Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 11, с. 843 – 847 © 2015 г. 10 декабря

Происхождение аномалии поведения вязкости воды вблизи 0 °C

В. К. Малиновский+1), Р. К. Жданов*, К. В. Гец*, В. Р. Белослудов*, Ю. Ю. Божко*, В. А. Зыкова+, Н. В. Суровцев+

+Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 16 октября 2015 г.

После переработки 21 октября 2015 г.

Методом молекулярной динамики исследована температурная зависимость вязкости воды в диапазоне 240–340 K. Анализ полученных данных обнаружил аномалию в поведении вязкости воды вблизи 0 °C. Ее возникновение мы связали с образованием кластерных структур при понижении температуры.

DOI: 10.7868/S0370274X15230071

Введение. Считается, что структура воды может быть представлена в виде сложной трехмерной динамической сетки водородных связей, постоянно трансформирующейся при тепловом движении частиц [1]. Каждая молекула воды имеет потенциальную возможность образовать четыре водородные связи с соседними атомами кислорода: две за счет собственных "протонизированных" атомов водорода и две за счет атомов соседних молекул. Атомы кислорода соседних молекул образуют тетраэдр (в общем случае с неравными ребрами). Существует много способов уложить эти тетраэдры в случае некристаллического жидкого материала. Считается, что при достаточно высоких температурах взаимное расположение соседних тетраэдров оптимизируется в пользу наибольшей плотности [2]. Существует гипотеза, согласно которой при понижении температуры ниже 4 °C во взаимном расположении тетраэдров начинает доминировать оптимизация направленных водородных связей, что приводит к более "открытой" структуре взаимного расположения тетраэдров [2]. Такая перестройка не приводит к значительному изменению парной корреляционной функции в структурном факторе. Поэтому традиционные структурные методы не позволяют проверить гипотезу о смене характерной локальной структуры вблизи 0 °C. Действительно, экспериментальная парная корреляционная функция имеет плавную температурную зависимость [3]. При использовании других структурных методов получаемые данные также не находят однозначной интерпретации. Характерный пример — малоугловое рассеяние. Для этого случая имеются утверждения о слабом и плавном изменении корреляционной длины с температурой [4] и о резком изменении поведения корреляционной длины в переохлажденном состоянии [5]. Несмотря на общепринятое мнение, согласно которому многие характеристики воды демонстрируют необычное поведение в переохлажденном состоянии, отсутствие однозначной интерпретации экспериментальных данных по структуре воды оставляет эту проблему актуальной [1, 6–9].

Интересно отметить, что подобная проблема смены поведения температурных зависимостей имеет место для стеклующихся жидкостей. В стеклующихся жидкостях происходит переход от маловязкого поведения, когда время структурной релаксации $\tau(T)$ описывается термоактивационным законом, к более резкому неаррениусовскому поведению [10]. Неаррениусовский участок $\tau(T)$ может быть эмпирически описан законом Фогеля–Фулчера–Таммана:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left[\frac{E}{k_{\mathrm{B}}\,(T - T_{VF})}\right]. \quad (1)$$

Смена температурных режимов (от аррениусовского поведения к неаррениусовскому) происходит в довольно узком интервале температур [11]. Температуру перехода принято обозначать T_A. Значения T_A для стеклующихся жидкостей оказываются выше температуры плавления кристаллического вещества. Именно это отличает их от кристаллизующихся материалов [12]. В настоящее время накоплен большой экспериментальный массив данных, свидетельствующий о том, что в случае стеклующихся жидкостей переход при T_A связан с образованием локальных молекулярных структур [13–16]. Возникает желание проверить, могут ли аналогичные механизмы быть

1)e-mail: mvk@iae.nsk.su

ответственными за аномальное поведение параметров воды в переохлажденном состоянии. В этом случае стоит ожидать резкого изменения температурной зависимости вязкости и свидетельств образования кластеров в структуре воды в переохлажденном состоянии.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию поведения вязкости воды при температуре 243–340 K методом численного моделирования. Нашей целью является попытка обнаружить и охарактеризовать локальные кластеры и связать их появление с аномалией поведения вязкости воды вблизи 0 °C.

