

УДК:544.272+532.74

Топологический анализ микроструктуры жидкой воды на примере модели TIP4P-EW

И. Н. Свистунов ^а, А. С. Колокол, А. Л. Шимкевич

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

E-mail: ^аdicor@yandex.ru

Получено 2 апреля 2014 г.,
после доработки 10 июня 2014 г.

Проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование жесткой TIP4P-EW модели воды при нормальных условиях. В качестве структурных элементов системы рассматривались симплексы Делоне, а для выделения ее плотной части использовался топологический критерий, который позволяет идентифицировать на мгновенных снимках МД ячейки микроструктуру системы молекул воды. Геометрический анализ симплексов Делоне системы указывает на сильную их уплощенность по сравнению с правильным тетраэдром, что принципиально отличается от результатов для простых жидкостей. Статистика кластеров плотной части мгновенного снимка системы исследовалась в зависимости от их мощности и связности. Она схожа с таковой для простых жидкостей, а структура этой плотной части также представляет собой фрактальную поверхность, состоящую из свободных граней симплексов Делоне.

Ключевые слова: молекулярная динамика, вода, микроструктура, триангуляция Делоне

Topological microstructure analysis of the TIP4P-EW water model

I. N. Svistunov, A. S. Kolokol, A. L. Shimkevich

National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Akademika Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russia

Abstract. — Molecular dynamics (MD) simulations of rigid water model TIP4P-EW at ambient conditions were carried out. Delaunay's simplexes were considered as structural elements of liquid water. Topological criterion which allows to identify the water microstructure in snapshot of MD cell was used to allocate its dense part. Geometrical analysis of water Delaunay's simplexes indicates their strong flatness in comparison with a regular tetrahedron that is fundamentally different from the results for dense part of simple liquids. The statistics of TIP4P-EW water clusters was investigated depending on their cardinality and connectivity. It is similar to the statistics for simple liquids and the structure of this dense part is also a fractal surface consisting of the free edges of the Delaunay's simplexes.

Keywords: molecular dynamics, water, microstructure, Delaunay triangulation

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 415–426 (Russian).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-00782-а и №14-08-31169-мол_а)

Введение

Структура жидкой воды изучается более 100 лет, но до сих пор нет полного понимания ее строения даже при нормальных условиях: не утихают споры о наиболее приемлемой ее модели. Основные концепции, предложенные для описания микроструктуры воды, подробно изложены в обзорах [Маленков, 2006; Иваницкий, Деев, Хижняк, 2014]. Отметим здесь только то, что непрерывная сетка водородных связей в воде при нормальных условиях является установленным фактом. При этом традиционные представления структурной однородности воды сводятся к простой деформации сетки гексагонального льда, а предполагаемую гетерогенность жидкой воды связывают с идеей кластерных образований в воде.

Совсем недавно пристальное внимание научного сообщества было приковано к анализу экспериментальных данных [Wernet et al., 2004; Huang et al., 2009] исследования характера водородного связывания воды и флуктуаций ее плотности. Выводы из этих работ сильно отличались от классических представлений о микроструктуре воды. По мнению авторов, полученные данные обусловлены сосуществованием в воде молекулярных кластеров разной плотности.

В рамках данной интерпретации установлено, что при нормальных условиях соотношение высокоплотных кластеров (ВПК) и низкоплотных (НПК) составляет примерно 5 к 2. Микронеоднородности большой плотности (ВПК) состоят из молекул с нарушенными водородными связями, а микронеоднородности малой плотности являются фрагментами льда с тетраэдрической координацией молекул. Это вызвало острые дебаты о правильной интерпретации полученных экспериментальных данных. Нюансы данных споров подробно изложены в статье [Clark et al., 2010], где аргументированно оспариваются выводы работ [Wernet et al., 2004; Huang et al., 2009].

В этой связи интересно изучить микроструктуру жидкой воды в численных экспериментах. Молекулярно-динамическое моделирование позволяет получать мгновенные снимки положения молекул системы в любое время численного эксперимента. Однако для статистической идентификации взаимного расположения молекул воды необходим критерий, более строгий, чем известные критерии водородного связывания [Swiatla–Wojcik, 2007], имеющие условный характер.

Именно поэтому в данной работе мы исследовали топологию неупорядоченной плотной упаковки молекул воды на основе результатов компьютерного моделирования одной жесткой модели воды методами классической молекулярной динамики (МД) и статистической геометрии [Kolokol, Shimkevich, 2010], которые позволяют изучать строение жидкости с точки зрения пространственной укладки определенных структурных элементов системы. Фундаментальный характер поставленной задачи заключается в обнаружении принципиальных топологических особенностей микроструктуры моделируемой жидкой воды при нормальных условиях. Следует уточнить, что в данной работе внимание обращается как на структурные свойства и топологические особенности атомарных конфигураций выбранной модели воды, так и на метод их получения.

Молекулярно-динамическая модель

Моделям воды посвящено огромное множество научных работ, но до сих пор не существует универсальной модели. К каждой задаче приходится подбирать наиболее подходящую под условия и цели исследования модель воды. Адекватное воспроизведение моделью плотности и функций радиального распределения атомов жидкой воды в широком диапазоне температур и давлений являлось основным требованием к рассматриваемым моделям. Учитывая вышесказанное, нами была выбрана 4-точечная жесткая модель TIP4P-EW [Horn et al., 2004], полученная репараметризацией классической модели TIP4P по экспериментальным данным плотности и энтальпии испарения воды в широком диапазоне температур при давлении 1 атм. Этот потенциал также отличается от классического TIP4P включением дальнедействующих электростатических и леннард-джонсовских взаимодействий между молекулами системы.

