На правах рукописи

ГЕЦ Кирилл Викторович

# КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В АМОРФНЫХ ЛЬДАХ НИЗКОЙ, ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

02.00.04 – физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Новосибирск - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФАНО

## Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор главный научный сотрудник Белослудов Владимир Романович

### Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, доцент заведующий лабораторией Суровцев Николай Владимирович ФГБУН Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск

> доктор химических наук, профессор главный научный сотрудник Наберухин Юрий Исаевич ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск

#### Ведущая организация

ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «27» мая 2015 г. в 10.00 час. на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, ФАНО по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и на сайте http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/

Автореферат разослан «7» апреля 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор физико-математических наук

рад В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полиморфизм льда и его твердое аморфное состояние известны на протяжении многих лет. Полиаморфизм же льда (существование нескольких различных твердых аморфных модификаций) был обнаружен в 1984 году: были получены две различные твердые фазы воды, не имеющие дальнего порядка – аморфный лед низкой плотности (LDA) (0,92 г/см<sup>3</sup>) и аморфный лед высокой плотности (**HDA**) (1,17 г/см<sup>3</sup>), а также открыто скачкообразное изменение плотности при переходе LDA – HDA. Это открытие положило начало интенсивному изучению и попыткам дать корректное объяснение и описание полиаморфизму. Позже была открыта третья фаза — аморфный лед сверхвысокой плотности (VHDA) (1,24 г/см<sup>3</sup>). Выдвигались различные гипотезы о природе аморфных фаз: 1) лед HDA является промежуточной фазой между LDA и VHDA в связи с их более высокой стабильностью при различных давлениях; 2) структура льда HDA является гетерогенной, структура льдов LDA и VHDA гомогенна, поэтому лед HDA является смесью аморфных льдов или же состоит из нанокристаллов кристаллического льда, хаотично расположенных друг относительно друга, что подтверждалось схожестью его колебательного спектра со льдом VI; 3) при переходах между аморфными фазами образуются промежуточные структуры, которые могут быть как смесью двух фаз аморфных льдов, так и самостоятельными структурами, не переходящими в LDA, HDA или VHDA при релаксации; 4) льды HDA и LDA являются твердыми аморфными фазами двух жидкостей, а обычная вода является смесью этих фаз. Последняя гипотеза напрямую связана с проблемой существования второй критической точки – точки возможного сосуществования глубоко переохлажденной воды и аморфных льдов LDA и HDA.

Все модификации аморфного льда объединяет проявление в них коллективных колебаний, свойственных кристаллам. Природа таких колебаний связана с сохранением сетки водородных связей при переходе кристаллического льда в аморфное состояние. Нерешенными остаются проблемы влияния коллективных колебаний на термодинамические свойства аморфных веществ, на механизмы полиморфных переходов, на области стабильности аморфных фаз льда и переохлажденных фаз воды.

Общим свойством плотности колебательных состояний (VDOS) в аморфных веществах, по сравнению с кристаллами, является присутствие дополнительного пика – бозонного пика – в низкочастотной области при энергиях 2–10 мэВ, который был обнаружен и в аморфных льдах. Исследование бозонного пика в различных веществах показало, что его форма универсальна. Существует большое количество конкурирующих гипотез о природе бозонного пика в аморфном веществе, связанных с особенностями межатомных сил или структуры вещества, с флуктуацией силовых постоянных, с взаимодействием локальных и акустических колебаний или с ангармоничностью колебаний. Также бозонный пик рассматривается как эквивалент сингулярности ван Хова акустических колебаний в кристаллах, смещенный в область более низких энергий из-за разупорядочения структуры и изменений в связи с этим силовых постоянных.

В диссертационной работе предлагается усовершенствование ранее предложенной статистико-термодинамической модели аморфных льдов, которая основывается только на межмолекулярном взаимодействии, путем использования следующего предположения: построенные модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA являются элементарными ячейками псевдокристалла, что позволяет исследовать динамические характеристики в центре и вне центра первой зоны Бриллюэна. Выбор аморфных льдов в качестве объектов исследования обусловлен простотой модели и широким выбором потенциалов, описывающих молекулу H<sub>2</sub>O.

Целью диссертационной работы является изучение природы низкочастотных коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA и связи коллективных колебаний со структурным переходом LDA – HDA.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

• построение теоретической модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA с возможностью изучения динамических свойств исследуемых веществ в центре и вне центра первой зоны Бриллюэна псевдокристалла;

• расчет колебательного спектра, функции VDOS и долей участия (**PR**) молекул воды, имеющих высокое значение амплитуды, от общего числа молекул для различных колебаний и расчет функции радиального распределения кислород – кислород (**RDF** O–O) для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Сравнение функций VDOS и RDF с экспериментальными данными;

• построение гистограммы распределения числа молекул воды по значениям потенциальной энергии и относительной амплитуде колебаний, выбранных из низкочастотной области колебательного спектра аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Определение направлений мгновенных векторов смещения молекул воды относительно точек их равновесия и построение распределения в пространстве модельных суперячеек этих молекул воды;

• расчет дисперсионных кривых аморфных льдов LDA, HDA и VHDA и структурного фактора льда HDA;

• расчет бозонного пика в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA.