Численный эксперимент. Для вычисления вязкости проведено моделирование движения молекул в ячейке прямоугольного параллелепипеда, содержащей 6591 молекулу воды. Начальные положения молекул воды были установлены трансляцией на 3.1 Å одной молекулы воды вдоль осей ячейки $13 \times 13 \times 39$ раз. Использовались приближение жесткой молекулы воды и четырехточечный потенциал межмолекулярного взаимодействия TIP4P/2005 [17]. Согласно выбранному потенциалу расстояние O–H составляет 0.9572 Å, угол H–O–H равен 104.52°. Пространственная и энергетическая константы потенциала Леннард-Джонса на кислороде равны 3.1589 Å и 93.2 K соответственно. Заряд на атоме водорода составляет $0.5564\,|e|$. Расстояние O–M равно 0.1546 Å. Выбор этого потенциала обусловлен наилучшим согласием с экспериментом [18] при вычислении вязкости воды при атмосферном давлении в диапазоне температур от 0 до 20 °C в сравнении с другими известными потенциалами воды (SPC/E, TIP4P, TIP4P/Ew [19]).

Решая уравнение Навье–Стокса [20] для системы, в которой жидкость ламинарно движется между двумя параллельными неподвижными поверхностями под действием некоторой силы, можно вывести уравнение для вязкости, используя профиль установившихся в системе скоростей молекул. С точки зрения методов молекулярной динамики удобнее перейти от системы с двумя неподвижными поверхностями к системе, в которой объем разделен на две равные части, а к жидкости прикладывается сила, направленная в противоположные стороны в каждой из частей [21]. Из описания профиля скоростей было определено значение вязкости. Вычисления проводились с использованием пакета молекулярной динамики LAMMPS [22]. Моделирование водной системы осуществлялось в диапазоне температур от 240 до 340 K. На каждом шаге по температуре модельная ячейка воды приводилась в равновесие в течение 0.8 нс при постоянных давлении (баростат) и температуре (термостат), а также при постоянном числе молекул (NPT-ансамбль). Вещество считалось стабилизированным, когда его плотность выходила на постоянное значение. После стабилизации следовало вычисление вязкости, которое проводилось в течение 1 нс при постоянных температуре, объеме и числе молекул в NVT-ансамбле. При этом для определения вязкости брались последние 0.5 нс, когда устанавливался стационарный режим. Для стабилизации температуры использовался термостат Нозе–Гувера с параметром 1000 фс$^{-1}$, для стабилизации давления – баростат Нозе–Гувера с параметром 100 фс$^{-1}$.

Результаты. На рис. 1a показана температурная зависимость вязкости воды в аррениусовских координатах для диапазона температур от 243 до 373 K. На нем представлены как данные компьютерного моделирования, полученные в настоящей работе, так и экспериментальные данные, взятые из литературы [23, 24]. Можно заключить, что результаты компьютерного моделирования хорошо согласуются с результатами эксперимента. Из рис. 1a видно, что

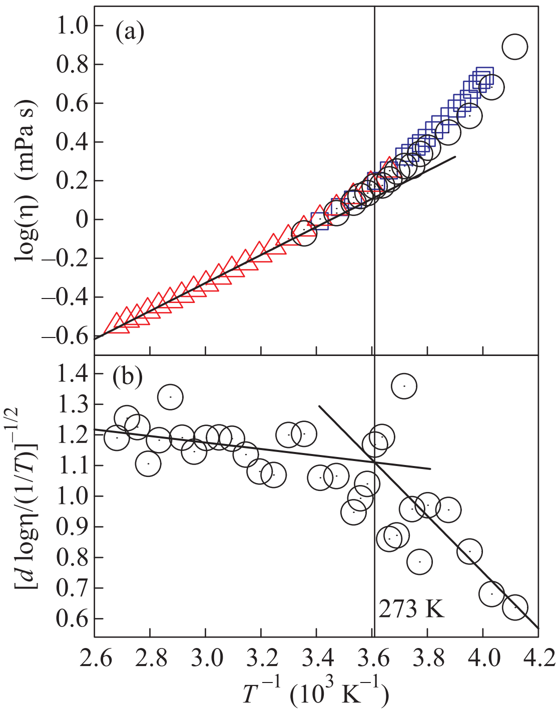

Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Температурная зависимость вязкости воды. Треугольники – данные из работы [23], квадраты – из [24] (для удобства восприятия на графике приведена только каждая четвертая точка), кружки – результаты численного моделирования, полученные авторами. (б) – Температурная зависимость $f\,(1/T) = [d \log \eta / d\,(1/T)]^{-1/2}$ для вязкости воды