МД-моделирование воды при нормальных условиях проводилось с помощью программного комплекса LAMMPS [Plimpton, 1995] в рамках *NVT* ансамбля. МД-ячейки с периодическими граничными условиями состояли из 1000, 2197, 8000 и 27000 молекул воды. Структурные характеристики рассчитывались через 40 пс после начала численного эксперимента. Временной шаг моделирования составлял 1 фс, что считается оптимальным для жестких моделей воды.

Парный потенциал взаимодействия молекул воды является суперпозицией потенциала Леннарда–Джонса

$$U(r) = \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

и классического кулоновского потенциала. Силы дальнедействующего кулоновского взаимодействия рассчитывались *pppm/tip4p*-методом [Plimpton, 1995].

Метод статистической геометрии

Прежде чем переходить непосредственно к анализу результатов моделирования, необходимо отметить некоторые особенности метода статистической геометрии. Метод классической молекулярной динамики позволяет получить в любой момент времени координаты всех молекул, которые задают так называемую мгновенную структуру конденсированной среды. Имея эти данные, можно изучить геометрические и топологические особенности пространственного расположения молекул, что не представляется возможным выполнить с помощью анализа одномерной функции радиального распределения атомов (ФРРА).

Сферически симметричные структурные характеристики жидкости, такие как ФРРА или структурный фактор, получаемые экспериментально или расчетными методами, не дают точного представления о топологии неупорядоченной системы частиц. Чтобы идентифицировать характерные особенности такой системы, применяют метод статистической геометрии Вороного–Делоне [Медведев, 2000], позволяющий выявить все структурные особенности симплицеального подразделения частиц неупорядоченной конденсированной среды. Такое разбиение является однозначным для любой неупорядоченной системы частиц, которой является и жидкая вода. Симплексом Делоне (СД) в трехмерном пространстве является тетраэдр, формируемый четверкой ближайших атомов и образующий элементарную полость в исследуемой системе. Правильное разбиение (триангуляция) области пространства, занимаемого ансамблем частиц, на симплексы Делоне является сложной математической задачей. Для ее решения разработано несколько алгоритмов, среди которых наиболее распространенным является метод пустого шара Делоне [Медведев, 2000, с. 19]. Общепринятой характеристикой СД, чувствительной к деформации правильного тетраэдра, является коэффициент тетраэдричности [Медведев, 2000, с. 118]

$$K_T = \frac{9\sqrt{3}V}{8R^3}, \quad (2)$$

где V — объем симплекса, R — радиус описанной вокруг него сферы.

Для правильного тетраэдра $K_T = 1$, а при его деформации K_T монотонно убывает, так что зависимость этого коэффициента от максимального ребра симплексов носит неоднозначный характер. Это не позволяет по K_T выделить симплексы плотной части жидкости и понять, как меняется ее микроструктура при изменении термодинамических параметров системы.

Вместе с тем, в отличие от простых жидкостей, симплексы моделируемой жидкой воды, построенные по атомам кислорода системы, существенно деформированы вследствие сильного влияния водородных связей на их форму, что иллюстрирует рисунок 1. На нем показано двухмерное распределение симплексов по приведенному объему и коэффициенту тетраэдричности и распределение симплексов по коэффициенту тетраэдричности. Видно, что при нормальных

условиях почти правильные симплексы с $K_T > 0.9$ существенно разнятся по объему, а их суммарная доля ничтожно мала. Кроме того, наиболее вероятные симплексы имеют $K_T \sim 0.5$ и $V/V_{vdw} \sim 1.5$, т. е. являются уплощенными, когда два противоположных ребра тетраэдра сближаются настолько, что эти ребра симплекса связаны со второй координационной сферой ФРРА (см. ниже рис. 3).

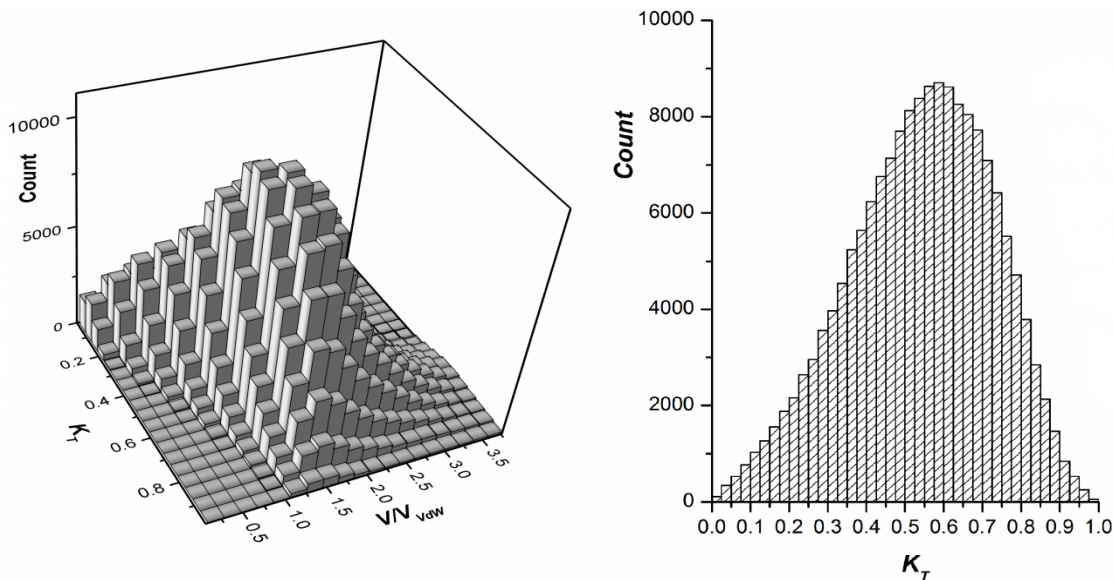


Рис. 1. Двухмерное распределение симплексов по приведенному объему и коэффициенту тетраэдричности (слева) и распределение симплексов по коэффициенту тетраэдричности (справа) для модели воды TIP4PEW при нормальных условиях; здесь $V_{vdw} = 2.59 \text{ \AA}^3$ — объем правильного тетраэдра с ребром удвоенного радиуса Ван-дер-Ваальса молекулы воды

Теперь поясним некоторые представления о микроструктуре жидкого состояния, поскольку именно они формируют основы метода выделения плотной части жидкой матрицы.

