Август 2006 г. **Том 176, № 8**

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Структурные модели воды

Г.Н. Саркисов

Обзор содержит различные представления о том, что является структурой воды, и описание ее на основе разных моделей взаимодействия между молекулами. Рассмотрен метод интегральных уравнений для корреляционных функций теории жидкостей для описания структуры воды. Обсуждаются также со структурных позиций некоторые результаты численных экспериментов (метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики).

PACS numbers: 05.20.Jj, **61.20.–p**, **64.30.+t**, 64.60.My

Содержание

1. **Введение (833).**
2. **Аномальные свойства и фазовая диаграмма воды (834).**
3. **Феноменологические структурные модели воды (835).**
4. **Модельное описание взаимодействий между молекулами воды (837).**
5. **Метод интегральных уравнений для корреляционных функций в применении к воде (837).**
   5.1. Структура и свойства воды в модели центральных сил. 5.2. Атом-атомный (центр-центр) подход в описании структуры воды. 5.3. Ориентационная структура в воде. 5.4. Структура воды низкой и высокой плотности.
6. **Заключение (844).**

Список литературы (844).

1. Введение

Представления о том, что жидкости вовсе не являются бесструктурными субстанциями, сформировались сравнительно недавно (тридцатые годы прошлого столетия), когда стало очевидным, что непрерывная модель жидкого состояния, не делающая различий между газом и жидкостью, не в состоянии описать многие (в частности, критические) явления. Рентгеноструктурные исследования жидкостей, начавшиеся в это же время, показали, что в жидкостях существует некоторый порядок, заключающийся в том, что ближайшее окружение каждой молекулы напоминает, хотя и более рыхлую и подвижную, упаковку в кристаллах. Таким образом возникает представление о ближнем структурном порядке в жидкостях. Такое понимание структуры справедливо даже для газов, которые (особенно, плотные газы) тоже могут характеризоваться неким ближним порядком. Заметим, что кристаллы характеризуются как ближним, так и дальним порядком и, следовательно, процесс кристаллизации связан с возникновением дальнего порядка. Кроме того, аморфные состояния, существующие при тех же термодинамических условиях, что и кристаллические (плотность, температура), обладают только ближним порядком (мгновенно замороженная жидкость) и не являются кристаллами.

Представления о структурном описании жидкостей легли в основу хорошо известной динамической, и в то же время структурной, модели жидкого состояния, разработанной замечательным ученым Я. Френкелем для описания кинетических свойств жидкостей и кинетики кристаллообразования [1]. В построении Френкеля движение каждой молекулы состоит из колебательной составляющей в квазикристаллоподобной ячейке и трансляционных скачков этой ячейки (группа атомов ближайшего окружения) как целого с соответствующей длиной свободного пробега. Таким образом, жидкости приписываются как свойства кристалла, так и свойства газов. Композиция свойств зависит от термодинамического состояния: температуры, давления и других макропараметров. Теория Френкеля является, по всей видимости, первой последовательной структурной теорией жидкостей, которая, как будет видно ниже на примерах построения более поздних структурных моделей для воды, все еще остается современной. Действительно, мы увидим, что все без исключения существующие структурные модели являются в той или иной степени композиционными, где в качестве композиционных элементов выступают или различные типы элементарных структур, или различные типы степеней свободы, присущие разным агрегатным состояниям, и т.д.

Согласно Фишеру [2] и Эйзенбергу и Козману [3] в жидкостях можно различать в соответствии с их характерными временами три типа структур:

1) мгновенная или I-структура ближнего окружения, существенная для быстрых процессов с характерным

Г.Н. Саркисов. Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
142290 Пущино, Московская обл., ул. Институтская 3,
Российская Федерация
Тел. (495) 632-78-69
E-mail: s_gary@rambler.ru

Статья поступила 22 июня 2005 г.

© Г.Н. Саркисов 2006

временем $\sim 10^{-15}$ с. Обычно такую структуру можно наблюдать в компьютерных экспериментах. Например, шаг по времени численного интегрирования уравнений движения в методе молекулярной динамики $\Delta\tau \leqslant 10^{-15}$ с;

2) колебательно усредненная или V-структура с характерным временем $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с. Именно представления о V-структуре лежат в основе построения различных феноменологических моделей структуры воды;

3) диффузионно-усредненная или D-структура, описываемая молекулярными функциями распределения, составляющими основной теоретический инструмент современной теории жидкостей [4–6].

Весьма полезным и наглядным является представление о F-структуре или скрытой собственной структуре (inherent hidden structure), введенное Вебером и Стиллинджером [7]. Эта структура соответствует минимуму потенциальной энергии к ближайшей мгновенной I-структуре.

Представления о структурном порядке в жидкостях содержатся в современной статистической теории жидкостей, в основе которой лежит бесконечная система зацепляющихся интегродифференциальных уравнений для N-частичных функций распределения Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [2], определяющих вероятность нахождения любых групп, состоящих из N частиц, в той или иной пространственной конфигурации. Отметим, что такое определение структуры справедливо и для газов и соответствует нашим представлениям о структуре кристаллов. Более того, такое определение структуры является адекватным и для описания метастабильных и даже аморфных состояний [5]. Однако вопрос о том, в какой степени и каким образом система ББГКИ пригодна для нахождения функций распределения, в последнем случае остается открытым. Фундаментальный характер описания структуры набором корреляционных функций определяется тем, что через них однозначно выражаются все термодинамические и другие макропараметры системы и таким образом устанавливается фундаментальная связь между структурой и свойствами.

Система уравнений ББГКИ соответствует распределению Гиббса в термодинамическом пределе $N \to \infty$, $V \to \infty$, $\rho = N/V = \text{const}$. Непосредственное и строгое использование уравнений ББГКИ, однако, невозможно из-за необходимости обрыва бесконечной системы уравнений, что порождает различные и не всегда ясные приближения. Как было показано [4, 6, 8], эта система, при условии парной аддитивности сил взаимодействия, может быть строго преобразована в связанную замкнутую систему уже просто интегральных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения, причем в приближении аддитивности наличие только лишь этих функций уже достаточно для определения всех макропараметров.

Эта система двух уравнений и является основным инструментом в исследовании структуры и свойств жидкостей. Отметим, что в приближении аддитивности нет необходимости решать уравнения для высших функций распределения, так как они могут быть строго выражены через первые две функции [6]. В отсутствие внешнего поля система уравнений превращается в хорошо известное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) для парной корреляционной функции и определение химического потенциала [6]. Но даже в таком более простом случае не все проблемы теории и структуры жидкостей решены однозначно. В первую очередь это касается проблемы замыкания уравнения ОЦ или проблемы нахождения вида бридж-функционалов, входящих в уравнения [4–6]. Вторая важная проблема состоит в том, в какой степени уравнения, формально полученные в термодинамическом пределе, пригодны для описания метастабильных или даже аморфных состояний, так как в термодинамическом пределе не существует метастабильных состояний, а аморфные состояния вообще не являются равновесными, хотя времена релаксации и могут считаться бесконечными.

Вода относится к "непростым" жидкостям, в которых взаимодействия между молекулами уже не описываются сферически-симметричными функциями, но зависят и от ориентации молекул друг относительно друга, что приводит к сложной ориентационной зависимости функций распределения. Новые проблемы возникают при описании водородных связей между молекулами воды. Именно благодаря этим связям в воде возникает уникальный тетраэдрический ближний порядок, с которым и связаны все необычайные свойства воды, отличающие ее от других жидкостей, и необычайные свойства огромного числа различных водных кристаллических структур.

Из сказанного следует, что описание воды в обычных и, как будет видно, необычных условиях включает весь набор проблем, стоящих перед теорией. И если для простых моделей жидкостей, таких как флюид твердых сфер, леннард-джонсовская система, которые описываются сферически-симметричными потенциалами взаимодействия, многие проблемы в определенной степени преодолены [2–6], то для описания воды во многих ситуациях статистическая теория жидкостей оказывается недостаточной. Поэтому для анализа структуры воды и ее связи с необычными свойствами прибегают к методам численного моделирования (метод молекулярной динамики (МД), метод Монте-Карло (МК)). И в то же время еще и сейчас разрабатываются и проверяются все новые и новые конкретные феноменологические модели структуры воды для объяснения конкретных необычных свойств.

В данном обзоре определены и показаны существующие возможности статистической теории, основанной на уравнениях ОЦ. Кроме того, рассмотрены результаты численных экспериментов и феноменологических моделей в той степени, в которой они связаны с анализом и получением корреляционных функций.

2. Аномальные свойства и фазовая диаграмма воды

1. Почти все знают, что при обычных давлениях максимальная плотность воды ρ достигается при температуре 4 °C, и все видят, что плотность льда меньше плотности воды, на поверхности которой лед находится. Если мы возьмем обычный лед и нагреем его до точки плавления, то плотность ρ увеличится на 8–9 % [9]. Это, конечно, противоречит всем интуитивным представлениям о природе твердого состояния. Новые обстоятельства связаны с тем, что если воду охладить ниже точки плавления, переводя систему в метастабильное состояние вплоть до температуры $T \sim 37-38$ °C, то плотность метастабильной воды также понижается [9, 10].

2. Многие также знают, что аномальным образом по сравнению с другими жидкостями ведет себя изотермическая сжимаемость воды, достигая минимума при температуре 46 °C. В обычных жидкостях сжимаемость всегда уменьшается с понижением температуры. В воде с понижением температуры ниже 46 °C сжимаемость растет, причем этот рост продолжается и в метастабильной области.

3. Удивительным образом ведут себя и водные растворы, например, углеводородов. Действительно, энтальпия растворения углеводородов отрицательна. Но поскольку взаимодействия углеводородов между собой и с водой много слабее взаимодействий между молекулами воды, ожидаемый результат должен был бы быть положительным.

