

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН,
ФАНО**

На правах рукописи

ГЕЦ Кирилл Викторович

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

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

Белослудов Владимир Романович

Новосибирск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений	04
Введение	05
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Вода и ее особенности	13
1.2. Аморфный лед высокой плотности HDA	14
1.3. Аморфный лед низкой плотности LDA	17
1.4. Переход LDA – HDA	18
1.5. Релаксация HDA	21
1.6. Аморфный лед сверхвысокой плотности VHDA	22
1.7. Переход HDA – VHDA	24
1.8. Переход жидкость – жидкость	25
1.9. Молекулярная структура аморфных льдов	26
1.10. Компьютерное моделирование аморфных льдов	27
1.11. Коллективные колебания	31
1.12. Бозонный пик	34
1.13. Модели воды	39
1.14. Методы моделирования	44
1.15. Основные выводы главы 1	45
Глава 2. Теоретическая модель и детали вычислений	47
2.1. Межмолекулярные силы и потенциал взаимодействия	47
2.2. Метод решеточной динамики	51
2.3. Оптимизация координат	54
2.4. Характеристики модельных суперячеек и приближение квазикристалла	56
2.5. Алгоритм расчетов	58
2.6. Основные выводы главы 2	59
Глава 3. Результаты моделирования и их обсуждение	60
3.1. Коллективные колебания и фазовый переход LDA – HDA	60

3.2. Коллективные колебания вне центра первой квазизоны Бриллюэна	75
3.3. Бозонный пик	81
3.4. Основные выводы главы 3	83
Выводы	86
Заключение	88
Список литературы	90

Список условных обозначений

ASW – твердое аморфное состояние воды

HDA – аморфное состояние высокой плотности

LDA – аморфное состояние низкой плотности

VHDA – аморфное состояние сверхвысокой плотности

uHDA – нерелаксированный HDA

eHDA – релаксированный HDA

HGW – переохлажденная стекольная вода

LDL – жидкое состояние низкой плотности

HDL – жидкое состояние высокой плотности

VHDL – жидкое состояние сверхвысокой плотности

PR – доля молекул от общего числа, участвующих в колебаниях и имеющих высокую амплитуду

VDOS – плотность колебательных состояний

RDF – функция радиального распределения

PIA – методика аморфизации вещества с помощью сжатия

DSC – дифференциальная сканирующая калориметрия

Введение

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 [1]: были получены две различные твердые фазы воды, не имеющие дальнего порядка — лед LDA (0.92 г/см^3) и лед HDA (1.17 г/см^3), 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 [2] — лед VHDA (1.24 г/см^3). Выдвигались различные гипотезы о природе аморфных фаз: лед HDA является промежуточной фазой между LDA и VHDA в связи с их более высокой стабильностью при различных давлениях [3-5]; структура льда HDA является гетерогенной, структура льдов LDA и VHDA гомогенна [6], 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 [7,8]; при переходах между аморфными фазами образуются промежуточные структуры [6,9,10], которые могут быть как смесью двух фаз аморфных льдов, так и самостоятельными структурами, не переходящими в LDA, HDA или VHDA при релаксации [11,12]; льды HDA и LDA являются твердыми аморфными фазами двух жидкостей, а обычная вода является смесью этих фаз [13,14]. Последняя гипотеза напрямую связана с проблемой существования второй критической точки [15-20] – точки возможного сосуществования глубоко переохлажденной воды и аморфных льдов LDA и HDA.

Однако различные модификации аморфного льда объединяет проявление коллективных колебаний, свойственных кристаллам. Было показано [21-27] существование коллективных колебаний в различных аморфных льдах. В дальнейшем было дано теоретическое описание коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA [28,29]. Методом решеточной динамики

были рассчитаны колебательные спектры аморфных льдов и показано, что в коллективных колебаниях могут участвовать до 70% молекул воды. Природа таких колебаний связана с сохранением сетки водородных связей при переходе кристаллического льда в аморфное состояние. Однако 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. Собственные колебания аморфной структуры могут дать вклад в размере 20–25% в величину свободной энергии Гельмгольца.

Общим свойством VDOS в аморфных веществах, по сравнению с кристаллами, является присутствие дополнительного пика – бозонного пика – в низкочастотной области при энергиях 2–10 мэВ [30]. Такие колебания обнаружены в аморфных оксидах [31], в глицерине, толуоле и многих других веществах [32, 33]. Особый интерес представляет также обнаружение бозонного пика в аморфных льдах [34-36] и в переохлажденной воде [37].

В работе [38] при исследовании низкочастотных колебаний в серии различных аморфных материалов с различными структурами ближнего порядка плотной упаковки и ковалентными металлическими связями было показано, что форма бозонного пика универсальна. Существует несколько конкурирующих гипотез о природе бозонного пика: колебания, соответствующие бозонному пику, не являются акустическими и возникают в связи с особенностями межатомных сил в аморфном веществе [39, 40] или в связи с локальными колебаниями структуры [41, 42], или в связи с вращением молекулярных фрагментов [32]. Другие гипотезы утверждают, что VDOS аморфных веществ является модификацией VDOS кристалла, вызванной флуктуациями силовых постоянных [43]. Природу бозонного пика связывают с взаимодействием локальных колебаний с акустическими колебаниями [44] или подчеркивается роль ангармонических колебаний [45]. Также бозонный пик рассматривается как эквивалент сингулярности Ван Хофа [46] акустических колебаний в кристаллах, смещенный в область более низких энергий из-за разупорядочения структуры и изменений в

связи с этим силовых постоянных [47]. Большинство гипотез относились к соединениям SiO_2 и As_2S_3 . В работах [39] и [47] были исследованы аморфные борат и силикат натрия, соответственно.

В диссертационной работе предлагается усовершенствование ранее предложенной статистико-термодинамической модели аморфных льдов [28–29], которая основывается только на межмолекулярном взаимодействии, путем использования следующего предположения: построенные модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA являются элементарными ячейками квазикристалла, что позволяет исследовать динамические характеристики в центре и вне центра первой квазизоны Бриллюэна. Выбор аморфных льдов в качестве объектов исследования обусловлен простотой модели и широким выбором потенциалов, описывающих молекулу H_2O .

В данной работе решается задача определения свойств и характеристик коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA, а также связи коллективных колебаний с природой перехода LDA – HDA и природой бозонного пика в аморфных льдах.

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 необходимо решить **следующие задачи**:

- Построение теоретической модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA с возможностью изучения динамических свойств исследуемых веществ в центре и вне центра первой квазизоны Бриллюэна;
- Расчет колебательного спектра, функции VDOS и характеристики PR для различных колебаний и расчет RDF 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 амплитуды выбранных из низкочастотной области колебаний 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. Впервые в рамках модели, основанной на решеточной динамике, были построены модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA и разработано квазикристаллическое приближение, позволяющее рассматривать модельные суперячейки аморфных льдов LDA, HDA и VHDA как элементарные ячейки, обладающие периодическими граничными условиями, и исследовать динамические свойства не только в центре, но и вне центра первой квазизоны 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.

Впервые были рассчитаны с высокой точностью и разрешением дисперсионные кривые для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Было показано существование и кристаллоподобных акустических колебаний в аморфных льдах.

Впервые была показана возможность существования низкочастотного резонанса между акустическими и кристаллоподобными оптическими колебаниями.

Впервые было показано, что причиной возникновения бозонного пика в аморфных льдах являются (и дают основной вклад) кристаллоподобные

оптические колебания.

Методы и методология. Для достижения поставленных целей в данной работе использовался метод сопряженных градиентов: были оптимизированы координаты молекул воды (найденны наиболее энергетически выгодные положения) первичных структур. Это также позволило произвести расчет RDF кислород – кислород структур аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Методом решеточной динамики были вычислены собственные вектора и собственные значения динамической матрицы полученных после оптимизации структур. При этом на каждом этапе работы использовался модифицированный потенциал SPC/E и потенциал Леннарда–Джонса для описания молекул воды и взаимодействия между ними. Расчет собственных векторов и значений динамической матрицы позволил вычислить VDOS аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, рассчитать PR для каждого колебания, вычислить величину и направления мгновенных векторов смещения молекул воды относительно точки равновесного положения, что позволило рассчитать величину бозонного пика в аморфных льдах. Для изучения описанных выше свойств и характеристик аморфных льдов LDA, HDA и VHDA вне центра первой квазизоны Бриллюэна было использовано следующее приближение: рассматриваемые модельные суперячейки аморфных льдов являются элементарными ячейками квазикристалла. Это приближение позволило рассчитать дисперсионные кривые аморфных льдов и произвести расчет динамического структурного фактора аморфного льда HDA. Использованный комплекс методов позволил осуществить необходимые для достижения поставленных целей и решения задач вычисления в полной мере. Получено согласие с экспериментальными данными основополагающих характеристик, обработка которых необходима для достижения поставленных целей.

Практическая значимость. Показано существование кристаллоподобных, коллективных, колебаний. Предложенные молекулярные модели дают возможность понять «кристаллическую» природу 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 льдов. Модель может быть использована также для других аморфных веществ, например, аморфных металлов.