при $T > 0\,^\circ$C температурная зависимость вязкости воды близка к термоактивационному закону, соответствующему в используемых координатах прямой линии. При более низких температурах температурная зависимость становится более резкой (неаррениусовской).

Для визуализации перехода от одной температурной зависимости к другой удобно рассмотреть производную [25]

$$f\,(1/T) = [d\log\eta/d\,(1/T)]^{-1/2}\,. \qquad (2)$$

Для такой производной термоактивационный закон дает температурно-независимую константу

$$f\,(1/T) = (E/k_\mathrm{B})^{-1/2}\,, \qquad (3)$$

в то время как закон Фогеля–Фулчера–Таммана, используемый для описания низкотемпературной части кривой, переходит в линейную функцию:

$$f\,(1/T) = (1 - T_{VF}/T)\,(E/k_\mathrm{B})^{-1/2}\,. \qquad (4)$$

В работе [26] было показано, что анализ температурного поведения $f\,(1/T)$ оказывается крайне полезным для рассмотрения различных феноменологических предположений о температурном поведении структурной релаксации стеклующихся жидкостей.

На рис. 1b представлена зависимость $f\,(1/T)$ в случае вязкости воды. На ней отчетливо прослеживается смена температурных режимов, происходящая в окрестности температуры $T_A = 273$ K (± 7 K). Высокотемпературный режим близок к термоактивационному поведению с эффективным барьером около 12 кДж/моль, хотя небольшой наклон для производной также виден на рис. 1b. Низкотемпературный режим описывается более резкой, неаррениусовской зависимостью, характерной для стеклующихся жидкостей ниже T_A. В низкотемпературном режиме активационный барьер возрастает с понижением температуры и достигает порядка 30 кДж/моль при температуре 250 K. Интересно отметить, что активационный барьер для высокотемпературного режима совпадает с энергией активации высокочастотной проводимости воды, а при 250 K приближается к значению энергии активации низкочастотной проводимости воды [27]. Если описывать высокотемпературный и низкотемпературный режимы линиями на рис. 1b, то смена режимов выглядит достаточно резкой, поддерживая аналогию с переходом при T_A в стеклующихся жидкостях [11].

Отклонение от аррениусовского поведения вязкости при температурах ниже 273 K сигнализирует о смене характера молекулярного взаимодействия, что, подобно случаю стеклующихся жидкостей, может быть интерпретировано как результат образования нанометровых кластеров. Стоит отметить, что версии о наличии в воде нанометровых кластеров в разных вариациях существуют еще со времен Рентгена [28]. Однако до сих пор ведутся споры о правомочности этой гипотезы. Возможно, прорывом в данном вопросе станет работа [29]. Ее авторы объясняют результаты, полученные с помощью поглощения и рассеяния рентгеновского излучения, сосуществованием в воде неоднородностей двух типов с размером ~ 1 нм. Неоднородности меньшей плотности, по их мнению, представляют собой структуры из тетраэдрически связанных молекул, а неоднородности большей плотности – кластеры с нарушенными водородными связями.