4. Для обычных жидкостей коэффициент термического расширения α всегда положителен. Для воды α по величине существенно меньше ожидаемых значений и уменьшается с понижением температуры, причем ниже 4 °C уменьшение α происходит весьма быстро и при достаточно низкой температуре $\alpha \leqslant 0$.

Необычные свойства воды, как выяснилось сравнительно недавно [11], ярче всего проявляются в случае ее переохлаждения ниже 0 °C. Действительно, с понижением температуры такие величины, как сжимаемость, теплоемкость, коэффициент термического расширения, стремятся экстраполяционно к бесконечным значениям при температуре $T \approx -45$ °C. Достижимыми оказываются измерения лишь только до температуры $T = -38$ °C. Эти результаты приводят к гипотезе о существовании в воде второй критической точки при отрицательной температуре, что означало бы существование в метастабильной области фазовых переходов (по всей видимости, первого рода) по аналогии с фазовыми переходами газ–жидкость в стабильной области существования воды с параметрами $T_c = 647$ К, $\rho_c = 0{,}328$ г см$^{-3}$, $P_c = 22$ МПа. Действительно, в молекулярно-динамических экспериментах [12] была показана возможность существования фазового перехода жидкость–жидкость между метастабильной водой низкой плотности (low density liquid, LDL) и метастабильной водой высокой плотности (high density liquid, HDL) с критическими параметрами $T_c = 220$ К, $\rho_c = 1$ г см$^{-3}$, $P_c = 100$ МПа. Такая же возможность была продемонстрирована с помощью соответствующих термодинамических приближений [13, 14].

Еще одним необычным свойством является существование двух форм аморфной воды (аморфного льда). Аморфный лед низкой плотности (low density amorphous ice, LDA) известен давно [15]. Сравнительно недавно была показана возможность существования другой формы аморфного льда — льда высокой плотности (high density amorphous ice, HDA) [16, 17]. Частично реальная, частично гипотетическая фазовая диаграмма воды изображена на рис. 1 [10]. Здесь C — реальная критическая точка перехода газ–жидкость, тогда как C^1 является гипотетической критической точкой перехода метастабильная жидкость–метастабильная жидкость. На рисунке 1 видно также, что между двумя аморфными формами предположительно возможен фазовый переход, похожий на переход первого рода LDA ⇄ HDA. Отметим, что существование нескольких аморфных фаз в литературе называется полиаморфизмом по аналогии с полиморфизмом, обозначающим

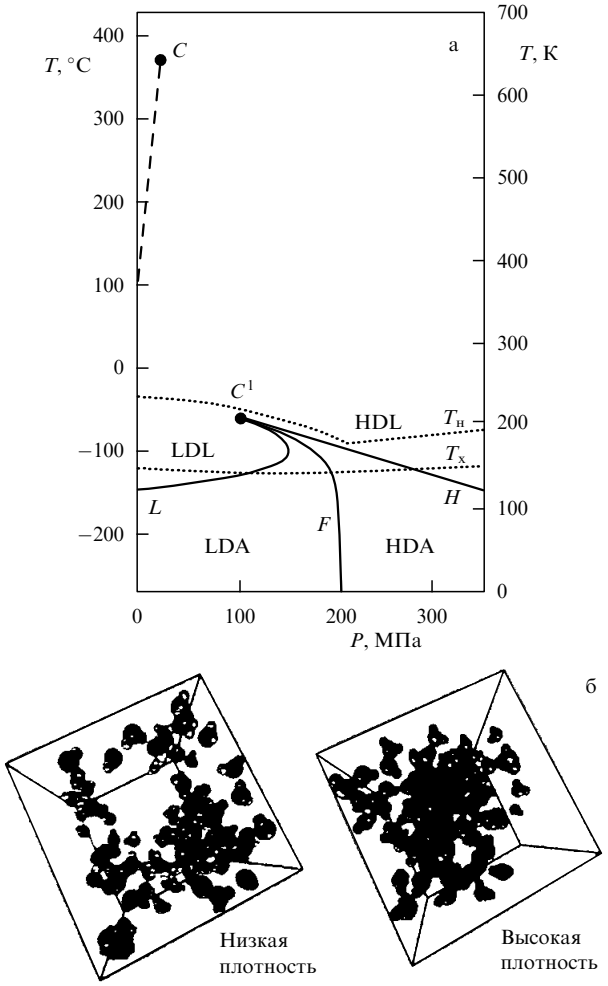

Рис. 1. $T-P$-фазовая диаграмма воды: (а) C — критическая точка фазового перехода газ–жидкость, C^1 — гипотетическая критическая точка фазового перехода жидкость–жидкость в метастабильной области. Линия F — линия фазового перехода, исходящего из критической точки C^1, разделяющая фазу низкой плотности и фазу высокой плотности. Линии L и H обозначают метастабильный предел фаз HDA и LDA. Линия $T_н$ — гипотетическая линия нуклеации (предел достижимости измерений). При $P = 1$ атм, $T_н = -38$ °C $T_х$ — линия кристаллизации из аморфного состояния [10]; (б) молекулярно-динамическая мгновенная картина LDL и HDL сосуществующих жидких фаз.

существование нескольких кристаллических структур. Например, считается, что вода может пребывать в 30 кристаллических формах, часть из которых, по всей видимости, являются аморфными формами. На рисунке 2 дан объемный вид уравнения состояния воды [9].

3. Феноменологические структурные модели воды

Все аномалии воды объясняются особым строением ее молекулы и, в первую очередь, электронным строением атома кислорода. Шесть электронов на внешнем энергетическом уровне выступают как два неспаренных электрона, способных образовывать σ-связь с атомом водорода, и две неподеленные пары электронов, образующих два отрицательно заряженных центра. SP^3-гибридизация электронных орбит обусловливает тетраэдрический характер насыщенных направленных водородных свя-

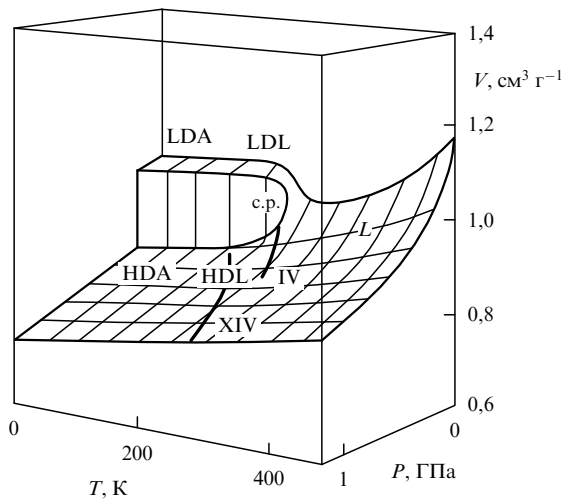

Рис. 2. Уравнение состояния воды $V = V(P, T)$. Сплошные линии соответствуют линиям плавления льда IV и льда XIV. Обе жидкие фазы непрерывным образом переходят в соответствующие аморфные фазы.

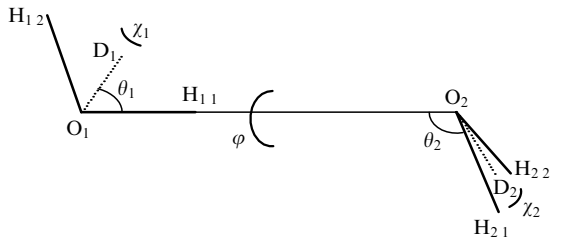

Рис. 3. Линейная конфигурация димера воды. Пять углов $\theta_1, \theta_2, \chi_1, \chi_2, \varphi$ определяют относительную ориентацию между двумя молекулами. Приведенная конфигурация соответствует глобальному минимуму потенциальной энергии для модели TIP4P. Здесь $r = 2{,}75$ Å, $\theta_1 = 57°$, $\theta_2 = 135°$, $\varphi = 180°$, $\chi_1 = 90°$, $\chi_2 = 0°$.

зей. Именно способность молекул воды образовывать не более четырех тетраэдрически направленных водородных связей и определяет уникальность ажурной неплотноупакованной структуры жидкой воды. На рисунке 3 изображена линейная конфигурация двух взаимодействующих молекул воды в газовой фазе. Равновесное расстояние O – H водородной связи равно 1,78 Å, а энергия разрыва водородной связи составляет примерно 5,5 ккал моль$^{-1}$, что на порядок и более меньше энергии ковалентных связей и на порядок больше энергии дисперсионных взаимодействий [18].

Впервые на тетраэдрический характер координации молекул в жидкой воде обратили внимание Бернал и Фаулер [19]. С их именами связано начало систематического изучения структурных свойств воды, и ими была предложена первая структурная модель воды. И, хотя к настоящему времени предложено много теорий и моделей воды, композитное содержание идей Бернала и Фаулера присутствует почти во всех структурных моделях, поэтому мы опишем их модель несколько подробнее. Согласно модели Бернала и Фаулера в жидкой воде существуют три основные формы расположения молекул. При низких температурах преобладает льдоподобная структура тридимита (вода 1); при средних температурах преобладающей становится структура, напоминающая структуру кварца (вода 2); при высоких температурах тип структуры приближается к плотнейшему (вода 3). В воде в соответствии с моделью Бернала и Фаулера существует структурное равновесие

Вода 1 ⇄ Вода 2 ⇄ Вода 3 ,

которое при изменении температуры смещается в ту или иную сторону. Эта модель качественно объясняет максимум плотности при 4 °C.

