моделировании высокотемпературных сверхкритических состояний уравнения движения молекул интегрировались с очень маленьким временным шагом $\Delta\tau = 1,5 \times 10^{-16}$ с. Для учета кулоновского дальнего действия применяли вариант суммирования по Эвальду, а для всех других взаимодействий — метод "shifted-force" [8]. Равновесные свойства в каждом термодинамическом состоянии рассчитывали усреднением по времени для траектории длиной более 15000 шагов после предварительного уравнивания в течение примерно такого же периода времени. Подробный анализ термодинамических, структурных, кинетических и спектроскопических результатов этих МД экспериментов, а также анализ трансляционной и либрационной динамики отдельных молекул воды и коэффициентов самодиффузии в сверхкритических условиях уже опубликован в работах [7, 10]. Там же дано и более подробное описание вычислительного алгоритма.

Для детального исследования распределений молекулярных кластеров в сверхкритической воде по размеру и структуре были использованы по несколько сот равновесных молекулярных конфигураций при термодинамических параметрах, приведенных в таблице в порядке возрастания плотности. На рис. 1 исследованные точки нанесены на фазовую диаграмму воды. В таблице для указанных термодинамических состояний приведены также расчетные давления, которые определялись по уравнению состояния Саула—Вагнера [11]. Параметры точек *A*, *B*, *G*, *D* находятся выше критической точки воды, в то время как точка *B* оказывается в непосредственной близости от кривой равновесия жидкость—пар (см. рис. 1). Здесь следует также учитывать, что кривые равновесия жидкость—пар реальной и "компьютерной" воды с потенциалом ВЖ могут существенно различаться. В частности, вполне допустима ситуация, в которой точка *C* попадает в двухфазную область фазовой диаграммы в модели ВЖ.

При анализе конфигураций две молекулы *i* и *j* считали связанными водородной связью, если они удовлетворяли комбинированному пространственно-энергетическому критерию Н-связи [3, 12], который сводится к двум условиям:

Термодинамические параметры проведенных МД расчетов воды

МД расчет	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>D</i>
Температура, К	673	772	630	680	771
Плотность, г/см ³	0,167	0,528	0,693	0,972	1,284
Давление, МПа	25	100	57	630	3260

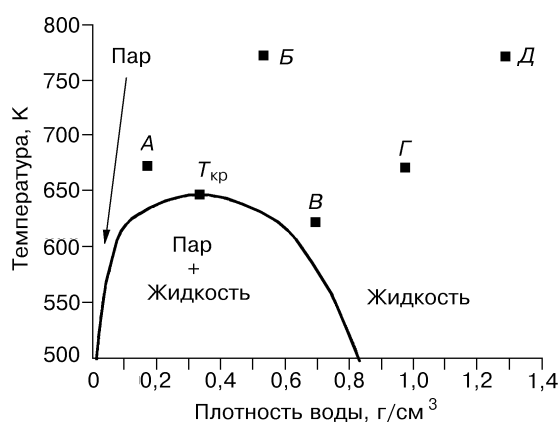


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы воды в околокритической области. Точками показаны условия МД расчетов (см. таблицу)

1) расстояние между атомом О i -й молекулы и атомом Н j -й молекулы равно $R_{O...H} \leq R_{НВ}$; 2) парная энергия взаимодействия между ними равна $E_{ij} \leq E_{НВ}$. Здесь $R_{НВ} = 2,4 \text{ \AA}$ — максимальная длина водородной связи, а $E_{НВ} = -10 \text{ кДж/моль}$ — минимальная (по абсолютной величине) энергия водородной связи. Молекула считалась принадлежащей кластеру, если она имела хотя бы одну такую связь с другими молекулами кластера. Необходимо подчеркнуть, что анализу подвергались мгновенные конфигурации молекул воды (так называемая I -структура).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем переходить непосредственно к анализу результатов, необходимо напомнить некоторые методические особенности численного моделирования. Одним из основных отличий объекта компьютерного моделирования от природного вещества является существенно более малая размерность модельных систем. В нашем случае ячейка содержала 200 молекул, что естественным образом ограничивало размер структур, которые могли быть проанализированы. Очевидно, что обнаружение кластеров размером в 180 и более молекул может свидетельствовать о присутствии в макроскопической системе бесконечной непрерывной сетки водородных связей, однако однозначно ответить на вопрос о том, какой минимальный размер кластеров допускает существование бесконечной молекулярной сетки, пока не представляется возможным. По-видимому, нижним пределом для исследованных нами систем допустимо считать кластеры размером 100—150 молекул. В целом в качестве грубой оценки этого предела можно принять соотношение $N_C = N/2$, где N_C — число молекул в кластере, а N — полное число молекул в исследуемой системе.