Положения, выносимые на защиту:

- 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 квазизоны Бриллюэна;
- 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.

Личный вклад автора в настоящую работу заключается в поиске и обобщении литературных данных, а также их анализе и систематизации по рассматриваемым тематикам и проблемам. Также личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении компьютерного моделирования аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, расчете структурных и динамических свойств аморфных льдов, в обработке полученных данных и анализе полученных результатов. Автором было произведено дальнейшее совершенствование теоретических методов расчета в области, касающейся изучения динамических свойств аморфных льдов вне центра первой квазизоны Бриллюэна. Автору принадлежит решающая роль в реализации поставленных задач. План исследования, постановка целей и задач, обсуждение полученных результатов, а

также формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в проделанную работу. Подготовка публикаций и докладов по теме диссертационной работы проводилась совместно с соавторами. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором, либо его вклад в их получении был определяющим.

Оценка достоверности результатов исследования.

Исследование, проведенное в работе, базируется на использовании методов классической статистической термодинамики, на современных методах компьютерного моделирования и комплексе программного обеспечения, созданного в бывшей лаборатории статистической термодинамики конденсированных фаз, которая вошла в состав лаборатории физической химии конденсированных сред ФГБУН ИХХ СО РАН, а также на многолетнем опыте, накопленном сотрудниками этой лаборатории. Результаты расчета RDF кислород–кислород, VDOS исследуемых аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также структурного фактора аморфного льда HDA согласуются с экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались на следующих конференциях: XLVI международная научная студенческая конференция «Студент и научно–технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2008); XLVII международная научная студенческая конференция «Студент и научно–технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2009); Всероссийская конференция, посвященная 110-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР П.Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, Россия, 2009); XLVIII международная научная студенческая конференция «Студент и научно–технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2010); XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, Россия, 2010); Novosibirsk–Tohoku Global COE Conference for young scientists “New processes for syntheses of multifunctional multicomponent materials”

(Новосибирск, Россия, 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, Россия, 2012); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев–2012» (Санкт–Петербург, Россия, 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, Тайланд, 2013); The 3rd Russia–Japan workshop «Problems of advanced materials» (Новосибирск, Россия, 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, Россия, 2014);

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 работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания теоретической модели, результатов моделирования и их обсуждения, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 111 страницах и содержит 28 рисунков, 3 таблицы и библиографию из 205 наименований.

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

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Вода и ее особенности

Вода в жидкой и твердой фазах обладает большим количеством особенностей, отличающих ее от большинства веществ. Список из 69 аномалий приведен в [48]. Вода является единственным веществом, которое в природе встречается в твердой, жидкой и газообразной фазах [49]. Существует также большое количество кристаллических фаз твердой воды. Известны аномалии плотности воды (максимум плотности жидкой фазы при 277.13К и минимум плотности твердой фазы при 70К [50]), аномалии диффузии (увеличение коэффициента диффузии при изотермическом сжатии), термодинамические аномалии (необычайно высокая теплоемкость при низких температурах, которая достигает минимума при 309К и максимума или сингулярности вблизи 228К) [49]. Например, аномалия диффузии воды при 280К исчезает при 280К выше 0.2 ГПа. Более подробно сложность природы воды изложена в [49,51-57].

Многие структурные, динамические и термодинамические характерные особенности и аномалии воды связаны с тем, что молекула воды содержит два атома водорода и две неподеленные электронные пары. Благодаря такому строению каждая молекула воды образует по четыре межмолекулярные водородные связи с соседними молекулами: две водородные связи образуют атомы водорода с атомами кислорода соседних молекул, а также две связи образуются благодаря двум неподеленным парам электронов, которые создают водородную связь с атомами водорода соседних молекул воды. Это приводит к образованию ближнего порядка с тетраэдрической координацией [58], а также сетки водородных связей, которая может включать в себя все молекулы воды [59] или почти все [18]. На рис. 1 приведена одна из возможных конфигураций тетраэдрической координации водородных связей в конденсированных фазах воды. Показана водородная связь. Возможны и другие конфигурации тетраэдрической координации водородных связей. При этом положения протонов

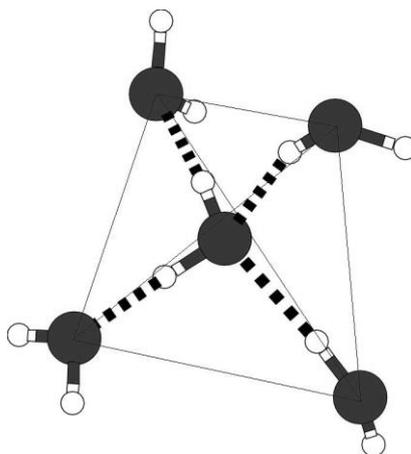


Рис. 1. Одна из возможных конфигураций тетраэдрической координации водородных связей в конденсированных фазах воды. Пунктиром показана водородная связь

водорода между соседними атомами кислорода могут отличаться в разных элементарных ячейках льда, имеющего кристаллическую структуру. При этом говорят о протонной неупорядоченности. В обратном случае – элементарная ячейка протонно упорядочена.

1.2. Аморфный лед высокой плотности HDA

В 1984 О. Мишима и команда [1] провели эксперимент при очень низкой температуре с целью составить фазовую диаграмму льда ниже температуры стеклования. В эксперименте гексагональный лед I_h сдавливался при постоянной температуре 77К. Однако результат оказался неожиданным. Вместо того, чтобы обнаружить переход льда I_h в другую кристаллическую фазу, например, лед IX, было обнаружено, что лед I_h перешел в аморфное состояние, когда давление на образец достигло ~ 1 ГПа. Благодаря высокой плотности получившегося аморфного льда (~ 1.31 г/см³) при температуре 77К и давлении 1 ГПа, этот аморфный лед был назван аморфным льдом высокой плотности – льдом HDA (high density amorphous). Этот эксперимент был полезен не только для понимания природы льда, но для понимания поведения вещества при низких температурах. О. Мишима и команда впервые показали, что твердое аморфное вещество может быть получено изотермическим сжатием кристалла: процессом, который сегодня

известен как аморфизация под давлением (PIA). С тех пор твердые аморфные фазы, образованные сжатием кристаллов, были получены для различных материалов [60]: GeO_2 [61], GeSe_2 [62], Si [63] и кварц [64].

Эксперименты [1] также указывают, что переход I_h – HDA является необратимым, если использовать только декомпрессию. Нуклеация кристалла из аморфного вещества затруднена при таких низких температурах. При снятии давления до 1 бар при температуре равной 77К изменяется лишь плотность льда и образуется «восстановленный» HDA (recovered HDA), плотность которого составляет 1.17 г/см^3 , что выше плотности льда I_h при тех же условиях (0.94 г/см^3) на 24%. Измерения плотности кристаллических и аморфных льдов проведены с использованием метода криофлотации [65]. В экспериментальной работе [1] также приведена дифрактограмма льда HDA при давлении 1 бар. Широкий пик при $\sim 3 \text{ \AA}$ на ней свидетельствует о некристаллической природе этого льда.

Существует две интерпретации перехода I_h – HDA. Впервые этот переход был описан, как плавление льда I_h и превращение его в остекловывающуюся жидкость [1,66]. Эта интерпретация основана на том, что линия плавления льда I_h при температуре выше 250К и давлении ниже 0.2 ГПа имеет необычный отрицательный наклон. Подразумевается, что лед I_h может быть расплавлен изотермическим сжатием при температуре выше 250К. При сжатии ниже температуры стеклования лед I_h превращается не в воду, а в остекловывающуюся жидкость. С этой точки зрения, лед HDA является льдом, получаемым при охлаждении воды ниже температуры стеклования при давлении выше 1 ГПа [67]. Альтернативная интерпретация заключается в том, что лед HDA является результатом механического коллапса льда I_h [68,69]. При этом льду HDA не обязательно быть связанным с переохлажденной водой, и поэтому он должен отличаться от аморфного льда, полученного быстрым охлаждением воды при давлении выше 1 ГПа.

Изобарическое сжатие льда I_h при температуре [165К; 250К] [70-72] приводит к кристаллизации других фаз (льдов II и III) [73], но ни жидкость, ни аморфный лед не могут образовываться в экспериментах с чистым льдом. Это

является основной проблемой в понимании связи между линией плавления льда I_h при температуре выше 250К и линией аморфизации при температуре ~ 77 К. Один из способов обойти переход льда I_h в другие кристаллические формы – использовать эмульгированный лед [74]. Для его получения вода смешивается с различными веществами и охлаждается до низких температур. Итоговая эмульсия льда содержит микрокристаллики льда I_h (размером 1–10 мкм). Настолько маленькие размеры подавляют переход льда I_h в другие кристаллические формы при изотермическом сжатии. При этом линии плавления и аморфизации, полученные изобарическим сжатием эмульгированного льда I_h , можно отследить при любой температуре [70].