Научная новизна работы. Комбинированным подходом, сочетающим методы молекулярной и решеточной динамики, построены модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, использующие псевдокристаллическое приближение. Это приближение позволяет рассматривать модельные суперячейки аморфных льдов LDA, HDA и VHDA как элементарные ячейки, обладающие периодическими граничными условиями, и исследовать динамические свой-

ства не только в центре, но и вне центра первой зоны Бриллюэна. На основании этих моделей и проведенных расчетов в рамках модифицированного потенциала SPC/E рассчитаны динамические свойства аморфных льдов, построены RDF кислород–кислород, найдена характеристика PR для различных колебаний. Исследовано пространственное распределение, а также векторы смещения молекул воды в пространстве суперячейки. Вычислены распределения числа молекул по относительным амплитудам колебаний и потенциальным энергиям. Впервые показано, что низкочастотные коллективные трансляционные колебания являются кристаллоподобными оптическими колебаниями. Высказано предположение, согласно которому коллективные колебания и водородная связь являются причиной существования фазового перехода первого LDA – HDA.

С высокой точностью рассчитаны дисперсионные кривые для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Показано существование кристаллоподобных акустических колебаний в аморфных льдах. Показана возможность существования низкочастотного резонанса между акустическими и кристаллоподобными оптическими колебаниями. Показано, что причиной возникновения бозонного пика в аморфных льдах являются (и дают основной вклад) кристаллоподобные оптические колебания.

**Практическая значимость.** Показано кристаллоподобие коллективных колебаний. Предложенные молекулярные модели дают возможность понять кристаллоподобие природы ранее обнаруженного фазового перехода первого рода LDA – HDA, так как собственные колебания решетки дают значительный вклад в свободную энергию. Обнаруженный низкочастотный акустооптический резонанс может быть причиной рассеяния фононов, что приводит к низкой теплопроводности аморфных веществ. Показано, что избыточные низкочастотные колебания, дающие основной вклад в бозонный пик, являются коллективными кристаллоподобными оптическими колебаниями, что дает возможность понять природу бозонного пика. Результаты исследований согласуются с экспериментальными данными для аморфных веществ, например, аморфных металлов.

## На защиту выносятся:

• молекулярные модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA;

• результаты теоретического моделирования аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также их оптимизированные структуры, структурные и динамические свойства в центре и вне центра первой зоны Бриллюэна псевдокристалла;

• заключение о кристаллоподобной природе коллективных колебаний;

• заключение о связи низкочастотных коллективных колебаний с фазовым переходом первого рода LDA – HDA и их влиянии на природу бозонного пика в аморфных льдах;

• результаты расчета структурного фактора аморфного льда HDA.

Апробация работы. Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались на следующих конференциях: XLVI международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2008); XLVII международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск. 2009); Всероссийская конференция, посвященная 110-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР П. Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, 2009); XLVIII международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010); XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010): Novosibirsk–Tohoku Global COE Conference for young scientists «New processes for syntheses of multifunctional multicomponent materials» (Новосибирск, 2010); The 6th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science «ACCMS-6» (Сингапур, 2011); XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Иваново, 2012); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012); The 6th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization «ACCMS-VO6» (Сендай, Япония, 2012); The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization «ACCMS-VO7» (Сендай, Япония, 2012); The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science «ACCMS-7» (Накхон Ратчасима, Таиланд, 2013); The 3rd Russia–Japan workshop «Problems of advanced materials» (Новосибирск, 2013); The 2nd Working Group Meeting of the Asian Consortium on Computational Materials Science «ACCMS WgM 2014» (Астана, Казахстан, 2014); XVII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Владимир, 2014).