Более точную количественную оценку наличия или отсутствия в системе бесконечного молекулярного кластера можно получить, сравнивая среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу в данном термодинамическом состоянии, с "порогом перколяции", который для случайной сетки тетраэдрически упорядоченных связей равен $n = 1,6$ [13]. В наших расчетах точки А и В явно относятся к области ниже порога перколяции, а точки Г и Д — к области выше порога перколяции (см. [3]).

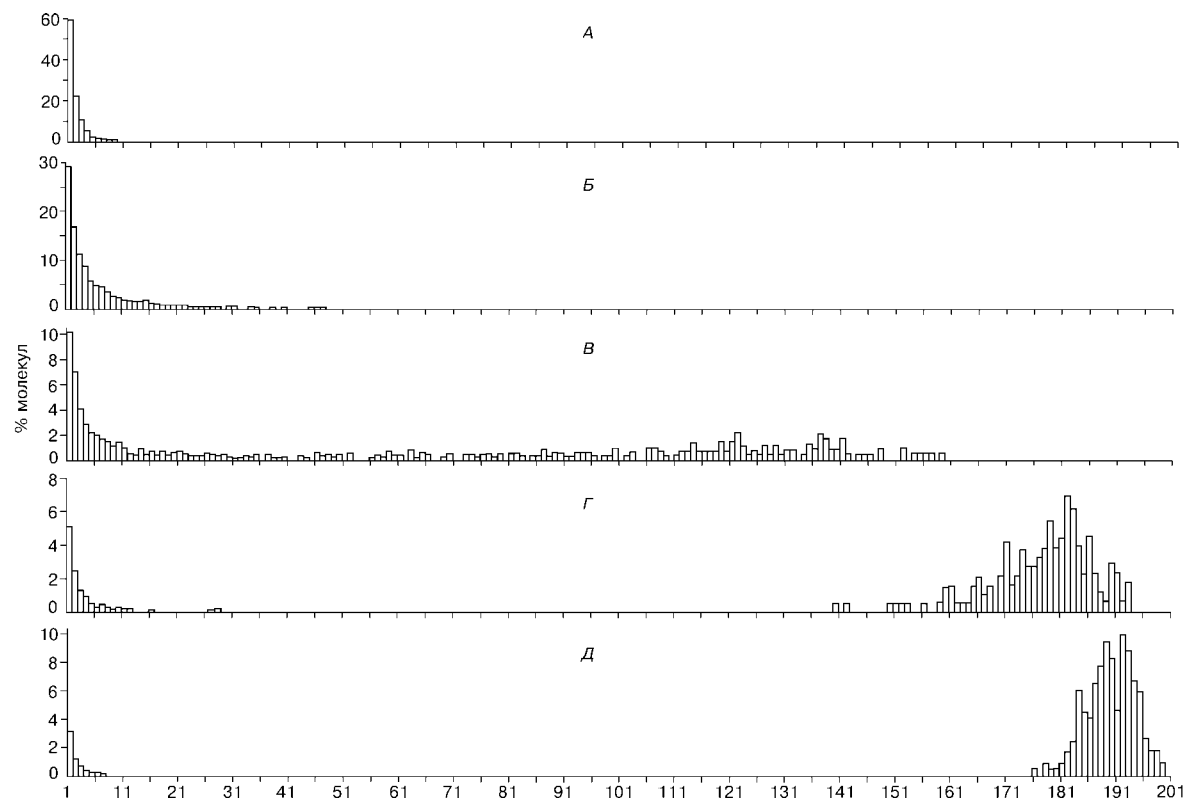


Рис. 2. Гистограммы распределения молекул воды по кластерам различного размера (в процентах от общего числа молекул) для различных условий (см. таблицу)
 Плотность : А — 0,167 г/см³; Б — 0,528; В — 0,693; Г — 0,972; Д — 1,284 г/см³

Размер и распространенность кластеров воды. Обычно используемые оценки среднего числа водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды [2—4, 12], не дают ответа на вопрос о размере и форме водородно-связанных кластеров. На основе результатов компьютерного МД моделирования мы подсчитали среднее число молекул, участвующих в формировании кластеров соответствующего размера (рис. 2).