Наш подход к изучению топологической структуры жидкого состояния развивался из концепции Дж. Бернала [Bernal, 1964] о структуре идеальной жидкости. Джон Десмонд Бернал первым исследовал топологическую структуру жидкости на простой модели случайной плотной упаковки твердых сфер, не содержащей пустот таких размеров, в которые могла бы поместиться еще одна сфера. Анализируя модель, Бернал обнаружил в ней участки, плотность упаковки в которых оказалась даже выше ($\eta_T = 0.780$), чем в плотнейшей ГЦК конфигурации ($\eta_{ГЦК} = 0.740$). Подобные агрегаты Бернал назвал *псевдозародышами*. Все они состояли из правильных тетраэдров, каждый из которых образован четырьмя сферами. Анализируя «межатомные» полости в этой модели жидкости, Бернал выделил [Bernal, 1964, p. 309] пять типов пор — канонические поры Бернала. 73 % от общего числа этих пор (48 % от общего объема) составили тетраэдры. Для сравнения, в плотнейшей регулярной ГЦК упаковке отношение числа тетраэдров и октаэдров равно 2 к 1. В дальнейшем оказалось, что эти полиэдры являются не единственными элементарными порами в жидкости. Однако вследствие коллективного движения частиц жидкости единственной устойчивой полостью остается тетраэдрическая в виде треугольной пирамиды — симплекса Делоне. Таким образом, любой вид элементарной поры можно разбить на симплексы Делоне определенных типов. При необходимости найти определенный вид пор в структуре, необходимо выявлять симплексы определенных типов и изучать, объединяются ли они в пору канонического вида. Другой важной особенностью концепции Бернала является утверждение о структурной нерегулярности жидкости, а именно — о непостоянстве числа ближайших соседей частицы (координационного числа). Следовательно, в жидкости должно наблюдаться разнообразие возможных конфигураций частиц, а значит и различная плотность упаковки в этих конфигурациях.

Итак, топологический беспорядок в жидкости, в принципе, может породить относительно упорядоченные элементы, структура которых имеет мало общего с кристаллической упорядоченностью. Так Бернал отмечал [Bernal, 1964, с. 308] характерное объединение правильных тетраэдров в агрегаты по смежным граням. Вместе с тем, правильными тетраэдрами нельзя замостить пространство, поэтому образованная плотная фракция в виде разветвленных кластеров из почти правильных тетраэдров, соединенных попарно гранями, в любом случае должна быть окружена неправильными треугольными пирамидами. Эти искаженные тетраэдры в свою очередь могут объединяться по смежным граням в неплотную фракцию. Таким образом, исследование возможности представления жидкости как совокупности двух подсистем (плотной, в виде разветвленных цепей, базисным элементом которых является совершенная тетраэдрическая конфигурация, и рыхлой, с разупорядоченным расположением атомов) является основой подобного топологического анализа микроструктуры любой жидкости.

Вода является молекулярной системой с направленными водородными связями между молекулами. Именно это отличает ее от простых жидкостей и делает нехарактерной для нее модель случайной плотной упаковки твердых сфер с радиусом Ван-дер-Ваальса молекулы воды. В рамках такой модели вода имеет сильно завышенную плотность по отношению к экспериментальному значению. Вместе с тем, в воде не найти совершенных тетраэдрических конфигураций с расстоянием между молекулами, равному удвоенному радиусу Ван-дер-Ваальса (см. рис. 1), а симплексы с высоким коэффициентом тетраэдричности сильно разнятся в объемах. Соответственно мы сразу же констатируем затруднение, возникающее при переходе от моделей твердых сфер к реальным жидкостям: неоднозначность в выборе в жидкой матрице элементов, отвечающих естественным образом выделяемым в механических моделях правильным тетраэдрам. Данная неоднозначность в выборе «хороших» симплексов в реальных структурах жидкости решается по крайней мере двумя способами. Первый подразумевает введение пороговых значений геометрических характеристик, таких как коэффициент тетраэдричности, для «хороших» симплексов. При этом категории «хороший» и «плохой» носят «договорной» характер. Согласно рисунку 1, в воде доля почти правильных тетраэдров ничтожно мала, а сами эти тетраэдры очень сильно разнятся в объеме. Следовательно, для выделения плотноупакованной фракции в воде в рамках такого подхода потребуется вводить пороговое значение объема симплекса, что сделает результаты такого выделения еще более субъективными. Мы же в рамках данной работы используем второй подход, основанный на введении однозначного критерия отбора тетраэдрических упаковок атомов в жидкости.