Условно все структурные модели воды можно разбить на два класса. Это класс дискретных моделей и класс непрерывных моделей. К дискретным относятся упомянутая модель Бернала и Фаулера и, например, хорошо известная кластерная модель Немети и Шераги [20], которая является двухструктурной моделью пяти состояний. В основе модели лежит допущение о том, что молекулы воды находятся или в компактных структурах — кластерах с числом водородных связей 1 – 4 в молекуле, или существуют как не связанные водородной связью мономеры. Эти две структуры равновесно смешаны в соответствии с минимумом свободной энергии. Модель базируется на предположении о кооперативном образовании и разрушении водородных связей, согласно которому образование одной водородной связи (из-за локальных флуктуаций энергии) понижает потенциальный барьер при образовании следующей водородной связи, что приводит к каскадному образованию кластера. Аналогичным образом происходит обратный кооперативный процесс. Разрыв одной водородной связи влечет за собой разрушение всего кластера. Возникновение и разрушение кластеров происходит постоянно. Максимум плотности объясняется наличием двух факторов. С одной стороны, поскольку при плавлении в воде сохраняется определенное количество неразорванных водородных связей, то дальнейшее повышение температуры приводит к их постепенному разрушению и увеличению координационного числа, т.е. локальной плотности. С другой стороны, с ростом температуры осуществляется и обычный механизм расширения, присущий всем жидкостям. До температуры 4 °C доминирует первый механизм, а далее — второй. Такое толкование максимума плотности присуще в той или иной степени всем существующим структурным моделям воды.

Отметим еще несколько экзотическую клатратную модель Поллинга [21], элементом которой является додекаэдр, образованный водородосвязанными молекулами, в полости которого находится несвязанная вода. Сами додекаэдры также связаны между собой, образуя некоторую пространственную сетку. Эта модель очень близка к модели частичного заполнения Самойлова [22]. В основе ее лежит идея, что молекулы воды образуют испорченную размытую структуру льда I с частичным заполнением полостей структуры мономерами, причем в процессе движения молекул решетка все время перестраивается. Существование у воды максимума плотности объясняется тем, что при увеличении температуры от 0 °C, с одной стороны, усиливаются колебания молекул около положений равновесия в структуре и соответственно растет эффективный радиус молекулы, а с другой стороны, усиливается трансляционное движение и все больше молекул попадает в пустоты. Первое обстоятельство приводит к увеличению объема, второе — к уплотнению.

Весьма близка к этой модели так называемая непрерывная модель изогнутых связей Попла [23], в которой

водородная связь описывается только электростатическими взаимодействиями между протонами одной молекулы и неподеленной парой электронов второй. Фактически вся система связана гибкой и растяжимой сеткой электростатических взаимодействий. Подобные сетчатые модели до сих пор успешно используются в различных физико-химических приложениях [23, 24] по той причине, что многие свойства жидкостей, такие как диффузия, сжимаемость и т.д., можно адекватно качественно интерпретировать как свойства модельной сетки.

Современная теория жидкостей, в принципе, способна решать структурные задачи в области существования стабильной воды, т.е. при температурах выше 0 °C. Однако в области метастабильных и, в особенности, аморфных состояний воды проблемы, стоящие перед теорией, выглядят пока труднопреодолимыми. Именно поэтому основным средством решения структурных и других проблем в этих состояниях являются методы компьютерных экспериментов. Именно по этой причине описание структуры воды продолжается и сейчас на основе построения новых феноменологических структурных моделей, учитывающих все новые и новые экспериментальные сведения о вновь открываемых необычных свойствах воды. Удивительно то, что, хотя и предлагаются новые структурные элементы в моделях, само построение, как и ранее, носит тот же композиционный характер. Так, например, на основании тщательного анализа функций распределения, найденных в экспериментах по рассеянию в водных аморфных состояниях [26], была предложена новая структурная модель в виде композиции аморфного льда низкой плотности и аморфного льда высокой плотности с учетом того обстоятельства, что структура в аморфном состоянии может быть интерпретирована как замороженная структура жидкой воды. Предполагается, что такое построение охватывает структуру воды единым образом как в стабильной области при $T \geqslant 0\,^{\circ}\mathrm{C}$, так и в переохлажденных и аморфных состояниях ниже 0 °C. Однако детальные расчеты методом Монте-Карло корреляционных функций аморфных льдов показали [27–29], что простая композиция корреляционных функций аморфных льдов является слишком упрощенной для описания свойств обычной воды.

4. Модельное описание взаимодействий между молекулами воды

Степень адекватности описания сил взаимодействия между молекулами воды определяет и степень адекватности всех структурных и физических следствий, вытекающих из их теоретического или компьютерного применения. При сравнении с реальными экспериментами и интерпретации получаемых результатов возникающие расхождения могут в равной степени быть следствием приближенности как модельного описания взаимодействий, так и теоретических или компьютерных подходов. Поэтому принципиальным является достоверное моделирование взаимодействий. Обычная процедура в таких случаях заключается в аппроксимации квантово-механических расчетов поверхностей потенциальной энергии набором функций, совместимых с аппаратом применяемого метода анализа, например с соответствующими уравнениями для корреляционных функций. Так, трехточечная модель MCY [30] базируется на *ab inicio* расчетах димера воды и представляется в виде аддитивной схемы парных взаимодействий

$$U_{\alpha\beta}(r) = \frac{A_{\alpha\beta}}{r^{12}} + \frac{C_{\alpha\beta}}{r^{6}} + \frac{Z_\alpha Z_\beta \mathrm{e}^2}{r}\,, \qquad (1)$$

где коэффициенты A и C описывают притяжение и отталкивание в дисперсионных силах, Z_α и Z_β — заряды на взаимодействующих центрах.

Неучет в соответствующих расчетах многочастичных взаимодействий приводит к равновесным расстояниям $r(\mathrm{OO}) = 2{,}98$ Å, в то время как в реальной конденсированной фазе равновесное расстояние $r(\mathrm{OO}) = 2{,}76$ Å. Другие модели, имеющие форму (1), известны как трехточечная SPC-модель (simple point charge) [31] и ее модификация SPC/E [32] модель, учитывающая поляризуемость водной молекулы. Еще одна трехточечная модель известна как TIP3P (transferable intermolecular potential with three points) [33]. Четырехцентровая модель TIP4P [34] модифицирована из TIP3P путем ввода нового виртуального центра на биссектрисе угла HOH в направлении атомов водорода со смещением отрицательного заряда кислорода в этот центр. Известно, что эта модель хорошо воспроизводит многие экспериментальные характеристики стабильной воды. Еще одна модель — пятиточечная модель ST2 [35] с тетраэдрически расположенными зарядами и с нейтральным центром тетраэдра, участвующим в межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействиях. И, наконец, модель центральных сил CF (central force) [36], отличающаяся тем, что в ней нет различий между описанием межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий. Атомы кислорода и водорода рассматриваются как независимые материальные точки, взаимодействующие друг с другом по такому же закону, как и с атомами других молекул. По сути, вода рассматривается как простая смесь атомов кислорода и водорода с потенциалами взаимодействия, подобранными таким образом, чтобы обеспечить формирование стабильных молекул воды с адекватными строением и свойствами.

Перечисленный список модельных потенциалов для воды содержит, в основном, все отличительные признаки, присущие и другим многочисленным феноменологическим моделям. В цитируемой литературе приведены характеристические детали и параметры точечных моделей взаимодействия между молекулами воды, поэтому мы их здесь не повторяем. Мы не рассматриваем здесь также случай поляризационных моделей, построенных таким образом, чтобы правильно воспроизводились не только дипольные моменты, но и моменты более высокого порядка. Фактически это сводится или к переопределению и уточнению значений параметров в рассмотренных точечных моделях, или к появлению новых виртуальных центров взаимодействия. Их применение, однако, весьма затруднительно в методе интегральных уравнений теории жидкостей, к обсуждению которого мы сейчас перейдем.

5. Метод интегральных уравнений для корреляционных функций в применении к воде

Уравнение ОЦ для парной корреляционной функции $h(r)$ для пространственно однородной системы, взаимодей-

ствие между молекулами которой описывается сферически-симметричными потенциалами взаимодействия, имеет вид [4–6]

$$\gamma(r_{12}) = h(r_{12}) - C(r_{12}) = \rho \int C(r_{13})\, h(r_{23})\, \mathrm{d}r_3 \,. \qquad (2)$$

Это, на первый взгляд, простое интегральное уравнение, с одной стороны, таит в себе несколько весьма трудноразрешимых проблем, с другой стороны, является основой многих подходов в теории как простых, так и сложных жидкостей. В уравнении (2)

$$h(r) = g(r) - 1 = \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT} + \omega(r)\right] - 1 \,. \qquad (3)$$

Здесь $g(r)$ — обычная радиальная корреляционная функция, определяемая следующим образом:

$$g_2(r_1, r_2) = V^2 \iint \frac{1}{Q_N} \exp\left[-\frac{U_N(r_1, r_2, \ldots, r_N)}{kT}\right] \mathrm{d}r_3 \ldots \mathrm{d}r_N \,, \qquad (4)$$

где Q_N — конфигурационный интеграл, U_N — потенциальная энергия системы. В простом случае $g_2(r_1, r_2) = g(|r_2 - r_1|) = g(r)$, $\omega(r) = \omega(r; T, \rho)$ — термический потенциал, зависящий от термодинамического состояния системы, $\rho = N/V$ — плотность. Кроме того, $\omega(r) = \gamma(r) + B(r)$. Проблема состоит в установлении связи $C = C(h(r))$ в уравнении (2) или, что то же самое, в нахождении бридж-функционала $B(r)$, который, как известно, состоит из бесконечного ряда неприводимых диаграмм [37]. Эта проблема не решена в полной мере и по сей день, хотя известны хорошие аппроксимации $B(r)$ (или иначе замыкания уравнения ОЦ). Через радиальную корреляционную функцию $g(r)$ выражаются все макроскопические параметры в аддитивном представлении полной потенциальной энергии системы [4–6, 37]. Кроме того, само по себе уравнение (2) является точным и абсолютно соответствует вириальным разложениям функции $h(r)$. Все эти сведения хорошо известны и даны здесь для дальнейших приложений.