При температуре выше ~ 190 К при давлении 0.2 ГПа изотермическое сжатие эмульгированного льда I_h приводит к образованию переохлажденной, метастабильной, воды. Полученная с помощью эмульгированного льда линия плавления плавно экстраполируется с линией плавления чистого льда при температуре выше 250К. При температуре ниже 150К эмульгированный лед трансформируется в HDA. Линия аморфизации эмульгированного льда совпадает с линией аморфизации чистого льда I_h . При температурах, лежащих в интервале [150К; 190К], обнаруженные переохлажденная вода или аморфный лед находятся в промежуточном состоянии, прежде чем эмульгированный лед трансформируется во льды высокого давления. Результаты работы [70] показали, что линии плавления и аморфизации плавно соединяются с пересечением при температуре ~ 160 К. Эта температура совпадает с оценочной температурой стеклования льда HDA при давлении в 0.5 ГПа [75]. Однако при температуре ниже ~ 130 К линия аморфизации сильно отличается от экстраполяции линии плавления в область низких температур. Поэтому в работе [70] предполагается, что получение льда HDA посредством PIA льда I_h при температуре ниже 130К является результатом механической неустойчивости льда I_h . Полученный таким образом лед HDA отличается от льда HDA, полученного закалкой воды под высоким давлением, и называется uHDA (unrelaxed HDA, нерелаксированный HDA) [76]. Эксперименты [70] также показали сильные структурные изменения образцов HDA, полученных

при температуре выше 130К. Связь между аморфным льдом, полученным с PIA при температуре выше 130К, и жидкой фазой до сих пор не является полностью понятной.

1.3. Аморфный лед низкой плотности LDA

Если полученный при температуре 77К и давлении 1 бар лед HDA изобарически нагревать (со скоростью 2.6 К/мин), то наблюдается переход во второе аморфное состояние при температуре $\sim 117\text{К}$ [1,3,77-79]. Новая аморфная фаза имеет плотность $\sim 0.94\text{ г/см}^3$ при атмосферном давлении и температуре 77К [65] и названа аморфным льдом низкой плотности – льдом LDA (low density amorphous). Температура перехода HDA \rightarrow LDA увеличивается с ростом давления: например, при давлении 20 бар температура перехода составляет $\sim 132\text{К}$. Переход HDA \rightarrow LDA, вызванный изобарическим нагревом, наблюдался различными способами: вольюметрией [1], нейтронным и рентгеновским рассеянием [1,3,77-79], измерением скорости звука, модуля сдвига и упругости [72,80], теплопроводности [72], а также в калориметрических экспериментах [81].

Как показано в [54], небольшое изменение плотности наблюдается при нагреве HDA при температуре ниже температуры перехода HDA – LDA. Это непрерывный необратимый релаксационный процесс (отжиг), во время которого образуется семейство частично отрелаксированных форм льда HDA [3,77-79]. Затем происходит неожиданное скачкообразное изменение плотности, что является атрибутом полиаморфного перехода в LDA. Последующий нагрев уже льда LDA приводит к образованию кристаллического льда кубической структуры I_c при температуре $\sim 152\text{К}$, который превращается в кристаллический лед гексагональной структуры I_h при температуре $\sim 225\text{К}$, который в свою очередь плавится при более высокой температуре. Все эти трансформации (непрерывная релаксация льда HDA, HDA \rightarrow LDA, LDA \rightarrow I_c и $I_c \rightarrow I_h$) четко наблюдаются калориметрией [81].

То, что вода имеет твердое аморфное состояние, было известно задолго до

открытия льдов HDA и LDA. При помощи напыления водяного пара на охлажденную до температуры ниже 140К подложку было получено твердое аморфное состояние воды ASW [82-84]. При глубоком переохлаждении капель воды микрометрового размера со скоростью $\sim 10^6$ К/сек [85-87] или стеклованием пленки жидкой воды толщиной меньше 1 мкм для криоэлектронной микроскопии [88] было получено переохлажденное стеклянное состояние воды HGW. Отожженные ASW и HGW имеют плотность $\sim 0.94 \pm 0.01$ г/см³ при атмосферном давлении и температуре 77К [65], что совпадает с плотностью льда LDA при тех же условиях [89]. Нейтронное рассеяние [90] показало также совпадение функций радиального распределения (radial distribution function, RDF) этих трех льдов. Кроме этого было установлено, что различия в температуре стеклования экспериментально не наблюдаются. Однако было показано [91], что поведения ASW, HGW и LDA при отжиге при давлении 1 бар различаются, вследствие чего эти аморфные фазы могут рассматриваться как подсостояния семейства аморфных льдов низкой плотности [14,92]. Аморфный лед LDA можно получить не только при помощи быстрого охлаждения капель жидкой воды или напыленного пара, но и вариацией температуры и давления в экспериментах на льде, полученном PIA [93].

1.4. Переход LDA – HDA

Лед HDA может быть получен сжатием льда I_h до 1 ГПа при 77К. Однако в [94] О. Мишима показал, что лед LDA при сжатии при 77К переходит также в лед HDA. Переход LDA в HDA наблюдается при 0.6 ГПа и выражается быстрым изменением объема вещества. Это давление ниже, чем давление перехода I_h в HDA (при давлении ~ 1 ГПа). Изменение объема при переходе LDA \rightarrow HDA не менее сильное, чем при переходе $I_h \rightarrow$ HDA, и поэтому напоминает фазовый переход первого рода. Плотность полученного из LDA льда HDA при давлении в 1 бар и температуре 77К совпадает с плотностью льда HDA, полученного PIA из льда I_h , в пределах погрешности, и составляет ~ 1.17 г/см³. Более того,

рентгеновские дифрактограммы льдов HDA, полученных из I_h и LDA, тоже очень похожи друг на друга [94]. Таким образом, лед HDA, полученный из LDA, является тем же льдом, который получается при PIA изо льда I_h при 77K [1,94]. Если переход LDA \rightarrow HDA является фазовым переходом первого рода, то логично ожидать получения льда LDA из HDA посредством декомпрессии. С другой стороны, переход LDA \rightarrow HDA может быть обусловлен всего лишь процессами релаксации в LDA. В этом случае существует всего лишь одна аморфная фаза льда – LDA, а HDA является релаксированной фазой LDA [95], а не отдельной аморфной фазой льда. В работе [94] показано, что, как и в случае льда I_h , переход LDA \rightarrow HDA не является обратимым при 77K. Однако опытным путем установлено, что при увеличении температуры сжатия/декомпрессии до 130-140K лед HDA может при декомпрессии перейти в фазу LDA. В работе [96] исследовался образец льда LDA, сжатый до 1.2 ГПа и затем подвергшийся декомпрессии до 0 ГПа. Во время процесса сжатия/декомпрессии температура образца медленно увеличивалась. Температура в этих экспериментах находилась в области 130-140K. Так как эта температура была близка к температуре стеклования льда LDA, составляющей ~ 136 K, то трансляционная подвижность росла. При этом аморфный лед может легко перейти в другую фазу. При температурах 130-140K переход LDA \rightarrow HDA происходит при давлении ~ 0.3 ГПа и наблюдается гораздо лучше, чем переход при 77K. Четкость этого перехода означает, что не существует промежуточных состояний между фазами LDA и HDA. При декомпрессии лед HDA возвращается в фазу LDA при 0.05 ГПа. Существование гистерезиса, описанного в [96], в обратимом переходе LDA – HDA может быть только в случае фазового перехода первого рода. При этом переход LDA – HDA является воспроизводимым: если образец LDA, полученный декомпрессией льда HDA, повторно сжать, то лед HDA образуется снова при 0.3 ГПа. Изотермические эксперименты показали, что переход обратно в LDA очень чувствителен к температурным изменениям и происходит в очень узком температурном интервале между 139K и 140K (± 0.2 K). Переход происходит при ~ 0.06 ГПа при 140K [97] и сдвигается к ~ 0.02 ГПа при 139K [98]. Для проведения

эксперимента при 136К необходимо отрицательное давление для перехода из HDA в LDA. Если проводить эксперимент при 142К, то образуется кристаллический лед IX [98].

С точки зрения термодинамики возможность существования фазового перехода первого рода между аморфными фазами твердого тела является достаточно неординарной идеей и до конца природа перехода LDA – HDA как фазового перехода первого рода еще не подтверждена. Для доказательства этого достаточно наблюдать под давлением образование зародышей (нуклеацию) HDA в фазе LDA до полной трансформации в фазу HDA. Подобным образом можно было бы наблюдать нуклеацию льда LDA в фазе HDA и рост фазы LDA при падении давления до тех пор, пока весь образец не перейдет в фазу LDA. Хотя процессы нуклеации в чистых аморфных льдах не наблюдались ранее, в [12] были опубликованы фотографии сосуществующих LDA и HDA. В [99] льды LDA и HDA одновременно наблюдались в одном образце, будучи разделенными четкой границей в виде тонкой пленки. Эксперимент проводился в алмазной ячейке: было описано то же явление в значительно более крупном образце. Полученный переохлаждением жидкости (140К, 0.07 ГПа) до 77К и снижением давления до 1 бар образец был охарактеризован как пространственно-гетерогенный. Было показано, что образец, изъятый из установки, состоит из двух хорошо различимых частей: граница раздела находится в середине имеющего форму цилиндра образца. При нагреве в условиях атмосферного давления эти части образца вели себя по-разному. Одна половинка переходила в менее плотную фазу, а другая этого не делала. То есть, начальный, цилиндрический, образец является макроскопической разделенной смесью фазы HDA и фазы LDA и легко разделяется в месте соприкосновения фаз [12]. Как визуальное наблюдение, так и серии экспериментов по рентгеновской и рамановской спектроскопии, калориметрии показали, что две половинки образца являются разными фазами: льдами HDA и LDA [100]. Эксперименты по рентгеновской дифракции кусочков образца, находящихся в месте деления фаз, установили, что они состоят из смеси (суперпозиции) льдов LDA и HDA [12], а кусочки образца, находящиеся в

нескольких миллиметрах от границы раздела, оказались льдами LDA или HDA в чистом виде. Повторение эксперимента [101] показало, что лед LDA начинал расти в случайных точках льда HDA и заканчивал свой рост в левой или правой части цилиндра, и что градиенты температуры или давления не являлись причиной разделения фаз.