Личный вклад автора в настоящую работу заключается в поиске и обобщении литературных данных, в их анализе и систематизации по рассматриваемым тематикам и проблемам, в выполнении компьютерного моделирования аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, расчете их структурных и динамических свойств, в обработке полученных данных и анализе полученных результатов, а также в совершенствовании теоретических методов расчета в области, касающейся изучения динамических свойств аморфных льдов вне центра первой зоны Бриллюэна псевдокристалла. План исследования, постановка целей и задач, обсуждение полученных результатов, а также формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и докладов по теме диссертационной работы проводилась совместно с соавторами. Публикации по теме диссертации. По теме диссертационной работы было опубликовано 3 статьи в отечественных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в международном журнале и 14 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания теоретической модели (глава 2), результатов моделирования и их обсуждения (глава 3), выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 111 страницах и содержит 28 рисунков, 3 таблицы и библиографию из 204 наименований.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в период 2010–2015гг. в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 5.2 «Современные проблемы химии материалов, включая наноматериалы» (2009-2012гг.), направление V.45 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов» (2013-2015 гг.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, формулируется цель и ставятся задачи исследования, излагаются научная новизна и практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы содержит обзор литературы, в котором кратко представлена история и детали открытия аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, описаны переходы между твердыми аморфными и кристаллическими фазами льда, а также связь с переохлажденной жидкостью. Приводится обзор основных работ по изучению коллективных колебаний и по исследованию природы бозонного пика в аморфном веществе. Кратко представлены методы компьютерного моделирования аморфных льдов. Показаны недостатки и достоинства этих методов. Приведено описание теоретических моделей, описывающих молекулу H<sub>2</sub>O.

Вторая глава диссертационной работы содержит информацию о методах и методике численного моделирования аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. В ней приведено описание межмолекулярных сил и потенциала взаимодействия между молекулами H<sub>2</sub>O. Изложено краткое описание метода решеточной динамики и способа оптимизации координат молекул H<sub>2</sub>O в суперячейках аморфных льдов. Представлены характеристики модельных суперячеек, представлено описание приближения псевдокристалла. В главе также приведен алгоритм выполненных в работе расчетов.

В **третьей главе** диссертационной работы приводятся основные результаты моделирования аморфных льдов LDA, HDA и VHDA и их обсуждение.

#### Коллективные колебания и фазовый переход LDA – HDA

Расчет функций радиального распределения кислород – кислород (RDF О-О) проводился для проверки точности построенных структур аморфных льдов LDA, HDA и VHDA перед началом численного моделирования динамических свойств. На рис. 1 приведено сравнение этих функций с экспериментальными данными [1], которые с высокой точностью аппроксимируют полученные результаты. Незначительные отличия объясняются движением молекул воды относительно равновесного положения при экспериментальном исследовании. При этом в диссертационной работе исследование RDF О-О проводилось на статичных структурах аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Также небольшой вклад в статистическое распределение молекул кислорода по расстояниям может дать значительно большее количество молекул в образце по сравнению с модельными суперячейками, содержащими по 512 молекул воды. Пик в области [2,6 Å; 2,9 Å] соответствует ближнему порядку в аморфных льдах. Кристаллические фазы льда имеют большее количество пиков на графиках RDF O-O, что свидетельствует о наличии дальнего порядка. Отсутствие таких пиков на графиках RDF О-О говорит о том, что льды LDA, HDA и VHDA не имеют дальнего порядка. Интегрирование RDF O-O в области [2,6 Å; 2,9 Å] показало, что ближний порядок аморфных льдов LDA, HDA и VHDA составляет 4, 5 и 6 молекул воды соответственно. Эти результаты находятся в согласии с известными результатами экспериментальных работ. В связи с тем, что сравнение RDF О-О льдов LDA, HDA и VHDA с экспериментальными данными дает лишь представление о точности построенной модели, для достижения поставленных целей были исследованы динамические свойства суперячеек аморфных льдов при помощи метода решеточной динамики. Динамические (колебательные) свойства и характеристики аморфных льдов исследовались в диапазоне частот от 01/см до 1000 1/см, что приблизительно соответствует частотному диапазону от 0 ТГц до 33 ТГц. На рис. 2 приведено сравнение расчетов VDOS с экспериментальными данными, полученными методом нейтронной спектроскопии [2], которое показывает хорошее согласие между результатами расчетов и экспериментальными данными. Также на рис. 2 приведено сравнение графиков VDOS аморфных льдов с кристаллическим льдом гексагональной структуры I<sub>h</sub>. В интервале частот [0 1/см; ~300 1/см] находятся частоты трансляционных колебаний для льда I<sub>b</sub>, а в интервале частот [~500 1/см; 1000 1/см] находятся частоты вращательных колебаний для льда I<sub>h</sub>.

<sup>[1]</sup> Finney J. L., Bowron D. T., Soper A. K., Loerting T., Mayer E., Hallbrucker A. Structure of a new dense amorphous ice // Physical Review Letters. – 2002. – V. 89. N. 20. – P. 205503-1-205503-4.

<sup>[2]</sup> Klug D. D., Whalley E., Svensson E. C., Root J. H., Sears, V. F. Densities of vibrational states and heat capacities of crystalline and amorphous  $H_2O$  ice determined by neutron scattering // Physical Review B. – 1991. – V. 44. N. 2. – P. 841-844.