5.1. Структура и свойства воды в модели центральных сил

Некоторые недостатки модели центральных сил [36, 38], предложенной Лембергом и Стиллинджером, перекрываются очевидными преимуществами в реализации уравнений. Прежде всего, вода рассматривается как простая 2–1-смесь водородов и кислородов, и при этом нет необходимости специально выделять ориентационную зависимость корреляционных функций и водородной связи. На рисунке 4 приведены CF потенциалы воды (штриховые линии) и их небольшая CF1 модификация (сплошные линии) [39]. Почти невидимая на первый взгляд разница в потенциалах приводит к существенной разнице в результирующем давлении, что означает чувствительную зависимость свойств модели от параметров. Для обеих моделей заряды на атомах водорода были равны $q_{\mathrm{H}} = 0{,}3283e$, где e — заряд протона; на атомах кислорода находится заряд $q_{\mathrm{O}} = -2q_{\mathrm{H}}$. Нецелые значения зарядов не являются артефактом, а отражают экранирование, связанное с поляризационными эффектами из-за вкладов тройных и более высоких взаимодействий в эффективный парный потенциал [39]. Уравнение ОЦ в фурье-переменных приобретает алгебраический

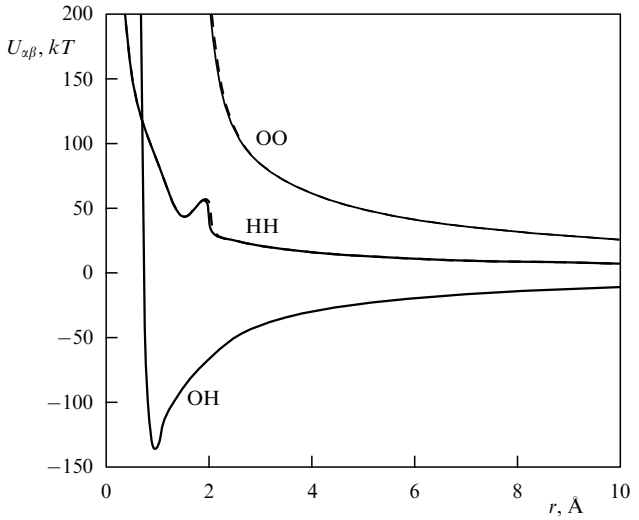

Рис. 4. Потенциальная энергия $U_{\alpha\beta}(r)$ в единицах kT при $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$ для CF (штриховые линии) и CF1 (сплошные линии) моделей воды.

вид

$$\tilde{\gamma}(k) = \frac{\rho \tilde{C}^2(k)}{1 - \rho \tilde{C}(k)} \qquad (5)$$

с замыканием $C(r) = F\big(\gamma(r)\big)$.

Для n-компонентной смеси имеем

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = C_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{s=1}^{n} \rho_s \int_V C_{\alpha s}(r_{13})\, h(r_{23})\, \mathrm{d}\mathbf{r}_3 \qquad (6)$$

или в фурье-переменных

$$\hat{h} = \hat{C} + \hat{C}\hat{\rho}\hat{h} \,, \qquad (7)$$

где $\hat{h}$ и $\hat{C}$ являются матрицами соответствующих функций, а $\hat{\rho}$ — диагональная матрица концентраций. По аналогии с (5) имеем

$$\hat{\gamma} = \hat{C}(I - \hat{\rho}\hat{C})^{-1} - \hat{C} \,. \qquad (8)$$

Здесь I — единичная матрица, $\hat{\gamma} = \hat{h} - \hat{C}$. Уравнение (8) является точным решением уравнения ОЦ (1). Для дальнейшего продвижения необходимо сделать некоторые изменения и допущения. Поскольку потенциальные функции, приведенные на рис. 4, содержат расходящиеся кулоновские члены, то уравнение (8) необходимо соответствующим образом перенормировать. Один из способов перенормировки, приводящий к дебай-хюккелевскому экранированию, состоит в разделении потенциала взаимодействия на короткодействующую часть (s) и дальнодействующую компоненту (l):

$$U_{\alpha\beta} = U^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} + U^{\mathrm{l}}_{\alpha\beta} \,. \qquad (9)$$

Тогда

$$C = C^{\mathrm{s}} - \beta U^{\mathrm{l}}_{\alpha\beta} \,, \qquad (10)$$

где $\beta = 1/kT$ (не путать с индексом!) и

$$h = h^{\mathrm{s}} + q \,. \qquad (11)$$

Здесь матрица q представляет собой перенормированный кулоновский потенциал

$$q_{\alpha\beta}(r) = -\frac{\beta q_\alpha q_\beta}{4\pi r}\exp(-\chi r)\,, \tag{12}$$

где χ — обратная дебаевская длина [39].

Главная идея другого способа перенормировки уравнений (8) состоит [40] в оценке асимптотик функций C и h исходя из факта существования экранирования зарядов и подбора соответствующих сходящихся функций. Если теперь ввести матрицу

$$\hat{V} = I + \hat{\rho}\hat{q}\,, \tag{13}$$

то уравнение (8) можно переписать в укороченном виде как

$$\rho\gamma^{\mathrm{s}} = V\rho C^{\mathrm{s}}(I - V\rho C^{\mathrm{s}})V - \rho C^{\mathrm{s}}\,, \tag{14}$$

$$\gamma^{\mathrm{s}} = h^{\mathrm{s}} - C^{\mathrm{s}} \tag{15}$$

с укороченным перенормированным замыканием

$$C^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} = \exp(-\beta U^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta} + q_{\alpha\beta} + B_{\alpha\beta}) - 1 - \gamma_{\alpha\beta} - q_{\alpha\beta}\,. \tag{16}$$

Как уже отмечалось, центральную и не вполне решенную проблему теории корреляционных функций для жидкостей представляет нахождение вида бридж-функционала $B = B\big(\gamma(r)\big)$ [4–6, 37, 41]. Считается, что для системы со взаимодействием, включающим дальнодействующие кулоновские компоненты, наиболее адекватным приближением является гиперцепное приближение $B = 0$. Фактическая применимость того или иного замыкания определяется так называемым критерием термодинамической согласованности или сравнением с результатами численного моделирования [42], что существенно ограничивает возможности теории. И если для простых систем со сферически-симметричными потенциалами взаимодействия найдены эффективные приближенные замыкания, такие как замыкание Перкуса–Йевика, Верле, MS [43–45], то для сложных систем с кулоновскими составляющими взаимодействия теоретически обоснованных замыканий просто не существует. В цитируемом подходе [39] в качестве B был использован модифицированный бридж-функционал, найденный в численных экспериментах для системы твердых сфер исходя из соображений универсальности и допустимой переносимости этих функций. Корреляционные функции этой модели и полученные из эксперимента [46], приведены на рис. 5. Отметим, что впервые корреляционные функции для воды были построены Катцовым [47] на основе экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей, главной особенностью которых были первый максимум при $r \approx 2{,}9$ Å и второй при $r \approx 4{,}5$ Å. На рисунке 6 сравниваются экспериментальная [48] и теоретическая структурные функции

$$S_{\mathrm{T}}(k) = D_{\mathrm{OO}}(k)\,S_{\mathrm{OO}}(k) + D_{\mathrm{OH}}(k)\,S_{\mathrm{OH}}(k) + \\ + D_{\mathrm{HH}}(k)\,S_{\mathrm{HH}}(k)\,, \tag{17}$$

где $D_{\alpha\beta}(k)$ — весовые факторы, а $S_{\alpha\beta}(k)$ — частичные структурные факторы:

$$S_{\alpha\beta}(k) = 4\pi\rho\int_0^V \mathrm{d}r\, r^2 h(r)\,\frac{\sin kr}{kr}\,. \tag{18}$$

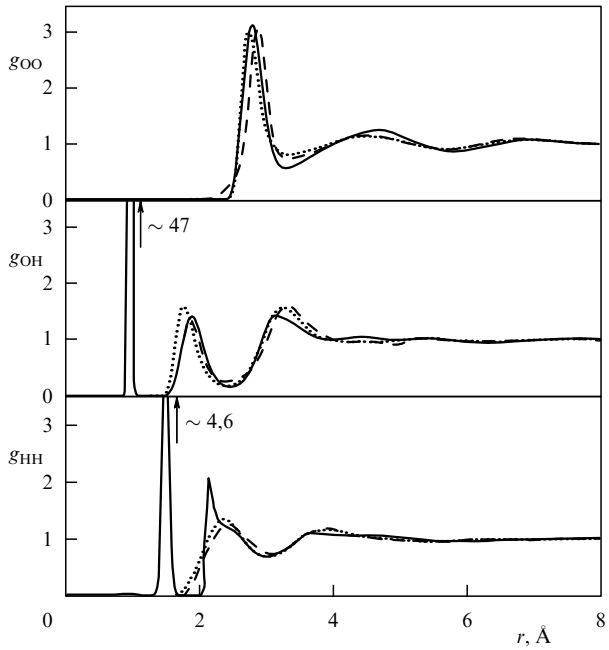

Рис. 5. Радиальные корреляционные функции для модели CF1 (сплошные линии) при температуре $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$ и плотности $\rho = 1{,}0$ г см$^{-3}$ и полученные из эксперимента (штриховые линии) [46]. Пунктир — модель SPC/E. Последние две функции заданы при плотности $\rho = 0{,}997$ г см$^{-3}$.

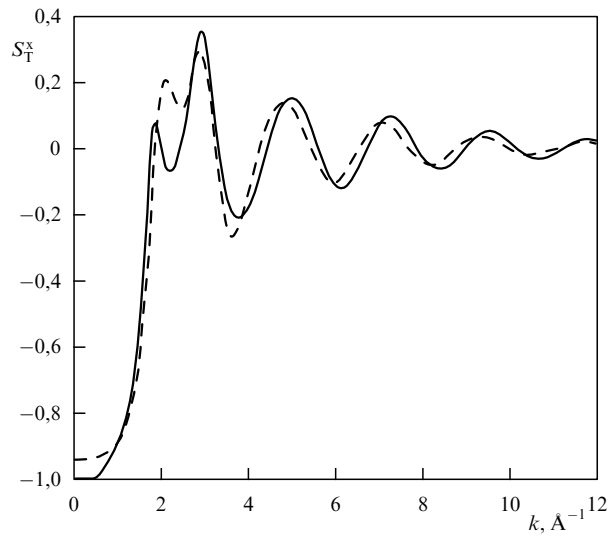

Рис. 6. Структурная функция $S^{\mathrm{x}}_{\mathrm{T}}(k)$ для CF1 модели при $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$ (сплошная линия), плотность $\rho = 1{,}0$ г см$^{-3}$. Эксперимент [48] — штриховая линия, $\rho = 0{,}997$ г см$^{-3}$.