Результаты, опубликованные в работах [12] и [99], подтверждают, что переход HDA – LDA является фазовым переходом первого рода, так как наблюдалась граница фаз. Со временем фаза LDA росла за счет фазы HDA во время декомпрессии. Эта точка зрения также подтверждается экспериментами по нейтронному рассеянию, осуществляемыми при сжатии LDA → HDA. В работе [102] показано, что нейтронные дифрактограммы образцов, полученных сжатием LDA, обладают сдвоенными пиками: одни пики характерны LDA, другие характерны HDA. Гипотезу о смешении HDA и LDA подтверждает и изучение рамановского спектра образца под давлением [103].

1.5. Релаксация HDA

Как было описано выше, существует две методики получения льда HDA: PIA льда I_h при 77К и сжатие льда LDA при ~77–140К. Эксперименты по дифракции показывают, что полученные такими способами состояния льда HDA имеют небольшие структурные отличия и сильно различаются по степени релаксации и термической стабильности при атмосферном давлении. Для их различия были [76] введены термины $uHDA$ и $eHDA$. Лед $uHDA$ является сильно неотрелаксировавшимся («напряженным») льдом, полученным посредством PIA льда I_h при температуре 77К. Льдом $eHDA$ называют отрелаксировавшуюся форму льда HDA, полученную при более высоких температурах. Также в работе [76] было показано, что при изобарическом нагреве льда $uHDA$ до 125–130К при давлении ниже 0.2 ГПа на картинах рентгеновской дифракции наблюдалось смещение гало, что соответствует расширению льда. Это и дало имя льду $eHDA$. Ученым Т. Лоертингом в [65] при помощи криофлотации было подтверждено, что

плотность eHDA ниже плотности uHDA на 0.02 г/см^3 . Очень важно и то, что сопротивление форм льда HDA переходу в состояние LDA и термическая стабильность при атмосферном давлении существенно вырастает для более релаксированных образцов. Анализ тепловой стабильности различных образцов HDA, исходя из DSC экспериментов при давлении в 1 бар и 10К/мин [101], показал, лед uHDA при температуре $117\pm 1\text{К}$ переходит в состояние LDA, в то время как лед eHDA, полученный отжигом uHDA до 140К при давлении 0.2 ГПа и изученный при 77К и 1 бар [76], трансформируется в LDA при 131К. Более высокая стабильность может быть достигнута при получении HDA декомпрессией льда VHDA при 140К непосредственно перед трансформацией в LDA при давлении ниже 0.1 ГПа. Такой лед HDA, охлажденный до 77К при давлении 1 бар, переходит в LDA при 134К, что на 17К выше, чем uHDA. Более высокая тепловая стабильность при атмосферном давлении является индикатором более высокой степени релаксации. Следовательно, образец, который переходит в LDA при 134К, соответствует наиболее релаксированной форме HDA, известной при атмосферном давлении [12].

1.6. Аморфный лед сверхвысокой плотности VHDA

Различия, обнаруженные в образцах HDA, полученных при различных температурах сжатия, также были найдены в образцах HDA, полученных методом PIA из льда I_h при температуре 77К (uHDA) и позже нагретых при постоянном давлении (отжиг) выше 1 ГПа до температуры выше 130К [70]. Предполагается, что одно и то же состояние HDA было получено двумя различными способами: отжигом uHDA при высоком давлении и PIA льда I_h при высокой температуре. В 2001 году командой Т. Лоертинга [2] в дилатометрических экспериментах были исследованы изменения во льду HDA, возникающие во время отжига образцов при давлении выше 1 ГПа. Было определено, что плотность льда HDA после отжига (полученного при температуре выше 130К и давлении выше 1.1 ГПа) при температуре 77К и атмосферном давлении составляет 1.25 г/см^3 . Это твердое

аморфное вещество на 9% плотнее, чем неотожженный HDA, полученный при 77К посредством PIA льда I_h ($\sim 1.17 \text{ г/см}^3$). Более того, было показано, что отожженный лед HDA может быть возвращен в неотожженное состояние при изохорическом нагреве до $\sim 140\text{К}$, сопровождаемом увеличением давления от 0.02 ГПа при температуре 80К до 0.14 ГПа при $T \sim 140\text{К}$. Отличие плотности (а значит, и молекулярной структуры) при атмосферном давлении отожженного и неотожженного льда HDA и возможность обратимого перехода между этими состояниями HDA дает возможность говорить о том, что состояние льда HDA, полученного при давлении выше 0.8 ГПа и температуре выше 130К, является третьей аморфной фазой льда. Этот лед был назван аморфным льдом сверхвысокой плотности – льдом VHDA (very high density amorphous). VHDA переходит в LDA при $\sim 125\text{К}$ и атмосферном давлении, что совпадает с результатами О. Мишимы [70].

Изучение статического структурного фактора аморфных льдов LDA, HDA и VHDA в работе [6] серии образцов показало, что структуры льдов LDA и HDA являются гомогенными, а структура льда HDA является гетерогенной. Из этого можно сделать вывод, что эта фаза является промежуточной между фазами LDA и VHDA и может быть смесью этих двух фаз. Стоит отметить, что на свойства образца при экспериментальном исследовании сильно влияют следующие параметры: скорость сжатия, время отжига, методика декомпрессии образцов и степень чистоты подготовленных перед экспериментом образцов. В работах [7,8] было высказано предположение, что лед HDA может быть не просто промежуточной фазой между льдами LDA и VHDA, но и состоять из микрокристаллов кристаллического льда. Эксперимент по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов показал, что трансляционная и вращательная области спектра льда HDA сдвинуты относительно спектра льда I_h на 2 мэВ и 13 мэВ к области щели, соответственно. Однако спектр льда HDA качественно и количественно схож со спектром кристаллического льда VI. Это позволяет сделать вывод, что динамические свойства этих фаз льда определяются одинаковыми силовыми константами и взаимодействием между атомами.

1.7. Переход HDA – VHDA

Открытие льда VHDA подразумевает, что гипотеза существования фазового перехода первого рода между льдами LDA и HDA нуждается в дополнительной проработке в связи с возможностью существования фазового перехода первого рода между льдами HDA и VHDA, который, в свою очередь, может означать существование третьей критической точки. Природа льдов LDA, HDA и VHDA, а также переходов между ними, была исследована в серии экспериментов по сжатию льда LDA и декомпрессии льда VHDA в интервале температур 125–140K [97,98,104]. Эти эксперименты показали, что все три аморфные фазы льда могут быть обратимо получены прямым изотермическим сжатием или декомпрессией в последовательности LDA \leftrightarrow HDA \leftrightarrow VHDA. Эти опыты выявили наличие резкого скачка в плотности и отсутствие непрерывности при переходе между льдами LDA и HDA при изменении давления. Было показано, что переход HDA – VHDA непрерывен и лед VHDA при декомпрессии переходит в фазу HDA в очень узком интервале давлений [12,97], а HDA при сжатии переходит в VHDA в еще более узком интервале давлений [104]. Во время декомпрессионного перехода HDA – LDA при 140K и давлении ~ 0.08 – 0.06 ГПа также наблюдается скачкообразное изменение дифракционных картин, в то время как дифракционная картина льда VHDA плавно трансформируется из картины для HDA при давлении ~ 0.08 – 0.40 ГПа [97]. Данные калориметрии указывают, что VHDA превращается в HDA только при давлении ~ 0.08 – 0.40 ГПа.

Существование обратимого перехода HDA – VHDA проиллюстрировано в [101]. Обратимая природа, конечность и узость интервала давлений означают, что структурное состояние льда VHDA отличается от структурного состояния льда HDA, даже несмотря на то, что переход HDA – VHDA не обладает свойствами фазового перехода первого рода.