Рис. 1. Зависимость RDF кислород-кислород G<sub>o.o</sub>(r) от расстояния между атомами кислорода r<sub>o.o</sub> в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA. Пунктирным линиям соответствуют экспериментальные данные [1]. Графики для LDA и HDA смещены относительно оси ординат на 0,4 ед. и 0,2 ед. соответственно



Рис. 2. Гистограмма зависимости VDOS g(ω) от частоты ω аморфных льдов LDA, HDA и VHDA и льда I<sub>n</sub>. Пунктирным линиям соответствуют экспериментальные кривые [2]. По оси ординат отложена доля частот, приходящаяся в определенный промежуток частот, отложенный по оси абсцисс (10 1/см)

Вследствие такого распределения частот наблюдается щель в колебательном спектре льда  $I_h$  в интервале частот [300 1/см; ~500 1/см], в области которой в аморфных льдах, однако, колебания имеются. Вызвано это, вероятно, тем, что аморфизация кристаллического льда могла повлечь за собой деформацию водородных связей и нарушение когерентности колебательных мод.

Существование мнимой составляющей частоты колебания, приводящей к экспоненциальному росту амплитуды колебания, согласно особенностям метода решеточной динамики, должно проявляться в виде наличия колебаний с отрицательной частотой, которые в данной работе не наблюдались. Это говорит о стабильности структур аморфных льдов LDA, HDA и VHDA и всех молекул воды в них, а также о том, что оптимизация координат молекул воды прошла успешно.

Для более детального изучения динамических свойств была исследована характеристика колебаний PR, которая пропорциональна числу частиц (доле молекул), участвующих в колебании с определенной частотой:

$$p_{j} = \left(\sum_{i}^{N} \left| \mathbf{\bar{u}}_{i}^{j} \right|^{2} \right)^{2} \left( N \sum_{i}^{N} \left| \mathbf{\bar{u}}_{i}^{j} \right|^{4} \right)^{-1}$$

(*i*), и зависящая от величины вектора смещения uмолекулы *i* в колебании *j*, то есть зависящая от амплитуды колебаний. Важно отметить, что все молекулы принимают участие во всех колебаниях, но с разной амплитудой, значение которой критически важно для расчета PR. Поэтому молекулы, имеющие низкое значение амплитуды, можно не учитывать.

На рис. 3 показаны зависимости PR от частоты для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также для кристаллического льда I<sub>h</sub>. Видно, что в большинстве колебаний принимает участие от 50% до 100% общего числа молекул. Отличие от полного (100%) участия молекул во всех колебаниях обусловлено некоторым разбросом по значению величины амплитуды.

Для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA значение PR редко превышает 0,5 (горизонтальная линия), и такие колебания в основном сосредоточены в области частот [0 1/см; ~100 1/см]. Существование этих колебаний является признаком наличия коллективных явлений в аморфных льдах, а сами колебания называются коллективными колебаниями. Область [0 1/см; ~100 1/см] колебательного спектра и лежащие в ней коллективные колебания представляют наибольший интерес. Очевидно, что при частотах, при которых значение функции VDOS мало (т.е. в районе щели между трансляционными и вращательными колебаниями), число молекул, участвующих в таких колебаниях, также мало. Молекулы, принимающие участие в коллективных колебаниях, не образуют кластеров, а разбросаны по всему объему суперячейки, что говорит делокализованности (нелокализованности) коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA. Но колебания, значения PR которых мало (PR < ~0,3), являются локализованными. Молекулы, принимающие участие в таких колебаниях, образуют один или несколько небольших









**Рис. 3.** Зависимость доли участия (PR) от частоты колебаний  $\omega$  молекул для льдов (сверху вниз) I<sub>h</sub>, LDA, HDA и VHDA. Горизонтальная линия соответствует PR = 0,5

не связанных между собой кластеров, что согласуется с результатами исследований в работе [3].