5.2. Атом-атомный (центр-центр) подход в описании структуры воды

На метод центральных сил весьма похож по форме, но принципиально отличается по сути метод описания сложных молекул с помощью атом-атомного представления. В нем система уже рассматривается не как двухкомпонентная смесь сферически-симметричных атомов кислорода и водорода, а как однокомпонентная система, в которой взаимодействие между молекулами складывается из взаимодействий между отдельными атомами, причем в отличие от описания в методе

центральных сил здесь геометрия молекулы воды задается изначально, а атом-атомные взаимодействия и корреляционные функции имеют только межмолекулярный смысл. SSOZ (site-site Ornstein – Zernike) уравнения или RISM (reference interaction site model) были изначально рассмотрены Чандлером и Андерсеном [49]. Геометрия молекулы в этом описании вводится матрицей внутримолекулярных корреляционных функций [50]

$$\omega_{\alpha\beta}(r) = \frac{\delta(r - l_{\alpha\beta})}{4\pi l_{\alpha\beta}^2} \tag{19}$$

или в фурье-переменных

$$\omega_{\alpha\beta}(k) = \frac{\sin kl_{\alpha\beta}}{kl_{\alpha\beta}}\,, \tag{20}$$

где $l_{\alpha\beta}$ — расстояние между атомами α и β в самой молекуле. Таким образом, мы видим, что метод разделяет внутримолекулярные и межмолекулярные корреляции, объединенные в модели центральных сил.

Теперь SSOZ-уравнения выглядят в фурье-переменных так [40, 49 – 51]:

$$h(k) = \omega(k)\,C(k)\,\omega(k) + \omega(k)\,C(k)\,\rho h(k)\,. \tag{21}$$

Для удобства мы опускаем значки над матрицами. Подчеркнем здесь существенное обстоятельство. Уравнение (21) в отличие от уравнения (7) само по себе уже не является строгим, так как не соответствует точным вириальным разложениям. Его можно переписать в форме, аналогичной формуле (14),

$$\rho\gamma = \omega\rho C(I - \omega\rho C)^{-1}\omega - \rho C\,. \tag{22}$$

При наличии в потенциале взаимодействия кулоновских компонент перенормированное уравнение будет иметь вид формулы (14) с той разницей, что теперь

$$V = \omega + \rho q\,. \tag{23}$$

Очевидно, что для бесструктурных частиц $\omega \to 1$.

Точной формой атом-атомного подхода являются CSL-уравнения [52] (Chandler – Silbey – Ladanyi), в которых парная (total) корреляционная функция $h(r)$ представлена в виде суммы четырех членов:

$$h_{\alpha\beta}(k) = h_{\alpha\beta}^{\mathrm{o}}(k) + h_{\alpha\beta}^{\mathrm{l}}(k) + h_{\alpha\beta}^{\mathrm{r}}(k) + h_{\alpha\beta}^{\mathrm{b}}(k)\,, \tag{24}$$

где каждый член соответствует различным подклассам диаграмм в разложении функции $h(r)$. Аналогичным образом представляется и матрица прямых атом-атомных корреляционных функций C^i $(i = \mathrm{o}, \mathrm{l}, \mathrm{r}, \mathrm{b})$.

CSL-уравнения могут быть записаны в матричной форме [53], напоминающей SSOZ:

$$\hat{H}(k) = \hat{C}(k) + \left[\hat{C}(k) + \hat{S}(k)\right]\hat{\rho}\left[\hat{H}(k) + \hat{S}(k)\right]. \tag{25}$$

Здесь

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho & \rho \\ \rho & 0 \end{pmatrix}, \tag{26}$$

$$\hat{H}(k) = \begin{pmatrix} \hat{h}^{\mathrm{o}}(k) & \hat{h}^{\mathrm{r}}(k) \\ \hat{h}^{\mathrm{l}}(k) & \hat{h}^{\mathrm{b}}(k) \end{pmatrix}, \tag{27}$$

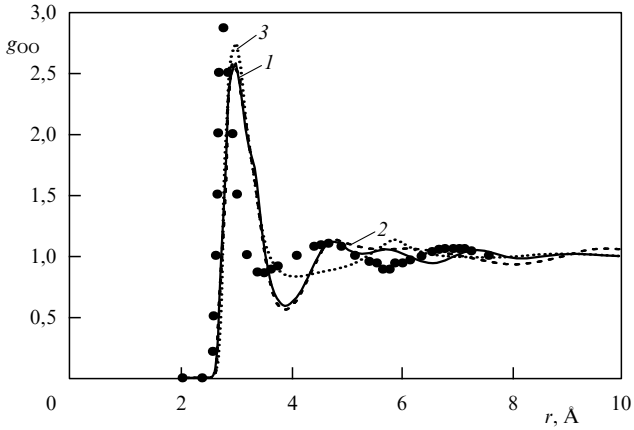

Рис. 7. OO радиальная корреляционная функция $g_{\mathrm{OO}}(r)$ для SPC-модели воды, $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\rho = 0{,}997$ г см$^{-3}$: *1* — CSL-HNC (гиперцепное приближение, $B = 0$) (сплошная линия), *2* — CSL-HNC+B^0 приближение (штриховая линия), B^0 — бридж-функционал, определенный вычислением первой неприводимой диаграммы в разложении B, *3* — SSOZ-HNC приближение (пунктирная кривая), *4* — численный эксперимент (метод Монте-Карло) (кружки) [33].

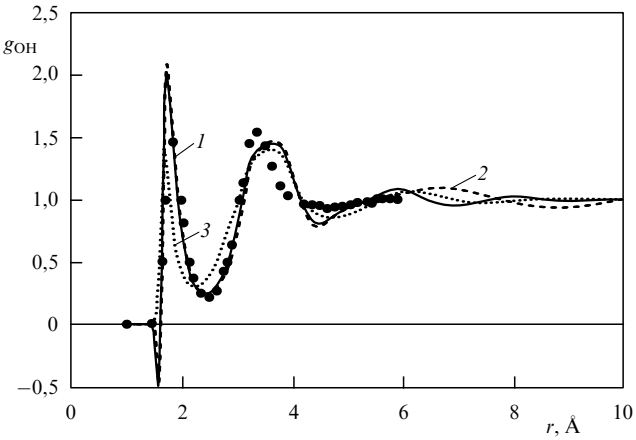

Рис. 8. OH радиальная корреляционная функция $g_{\mathrm{OH}}(r)$ для SPC-модели воды, $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$, $\rho = 0{,}997$ г см$^{-3}$. Обозначения те же, что и на рис. 7.

$$\hat{C}(k) = \begin{pmatrix} \hat{C}^{\mathrm{o}}(k) & \hat{C}^{\mathrm{r}}(k) \\ \hat{C}^{\mathrm{l}}(k) & \hat{C}^{\mathrm{b}}(k) \end{pmatrix}, \tag{28}$$

$$\hat{S}(k) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \rho^{-1}\omega(k) \end{pmatrix}, \tag{29}$$

где структурная матрица ω по-прежнему определяется формулой (19). Аналогично формуле (16) определяются замыкания CSL-уравнений:

$$h_{\alpha\beta}^i = h_{\alpha\beta}^i(U_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}^i)\,, \tag{30}$$

$$C_{\alpha\beta}^i = C_{\alpha\beta}^i(U_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}^i)\,, \tag{31}$$

которые мы здесь не приводим, но которые имеют точные диаграммные разложения. Подчеркнем, что приближенность в выборе бридж-функционалов фактически сводит на нет преимущества точной системы CSL, делая их также приближенными. На рисунках 7 – 9 представлены OO, OH и HH атом-атомные корреляционные функции в рассмотренных приближениях и полученные в численных экспериментах. Виден существенный

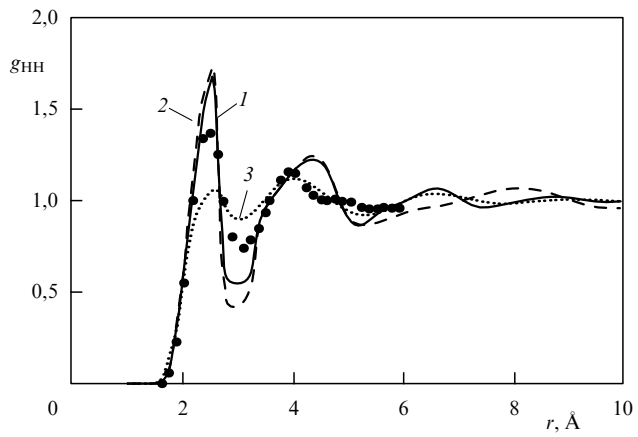

Рис. 9. HH радиальная корреляционная функция $g_{HH}(r)$ для SPC-модели воды, $T = 25\,^{\circ}$C, $\rho = 0{,}997$ г см$^{-3}$. Обозначения те же, что и на рис. 7.

разброс данных и существенное отклонение от численных экспериментов, причем корреляционные CSL-функции не выглядят более точными, чем в SSOZ-приближении.