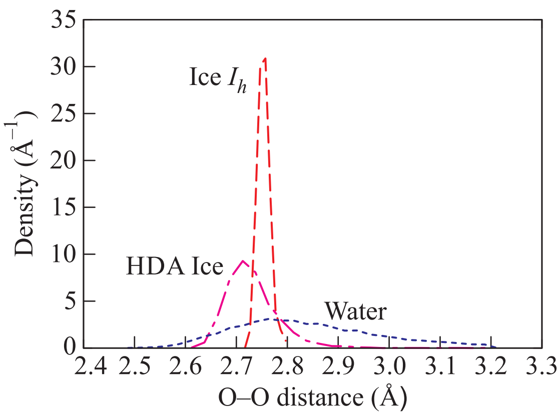

Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность распределения длин водородных связей в структурах воды при температуре 273 K, льда I_h и льда HDA

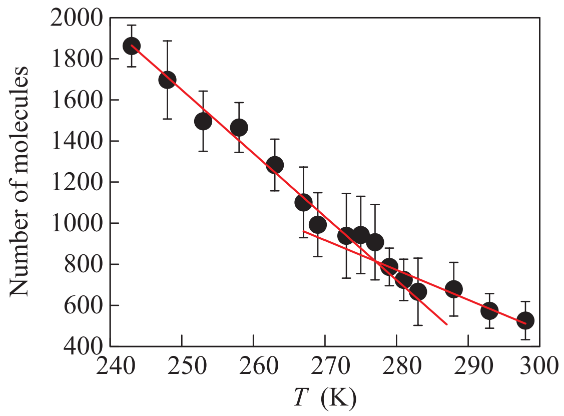

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость числа молекул, входящих в "большие" кластеры. Сплошные линии – результат подгонки двумя линейными функциями

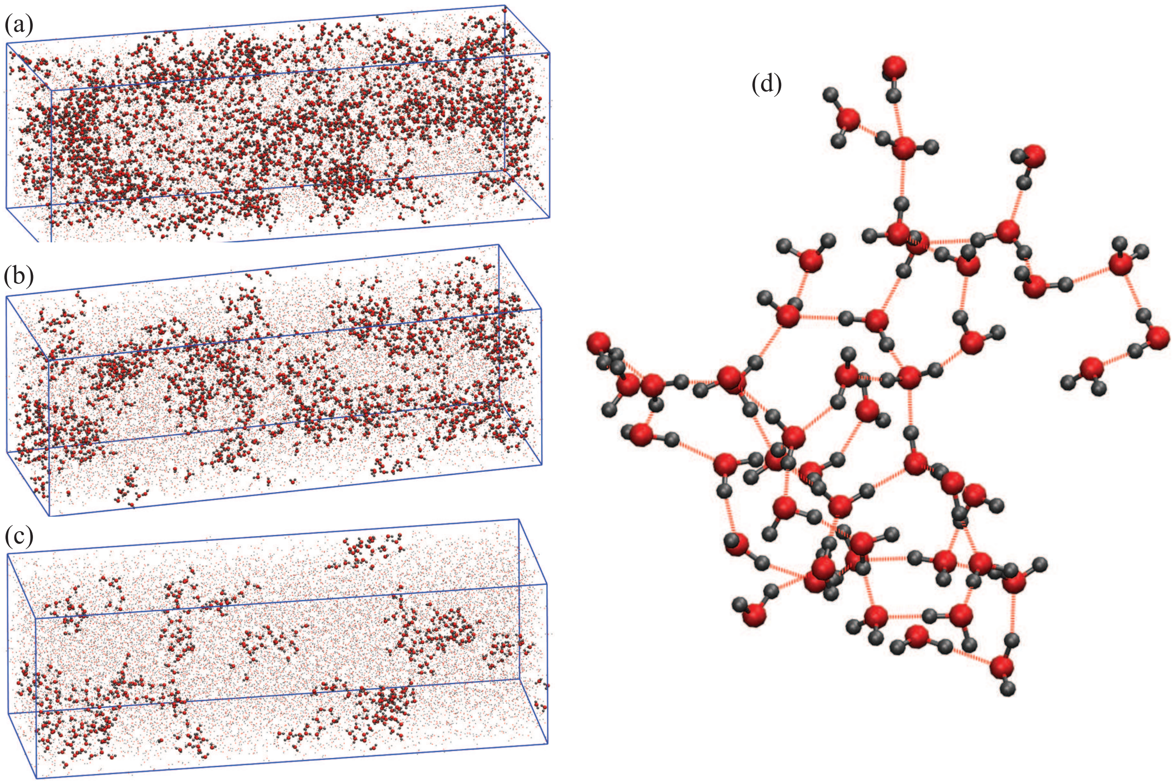

Рис. 4. (Цветной онлайн) Объемное распределение больших кластеров молекул H_2O в модельной ячейке при различных температурах: 243 K (a), 273 K (b), 298 K (c). (d) – Пример большого кластера из 50 молекул воды при температуре 273 K. Пунктиром обозначена водородная связь