Объяснение того, что VHDA является отдельной аморфной фазой и может рассматриваться как третья аморфная фаза льда, подкрепляется данными, приведенными в [105]: показана зависимость давления от плотности аморфных

льдов, полученных сжатием при различных давлениях льда HDA (полученного при 77K), а также последующим отжигом при температуре ниже температуры кристаллизации аморфного льда. Данные хорошо аппроксимируются двумя прямыми линиями: первая прямая линия в области 0.3–0.8 ГПа может быть проэкстраполирована к плотности примерно равной 1.15 г/см³ при давлении 1 бар, что соответствует плотности uHDA [1,2]. Вторая прямая линия в области давлений 0.8–1.9 ГПа экстраполируется к плотности 1.25 г/см³ при давлении 1 бар, что соответствует плотности льда VHDA [2]. Можно сделать вывод, что фаза льда HDA наблюдалась при температуре, близкой к температуре кристаллизации, и давлении ниже 0.8 ГПа, тогда как фаза VHDA наблюдается при давлении выше 0.8 ГПа. Наклоны линий аппроксимаций играют роль сжимаемости льда HDA (а точнее, eHDA) и VHDA немного ниже линии кристаллизации.

1.8. Переход жидкость – жидкость

Открытие непрерывности перехода VHDA – HDA [97] и скачкообразного перехода LDA – HDA имеет большое значение для изучения фазовой диаграммы метастабильных фаз аморфной переохлажденной воды и застеклованной воды. Остается открытым вопрос: как может непрерывный переход между двумя твердыми аморфными состояниями при ~140K менять характер при более высоких температурах при переходе жидкость – жидкость? С другой стороны, вполне вероятно, что предполагаемый фазовый переход первого рода между двумя твердыми аморфными состояниями может стать фазовым переходом первого рода жидкость – жидкость при температуре выше 140K. Но линия фазового перехода первого рода между двумя изотропными фазами (например, газ – жидкость или жидкость – жидкость) обычно заканчивается критической точкой. Это значит, что непрерывный переход HDA – VHDA и скачкообразный переход HDA – LDA не исключают возможность существования второй критической точки (между водой LDL и HDL), но противоречат гипотезе о существовании третьей критической точки (между водой HDL и VHDL). Эксперименты, проведенные при более

высоких температурах (~180K), могут продемонстрировать, существует ли вообще непрерывный переход VHDA → HDA. Выше 180K скорость кристаллизации настолько высока, что практически невозможно экспериментально изучать переход VHDA → HDA.

Возможны и другие интерпретации перехода HDA – VHDA. В работах [106-110] исследовался процесс стеклования льда VHDA при давлении 1 ГПа для доказательства того, что вода должна находиться в жидкой фазе при 1 ГПа и температуре выше 140K. Если это так, то при температуре выше 140K лед VHDA должен переходить в VHDL. Тогда существовала бы возможность того, что обнаруженный в [12,97,101] непрерывный переход при 140K в действительности может быть сверхкритическим переходом, а критическая точка может находиться в области более низких температур, например, при 125K и 0.8 ГПа. Сейчас эта область рассматривается как область существования только твердой аморфной фазы, хотя некоторые эксперименты [106-110] это опровергают. Гипотеза о том, что критическая точка сосуществования VHDL – HDL может иметь более низкую температуру, является спекуляцией на базе современных экспериментов. Оценка достоинств таких гипотез требует систематического проведения экспериментов по поиску критической точки и проявлений свойств жидкости аморфным льдом VHDA при температурах выше 140K.

1.9. Молекулярная структура аморфных льдов

Несмотря на то, что плотность льда VHDA больше плотности льда HDA, результаты экспериментальных работ по комбинационному рассеянию [2] и дифракции нейтронов с замещением изотопов [111] показали, что среднее расстояние между атомами кислорода (O–O), находящимися в связанных водородными связями молекулах воды, больше во льду VHDA (2.85 Å), чем в HDA (2.82 Å) [54]. Во льду LDA расстояние O–O еще меньше, чем в HDA, а именно 2.77 Å [2,112]. Феномен роста плотности льдов с увеличением расстояния O–O (а, следовательно, и длины водородной связи) можно объяснить, изучив

ближний порядок этих веществ. В пентамере Вальрафена центральная молекула воды в структуре льда LDA окружена четырьмя ближайшими молекулами в тетраэдрическом распределении. Эти четыре молекулы образуют «первую оболочку» центральной молекулы. Во льду LDA существует пустое пространство между первой и второй оболочками. Во льдах HDA и VHDA есть дополнительные молекулы, расположенные в первой интерстициальной оболочке (междузловой, между первой и второй оболочками), внешне напоминающей тетраэдр и структуру пентамера Вальрафена [111]. В случае HDA междуузлие занято одной молекулой воды, тогда как в VHDA молекулами воды оккупировано два междуузлия. Льды uHDA и eHDA обладают схожими структурными особенностями и небольшими различиями в RDF [10]. Каждый раз, когда молекула воды из второй координационной оболочки попадает в междузловую оболочку, молекулы в пентамере Вальрафена должны немного раздвинуться, увеличивая O–O расстояние между центральной молекулой и ее ближайшими соседями. Плотность вещества при этом растет. Таким образом, третье структурное состояние аморфного льда (VHDA) отличается от второго (HDA) так же, как второе отличается от первого (LDA). Каждое состояние отличается на одну междузловую молекулу воды, что приводит к снижению координационного числа от 6 для VHDA, к 5 для HDA и к 4 для LDA. Эта картина также наблюдается в теоретических работах [113,114]. Экспериментальные [89,111] и полученные в ходе компьютерного моделирования [113] RDF O–O, O–H и H–H дают четкое представление о ближнем порядке аморфных льдов. Видно, что характеры поведения RDF в обоих случаях качественно совпадают.

1.10. Компьютерное моделирование аморфных льдов

Твердые аморфные фазы воды существуют только ниже температуры ~ 150 – 160K [96]. Выше этой температуры лед кристаллизуется. Спустя несколько лет после открытия льдов LDA и HDA ученые использовали компьютерное моделирование для изучения аморфного льда [115,116]. По сравнению с экспериментом

временные масштабы при компьютерном моделировании достаточно невелики, и кристаллизация не наблюдается, что позволяет изучать связь между жидкой фазой и стекольной фазой. Стекольная фаза в этих работах получалась охлаждением/нагревом и сжатием/декомпрессией со скоростью, превышающей соответствующую экспериментальную скорость на 8–9 порядков величины. Тем не менее, переходы, наблюдаемые экспериментально, такие как I_h – HDA и LDA – HDA, качественно воспроизводятся при моделировании [117]. В 1992 году в [15] было проведено компьютерное моделирование с использованием классической молекулярной динамики и модели воды ST2 жидкой и стекольной фаз. Это моделирование дало возможность по-новому описать природу стекольного полиаморфизма и аномальных свойств жидкой воды. По мнению авторов [14], фазы льдов LDA и HDA разделены линией фазового перехода первого рода при очень низких температурах (как ранее и предполагалось в [94]). Эта линия продолжается выше температуры стеклования в область жидкой фазы и заканчивается в новой, второй критической точке (critical point, CP) (C'). Первая критическая точка (C) находится в области сосуществования жидкой и газовой фаз. Положение гипотетической второй критической точки оценочно было определено: $P_C \sim 0.1$ ГПа и $T_C \sim 220$ К, плотность вещества $\rho \sim 1$ г/см³ [118]. Так как вторая критическая точка расположена ниже температуры гомогенной нуклеации (ниже которой жидкая вода кристаллизуется), но выше температуры, при которой стеклянная фаза кристаллизуется, обнаружить вторую критическую точку экспериментально сложно из-за кристаллизации. Небольшие масштабы времени при компьютерном моделировании (кристаллизация не успевает начаться) дают возможность обнаружить вторую критическую точку теоретически. Существует несколько экспериментальных работ, поддерживающих гипотезу о существовании второй критической точки воды [14,118]. Однако существование второй критической точки до сих пор подтверждено не было. Стоит отметить, что гипотеза о второй критической точке не является объяснением полиаморфизма воды: существует теоретическое описание водного полиаморфизма, которое не рассматривает существование второй критической точки в переохлажденной воде

[49].

Компьютерное моделирование начало изучать переход HDA – VHDA вскоре после открытия льда VHDA [4,113,114]. В этих работах переход HDA → VHDA воспроизводился также методом молекулярной динамики с использованием потенциалов TIP4P и SPC/E. Как и в эксперименте, был проведен отжиг при высоких давлениях [2]. Результаты моделирования количественно согласуются с экспериментальными данными [54]. Немаловажно, что компьютерное моделирование в [4,119] также качественно воспроизводит структурные изменения между льдами LDA, HDA и VHDA, плотности льдов HDA и VHDA при высоком давлении и после декомпрессии при давлении в 1 бар [113,114].

В работах [4,119] также была исследована плотность конфигураций льда HDA, отожженных при различных давлениях. Зависимость результирующей плотности от давления показала переход, схожий с обнаруженным экспериментально и показанный в [54]. Основное открытие, совершенное в [4,119], заключается в том, что эффекты отжига, схожие с обнаруженными при давлении выше 1 ГПа и соответствующие переходу HDA → VHDA, могут быть обнаружены при средних значениях давления [~ 0.15 ГПа; 1 ГПа]. Этот факт дает возможность интерпретировать переход HDA → VHDA, происходящий во время отжига, как эффект релаксации, связанной с ростом температуры при постоянном давлении. Был сделан вывод, что хоть лед VHDA структурно и отличается от HDA, но, тем не менее, может рассматриваться как «релаксированная» версия HDA. Этот взгляд совпадает с тем, что изначально предположил О. Мишима [70,120]: VHDA и HDA принадлежат одной и той же области пространства системных конфигураций [121].