Особенность применяемого нами метода выделения плотноупакованной фракции жидкости заключается не только в уходе от субъективности выбора геометрических характеристик симплексов этой фракции. Принципиальной идеей нашего подхода является уход от утверждения о самодостаточности симплекса как физического объекта, поскольку физическим объектом в жидкости является флуктуация плотности, а она может моделироваться только симплексиальным кластером — как единым целым. Именно поэтому в данной работе способ выделения плотноупакованной части жидкой матрицы и топологические свойства тетраэдрических кластеров рассматриваются с позиций качественного выбора СД как максимального числа компонент — непересекающихся подкомплексов (тетраэдрических кластеров) всего симплициального подразделения системы. Кластер в данном представлении образуют симплексы Делоне с определенными геометрическими параметрами, соединенные попарно общими гранями. Такой топологический критерий [Kolokol, Shimkevich, 2010] однозначно идентифицирует все симплексы плотной части их наибольшим ребром, длина которого определяется максимумом числа тетраэдрических кластеров в МД-ячейке. Для этого

- сначала строится симплициальное подразделение мгновенного снимка атомов кислорода нашей МД-ячейки;
- затем формируется упорядоченное множество ребер всех построенных симплексов Делоне, и для каждой длины r строятся тетраэдрические кластеры из симплексов Делоне (с ребрами меньше или равными r), объединенных с другими симплексами по общим граням;

- наконец, определяется ребро r_{\max} , при котором число тетраэдрических кластеров $K(r)$ достигает максимального значения.
- именно симплексы с максимальной длиной ребра r_{\max} формируют кластеры плотной (плотнупакованной) части мгновенного снимка молекул моделируемой воды.

Стоит пояснить, что для любого значения r симплекс Делоне (с ребрами меньше или равными r), не имеющий общих граней с другими такими симплексами, является отдельным кластером. При увеличении r от минимального значения на каждом шаге итерации начнут выделяться симплексы Делоне с длинами ребер не превышающими r , которые в свою очередь будут объединяться с другими такими же СД по общим граням в кластеры. Число таких кластеров (непересекающихся компонент комплекса) $K(r)$ сначала будет увеличиваться с ростом r , потом достигнет максимума при некотором значении r_{\max} и в итоге уменьшится до одного кластера, включающего в себя все симплексы системы.

Проведем анализ работы предложенного топологического критерия. Согласно его формулировке, для каждого значения r максимальной длины ребер выделяются симплексы с ребрами меньшими или равными r , которые в свою очередь могут объединяться по общим граням в непересекающиеся кластеры. Таким образом, для каждого значения параметра r выделяется отдельная от остальных симплексов фракция. Разумно будет ввести соответствующую терминологию: для каждого значения r фракцию, образованную из симплексов с ребрами, не превышающими r , назовем «выделенной фракцией», а остальные симплексы, не вошедшие в «выделенную фракцию», назовем «оставшейся фракцией» (оставшаяся после процесса выделения). Стоит отметить, что эти фракции не пересекаются ни при каких значениях r , поскольку не существует симплекса Делоне системы, который принадлежал бы одновременно этим двум фракциям. В точке максимума r_{\max} числа выделенных кластеров «выделенную фракцию» назовем «плотной частью», а «оставшуюся фракцию» — «рыхлой частью». Поскольку для любого значения r систему можно разбить на две фракции, то, соответственно, можно для каждого этого значения r вычислить параметр плотности каждой из фракций. Это необходимо выполнить для пояснения того, почему критерий выделяет именно более плотную фракцию в точке максимума числа кластеров. Для этого в качестве параметра плотности будем использовать коэффициент упаковки фракции η_{ϕ}

$$\eta_{\phi} = V_q / V_{\phi}, \quad (3)$$

где V_q — объем, занимаемый сферическими частицами внутри фракции, а V_{ϕ} — объем фракции. В качестве частиц в данном случае можно рассматривать как молекулы воды, так и атомы кислорода. В численных расчетах мы будем работать с молекулярной упаковкой, поскольку значение плотности воды при нормальных условиях — известная величина, которой удобно оперировать при проверке корректности вычислений. В этой связи будем аппроксимировать молекулу воды шаром с эффективным радиусом 1.4\AA [Маленков, 2006, с. 17]. Однако пока сохраним рассуждения в общем виде — для любой сферической частицы. Поскольку наши фракции состоят из симплексов Делоне, то выразим V_q и V_{ϕ} через соответствующие параметры симплексов:

$$V_{\phi} = \sum_i V_i, \quad (4)$$

$$V_q = \sum_i \frac{\omega_i}{4\pi} V_o = \sum_i \frac{1}{3} \omega_i R_o^3 = \frac{1}{3} R_o^3 \sum_i \omega_i, \quad (5)$$

где V_i — объем i -го симплекса рассматриваемой фракции, V_o и R_o — соответственно объем и радиус одной сферической частицы, а ω_i — сумма трехгранных телесных углов при вершинах i -го симплекса фракции. Учитывая (4) и (5), выражение (3) коэффициента упаковки фракции принимает вид:

$$\eta_{\phi} = \frac{1}{3} R_o^3 \frac{\sum_i \omega_i}{\sum_i V_i}. \quad (6)$$

Как видно из выражения (6), отношение коэффициентов упаковок двух фракций не зависит от выбора типа частиц, поскольку сумма трехгранных телесных углов при вершинах симплексов не зависит от радиуса частицы, а определяется только геометрическими характеристиками симплекса. Свяжем коэффициент упаковки фракции η_ϕ с ее параметром плотности ρ_ϕ :

$$\rho_\phi = \frac{m_\phi}{V_\phi} = \frac{\frac{m_o}{V_o} V_\phi}{V_\phi} = \frac{V_\phi m_o}{V_\phi V_o} = \eta_\phi \frac{m_o}{V_o}, \quad (7)$$

где m_ϕ — масса сферических частиц внутри фракции, а m_o и V_o — соответственно масса и радиус сферической частицы. Таким образом, плотность фракции моделируемой воды прямо пропорциональна коэффициенту упаковки молекул этой фракции.

Результаты и обсуждение

Проанализируем зависимости коэффициентов упаковок молекул воды «выделенной» и «оставшейся» фракций в зависимости от значения длины максимального ребра r симплексов «выделенной» фракции. В этих расчетах молекулу воды мы аппроксимируем шаром с эффективным радиусом $R_o = 1.4 \text{ \AA}$ [Маленков, 2006, с. 17] и объемом $V_o = 11.494 \text{ \AA}^3$. Полученные зависимости изображены на рисунке 2. Для удобства на нем приведена так же зависимость числа кластеров $K(r)$ в «выделенной» фракции.