Точкам *Б*, *Д* и *А*, *Г* соответствует разница температур порядка 100°. Однако при сверхкритических параметрах температурными различиями во многих случаях можно пренебречь (см. [7, 10]), и мы будем обсуждать далее лишь влияние увеличения плотности флюида на перераспределение молекул воды между различными типами кластеров.

Как и следовало ожидать, увеличение плотности флюида способствует образованию более крупных кластеров. Следует обратить внимание на принципиальное различие в характере распределения молекул по кластерам для точек *А*, *Б* и *Д*, *Б*, отвечающим относительно более низким и более высоким плотностям соответственно. В области низких плотностей (точки *А*, *Б*) обнаружены только кластеры малой размерности. Однако даже в относительно малоплотном паре (точка *А*) можно обнаружить кластеры размером до 10 молекул, а при умеренной плотности (точка *Б*) нередко появляются образования размером в 20 и более молекул.

Расчеты при более высоких плотностях дают два отчетливых максимума, соответствующих наличию в системе как кластеров малого размера (не более 15 молекул), так и очень крупных кластеров (более 150 молекул). Примечательно, что между этими двумя пиками отсутствуют какие-либо молекулярные структуры промежуточной размерности. В данном случае уместно предположить, что пик кластеров размером в 150—200 молекул обусловлен динамически существующим кластером бесконечного размера. Левый пик на диаграмме отвечает группам молекул, оторванным на момент анализа от единой непрерывной сетки водородных связей, причем не исключена возможность слияния данных образований с более крупными кластерами в самые ближайшие моменты времени.

Принципиально иным образом выглядит характер распределения в точке *В*. Здесь мы наблюдаем структуры практически любого размера. Отсутствие кластеров некоторых размеров свидетельствует лишь о недостаточной статистике исследованных конфигураций, улучшение которой, по-видимому, приведет к непрерывному и бимодальному распределению. Один из пиков очень четко выражен и соответствует одиночным молекулам и кластерам малого размера, второй сильно размазанный пик имеет максимум в интервале 110—150 молекул и образован, вероятно, продуктами распада кластеров более крупных размеров. Такие специфические свойства данного распределения позволяют сделать предположение, что физико-химические параметры в точке *В* могут отвечать двухфазному состоянию воды в модели ВЖН. В данном распределении как бы запечатлен процесс перехода жидкость—пар: распад специфичной для жидкоподобного состояния бесконечной сетки водородных связей на характерные для малоплотной фазы единичные молекулы и низкомолекулярные кластеры.

В сверхкритических условиях отсутствует макроскопический фазовый переход жидкость—пар, однако, как видно из диаграмм на рис. 2, с увеличением плотности происходит принципиальное преобразование внутренней структуры флюида, что позволяет говорить о некотором подобии фазового перехода на микроуровне. Обнаруженная картина целиком подтверждает выводы, сделанные ранее на основе анализа рассчитанных для модели ВЖН термодинамических свойств (в частности,

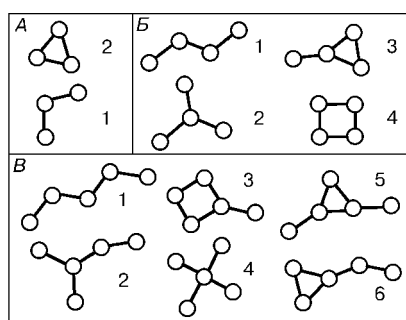


Рис. 3. Схематический рисунок обнаруженных топологических типов кластеров. Кружки соответствуют молекулам воды, черные линии символизируют водородные связи между молекулами

давления) и положения максимума внутри-молекулярных валентных колебаний для точки *B* [7, 10].

Топологические характеристики кластеров. В этой работе мы ограничились лишь изучением топологии относительно небольших кластеров, содержащих 3, 4 и 5

молекул. Обнаруженные в результате анализа топологические типы кластеров схематически показаны на рис. 3.