Термодинамически равновесные структуры воды, рассчитанные в ходе численного эксперимента в настоящей работе, были проанализированы на предмет выявления кластероподобных образований. Изучение водородных связей в структурах показало, что все молекулы H_2O образуют сетку водородных связей. В системе нет молекул H_2O, находящихся вне этой сетки. При этом использовались общепринятые критерии определения водородной связи: расстояние кислород–кислород (O–O) меньше 3.2 Å, угол O–H–O варьируется от 145 до 180°. Была рассчитана нормированная плотность длин водородных связей воды. На рис. 2 приведен пример этой плотности при $T = 273$ K и проведено ее сравнение со случаями льда I_h и аморфного льда высокой плотности HDA [30, 31, 32]. Характер распределения длин водородных связей в воде существенно отличается от случая льдов: размытый максимум при 2.76 Å в случае воды в отличие от резких максимумов при 2.73–2.75 Å в случае кристаллического и аморфных льдов.

Так как сетка водородных связей существует при всех температурах, неясно, по какому критерию выделять локальные группировки. В настоящей работе мы предлагаем выявить группы молекул (кластеры), длины водородных связей между которыми меньше определенного значения ($R_{\max}$). В качестве выделенного значения $R_{\max}$ было выбрано значение, соответствующее положению максимума плотности водородных связей в воде при 273 K (рис. 2). Выбор другого значения $R_{\max}$ качественно не меняет результатов.

Обнаружено, что у $\sim 75\,\%$ молекул H_2O как минимум одна из водородных связей с соседними молекулами короче $R_{\max} = 2.76$ Å. При этом некоторые молекулы имеют большее число "коротких" связей, чем остальные. На основе полученных данных были выделены группы молекул H_2O (кластеры), связанных между собой только "короткими" связями. Установлено, что образуются короткоживущие кластеры различных размеров: от 2 до 40 молекул H_2O.

Согласно работе [29] экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что структура воды содержит неоднородности с эффективным диаметром 1–1.4 нм. Используя значение удельного объема молекулы воды, можно получить эффективное число молекул, вовлеченных в эти неоднородности. Оно составляет от 15 до 45. Для оценки возьмем пороговое значение 20 (число молекул воды, вовлеченных в неоднородности). Естественно ожидать, что именно кооперативное движение молекул в этих кластерах изменяет времена релаксационных процессов. Было проведено разбиение молекул воды на вовлеченные в большие кластеры с числом молекул больше 20 и все остальные. Число молекул воды в больших кластерах существенно увеличивается с понижением температуры. На рис. 3 показана температурная зависимость числа молекул, входящих в большие кластеры. Эта зависимость может быть описана двумя линейными функциями со сменой режима в районе 280 K. Рисунок 4 иллюстрирует пространственное распределение молекул воды, вовлеченных в большие кластеры, при нескольких репрезентативных температурах. На этом же рисунке приведен пример большого кластера.

Мы предполагаем, что группировки молекул воды, объединенные через сильную (короткую) водородную связь, демонстрируют более высокую степень кооперативности при релаксационных (вязкостных) процессах. Повышение кооперативности релаксационного процесса увеличивает активационный барьер. Именно оно ответственно за неаррениусовское поведение воды, наблюдаемое ниже 0 °C (см. рис. 1).