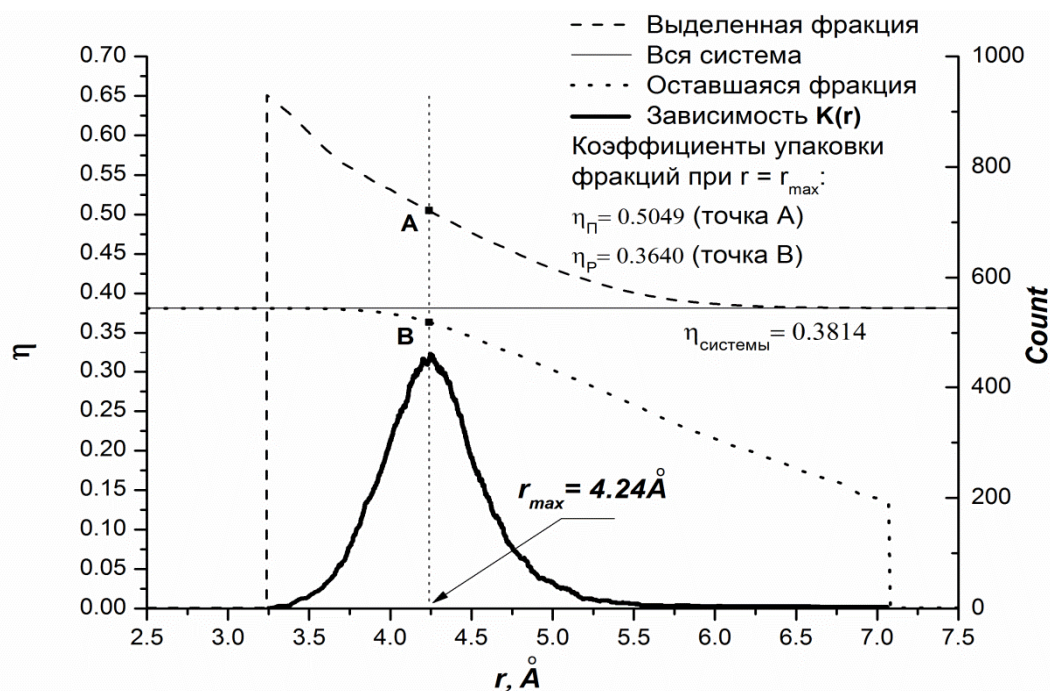


Рис. 2. Зависимости $\eta_\phi(r)$ коэффициентов упаковок молекул двух фракций от длины максимального ребра симплексов «выделенной» фракции для TIP4P-EW модели жидкой воды и зависимость числа кластеров $K(r)$ «выделенной» фракции от этого же параметра r

Видно, что для любого значения длины r «выделенная» фракция является более плотной, чем «оставшаяся» фракция и система в целом. Таким образом, выбирая симплексы в «выделенную» фракцию посредством ограничения максимальной длины их ребер параметром r , критерий автоматически расщепляет систему на плотную («выделенную») и рыхлую («оставшуюся»)

фракцию. На рисунке 2 параметр фракции $\eta_\phi(r) = 0$ только для значений r , при которых фракция не существует. А именно, когда нет ни одного симплекса в системе, который бы удовлетворял условию вхождения во фракцию. Для «выделенной» фракции это значения $r \leq 3.25 \text{ \AA}$, при которых не находится ни одного симплекса Делоне с такими малыми ребрами. При этих значениях все симплексы системы по определению попадают в «оставшуюся» фракцию. Для «оставшейся» фракции это значения $r \geq 7.1 \text{ \AA}$, при которых все симплексы попадают в «выделенную» фракцию. Важная особенность моделируемой воды состоит в том, что по мере увеличения r первый формируемый симплекс «выделенной» фракции является самым плотным (см. рис. 2), но его коэффициент упаковки (~ 0.65) намного меньше, чем в совершенной тетраэдрической упаковке твердых сфер ($h_m = 0.780$). Это еще раз свидетельствует о том, что в воде таких совершенных тетраэдрических конфигураций быть не может. В точке максимума r_{\max} числа кластеров «выделенной» фракции коэффициенты упаковок молекул плотной (η_Π) и рыхлой (η_p) части равны соответственно 0.5049 и 0.3640. Эти значения, согласно выражению (7), соответствуют плотностям фракций $\rho_\Pi = 1.31 \text{ г/см}^3$ и $\rho_p = 0.947 \text{ г/см}^3$. Плотность и коэффициент упаковки молекул всей системы соответственно равны $\rho = 0.992 \text{ г/см}^3$ и $\eta = 0.3814$. Таким образом, выделяемая топологическим критерием плотная часть действительно является более плотной, чем оставшаяся фракция и система в целом.

Графики зависимости числа кластеров $K(r)$ от длины максимального ребра r для TIP4PEW модели воды при нормальных условиях показаны на рисунке 3, а для простых металлических расплавов — на рис. 4. Эти графики построены вместе с ФРРА соответствующих конденсированных сред [Kolokol, Shimkevich, 2010].