Гистограммы на рис. 4 показывают относительную распространенность тех или иных молекулярных конфигураций при заданном трех-, четырех- и пятимолекулярном размере кластеров соответственно. Из представленных диаграмм видно, что для всех пяти исследуемых точек наблюдаются весьма сходные соотношения в распределении относительной распространенности топологических типов кластеров.

Несмотря на существенное преобладание кластеров наиболее простой формы (например, линейных), более сложные структуры также были обнаружены. Тем не менее следует учитывать тот факт, что в этой работе рассматривались мгновенные молекулярные конфигурации. Некоторые из учтенных структур могут представлять собой продукт случайных высокоскоростных соударений нескольких молекул или кластера простой структуры с отдельной молекулой, обладающей высокой кинетической энергией. Такие конфигурации могут быть сравнительно короткоживущими и не обладать характерным для водородной связи временем жизни. Однако, несмотря на данное замечание, следует подчеркнуть, что все эти конфигурации удовлетворяют как энергетическому, так и геометрическому критерию водородной связи и не являются энергетически невыгодными.

Трехмолекулярные кластеры (см. рис 3, А, 4, А). Топологически возможно существование только двух типов тримеров — цепочки и трехчленного кольца. Цепочечная структура представляет более 99 % тримеров. Это и неудивительно, так как образование трехчленного кольца требует слишком большой деформации всех трех водородных связей такого кластера, что, очевидно, энергетически невыгодно.

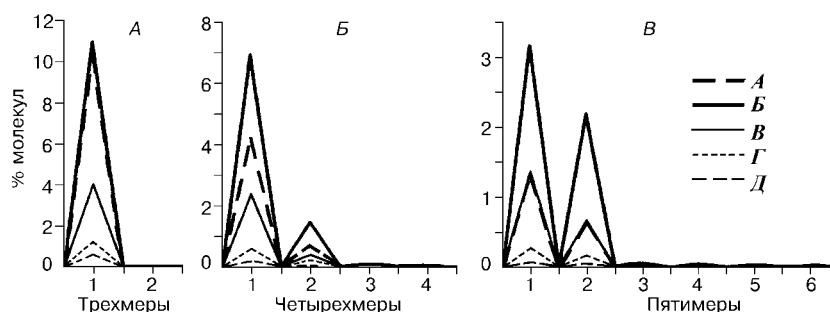


Рис. 4. Гистограммы распространенности различных топологических типов среди трех- (А), четырех- (Б) и пятимолекулярных (В) кластеров для различных термодинамических условий (см. таблицу).

Номера структурных типов соответствуют кластерам, показанным на рис. 3

Четырехмолекулярные кластеры (см. рис. 3, Б, 4, Б). В системе, состоящей из 4 молекул, принципиально возможно существование 6 различных топологий межмолекулярных связей. На основе результатов моделирования нами было обнаружено лишь 4 различных типа кластеров. На гистограмме рис. 4 видно, что среди структур тетрамеров преобладают неразветвленные цепи (80,1 %). Существенно меньшее распространение (16,9 %) имеют кластеры, представленные на рис. 4 под номером 3. Конфигурации типа 4 (см. рис. 3, Б) составляют около 2,5 %, а тип 2 (см. рис. 3, Б) — менее 0,5 %.

Пятимолекулярные кластеры (рис. 3, В, 4, В). Система из пяти молекул может образовывать 14 различных топологических типов кластеров. Очевидно, что большая часть из них энергетически невыгодна и не может быть реализована. При анализе молекулярных конфигураций было встречено только шесть типов структур, гистограмма распространенности которых представлена на рис. 4, В. Наибольшее распространение, как и в предыдущем случае, имеют неразветвленные молекулярные цепи, на долю которых приходится 62,8 % всех наблюдаемых пентамеров. Вторыми по распространенности (34,9 %) являются кластеры, показанные на рис. 3, В под номером 2. Оставшиеся 4 структурных типа кластеров представлены крайне нерегулярно в различных точках расчета и в сумме составляют менее 2,3 %. Как и ранее, данную группу структур следует, вероятнее всего, отнести к исключительно короткоживущим объектам.