Заключение. В работе проведено численное моделирование водной системы в диапазоне температур 240–340 K. Результаты вычислений хорошо воспроизводят экспериментальные данные по вязкости. Деривативный анализ температурного поведения вязкости обнаруживает смену высокотемпературного поведения, описываемого термоактивационным законом, на более резкое, неаррениусовское поведение. Переход от одного режима к другому происходит при $\sim 273 \pm 7$ K. Анализ кластеров показал, что с понижением температуры увеличивается число молекул воды, вовлеченных в группировки с числом молекул более 20, объединенных сильной водородной связью (по сравнению со средней по образцу). Мы предполагаем, что кооперативный характер релаксационного движения в этих кластерах ответственен за неаррениусовское поведение вязкости воды в переохлажденном состоянии.

К.В.Г. выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку в рамках проекта # 14–02–31105 мол_а. Н.В.С. благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку в рамках проекта # 13–03–00237.

1. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды*, Гидрометеоиздат, Л. (1975), 280 с.
2. H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **80**, 5750 (1998).
3. R. Corban and M. D. Zeidler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 1463 (1992).
4. Y. Xie, K. F. Ludwig, G. Morales, D. E. Hare, and C. M. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **71**, 2050 (1993).
5. L. Bosio, J. Teixeira, and H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **46**, 597 (1981).
6. C. A. Angell, Science **267**, 1924 (1995).
7. Г. Н. Саркисов, УФН **176**, 833 (2006).
8. В. Волошин, Е. Желиговская, Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, Д. Л. Тытик, Рос. Хим. Ж. **XLV**, 31 (2001).
9. H. G. E. Hentschel, S. Karmakar, I. Procaccia, and J. Zylberg, Phys. Rev. E **85**, 061501 (2012)
10. C. Hansen, F. Stickel, R. Richert, and E. W. Fischer, J. Chem. Phys. **108**, 6408 (1998).
11. V. A. Popova and N. V. Surovtsev, Phys. Rev. E **90**, 032308 (2014).
12. N. Surovtsev, Chem. Phys. Lett. **477**, 57 (2009).
13. N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, and V. K. Malinovsky, Phys. Rev. E **76**, 021502 (2007).
14. V. A. Popova, A. M. Pugachev, and N. V. Surovtsev, Phys. Rev. E **82**, 011503 (2010).
15. V. A. Popova and N. V. Surovtsev, J. Chem. Phys. **135**, 134510 (2011).
16. S. Adichtchev and N. Surovtsev, J. Non-Cryst. Solids **357**, 3058 (2011).
17. J. L. F. Abascal and C. Vega, J. Chem. Phys. **123**, 234505 (2005).
18. R. Bird, Appl. Mech. Rev. **55** R1 (2002).
19. A. P. Markesteijn, R. Hartkamp, S. Luding, and J. Westerweel, J. Chem. Phys. **136**, 134104 (2012).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика. Теоретическая физика (изд. 4-е)*, Наука, М. (1988).
21. J. A. Backer, C. P. Lowe, H. C. J. Hoefsloot, and P. D. Iedema, J. Chem. Phys. **122**, 154503 (2005).
22. S. Plimpton, J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
23. Dortmund Data Bank. URL:
http://www.ddbst.com/ddb.html.
24. J. Hallet, Proc. Phys. Soc. **82**, 1046 (1963).
25. F. Stickel, E. W. Fischer, and R. Richert, J. Chem. Phys. **102**, 6251 (1995).
26. В. А. Попова, В. К. Малиновский, Н. В. Суровцев, Физика и химия стекла **39**, 189 (2013).
27. В. Г. Артемов, И. А. Рыжкин, В. В. Синицын, Письма в ЖЭТФ **102**, 45 (2015).
28. W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. u. Chem. N.F. **XLV**, 91 (1891).
29. C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T. M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamae, A. P. Lyubartsev, S. Shin, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **106**, 15214 (2009).
30. O. Subbotin, V. Belosludov, T. Inerbaev, R. V. Belosludov, and K. V. Gets, Comput. Mat. Sci. **36**, 253 (2006).
31. K. V. Gets, O. S. Subbotin, and V. R. Belosludov, Int. J. Comput. Mat. Sci. Eng. **1**, 1250008 (2012).
32. K. Gets and V. Belosludov, J. Struct. Chem. **55**, 1019 (2014).