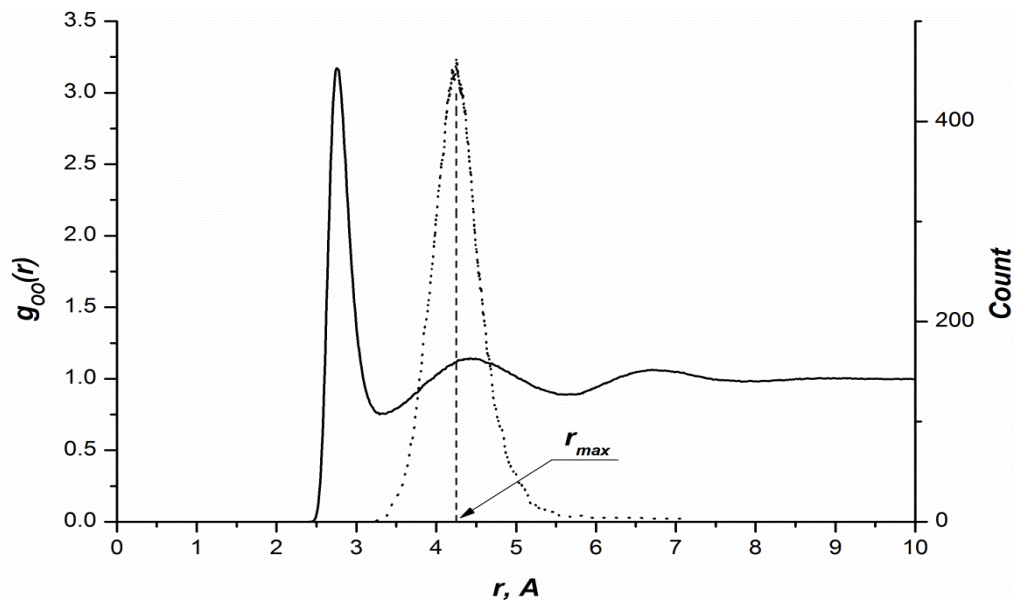


Рис. 3. ФРРА кислорода TIP4P-EW модели жидкой воды из 8000 молекул (сплошная линия) и зависимость числа кластеров $K(r)$ от длины максимального ребра симплексов «выделенной» фракции (точечная линия); вертикальный пунктир обозначает положение максимума $K(r)$

Видно, что в простых расплавах максимум числа тетраэдрических кластеров «выделенной» фракции определяется замыканием первой координационной сферы атомных конфигураций [Kolokol, Shimkevich, 2010]. В жидкой воде положение этого максимума почти совпадает с координатой второго пика ФРРА кислорода, т. е. тетраэдрические кластеры плотной части воды включают и вторую координационную сферу кислорода.

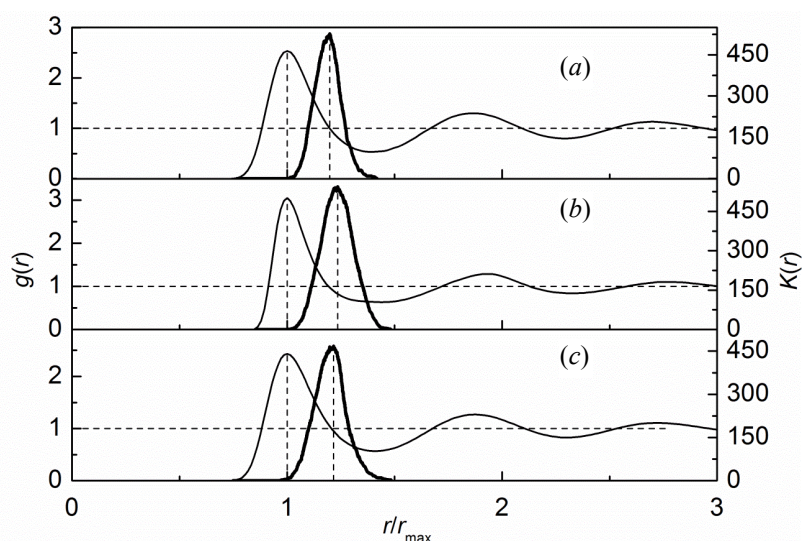


Рис. 4. Графики функций $g(r)$ (—) и $K(r)$ (—) для МД-моделей лития при 470 К (а), свинца при 623 К (b), натрия при 373 К (c) [Kolokol, Shimkevich, 2010]

Вместе с тем начало роста кластеров «выделенной» фракции моделируемой воды коррелирует с первым минимумом $g_{00}(r)$, в отличие от жидких металлов, где кластеры «выделенной» фракции расплава начинают расти в окрестности первого пика ФРРА. Это связано с тем, что плотная часть жидких металлов состоит из разветвленных кластеров почти правильных тетраэдров, соединенных попарно гранями, и доля таких симплексов в плотной части жидкой матрицы достаточно велика [Kolokol, Shimkevich, 2010]. В воде же, как отмечалось выше, симплексы плотной части являются уплощенными настолько, что в каждом из них хотя бы одно ребро имеет длину второй координационной сферы ФРРА кислорода, что и иллюстрируется рисунком 3.

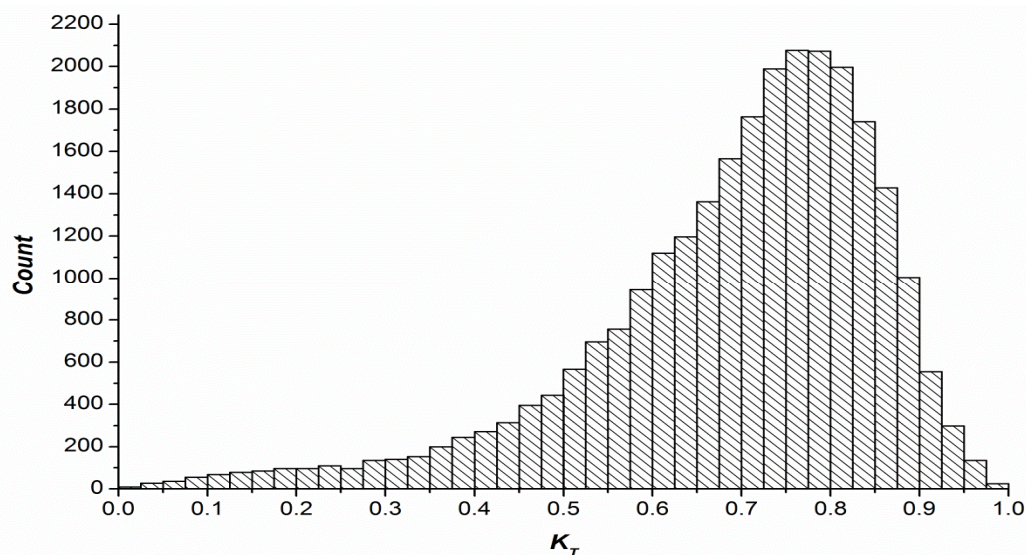


Рис. 5. Распределение симплексов плотной части TIP4P-EW воды по коэффициенту тетраэдричности