5.3. Ориентационная структура в воде

Полная двухчастичная корреляционная функция (ПКФ) для сложных молекул зависит от радиальных r и угловых Ω переменных:

$$g_{ij} = g(r_{ij}, \Omega_{ij})\,. \tag{32}$$

Для воды Ω_{ij} составляет набор пяти углов, определенных на рис. 3. Хотя формально уравнение ОЦ может быть применено непосредственно к молекулярной системе любой сложности, реально, в том числе для воды, это сделать очень непросто или даже невозможно. Трудности связаны, прежде всего, с размерностью вычисляемых интегралов и с необходимостью их многократного численного интегрирования в итерационных процедурах. Более принципиально, однако, то, что для реального анализа многомерной поверхности, представленной огромным объемом числового материала, приходится все равно обращаться к проекциям этой поверхности, одним из вариантов чего и является атом-атомное приближение. По сути дела, в этом приближении атом-атомные корреляционные функции представляют собой некоторые интегралы от полной корреляционной функции и, таким образом, часть информации, а именно часть ориентационной структуры, оказывается утерянной.

Возможное решение связано с использованием разложений бинарной корреляционной функции по сферическим гармоникам и нахождением уравнений для коэффициентов этого разложения [54, 55]. Для описания ориентационной структуры можно использовать то обстоятельство, что ПКФ определяется точно [56] в пределе малых плотностей, т.е. для двух изолированных взаимодействующих молекул. Можно рассмотреть приближение, которое состоит в факторизации функций ориентационного распределения и, таким образом, в понижении размерности, причем выбор способов факторизации основывается на поведении в пределе низких плотностей. Предполагается, что ПКФ может быть представлена как произведение:

$$g\big(r, \Omega(1,2)\big) = g(r)\, g\left(\frac{\Omega(1,2)}{r}\right). \tag{33}$$

Здесь первый сомножитель — радиальная корреляционная функция для двух выделенных центров на молекулах воды (в данном случае — это атомы кислорода):

$$g(r) = \frac{1}{\bar{\Omega}^2}\int g\big(r, \Omega(1,2)\big)\,\mathrm{d}\Omega(1,2)\,. \tag{34}$$

Для нелинейных молекул $\bar{\Omega} = 8\pi^2$. Второй сомножитель $g\big(\Omega(1,2)/r\big)$ представляет ориентационную корреляционную функцию (ОКФ) и является условной вероятностью того, что две молекулы воды находятся в определенной угловой конфигурации при заданном расстоянии между центрами. Условие нормировки есть

$$\frac{1}{\bar{\Omega}^2}\int g\left(\frac{\Omega(1,2)}{r}\right)\mathrm{d}\Omega(1,2) = 1\,. \tag{35}$$

При низких плотностях ПКФ, как и все функции распределения, зависят в основном только от потенциала взаимодействия [6, 57]:

$$g\big(r, \Omega(1,2)\big) = \exp\left[-\beta U\big(r, \Omega(1,2)\big)\right], \tag{36}$$

где U — энергия межмолекулярного взаимодействия. Тогда для радиальной корреляционной функции (РКФ) имеем

$$g(r) = \frac{1}{\bar{\Omega}^2}\int \exp\left[-\beta U\big(r, \Omega(1,2)\big)\right]\mathrm{d}\Omega(1,2)\,. \tag{37}$$

Для ОКФ получаем

$$g\left(\frac{\Omega(1,2)}{r}\right) = \bar{\Omega}^2\,\frac{\exp\left[-\beta U\big(r, \Omega(1,2)\big)\right]}{\int \exp\left[-\beta U\big(r, \Omega(1,2)\big)\right]\mathrm{d}\Omega(1,2)}\,, \tag{38}$$

где

$$\int \mathrm{d}\Omega(1,2) = 2\pi\int \sin\theta_1\,\mathrm{d}\theta_1\,\sin\theta_2\,\mathrm{d}\theta_2\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\chi_1\,\mathrm{d}\chi_2\,. \tag{39}$$

Содержание всех этих формул состоит в следующем. Помимо гипотезы факторизации принимается, что качественное поведение ОКР в жидкости такое же, как и в газовой фазе, т.е. определяется в основном потенциалом взаимодействия, и, таким образом, непрямая часть потенциала средней силы в ОКФ может быть учтена путем соответствующих поправок. На рисунке 10 представлены ориентационно усредненные межмолекулярные потенциалы в газовой фазе и в жидкости, рассчитанные с помощью 4-центрового потенциала TIP4P [34], имеющего похожий на форму (1) вид

$$U = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{OO}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{OO}}\right)^{6}\right] + \sum_{\alpha\beta}\frac{q_\alpha\, q_\beta}{r_{\alpha\beta}} \tag{40}$$

с параметрами $\sigma = 3{,}1536$ Å и глубиной OO-ямы $\varepsilon = 0{,}155$ ккал моль$^{-1}$. Радиальная корреляционная функция OO для данного потенциала дана на рис. 11. Маргинальные функции распределения, определяющие вероят-

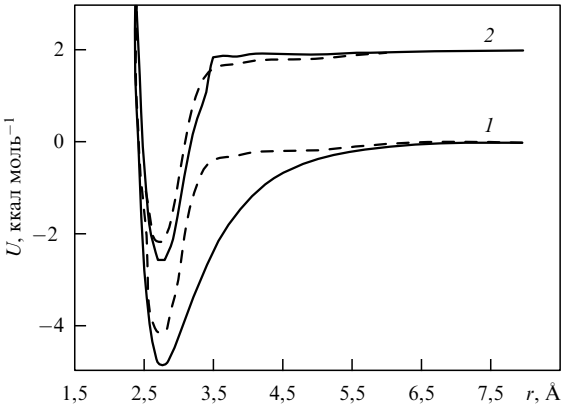

Рис. 10. Ориентационно усредненная энергия взаимодействия молекул воды: *1* — газовая фаза (сплошная линия), жидкая фаза (штриховая линия), $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$, $P = 1$ атм; *2* — сглаженное по газовой фазе (начальное приближение) ориентационно усредненное взаимодействие (сплошная линия) в сравнении с точной формой (штриховая линия), полученной в численном эксперименте. Кривые *2* сдвинуты вверх на 2 ккал моль$^{-1}$.

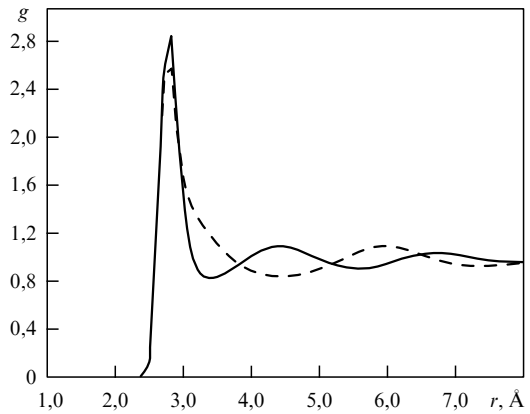

Рис. 11. OO радиальная корреляционная функция при $T = 25^{\circ}\mathrm{C}$, $P = 1$ атм (сплошная линия), $P = 10000$ атм (штриховая линия).

ность значений отдельных углов и пары углов, записываются следующим образом:

$$g\left(\frac{\Omega_i}{r}\right) = \frac{\int g\big(\Omega(1,2)/r\big)\,\mathrm{d}\Omega(1,2)_{j'i}}{\int \mathrm{d}\Omega_{j'i}}\,, \tag{41}$$

$$g\left(\Omega_i, \frac{\Omega_j}{r}\right) = \frac{\int g\big(\Omega(1,2)/r\big)\,\mathrm{d}\Omega(1,2)_{k'i,j}}{\int \mathrm{d}\Omega_{k'i,j}}\,, \tag{42}$$

где $i, j = 1-5$. На рисунках 12–14 приведены некоторые маргинальные корреляционные функции, иллюстрирующие ориентационную структуру в воде.

5.4. Структура воды низкой и высокой плотности

До настоящего времени в литературе отсутствуют какие-либо данные о возможности применения интегральных уравнений SSOZ или CSL для исследования свойств и структуры метастабильной воды в области отрицательных температур. К проблемам, связанным с описанием взаимодействий между молекулами воды, приближенным характером самих уравнений и поиском замыканий уравнений, добавляется в этом случае фундаментальная

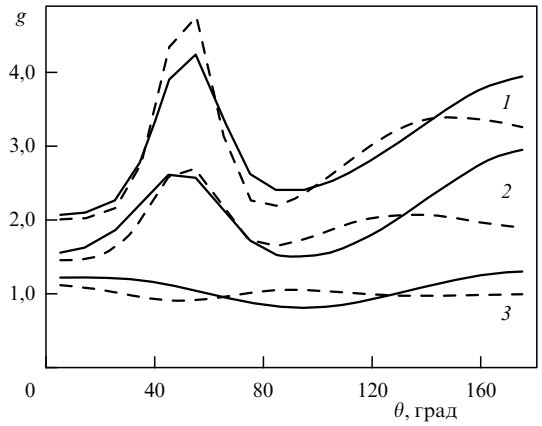

Рис. 12. Функция распределения $g(\theta)$ в газе (сплошные линии) и в жидкости (штриховые линии): *1* — $r = 2{,}8$ Å в газе, $r \leqslant 2{,}8$ Å в жидкости, *2* — $r = 3{,}2$ Å в газе, $2{,}8 \leqslant r \leqslant 3{,}4$ Å в жидкости, *3* — $r = 4{,}5$ Å в газе, $3{,}4 \leqslant r \leqslant 5{,}6$ Å в жидкости. Кривые *1* и *2* смещены вверх на 2 и 1 соответственно.

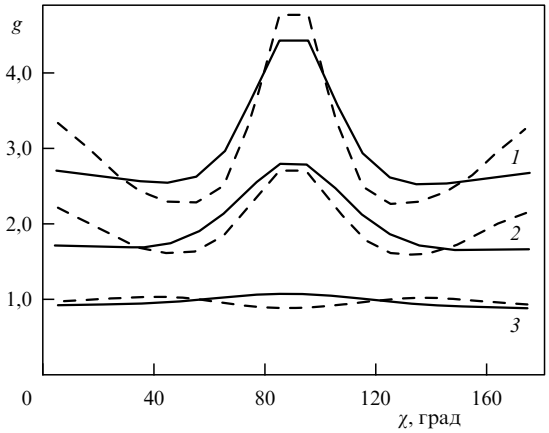

Рис. 13. Функция распределения $g(\chi)$ в газе (сплошные линии) и в жидкости (штриховые линии). Обозначения те же, что и на рис. 12.