Исследования, основанные на моделировании методом молекулярной динамики, сжатия льда LDA при 77K проводились с использованием различных моделей воды: SPC/E, TIP4P и ST2 [15,113,122]. Наблюдение за изменением плотности под давлением во всех этих работах показало одиночный скачок плотности, соответствующий переходу LDA → HDA. Однако, второй скачок плотности, соответствующий переходу HDA → VHDA, обнаружен в этих работах

не был. До сих пор остается неясно, можно ли обнаружить второй скачок плотности при более низкой скорости сжатия.

Недавно была предложена альтернативная точка зрения на природу льдов HDA и VHDA: в работе [123] использовался модифицированный метод молекулярной динамики, который увеличивает точность выборки приблизительно на два порядка величины. В этой работе изучалась жидкая фаза воды при температуре $\sim 150\text{K}$ с использованием модели TIP4P-Ew. Низкотемпературные изотермы на графиках давление–плотность показали два скачка плотности, что подтвердило теорию о существовании двух фазовых переходов: LDA – HDA и HDA – VHDA [124,125]. Из результатов работы [123] можно сделать вывод, что переход HDA \rightarrow VHDA является фазовым переходом первого рода. Однако авторы считают, что это может быть и фазовый переход более высокого рода.

Существует гипотеза, согласно которой существует только одна фаза аморфного льда. В работе [126] методом молекулярной динамики было показано, что непрерывным отжигом с медленным изменением температуры из любой фазы аморфного льда можно получить любую другую. Скачок плотности в переходах LDA – HDA и HDA – VHDA при этом не наблюдался. В основании этой гипотезы лежит предположение, что за время проведения эксперимента структура аморфного льда не успевает релаксировать и перестраиваться. Вследствие этого при достижении температуры и давления, соответствующих переходу LDA – HDA, наблюдается скачок плотности и фазовый переход первого рода. Однако если позволить структуре льда релаксировать в каждый момент времени, то скачка плотности наблюдаться не будет. Аналогичным образом из аморфного льда HDA, полученного сжатием льда I_h до 1.8 ГПа при 80K, можно получить лед I_h , постепенно снижая давление до отрицательного значения -6 кбар с последующим его медленным повышением до 0 бар в [126]. Плотность полученного льда составляет 0.94 г/см^3 , а скачка плотности при этом также не наблюдалось.

Результаты компьютерного моделирования, касающиеся низкотемпературной области, могут сильно зависеть от выбранной модели молекулы воды и технических деталей вычисления. В работах [124,125] была исследована фазовая

диаграмма воды, построенная с помощью метода Монте–Карло и ансамблей Гиббса с NPT с ограничением флуктуации плотности, а также следующих моделей воды: SPC/E, TIP4P, ST2. Моделирование методом Монте–Карло в NPT ансамбле с ограничением флуктуации плотности [124,125] показало, что в зависимости от используемой техники расчета дальнедействующего электростатического взаимодействия эти модели могут показать множество различных фазовых переходов первого рода жидкость – жидкость, оканчивающихся в разных критических точках. В частности, результаты, полученные с помощью ST2, подтверждают, что лед VHDA является новой аморфной фазой, отличной от HDA. В работах [124,125] предложено, что VHDA и HDA, как и LDA с HDA, разделены фазовым переходом первого рода, линия которого оканчивается в третьей критической точке. Подобный вывод был сделан в работе [127] на основе моделирования методом Монте–Карло в ансамбле Гиббса с моделью поляризуемой воды. Множественные переходы первого рода наблюдались при моделировании и других жидкостей [128,129]. Провести эксперимент с целью обнаружения третьей критической точки и фазового перехода первого рода HDA – VHDA очень сложно [97], так как в эксперименте наблюдается непрерывный переход VHDA → HDA. Аналогичные выводы сделаны в недавней работе [130], в которой используется моделирование модифицированным методом Монте–Карло в большом каноническом ансамбле с ST2 моделью воды. Эта методика не ограничивает флуктуации плотности, как в случае [124,125]. В отличие от [124,125], в модели, использованной в [130], не может существовать третьей критической точки при температуре выше 217К в воде ST2 модели воды, но была обнаружена вторая критическая точка [15].

1.11. Коллективные колебания

Изучение динамических свойств вещества является важной задачей для понимания структурных, кинетических и термодинамических свойств этого вещества. Например, термодинамические свойства определяются, главным

образом, потенциальной энергией взаимодействия молекул и колебательным спектром. Существует широкий спектр экспериментальных методов исследования колебательного спектра твердых тел: неупругое нейтронное рассеяние, рентгеновская спектроскопия, рамановская спектроскопия (комбинационное рассеяние) и инфракрасная спектроскопия. Структурные характеристики и состав исследуемого вещества определяют колебательный спектр этого вещества, а также его особенности. Особенно сильно это выражается в молекулярных кристаллах, где диапазоны существования межмолекулярных колебаний и внутримолекулярных колебаний сильно различаются. Например, межмолекулярные колебания (трансляционные и вращательные колебания молекул, как целого) кристаллического льда гексагональной структуры I_h лежат в области $[0 \text{ 1/см}; \sim 1000 \text{ 1/см}]$, а область частот, соответствующих внутримолекулярным колебаниям, начинается с $\sim 1600 \text{ 1/см}$ [131,132], что позволяет использовать приближение независимости колебаний атомов внутри молекулы и колебаний молекулы, как целого (решеточные колебания). Однако межмолекулярные связи в молекулярном кристалле могут оказать существенное влияние на спектр внутримолекулярных колебаний. Было показано, что из-за образования водородной связи между молекулами воды в кристаллическом льде меняются внутримолекулярные силовые постоянные. Это выражается как сдвиг в колебательном спектре кристалла относительно колебательного спектра водяного пара на десятки и сотни обратных сантиметров областей внутримолекулярного спектра, соответствующих колебаниям, влияющим на угол водород – кислород – водород (Н – О – Н), и колебаниям вдоль валентной связи водород – кислород (Н – О), соответственно [131,133,134].

Изучение структурных и динамических свойств вещества в твердом состоянии важно, как уже было сказано, для понимания на макроскопическом уровне общих свойств и явлений физики конденсированного состояния, например, термического расширения, теплопроводности, теплоемкости, диэлектрических свойств, и более специфичных: магнетизма, сверхпроводимости и сверхтекучести. В кристаллическом веществе относительно малое число атомов, образующих

элементарную ячейку, и трансляционная инвариантность упрощают решение проблемы о связи между микроскопическими и макроскопическими свойствами вещества. Классическая и квантовая теории твердого тела, будучи достаточно сложными, серьезно упрощают работу с кристаллами. Например, движение атомов (в атомарных кристаллах) и молекул (в молекулярных кристаллах) может быть описано в рамках коллективных колебаний вблизи точек равновесного положения. Микроскопическую динамику коллективных колебаний можно связать с широким спектром макроскопических явлений. Квазичастица фонон является квантом коллективного колебательного движения атомов или молекул в кристаллическом веществе.

Основным отличием упорядоченной, кристаллической структуры от неупорядоченной (жидкой или аморфной) является отсутствие трансляционной инвариантности. Однако в веществах с неупорядоченной структурой (помимо локализованных колебаний) тоже были обнаружены коллективные колебания. Коллективные колебания были обнаружены в сильно охлажденных стеклообразующих жидкостях (в том числе и в воде) [21,135-140], аморфных металлах [141–144], а также в аморфных льдах [22–27]. В работе [22] исследовался спектр рассеяния неупругого рентгеновского излучения на образцах аморфного льда LDA и HDA и кристаллического льда I_c . Наблюдалось сходство пиков неупругого рассеяния (отклика) аморфных льдов LDA и HDA со льдом I_c , что указывает на существование коллективных колебаний в аморфных льдах.

Вклад кинетической энергии в свободную энергию может достигать 25%, что усиливает интерес к колебательному спектру различных фаз воды. Большинство термодинамических аномалий и особенностей структуры различных фаз воды связано с тем, что молекулы воды стремятся образовать водородную связь с другими молекулами, в результате чего образуется пространственная сетка водородных связей, которая может включать в себя большинство молекул (с учетом амплитуды их колебания) [58,59,145-147].

В работах [28,29] дано теоретическое описание коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA. Методом решеточной динамики были

рассчитаны колебательные спектры аморфных льдов и было показано, что в коллективных («кристаллических») колебаниях могут участвовать до 70% молекул воды. Природа таких колебаний может быть связана с сохранением сетки водородных связей при переходе кристаллического льда в аморфное состояние, что также может оказывать влияние на термодинамические свойства как самих аморфных льдов, так и на механизмы полиморфных переходов.