Интересно отметить, что полученные данные о реальной топологии молекулярных кластеров в сверхкритической воде существенно отличаются от результатов квантовомеханических расчетов. В работах [14, 15] показано, что среди пентамеров молекулярная структура в виде замкнутого кольца обладает минимальной потенциальной энергией. В нашем исследовании пятичленные кольца вообще не были отмечены. Наиболее простым объяснением такого несоответствия является принципиальное различие условий расчетов, поскольку при сверхкритической температуре высокая кинетическая энергия молекул препятствует образованию устойчивых кольцевых структур. Подтверждением этому может служить и тот факт, что в МД расчетах [14] замкнутые пятичленные кольца оказывались неустойчивыми уже при температурах, близких к комнатной.

Проведенный анализ показал почти абсолютное отсутствие даже при достаточно высоких плотностях пентамеров, организованных в полные тетраэдрические кластеры (показаны на рис. 3, В под номером 4). На первый взгляд это как будто бы противоречит экспериментальным данным по рентгеновской дифракции в сверхкритической воде [16], где наблюдается пик парного молекулярного распределения тетраэдрически упорядоченных молекул воды даже при термодинамических условиях, соответствующих точке В в наших расчетах. Однако это противоречие лишь кажущееся, так как ответственные за указанный пик молекулярного распределения фрагменты тетраэдрически упорядоченной сетки водородных связей легко обнаруживаются во всех наблюдаемых кластерах начиная с тримеров, а отсутствие кластеров в виде полных изолированных тетраэдров, как и в случае кольцевых структур, можно объяснить их крайней неустойчивостью при сверхкритических температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что:

1. Даже при относительно низких плотностях (менее 0,2 г/см³) в сверхкритической воде содержится значительное количество кластеров сравнительно большого размера (вплоть до 10 молекул на кластер).
2. В сверхкритической области при повышении плотности от низкоплотного пароподобного состояния (одиночные кластеры малого размера) к высокоплот-

ному жидкоподобному флюиду (бесконечный кластер выше порога перколяции) в сравнительно узком интервале плотностей наблюдается переход, аналогичный фазовому переходу конденсации.

3. Не обнаружено существенной зависимости относительной распространенности различных топологических типов низкомолекулярных кластеров от плотности.

4. Анализ распространенности кластеров различных структурных типов указывает на преобладание структур линейной формы. Кольцевые молекулярные структуры среди пятимолекулярных кластеров не обнаружены, а доля пентамеров в виде полных тетраэдров крайне незначительна.

Авторы выражают глубокую признательность доктору физико-математических наук Ю.Е. Горбатову за интерес к работе и полезные обсуждения. Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32587а), CRDF (грант № RC1-170) и INTAS (гранты № UA-95-0096 и 96-1989).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатый Ю.Е., Калинин А.Г., Бондаренко Г.В. // *Природа*. – 1997. – № 8. – С. 78 – 89.
2. Gorbaty Yu.E., Kalinichev A.G. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**. – P. 5336 – 5340.
3. Kalinichev A.G., Bass J.D. // *Ibid.* – 1997. – **101**. – P. 9720 – 9727.
4. Калинин А.Г., Горбатый Ю.Е. Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. – М.: Наука, 1998. – С. 242 – 264.
5. Driesner T. // *Science*. – 1997. – **277**. – P. 791 – 794.
6. Gussiani Y., Guillot B. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 8221 – 8235.
7. Kalinichev A.G., Heinzinger K. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – **59**. – P. 641 – 650.
8. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids*. – N.Y.: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
9. Bopp P., Jancso G., Heinzinger K. // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – **98**. – P. 129 – 133.
10. Kalinichev A.G. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1993. – **97**. – P. 872 – 876.
11. Saul A., Wagner W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1989. – **18**. – P. 1537 – 1564.
12. Kalinichev A.G., Bass J.D. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – **231**. – P. 301 – 307.
13. Blumberg R.L., Stanley H.E., Geiger A., Mausbach P. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – **80**. – P. 5230 – 5241.
14. Plummer P.L.M., Chen T.S. // *Ibid.* – 1987. – **86**. – P. 7149 – 7156.
15. Kim K.S., Dupuis M., Lie G.C., Clementi E. // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – **131**. – P. 451 – 454.
16. Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N. // *Ibid.* – 1983. – **100**. – P. 450 – 455.

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Институт экспериментальной
минералогии РАН
Черноголовка
E-mail: andreyk@iem.ac.ru

Статья поступила
11 июня 1998 г.