Распределение числа молекул по значениям амплитуды является важной характеристикой при изучении природы коллективных колебаний. На рис. 4 (слева) показано характерное для коллективных колебаний распределение числа молекул по значениям относительной амплитуды (амплитуда колебания молекулы воды с нормировкой на максимальную амплитуду для данного колебания в рассматриваемом аморфном льде). Нормировка амплитуды на максимальное значение (величина порядка ~0,1 Å) проводилась для каждого колебания отдельно. Значения относительной амплитуды молекул воды лежат в узком интервале со значениями, близкими к максимальному. На рис. 4 (*справа*) представлено распределение молекул воды по потенциальным энергиям для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а вертикальной линии



**Рис. 4.** Характерная гистограмма распределения числа молекул по относительным амплитудам (*слева*) и числа молекул по потенциальным энергиям (*справа*)

соответствует значение потенциальной энергии кристаллического льда I<sub>c</sub>, имеющего кубическую структуру. Для исключения влияния границ были введены периодические граничные условия. Видно, что все молекулы воды кристаллического льда кубической структуры I<sub>c</sub> имеют равное значение потенциальной энергии, а подавляющее большинство молекул воды аморфных льдов LDA, HDA и VHDA имеют близкие по значениям потенциальные энергии. Среднее значение потенциальной энергии молекулы воды для структуры аморфных льдов LDA, HDA и VHDA составило –58,5 кДж/моль, -58,1 кДж/моль и –57,7 кДж/моль соответственно, значение потенциальной энергии льда I<sub>c</sub> составило – 61,2 кДж/моль.

Одним из преимуществ метода решеточной динамики является возможность вычислить величины и построить направления мгновенных векторов смещения при колебании молекул воды вблизи точек равновесия.

<sup>[3]</sup> Tse J. S., Klug D. D., Tulk C. A., Svensson E. C., Swainson I., Shpakov V. P., Belosludov V. R. Origin of low-frequency local vibrational modes in high density amorphous ice // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. N. 15. – P. 3185-3188.



Рис. 5. Проекции векторов смещения молекул воды льдов LDA (а), HDA (б) и VHDA (в)

На рис. 5 представлены проекции векторов смещения (суперячейки аморфных льдов имеют форму куба) для нескольких коллективных колебаний структуры льдов LDA, HDA и VHDA. Это колебание в LDA с частотой ~71 1/см и PR ~0,62, колебание в HDA с частотой ~26 1/см и PR ~0,64 и в VHDA с частотой ~28 1/см и PR ~0,63. Важно отметить, что на рис. 5 представлены проекции векторов смещения только тех молекул воды, которые имеют достаточно высокое значение амплитуды. Видна корреляция в движении молекул. Расчеты показали, что мгновенный центр масс показанных молекул не смещается, а суммарный дипольный момент меньше дипольного момента одной молекулы, поэтому с учетом делокализованности коллективные колебания можно считать кристаллоподобными оптическими колебаниями (кроме акустических колебаний, рассмотренных ниже).

Для большинства колебаний из области низких частот [0 1/см; 100 1/см] значения характеристики PR лежат в интервале [0,4; 0,6]. Но в этой области существуют и колебания, PR которых равна 0,1 и 0,7. Количество колебаний, PR которых лежит вне интервала [0,4; 0,6], составляет не более 10%.

В рассматриваемых суперячейках аморфных льдов LDA, HDA и VHDA все молекулы воды связаны сеткой водородных связей и имеют четыре, пять или шесть молекул-соседей соответственно. Расчеты показали, что молекулы воды, принимающие участие в коллективных колебаниях и имеющие достаточно высокое значение амплитуды, связаны сеткой водородных связей. Колебания же со значением PR ниже 0,5 становятся локализованными. Участвующие в них молекулы с высоким значением амплитуды колебания молекулы образуют один или несколько кластеров (в зависимости от их количества), непосредственно не связанных сеткой водородных связей между собой. Сетка водородных связей внутри кластера при этом присутствует.

На рис. 6 изображены кривые RDF О–О для льда LDA и структур, состоящих из участвующих в коллективных колебаниях с различными значениями PR молекул воды с высоким значением амплитуды. Характер поведения функции RDF О–О для структуры льда LDA, содержащей все 512 молекул воды, совпадает с характером поведения этой функции для молекулярных структур, учитывающих значения PR. Линейная зависимость RDF от количества молекул воды, содержащихся в структуре, показывает, что молекулы воды, которые принимают участие в коллективных колебаниях, образуют собственную сетку водородных связей, в которую включено меньшее число молекул, и именно сетка водородных связей является причиной возникновения коллективных колебаний в аморфных льдах.



**Рис. 6.** Зависимость RDF кислород-кислород  $G_{o \cdot o}(r)$  для аморфного льда LDA, и структур, состоящих из молекул воды, принимающих участие в колебаниях с PR = 0,72 ( $\omega$  = 22,6 1/см), 0,51( $\omega$  = 30,4 1/см), 0,3 ( $\omega$  = 35,8 1/см) и 0,12 ( $\omega$  = 25,9 1/см), от расстояния между атомами кислорода  $r_{o \cdot o}$ 