Выделив, таким образом, плотную часть жидкой матрицы воды, можно построить распределение ее симплексов Делоне по коэффициенту тетраэдричности, которое показано на рис. 4. Видно, что плотная часть, в отличие от всех симплексов воды (см. рис. 1), включает главным образом симплексы с $K_T \sim 0.8$, причем число симплексов плотной части составляет всего 18 % от общего числа элементов симплицеального подразделения моделируемой водной системы. Для демонстрации микроструктуры плотной части воды в нормальных условиях на рисунке 6 показан скелет ее

тетраэдрических кластеров в МД-ячейке из 1000 молекул, представленный множеством симплексов (треугольники и открытые точки), соединенных в кластеры попарно гранями (отрезки линии).

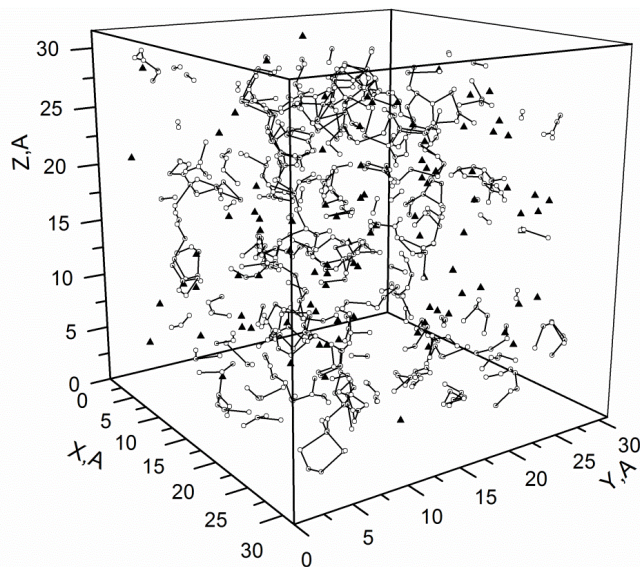


Рис. 6. Скелет плотной части TIP4P-EW воды в МД-ячейке, содержащей 1000 молекул; треугольники обозначают центры одиночных симплексов плотной части, открытые точки — центры симплексов в кластерах, а отрезки линии — их соединения попарно гранями

Видно, что для плотной части моделируемой воды характерны разветвленные цепочечные кластеры из симплексов Делоне. Некоторые из них замыкаются в петли, но вершины всех этих симплексов включают 90 % молекул системы, которые, составляя плотную часть жидкой матрицы, располагаются на поверхности ее симплицальных кластеров. Оставшаяся часть молекул статистически находятся вне кластеров плотной части. Такая микроструктура воды с топологической точки зрения представляет собой поверхностный фрактал свободных треугольных граней симплексов, соединенных попарно гранями в разветвленные кластеры плотной части воды.

На рисунке 7 изображены скелеты типичных кластеров плотной части моделируемой жидкой воды. Число симплексов Делоне, входящих в кластер, называется его мощностью, а число реберных и вершинных связей с другими кластерами — его связностью [Kolokol, Shimkevich, 2010]. Отсюда можно построить двухмерную гистограмму распределения кластеров по мощности и связности, которая показана на рисунке 8.

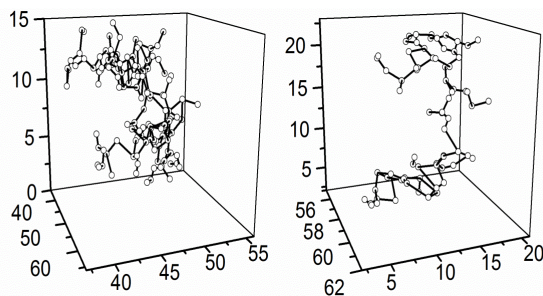


Рис. 7. Типичные кластеры плотной части жидкой матрицы TIP4P-EW воды большой мощности

Видно, что в плотной части системы имеются несвязанные кластеры мощностью до 6 симплексов. Молекулярная доля таких статистически сформированных кластеров около 6 %, что вполне обеспечивает текучесть моделируемой воды.

Выше отмечалось, что около 90 % молекул воды системы находятся в кластерах плотной части жидкой матрицы. Однако оставшиеся молекулы не обязательно свободные, поскольку суммарная доля молекул воды с одной или двумя водородными связями для TIP4PEW модели

составляет 9.5 % [Свистунов и др., 2013]. Отсюда можно предположить, что именно молекулы, не вошедшие в плотную часть жидкой воды, в силу специфики критерия формируют эту статистику: они соединены с кластерами плотной части водородными связями. В статистическом смысле их можно рассматривать как молекулы, переходные между кластерами плотной части воды. Очевидно, эти молекулы тоже вносят вклад в текучесть моделируемой жидкой воды.