VDOS показывает зависимость динамических свойств аморфных льдов от их структуры, то есть VDOS можно рассматривать как спектр. В работе [24] приведены экспериментальные данные по исследованиям колебательного спектра аморфных льдов LDA и HDA, а также кристаллических льдов I_h и I_c . Показано, что в кристаллических льдах колебания с частотами в промежутке от 10 ТГц до 15 ТГц отсутствуют. Связано это с тем, что спектры трансляционных и либрационных колебаний не перекрываются. Образуется щель. В аморфных фазах льда существуют колебания с частотами в промежутке от 10 ТГц до 15 ТГц. Это может быть связано с деформацией водородных связей и нарушением когерентности колебаний вследствие уплотнения молекул при сдавливании вещества.

При рассмотрении аморфных льдов VDOS является одной из определяющих термодинамические свойства вещества функций.

1.12. Бозонный пик

Общим свойством плотности колебательных состояний $g(\omega)$ в аморфных веществах, по сравнению с кристаллами, является присутствие дополнительного пика (бозонного пика) в низкочастотной области при энергиях 2-10 мэВ [30]. В литературе такие колебания часто называют избыточными колебаниями (по сравнению с моделью Дебая, согласно которой в кристаллах выполняется следующее правило: $g(\omega) \sim \omega^2$). Такие колебания обнаружены в аморфных оксидах (стеклах) SiO_2 , GeO_2 и V_2O_3 [31], в глицерине, толуоле, этилбензоле, дибутилфталате, орто-терфениле, полибутадиене и миоглобине [32,33]. В работе

[32] методом неупругого рассеяния холодных нейтронов исследовались колебания решетки стекловидного SiO_2 при различных температурах. Целью работы являлось выяснение природы низкочастотных колебаний в стеклах: удельная теплоемкость SiO_2 ниже 1К понижается вследствие влияния туннелирующих колебаний неизвестного происхождения [148, 149], акустические фононы также показывают линейную дисперсию до температуры 25К (500 ГГц) [150], но выше этой температуры рассеиваются на неизвестных центрах рассеяния [148,151], а удельная теплоемкость в интервале температуры от 2К до 10К возрастает в два – три раза по сравнению с чистым вкладом звуковых волн [148,152]. В работе [32] было показано, что избыточные низкочастотные колебания в SiO_2 приводят к резкому росту удельной теплоемкости при температуре 1К – 10К (аномальная зависимость удельной теплоемкости от T^3). Высказано предположение о существовании резонанса между акустическими колебаниями и избыточными низкочастотными колебаниями. Однако одним из самых важных выводов являлось предположение, что избыточные низкочастотные колебания возникают в связи со спаренным вращением молекул SiO_2 с соседями в тетраэдре (вращение молекулярных фрагментов). Это одна из первых гипотез о природе бозонного пика.

В работе [38] при исследовании низкочастотных колебаний в серии различных аморфных материалов (SiO_2 , As_2S_3 и металлическом стекле $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$) с различными химическими составами и структурами ближнего порядка плотной упаковки и ковалентными металлическими связями было показано, что колебательный спектр этих материалов существенно отклоняется от закона Дебая в области энергий 2–10 мэВ. Установлено, что форма бозонного пика универсальна, но причина возникновения его остается неизвестной.

Особый интерес представляет также обнаружение бозонного пика в аморфных льдах [34-36] и в переохлажденной воде [37]. В работе [36] исследование бозонного пика на VDOS гидрата ксенона выявило образование корки из аморфного льда на поверхности газового гидрата, что свидетельствовало о его самоконсервации.

Существует большое количество конкурирующих гипотез о природе бозонного пика. В некоторых предполагается, что колебания, соответствующие бозонному пику, не являются акустическими и возникают в связи с особенностями межатомных сил в аморфном веществе [39]: низкотемпературные аномалии являются закономерными и могут быть описаны в рамках потенциала, который в зарубежной литературе называется «two well potential» (потенциал для описания двух потенциальных ям). Был рассчитан гамильтониан такой системы и при помощи теории возмущений были вычислены поправки к найденным энергетическим уровням, которые соответствуют двухуровневому туннельному состоянию. Был вычислен вклад этих двух состояний в удельную теплоемкость и теплопроводность аморфных веществ, что хорошо согласовалось с экспериментальными данными. В дальнейшем аналогичная работа [40] была проведена для модели, учитывающей возможность существования так называемых «мягких» колебательных мод. При этом объяснение аномалиям аморфного вещества дается в рамках резонансного рассеяния звуковых волн на локальных избыточных колебаниях (квазилокальных), схожих по природе. Эти теоретические вычисления совпали с экспериментальными данными для SiO_2 и аморфного селена.

В работе [41] было высказано предположение, что сетка связей в аморфном веществе может не быть непрерывной, т.е. некоторые атомы и молекулы могут образовывать локально кластеры отличной от аморфной структуры, например, кристаллов. Такие блоки (кластеры) располагаются разрозненно, но могут достигать значительного количества, чтобы их колебания давали избыточный вклад в низкочастотную область VDOS, образуя бозонный пик. Такая же гипотеза была высказана для описания бозонного пика в жидкости [42]: в жидкости также могут образовываться долгоживущие кристаллические кластеры, так как бозонный пик экспериментально наблюдался в жидкой фазе таких стеклообразующих веществ, как SiO_2 , B_2O_3 , ZnCl_2 и глицерол [153-156].

Это также значит, что бозонный пик может существовать в равновесной жидкости. Данная гипотеза объясняет зависимость интенсивности бозонного пика

от температуры и давления, наблюдаемых экспериментально. Такого рода кластеры также замедляют кристаллизацию вещества, что приводит к его стеклованию.

Некоторые гипотезы утверждают, что VDOS аморфных веществ является модификацией VDOS, вызванной флуктуациями силовых постоянных [43]. Природу бозонного пика связывают также с взаимодействием локальных (нелокализованных) колебаний с акустическими: в работе [44] был использован потенциал «soft-potential model». Авторами представлена теоретическая модель, согласно которой в аморфном веществе помимо акустических колебаний могут существовать акустоподобные коллективные колебания. Частоты акустоподобных колебаний выше частоты кроссовера Йоффе–Регеля, когда длина акустической волны сравнима с длиной свободного пробега в решетке вещества. При этом кристаллоподобные акустические колебания создают центры сильного рассеяния акустических фононов – квазилокализованных «мягких» колебательных состояний в стеклах, вследствие чего и образуется бозонный пик.

В теоретической работе [45] подчеркивается роль ангармонических колебаний, вызванных колебательной неустойчивостью структуры, в случае, когда частоты соседних молекул значительно отличаются друг от друга: кластеры, в которых «мягкие» низкочастотные осцилляторы окружены высокочастотными осцилляторами, становятся механически неустойчивыми. Среди гармонических колебаний появляются ангармонические силы, управляющие механической неустойчивостью. При этом частоты ангармонических сил лежат в области дебаевских частот. В итоге ангармонические силы приводят к образованию нового стабильного универсального спектра [38], одним из свойств которого является бозонный пик. В этой работе использовался потенциал двух потенциальных ям (double-well potential).

В работах [46,47] бозонный пик рассматривается как эквивалент сингулярности ван Хофа акустических колебаний в кристаллах, смещенный в область более низких энергий из-за разупорядочения структуры и изменений в связи с этим силовых постоянных. Сингулярностями ван Хофа называются

критические точки на VDOS кристалла. В теоретической работе [46] (с использованием приближения когерентных потенциалов) было выдвинуто предположение, что первая сингулярность ван Хова (имеющая наименьшую частоту) сдвигается по частоте (энергии) в сторону уменьшения ее значения при разупорядочивании структуры (расталкивании энергетических уровней). Позже, в работе [47], на основе экспериментальных данных и *ab initio* расчетов $\text{Na}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{8.5}$ было показано, что первой сингулярности ван Хова соответствует пик продольных акустических колебаний в кристаллах. Увеличение давления приводит к трансформации этой акустической сингулярности в бозонный пик в аморфном веществе. Также было выяснено, что число акустических колебательных состояний, составляющих первую сингулярность ван Хова, совпадает с числом колебательных состояний, составляющих бозонный пик.

Большинство гипотез относились к соединениям SiO_2 и As_2S_3 . В работах [39] и [47] были исследованы аморфные борат и силикат натрия, соответственно.

Понимание природы бозонного пика в аморфных льдах представляет особый интерес, так как в них все атомы кислорода связаны водородными связями, образуя непрерывную сетку (сетку водородных связей), структура которой определяется только ближним порядком (координационным числом), описываемым парной корреляционной функцией кислород–кислород. Для аморфного льда LDA координационное число равно четырем. Это означает присутствие около каждого атома кислорода четырех других атомов кислорода на расстоянии длины водородной связи [2,6 Å; 2,9 Å], что исключает наличие структурных неоднородностей, например, кластеров или молекулярных фрагментов.

Для аморфного льда LDA, полученного напылением пара со скоростью 14 мг/ч на охлажденную до 20К подложку, существование бозонного пика было впервые экспериментально доказано [35] методом неупругого нейтронного рассеяния при энергиях ~ 5 мэВ: установлено возрастание интенсивности низкочастотной области спектра по сравнению с кристаллическим льдом гексагональной структуры (I_h).