Коллективные колебания, которые подобны оптическим колебаниям в кристалле, могут быть причиной наблюдаемого экспериментально фазового перехода первого рода между льдами LDA и HDA. Величина химического потенциала различных аморфных фаз льда при одинаковых условиях определяет, какая из фаз является наиболее стабильной. При изменении температуры или давления химический потенциал молекул воды в аморфных льдах меняется. При достижении определенных условий химические потенциалы двух аморфных фаз льда становятся равными, а дальнейшее изменение условий приводит к фазовому переходу. При этом колебательная энергия аморфной решетки в аморфных льдах достигает 20–30% от полного значения свободной энергии системы и, следовательно, дает существенный вклад в величину химического потенциала системы. Коллективные колебания при этом лежат в низкочастотной области, вследствие чего при снижении температуры будут вымораживаться в последнюю очередь. Благодаря тому, что коллективные колебания являются делокализованными, а участвующие в них молекулы непосредственно связаны сеткой водородных связей, перестроение структуры может начаться одновременно по всему объему вещества (на что указывает и узкий интервал значений потенциальной энергии молекул воды в аморфных льдах), что приведет к скачку плотности и наблюдаемому экспериментально фазовому переходу первого рода.

#### Коллективные колебания вне центра первой зоны Бриллюэна

В диссертационной работе используется приближение, согласно которому модельные суперячейки можно рассматривать как элементарные ячейки псевдокристалла. Это приближение позволяет изучать природу коллективных колебаний и другие динамические свойства аморфных льдов вне центра зоны Бриллюэна (то есть при  $k \neq 0$ ), где частоты акустических колебаний равны нулю. Зависимость частоты колебаний, лежащих в области [0 1/см; 100 1/см], от k для льда HDA в направлении [100] представлена на рис. 7. Дисперсионные кривые для других направлений качественных отличий не имеют. Для наглядности представлена только ограниченная область частот. Выше этой области лежат только описанные в предыдущей главе кристаллоподобные оптические колебания. Их частота от k практически не зависит. Помимо таких колебаний в области [0 1/см; 100 1/см] существуют колебания, для которых  $\omega(k) = 0$  при k = 0. Видно, что они обладают линейным законом дисперсии при низких значениях k, что свойственно акустическим фононам (колебаниям) в кристаллах. На рис. 8а приведены проекции векторов смещения для одного из таких колебаний. Такое поведение является характерным для всех акустических колебаний аморфных льдов. Видно, что помимо выполнения закона дисперсии для акустических колебаний наблюдается и параллельное смещение молекул воды относительно центров масс в колебании. Таким образом, в аморфных льдах существуют коллективные колебания, аналогичные по свойствам акустическим и оптическим фононам в кристаллах. На рис. 8 также представлены области [0 1/см; ~30 1/см] дисперсионных кривых аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Частоты акустических колебаний лежат в интервале [0 1/см; ~20 1/см]. Выше ~20 1/см лежат только оптикоподобные колебания.



**Рис. 7.** Дисперсионные кривые  $\omega(k)$  льда HDA в направлении [100]



Рис. 8. Проекции векторов смещения молекул воды льда HDA (а) (ω=10 1/см и PR = 0,74 при k = 0,3). Дисперсионные кривые ω(k) аморфных льдов LDA (б), HDA (в) и VHDA (г) в направлении [100]

На рис. 8 в области [15 1/см; 17 1/см] дисперсионных кривых аморфных льдов LDA, HDA и VHDA наблюдается сближение продольной акустической ветви и имеющей наименьшую частоту кристаллоподобной оптической ветви. Эта особенность представляет особый интерес для рассмотрения. Характеристика PR фактически показывает количество вовлеченных в колебание молекул, а ее величина для одного и того же колебания может меняться в зависимости от k. На рис. 9 представлены отрезки дисперсионных кривых аморфного льда HDA в направлении [100], а также указано значение PR для изображенных колебаний. Видно, что при приближении к точкам сближения наблюдается резонансоподобное поведение колебательных мод и рост значения PR, что может говорить как об увеличении амплитуд колебания молекул воды, участвующих в колебании, так и о вовлечении новых молекул воды в резонирующие колебания. Наличие это резонанса может обуславливать низкую теплопроводность аморфных веществ, связанную с рассеянием тепловых фононов на акустооптическом резонансе.



Рис. 9. Дисперсионные кривые  $\omega(k)$  льда HDA в направлении [100] в области пересечения акустической и кристаллоподобной оптической ветвей. Числа указывают значение PR в каждой точке первой зоны Бриллюэна для рассмотренных колебательных ветвей

Для проверки гипотезы о существовании акустооптического резонанса был рассчитан динамический структурный фактор *S*(*k*,*ω*) аморфного льда

НDA и проведено сравнение с экспериментальными данными [4], полученными методом холодной нейтронной спектроскопии (рис. 10). Динамический структурный фактор является одной за главных характеристик исследуемого вещества. Он позволяет получить данные о VDOS, представляет некоторую информацию об интенсивности колебаний, его Фурье-преобразование дает возможность вычислять зависимость различных RDF от времени. В эксперименте представлена область [4 мэВ; 25 мэВ], что соответствует области частот в [~30 1/см; ~200 1/см]. Наблюдается качественное совпадение результатов в этой области.