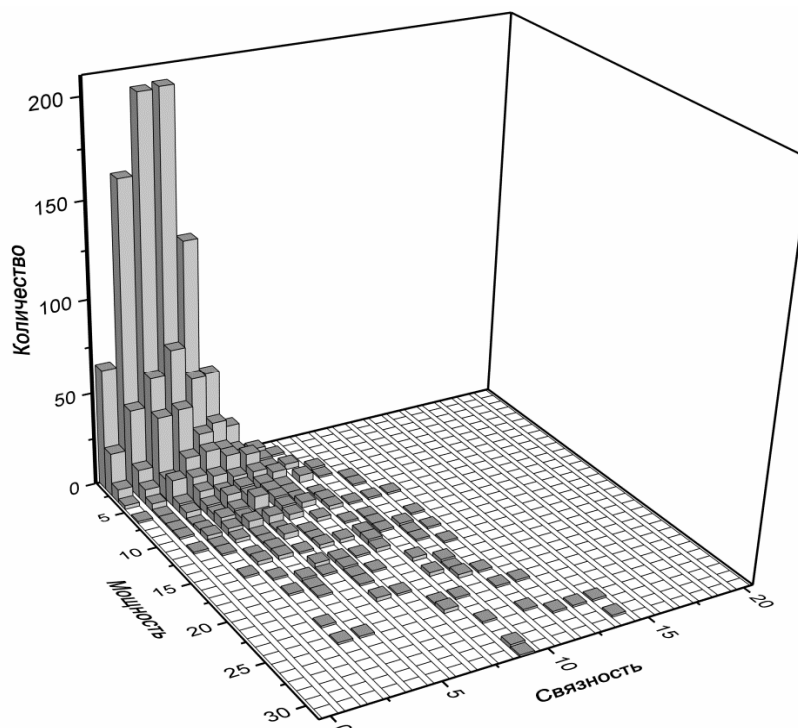


Рис. 8. Гистограмма двумерного распределения кластеров плотной части TIP4P-EW воды по мощности и связности

Заключение

Выбор симплексов Делоне в качестве флуктуационных структурных элементов жидкой матрицы и топологического критерия для выделения ее мгновенной плотной части позволяет статистически идентифицировать в МД-экспериментах микроструктуру жидкой воды. Этот критерий однозначно определяет в каждый момент времени все симплексы плотной части жидкости единственным параметром — длиной наибольшего ребра симплекса, при котором достигается максимум числа тетраэдрических кластеров в МД-ячейке. Исследования показали, что в моделируемой жидкой воде положение максимума числа кластеров коррелирует с окрестностью второго пика ФРРА кислорода. Геометрический анализ симплексов Делоне выбранной модели воды при нормальных условиях указывает на сильную их уплощенность по сравнению с правильным тетраэдром, что принципиально отличается от тетраэдрических кластеров плотной части простых жидкостей.

Вместе с тем структура выделенной плотной части также представляет собой фрактальную поверхность, состоящую из свободных граней симплексов Делоне, соединенных попарно гранями в разветвленные кластеры. Распределение числа кластеров плотной части моделируемой воды по их мощности и связности подобно таким же распределениям для простых жидкостей, включая кластеры с нулевой связностью, отвечающие за текучесть жидкости.

Расчеты показали, что 90 % молекул моделируемой TIP4P-EW воды принадлежат ее плотной части. Оставшиеся 10 %, скорее всего, соединены с кластерами плотной части воды водородными связями.

Полученные результаты являются основой для сравнительного анализа топологических структур различных моделей воды в широком диапазоне термодинамических состояний и дают основание полагать, что МД-моделирование сверхкритической воды с применением строгого топологического критерия для выделения ее плотной части позволит уточнить наши представления о микроструктуре флуктуаций плотности такой среды.

Список литературы

- Иваницкий Г. Р., Деев А. А., Хижняк Е. П.* Может ли существовать долговременная структурно-динамическая память воды? // *Успехи физических наук.* — 2014. — Т. 184, № 1. — С. 43–74.
- Маленков Г. Г.* Структура и динамика жидкой воды // *Журнал структурной химии.* — 2006. — Т. 47. — С. 5–35.
- Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. — Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2000. — 214 с.
- Свистунов И. Н., Колокол А. С., Пышин И. В., Шимкевич А. Л.* Сравнительный анализ микроструктуры жидкой воды // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Математическое моделирование физических процессов.* — 2013. — Вып. 1. — С. 74–85.
- Bernal J. D.* The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.* — 1964. — Vol. 280, No. 1382. — P. 299–322.
- Clark G. N. I., Cappa C. D., Smith J. D., Saykally R. J., Head-Gordon T.* The structure of ambient water // *Molecular Physics.* — 2010. — Vol. 108, No. 11. — P. 1415–1433.
- Horn H. W., Swope W. C., Pitner J. W., Madura J. D., Dick T. J., Hura G. L., and Head-Gordon T.* Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew // *Journal of Chemical Physics.* — 2004. — Vol. 120, No. 20. — P. 9665–9678.
- Huang C., Wikfeldt K. T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T. M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M. P., Takahashi O., Lenz A., Ojamäe L., Lyubartsev A.P., Shin S., Pettersson L.G.M., Nilsson A.* The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* — 2009. — Vol. 106, No. 36. — P. 15214–15218.
- Kolokol A. S., Shimkevich A. L.* Topological structure of density fluctuations in condensed matter // *Journal of Non-Crystalline Solids.* — 2010. — Vol. 356. — P. 220–223.
- Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics.* — 1995. — Vol. 117. — P. 1–19.
- Swiatla-Wojcik D.* Evaluation of the criteria of hydrogen bonding in highly associated liquids // *Chemical Physics.* — 2007. — Vol. 342, No. 1–3. — P. 260–266.
- Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odelius M., Ogasawara H., Näslund L. A., Hirsch T. K., Ojamäe L., Glatzel P., Pettersson L. G. M., and Nilsson A.* The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water // *Science.* — 2004. — Vol. 304, No. 5673. — P. 995–999.