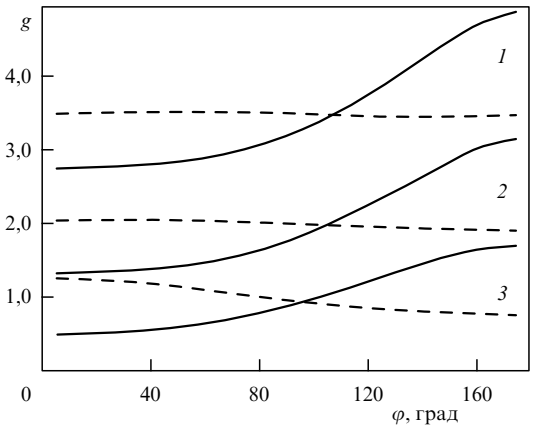

Рис. 14. Функция распределения $g(\varphi)$ в газе (сплошные линии) и в жидкости (штриховые линии). Обозначения те же, что и на рис. 12.

и не совсем понятная проблема о возможности применения уравнений в атом-атомном приближении для описания свойств в метастабильной области в условиях, когда стабильными являются состояния кристалла. В случае простых систем уравнение ОЦ пригодно для описания

как метастабильной области перехода газ – жидкость [5, 58], так и метастабильных состояний в кристаллической области параметров [5]. Такая возможность показана в многочисленных применениях уравнения ОЦ в простых системах. Некоторое обоснование применимости уравнения ОЦ для описания метастабильных состояний дано в обзоре [5].

Для воды, водных систем и других систем, состоящих из сложных молекул, реальная возможность исследования структуры и свойств в метастабильных и тем более аморфных состояниях базируется на компьютерных или реальных экспериментах или их синтезе. Экспериментально с помощью дифракции нейтронов [59] можно, например, измерить частичные атом-атомные структурные факторы (18) при некоторой температуре (в цитируемой работе $T = 268$ К) в интервале давлений, соответствующих интервалу от воды низкой плотности LDL до воды высокой плотности HDL. Поскольку только частичных атом-атомных структурных факторов недостаточно для однозначного определения атом-атомных корреляционных функций (в обычных ситуациях восстановления корреляционных функций по рассеянию однозначно), в компьютерных экспериментах атом-атомные корреляционные функции определялись по воспроизведению с их помощью реальных частичных структурных факторов. Первоначально используется SPC/E-модель взаимодействий. Дополнительным условием является уже упомянутое предположение о структуре воды как о линейной комбинации структур воды высокой плотности и воды низкой плотности [26, 60, 61]:

$$\rho(T,P) = \alpha(T,P)\,\rho_{\mathrm{H}}(T) + \left[1 - \alpha(T,P)\right]\rho_{\mathrm{L}}(T)\,, \tag{43}$$

$$\rho g_{ij}(r) = \alpha(T,P)\,\rho_{\mathrm{H}}(T)\,g_{ij}^{\mathrm{H}}(r) + \left[1 - \alpha(T,P)\right]\rho_{\mathrm{L}}(T)\,g_{ij}^{\mathrm{L}}(r)\,, \tag{44}$$

$$S_{ij}(k) = \alpha(T,P)\,S_{ij}^{\mathrm{H}}(k) + \left[1 - \alpha(T,P)\right]S_{ij}^{\mathrm{L}}(k)\,, \tag{45}$$

где $\alpha(T,P)$ — мольная доля структуры высокой плотности.

Самосогласование экспериментальных данных, результатов численного эксперимента и условий (43) – (45) позволило восстановить атом-атомные корреляционные функции в метастабильной области. Они представлены на рис. 15. Анализ этих функций и некоторых особенностей структуры в самосогласованных расчетах приводит к выводу о том, что форма воды низкой плотности ($\rho_{\mathrm{L}} \approx 0{,}0295$ молекул Å^{-3}) является открытой водородосвязанной тетраэдрической структурой, в то время как в воде высокой плотности ($\rho_{\mathrm{H}} \approx 0{,}0402$ молекул Å^{-3}) угол OOO уже не является тетраэдрическим, и при этом существует разрыв водородных связей между молекулами, находящимися в первой и во второй координационных сферах. Подчеркнем этот важный структурный вывод.

Все структурные изменения являются следствием роста давления и происходят в основном между первым и вторым координационными слоями. В рамках двухструктурной модели, но несколько в другой интерпретации были рассмотрены результаты молекулярно-динамических расчетов в окрестности точки плавления воды [62]. Вода представляет собой смесь молекул, которые могут находиться в двух состояниях. В процессе динамических расчетов велось наблюдение за временны́ми вариациями локальных корреляционных функций, по-

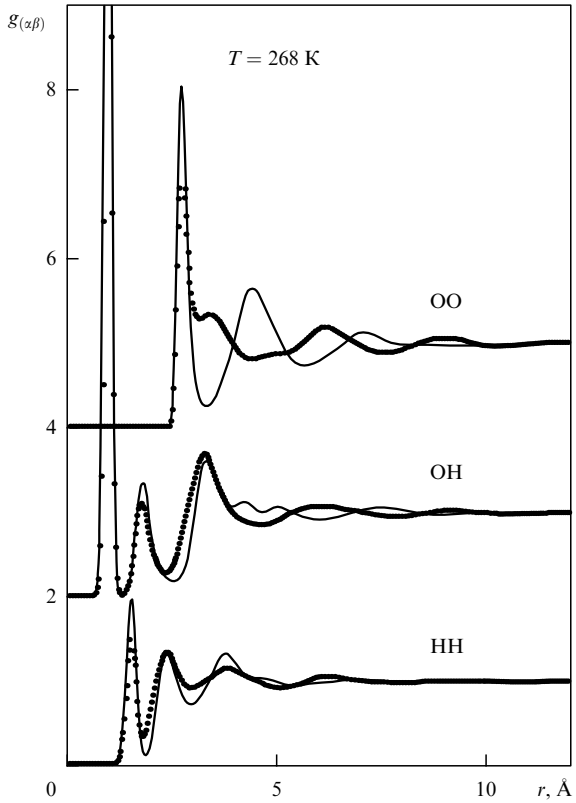

Рис. 15. Атом-атомные радиальные корреляционные функции воды низкой плотности (сплошные линии) и высокой плотности (точки), полученные в компьютерных экспериментах с учетом структурных факторов, измеренных в метастабильных состояниях.

строенных в окрестности молекул наблюдения [63] (в расчетах также использовалась TIP4P). Было показано, что каждая молекула попеременно находится в двух различных состояниях (периодах) — периоде структурированности, во время которого локальная водородосвязанная структура выражена сильно, и в периоде деструктурирования, во время которого структура выражена слабо. Эти наблюдения в определенной степени возвращают нас к идеям Френкеля о характере и механизме диффузии в жидкостях на структурном уровне и на современных представлениях о том, что является структурой жидкостей. Степень структурообразования характеризуется локальным структурным индексом (local structure index, LSI) [63], который представляет собой второй момент от радиальной корреляционной функции. Критерий LSI служит параметром порядка и описывает степень локальных структурных флуктуаций. Сравнение с экспериментальной (neutron-weighted) корреляционной функцией [12] позволило утверждать, что "структурированные" молекулы принадлежат к LDA-типу структуры, в то время как "деструктурированные" молекулы являются молекулами HDA-типа. Таким образом, в воде существуют два типа кластеров, постоянно преобразующихся друг в друга. Мы видим, что данные представления почти ничем не отличаются от представлений других композитных моделей, за исключением того, что теперь структурными элементами являются элементы аморфных структур. На рисунке 16 приведены два типа локальных корреляционных функций, на рис. 17 изображено мгновенное молекулярно-

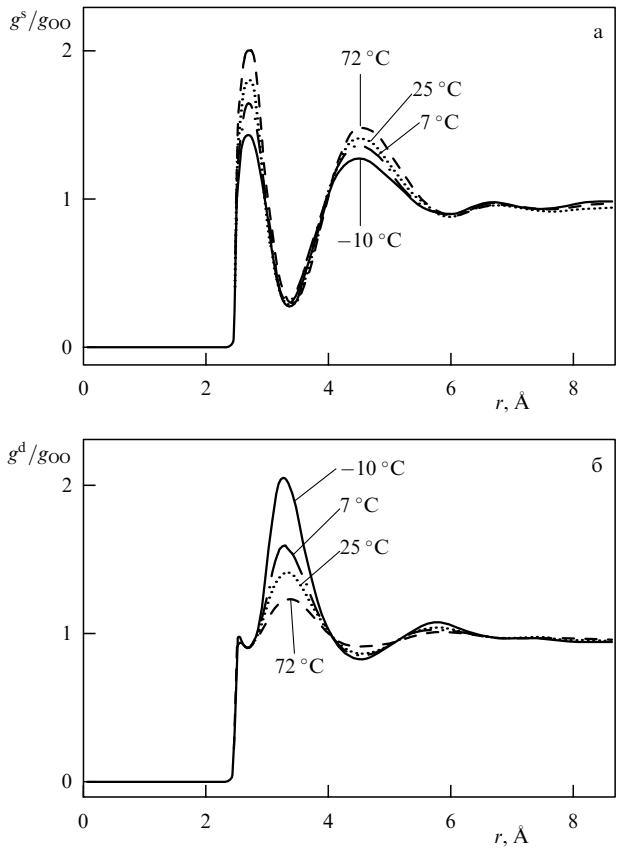

Рис. 16. Радиальные корреляционные функции в структурированном кластере (а) и в деструктурированной области (б). Молекулярно-динамический расчет.

динамическое распределение структурированных и деструктурированных молекул при разных термодинамических условиях.