**Рис. 10.** Зависимость динамического структурного  $S(k,\omega)$  фактора аморфного льда HDA от частоты  $\omega$ . Сравнение с экспериментальными данными (*правый верхний угол*) [4]

Основной вклад в наблюдаемый пик динамического структурного фактора дают описанные выше оптикоподобные коллективные колебания. Методы нейтронной спектроскопии не позволяют исследовать область спектра, в которой наблюдается акустооптический резонанс, что, однако, осуществимо при помощи метода комбинационного рассеяния.

#### Бозонный пик

Бозонный пик – это избыток VDOS относительно модели Дебая, которая точно описывает зависимость VDOS от частоты для идеального кристалла. Величину бозонного пика можно вычислить, если VDOS аморфного вещества сравнить с VDOS кристаллического вещества того же состава. Такое сравнение показано на рис. 11 на примере кристаллического льда  $I_h$  и льдов LDA, HDA и VHDA. Бозонный пик наблюдается в области частот [21 1/см; 57 1/см] для льда LDA, [21 1/см; 56 1/см] для льда HDA и [22 1/см; 45 1/см] для льда

<sup>[4]</sup> Koza M. M. Schober H., Parker S. F., Peters J. Vibrational dynamics and phonon dispersion of polycrystalline ice XII and of high-density amorphous ice // Physical Review B. – 2008. – V. 77. N. 10. – P. 104306-1-104306-9.



**Рис. 11.** Зависимость VDOS  $g(\omega)$  от частоты  $\omega$  аморфного льда LDA (а), HDA (б) и VHDA (в) (*квадраты*), кристаллического льда I<sub>h</sub> (*треугольники*), бозонный пик (*звезды*)

VHDA. Рис. 11 подтверждает и универсальность формы бозонного пика в аморфном веществе. На рис. 12 показано совпадение расчетных и экспериментальных данных для бозонного пика льда LDA [5]. Для льда HDA также было получено хорошее согласие с известными результатами [3]. Для льда VHDA экспериментальных данных нет.

Акустические колебания принадлежат более низкой области частот, тогда как в области, соответствующей бозонному пику, лежат только коллективные колебания, подобные оптическим колебаниям в кристаллах. Именно они вносят основной вклад в бозонный пик, а причиной его возникновения является деформация сетки водородных связей при аморфизации кристаллического льда, так как существование коллективных колебаний в аморфных льдах связано с сохранением сетки водородных связей при аморфизации LDA, HDA и VHDA.

<sup>[5]</sup> Li J. C., Kolesnikov A. I. The first observation of the boson peak from water vapour deposited amorphous ice // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – V. 316. – P. 493-496.



**Рис. 12.** Зависимости VDOS g(ω) от частоты ω: сравнение графиков VDOS льдов I<sub>h</sub> (a), LDA (б) (*точки*) с экспериментальными данными (*линии*), сравнение аппроксимации (*тонкая линия*) рассчитанного бозонного пика («+») с экспериментальными данными (*толстая линия*) (в) [5]

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

 Построена теоретическая модель, рассматривающая суперячейки аморфных льдов LDA, HDA и VHDA как элементарные ячейки псевдокристалла и позволяющая производить расчет колебательного спектра, функции VDOS и характеристики PR для различных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA в центре и вне центра первой зоны Бриллюэна. Эта модель в рамках описанного приближения применялась и для описания динамических свойств гексагонального льда I<sub>h</sub>. Предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, в частности, показано совпадение характерных черт функции VDOS аморфных льдов. Рассчитанные RDF О–О также согласуются с экспериментальными данными. Расчет характеристики PR показал существование коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA, что находится в соответствии с экспериментальными данными. Дано описание этим колебаниям. Высказано предположение, согласно которому коллективные колебания и водородная связь являются причиной существования фазового перехода первого рода LDA – HDA.

- 2. По результатам проведенных расчетов выполнено построение гистограмм распределения молекул воды по относительным амплитудам колебаний и распределения числа молекул воды по величине потенциальной энергии в сравнении с кубическим льдом I<sub>c</sub>. Произведено определение направлений мгновенных векторов смещения молекул воды, принимающих участие в различных коллективных колебаниях, и распределения этих молекул воды в пространстве модельных суперячеек аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Расчеты выявили кристаллоподобное поведение коллективных колебаний молекул воды в структурах аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Расчет дисперсионных кривых выявил существование кристаллоподобных акустических и кристаллоподобных оптических колебаний в аморфных льдах.
- 3. В рамках теоретической модели рассчитан динамический структурный фактор аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, который качественно совпадает с экспериментальными данными. Полученный динамический структурный фактор дает возможность проверить и обобщить ранее проведенные вычисления, а также имеет предсказательную силу. Показано существование низкочастотного колебательного резонанса, который гипотетически может быть причиной низкой теплопроводности аморфных льдов.
- 4. В рамках используемой модели было проведено изучение бозонного пика в аморфных веществах. Обнаружено, что коллективные оптикоподобные колебания определяют природу бозонного пика в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA.

## Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- Гец К. В., Субботин О. С., Белослудов В. Р. Теоретическое исследование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16. – Спецвыпуск. – С. 771-776.
- Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Peculiarities of Vibration Characteristics of Amorphous Ices // International Journal of Computational Materials Science and Engineering. – 2012. – V. 1. N. 01. – P. 1250008-9.
- 3. Гец К. В., Субботин О. С. Теоретическое исследование амплитудных свойств коллективных колебаний аморфных льдов // Вестник НГУ, Физика. 2013. Т. 8, №. 2. С. 102-108.
- 4. Гец К. В., Белослудов В. Р. Теоретическое исследование свойств низкочастотных колебаний аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой

плотностей // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55, № 6. – С. 1073-1079.

- Гец К. В. Численное моделирование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Материалы XLVI международной научной студенческой конференции «Студент и научнотехнический прогресс», Физика, НГУ, Новосибирск, 2008 – С. 55-56.
- 6. Гец К. В. Изучение динамических и структурных свойств аморфных льдов // Материалы XLVII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Физика, НГУ, Новосибирск, 2009 – С. 112.
- Гец К. В. Теоретическое исследование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Всероссийская конференция, посвященная 110-летию со дня рождения членакорреспондента АН СССР П. Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики», Тезисы докладов, ИНХ им. А. В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск, 2009 – С. 81-82.
- Гец К. В. Теоретическое исследование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Материалы XLVIII международной научной студенческой конференции «Студент и научнотехнический прогресс», Физика, НГУ, Новосибирск, 2010 – С. 148.
- Гец К. В., Белослудов В. Р., Субботин О. С. Компьютерное моделирование структурных и динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Тезисы докладов, 2010 – С. 67.
- Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Computer Simulation Of Amorphous Ice Structural And Dynamic Properties // Novosibirsk-Tohoku Global COE Conference for young scientists «New processes for syntheses of multifunctional multicomponent materials», Program and abstracts book, ИНХ им. А. В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск, 2010 – Р. 37.
- Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Peculiarities of dynamic characteristics of amorphous ices // The 6th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-6), Programme and Abstracts, Materials Research Society of Singapore, Сингапур, 2011 – P. 84-85 (32-33).
- Гец К. В., Субботин О. С., Белослудов В. Р. Моделирование резонансных колебаний аморфных льдов // XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Тезисы докладов, Иваново, 2012 – С. 89.
- 13. Гец К. В. Расчет дисперсионных кривых аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотностей // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012», Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2012 – С. 236.

- 14. Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Dynamical properties of amorphous ices within lattice dynamics approach // The 6th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science – Virtual Organization (ACCMS-VO6), Program and Abstracts, Сендай, 2012 – P. 28.
- 15. Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R., Belosludov R. V., Mizuseki H., Kawazoe Y. Theoretical study of the collective vibration features in amorphous ices // The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science – Virtual Organization (ACCMS-VO7), Program and Abstracts, Сендай, 2012 – P. 33.
- 16. Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R., Belosludov R. V., Mizuseki H., Kawazoe Y. Investigation of Structure Factor and Collective Vibration Properties Using the Lattice Dynamics Method // The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), Book of Abstracts, Накхон Ратчасима, 2013 – P. 63.
- 17. Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Investigation Of Low Frequency Collective Vibration Properties Of Amorphous Ices Using The Lattice Dynamics Method // The 3rd Russia-Japan workshop «Problems of advanced materials», Тезисы докладов, Новосибирск, 2013 – Р. 36.
- 18. Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R., Belosludov R. V., Mizuseki H., Kawazoe Y. The study of the origin of boson peak // The 2nd Working Group Meeting of the Asian Consortium on Computational Materials Science (AC-CMS WgM 2014), Program and Abstracts, Астана, 2014 – P. «Oral-4» (44).

ГЕЦ Кирилл Викторович

## КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В АМОРФНЫХ ЛЬДАХ НИЗКОЙ, ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 25.03.2015.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"
Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Учизд. л. 1,14. Тираж 120 экз. Заказ № 54
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090