6. Заключение

В данном обзоре мы рассмотрели представления о структуре воды с описанием, основанным на корреляционных функциях. Эти представления имеют фундаментальное теоретическое обоснование. Удивительно, но дискуссии о том, что же является структурой жидкости (в данном случае воды), все еще продолжаются и мотивируются желанием объяснить многие физико-химические явления в наглядных кристаллографических представлениях. Такой кристаллографический подход, безусловно, оправдан в конкретных приложениях.

Огромный объем сведений о свойствах воды и многие проблемы остались вне рамок данной статьи. Но даже такое выборочное специальное структурное рассмотрение высвечивает все трудности, стоящие перед теорией, и те ограниченные возможности, которыми она располагает.

Список литературы

1. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945)
2. Фишер И З *Статистическая теория жидкостей* (М.: Физматгиз, 1961)
3. Eisenberg D, Kauzmann W *The Structure and Properties of Water* (Oxford: Clarendon Press, 1969)
4. Саркисов Г Н *УФН* **169** 625 (1999)
5. Саркисов Г Н *УФН* **172** 647 (2002)
6. Martynov G A *Fundamental Theory of Liquids*: *Method of Distribution Function* (Bristol: A. Hilger, 1992)

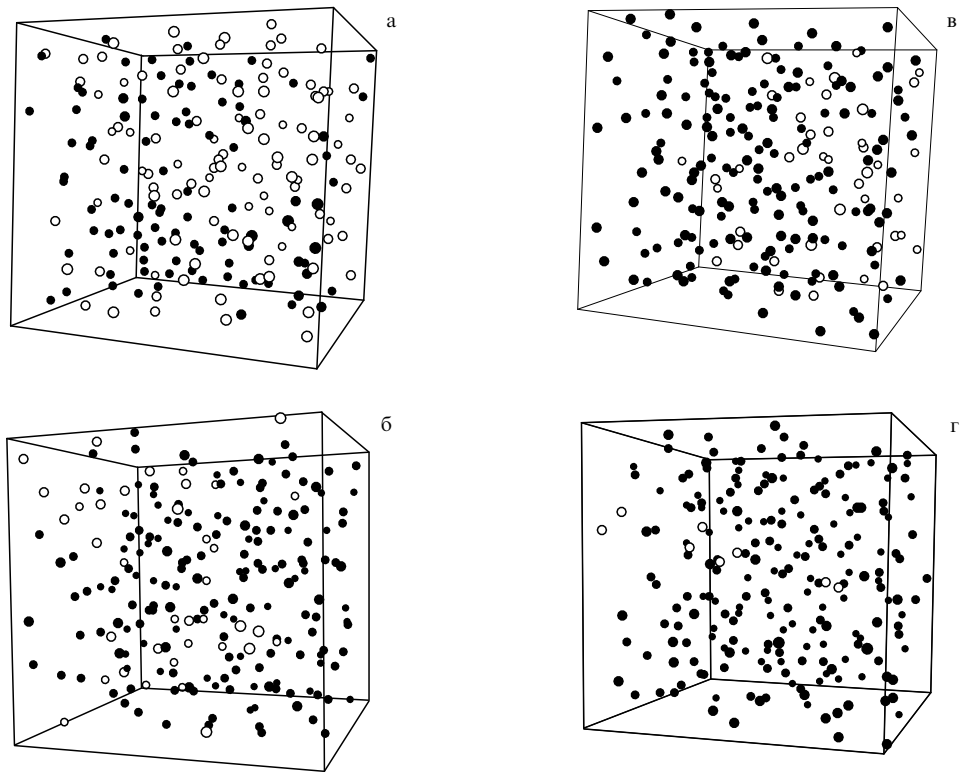

Рис. 17. Мгновенная молекулярно-динамическая картина распределения "структурированных" (белые кружки) и "деструктурированных" (черные кружки) молекул: (а) $T = -10\,^\circ$C, (б) $T = 72\,^\circ$C при обычных давлениях, (в) $T = -21\,^\circ$C, (г) $T = 72\,^\circ$C при высоких давлениях.

7. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
8. Morita T, Hiroike K *Prog. Theor. Phys.* **25** 537 (1961)
9. Stanley H E et al. *Physica D* **133** 453 (1999)
10. Mishima O, Stanley H E *Nature* **396** 329 (1998)
11. Debenedetti P G *Metastable Liquids: Concepts and Principles* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1996)
12. Poole P H et al. *Nature* **360** 324 (1992)
13. Понятовский Е Г, Синицын В В, Позднякова Т А *Письма в ЖЭТФ* **60** 352 (1994)
14. Ponyatovsky E G, Sinitsyn V V *Physica B* **265** 121 (1999)
15. Burton E F, Oliver W F *Proc. R. Soc. London Ser. A* **153** 166 (1936)
16. Mishima O, Calvert L D, Whalley E *Nature* **310** 393 (1984)
17. Mishima O, Calvert L D, Whalley E *Nature* **314** 76 (1985)
18. Sarkisov G N, Dashevsky V G, Malenkov G G *Mol. Phys.* **27** 1249 (1974)
19. Bernal J D, Fowler R H *J. Chem. Phys.* **1** 515 (1933)
20. Némethy G, Scheraga H A *J. Chem. Phys.* **36** 3382 (1962)
21. Pauling L, in *Hydrogen Bonding: Papers Presented. Symp., Ljubljana, Slovenia, 1957* (Ed. D Hadži) (New York: Pergamon Press, 1959)
22. Самойлов О Я *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (М.: Изд-во АН СССР, 1957)
23. Pople J A *Proc. R. Soc. London Ser. A* **205** 163 (1951)
24. Родникова М Н *Журн. физ. хим.* **67** 275 (1993)
25. Chumaevskii N A, Rodnikova M N *J. Mol. Liquids* **96–97** 31 (2002)
26. Bellissent-Funel M-C *Europhys. Lett.* **42** 161 (1998)
27. Pusztai L *Phys. Rev. B* **60** 11851 (1999)
28. Pusztai L *Phys. Rev. B* **61** 28 (2000)
29. Pusztai L *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 2703 (2000)
30. Matsuoka O, Clementi E, Yoshimine M *J. Chem. Phys.* **64** 1351 (1976)
31. Berendsen H J C et al., in *Intermolecular Forced* (Ed. B Pullman) (Dordrecht: D. Reidel, 1981) p. 331
32. Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P *J. Phys. Chem.* **91** 6269 (1987)
33. Jorgensen W L *J. Chem. Phys.* **77** 4156 (1982)
34. Jorgensen W L et al. *J. Chem. Phys.* **79** 926 (1983)
35. Stillinger F H, Rahman A *J. Chem. Phys.* **60** 1545 (1974)
36. Rahman A, Stillinger F H, Lemberg H L *J. Chem. Phys.* **63** 5223 (1975)
37. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* 2nd ed. (London: Academic Press, 1986)
38. Lemberg H L, Stillinger F H *J. Chem. Phys.* **62** 1677 (1975)
39. Duh D-M, Perera D N, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **102** 3736 (1995)
40. Manson P, Morriss G, in *Advances in Chemical Physics* Vol. 77 (Ed. S A Rice) (New York: Wiley, 1990) p. 451
41. Croxton C A *Liquid State Physics — A Statistical Mechanical Introduction* (London: Cambridge Univ. Press, 1974)
42. Martynov G A, Vompe A G *Phys. Rev. E* **47** 1012 (1993)
43. Barker J A, Henderson D *Rev. Mod. Phys.* **48** 587 (1976)
44. Martynov G A, Sarkisov G N *Mol. Phys.* **49** 1495 (1983)
45. Sarkisov G N *J. Chem. Phys.* **119** 373 (2003)
46. Soper A K, Phillips M G *Chem. Phys.* **107** 47 (1986)
47. Katzoff S *J. Chem. Phys.* **2** 841 (1934)
48. Narten A H, Levy H A *J. Chem. Phys.* **55** 2263 (1971)
49. Chandler D, Andersen H C *J. Chem. Phys.* **57** 1930 (1972)
50. Cummings P T, Stell G *Mol. Phys.* **46** 383 (1982)
51. Lue L, Blankschtein D *J. Chem. Phys.* **102** 5427 (1995)
52. Chandler D, Silbey R, Ladanyi B M *Mol. Phys.* **46** 1335 (1982)
53. Rossky P J, Chiles R A *Mol. Phys.* **51** 661 (1984)
54. Gray C G, Gubbins K E *Theory of Molecular Fluids* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1984)
55. Labík S, Malijevský A, Smith W R *Mol. Phys.* **73** 87 (1991)
56. Lazaridis T, Karplus M *J. Chem. Phys.* **105** 4294 (1996)
57. Hill T L *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications* (New-York: McGraw-Hill, 1956)
58. Ломба Э, Саркисов Г Н *Журн. физ. хим.* **79** 46 (2005)
59. Soper A K, Ricci M A *Phys. Rev. Lett.* **84** 2881 (2000)
60. Robinson G W, Cho C H, Urquidi J *J. Chem. Phys.* **111** 698 (1999)
61. Urquidi J et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2348 (1999)
62. Shiratani E, Sasai M *J. Chem. Phys.* **108** 3264 (1998)
63. Shiratani E, Sasai M *J. Chem. Phys.* **104** 7671 (1996)

Structural models of water

G.N. Sarkisov

Istitute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences,
ul. Institutskaya 3, 142290 Pushchino, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (*7-495*) *623-78 69*
E-mail: *s_gary@rambler.ru*

Various suggestions on the structure of water are reviewed and the corresponding intermolecular interaction models are discussed. To describe the structure of water, the method of correlation function integral equations is borrowed from the theory of liquids. Some numerical simulation results obtained with the Monte Carlo and molecular dynamics methods are also discussed in structural terms.

PACS numbers: 05.20.Jj, **61.20.–p**, **64.30.+t**, 64.60.My

Bibliography — 63 references *Received 22 June 2005*

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (8) 833–845 (2006) *Physics – Uspekhi* **49** (8) (2006)