1.13. Модели воды

В вычислительной химии для моделирования жидкой воды, водных кластеров и водных растворов с избытком растворителя используются классические модели воды. Эти модели создаются на основе квантовой механики, молекулярной механики, экспериментальных результатов, а также их комбинации. Для теоретического исследования определенных свойств молекул было разработано большое количество моделей. Модели обычно классифицируются по трем параметрам: количество точек взаимодействия (рис. 2); жесткость или подвижность атомов в молекуле; учет поляризации молекул воды. Все эти модели являются явными, так как позволяют рассматривать поведение каждой отдельной молекулы.

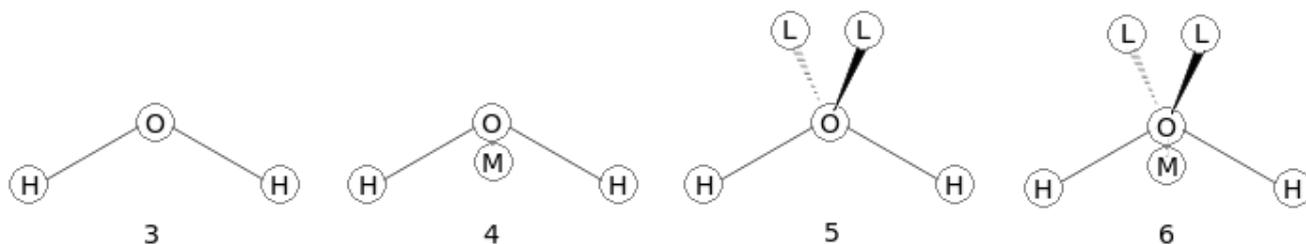


Рис. 2. Расположение зарядов в многоточечных моделях.

Положение заряда показано кружками, цифрам соответствует количество точек заряда в модели

Альтернативой явных моделей воды является использование неявных моделей сольватации, также известных как модели континуума (модели пространства). В этих моделях рассматриваются не отдельные молекулы, а поляризуемое пространство (поляризуемый континуум). Такой подход позволяет проводить *ab initio* моделирование. Для примера можно привести модели [157-159] «COSMO Solvation Model» и «Polarizable continuum model (PCM)», которые служат для описания растворов, больших и иррегулярных молекулярных структур, диэлектриков и проводников в тех случаях, когда моделирование каждой отдельной молекулы становится очень трудоемко.

Молекулы с жесткими связями являются простейшими моделями,

основанными только на межмолекулярном взаимодействии. Межмолекулярные связи при этом неявно являются голономными связями, ограничивающими лишь положение тел в пространстве. Электростатическое взаимодействие описывается законом Кулона, а для описания дисперсионных сил и силы отталкивания используется потенциал Леннард–Джонса. Потенциал для таких моделей (речь о них пойдет далее), как TIP3P и TIP4P, можно описать следующим

образом:
$$E_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b \frac{k_c q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{B}{r_{OO}^6},$$
 где k_c – электростатическая

константа (332,1 Åkcal/mol в единицах, обычно используемых в молекулярном моделировании), q_i – порционные заряды (от заряда электрона), r_{ij} – расстояние между взаимодействующими заряженными атомами. А и В – параметры потенциала Леннард–Джонса. Заряды при этом могут располагаться как на атомах, так и на фиктивных позициях. Потенциал Леннард–Джонса в большинстве моделей воды применяется только ко взаимодействию между атомами кислорода.

Двухточечная модель воды основана на трехточечной модели и создана для предсказания диэлектрических свойств воды. В ней используется перенормированная теория молекулярной жидкости [160].

В трехточечной модели есть три точки взаимодействия, соответствующие трем атомам молекулы воды. В каждой точке располагается точечный заряд. Соответствующая атому кислорода точка обладает параметрами Леннард–Джонса (табл. 1). В большинстве моделей геометрия молекул считается жесткой, а многие ее параметры совпадают с действительными значениями. Исключение составляет модель SPC, которая предполагает идеальное тетрагональное расположение (угол Н–О–Н равен 109.47°), тогда как экспериментальный угол равен 104.5°. Благодаря высокой точности и производительности, трехточечные модели широко используются в моделировании методом молекулярной динамики.

Модель SPC/E также учитывает поправку к потенциальной энергии,

связанную с поляризацией:
$$E_{pol} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\mu - \mu^0)^2}{\alpha_i},$$

Параметры трехточечных моделей TIPS [161], SPC [162], TIP3P [163], SPC/E [164]

	TIPS	SPC	TIP3P	SPC/E
Длина связи О–Н, Å	0.9572	1.0	0.9572	1.0
Угол Н–О–Н, градусы	104.52	109.47	104.52	109.47
$A \times 10^{-3}$, ккал Å ¹² /моль	580.0	629.4	582.0	629.4
B , ккал Å ⁶ /моль	525.0	625.5	595.0	625.5
Заряд на атоме кислорода	-0.80	-0.82	-0.834	-0.8476
Заряд на атоме водорода	+0.40	+0.41	+0.417	+0.4238

где μ – дипольный момент поляризованной молекулы (2.35 Д, для модели SPC/E), μ^0 – дипольный момент изолированной (неполяризованной) молекулы (1.85 Д), α_i – изотропная константа поляризуемости (1.608×10^{-40} Ф*м²). Так как заряды в модели постоянные, эта поправка просто добавляет 1.25 ккал/моль (5.22 кДж/моль) к полному значению энергии. Благодаря этой поправке модель SPC/E показывает более высокую точность вычисления плотности вещества и диффузионной константы, чем модель SPC.

Подвижность атомов внутри молекулы воды учитывается, например, в модели Flexible SPC. Одной из ее вариаций является модель Тоукана и Рамана [165], в которой растяжение связи О–Н является ангармоническим, что позволяет хорошо описывать динамическое поведение этой связи. Эта модель является одной из наиболее точных трехточечных моделей, не учитывающих поляризацию. В молекулярной динамике эта модель позволяет верно рассчитать плотность и диэлектрическую проницаемость воды [166].

Четырехточечные модели имеют четыре точки взаимодействия. Четвертая, фиктивная, точка (М) располагается вблизи кислорода на биссектрисе угла Н–О–Н в трехточечной модели. Именно на этой точке располагается отрицательный заряд.

Параметры четырехточечных моделей BF [167], TIPS2 [168], TIP4P [163],
TIP4P-Ew [169], TIP4P/Ice [170], TIP4P/2005 [171]

	BF	TIPS2	TIP4P	TIP4P-Ew	TIP4P/Ice	TIP4P/2005
Длина связи О–Н, Å	0.96	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572
Угол Н–О–Н, градусы	105.7	104.52	104.52	104.52	104.52	104.52
Длина О–М, Å	0.15	0.15	0.15	0.125	0.1577	0.1546
$A \times 10^{-3}$, ккал Å ¹² /моль	560.4	695.0	600.0	656.1	857.9	731.3
B , ккал Å ⁶ /моль	837.0	600.0	610.0	653.5	850.5	736.0
Заряд в точке М	-0.98	-1.07	-1.04	-1.04844	-1.1794	-1.1128
Заряд на атоме водорода	+0.49	+0.535	+0.52	+0.52422	+0.5897	+0.5564

Четырехточечные модели улучшают электростатическое распределение вокруг молекулы воды. Первой моделью, в которой использовалось это приближение, была модель Бернала–Фаулера (BF), опубликованная в 1933 году, которая, возможно, была самой ранней моделью молекулы воды. Однако модель BF не позволяла воспроизводить большое количество свойств воды, например, плотность и удельную теплоту парообразования и конденсации, и поэтому представляет лишь исторический интерес. Впоследствии, с появлением современных компьютеров, при помощи методов Монте–Карло и молекулярной динамики происходила параметризация новых моделей, что повышало точность воспроизведения большинства свойств воды.

Модель TIP4P, впервые опубликованная в 1983, широко применяется в вычислительной химии и часто используется при моделировании биомолекулярных систем. Были разработаны вариации модели TIP4P для специфических задач: TIP4P-Ew для расчетов с суммированием по Эвальду. Модель TIP4P/Ice используется для моделирования твердых фаз воды. Модель TIP4P/2005 параметризована для моделирования всей фазовой диаграммы водных

Параметры пятиточечных моделей BNS [172], ST2 [172], TIP5P [173], TIP4P-E [174]

	BNS	ST2	TIP5P	TIP5P-E
Длина связи O–H, Å	1.0	1.0	0.9572	0.9572
Угол H–O–H, градусы	109.47	109.47	104.52	104.52
Длина O–L, Å	1.0	0.8	0.70	0.70
Угол L–O–L, градусы	109.47	109.47	109.47	109.47
$A \times 10^{-3}$, ккал Å ¹² /моль	77.4	238.7	544.5	554.3
B , ккал Å ⁶ /моль	153.8	268.9	590.3	628.2
Заряд в точке L	-0.19562	-0.2357	-0.241	-0.241
Заряд на атоме водорода	+0.19562	+0.2357	+0.241	+0.241
R_L , Å	2.0379	2.0160		
R_U , Å	3.1877	3.1287		

льдов. В табл. 2 приведены параметры различных четырехточечных моделей воды. Как и для трехточечных моделей, для четырехточечных моделей существуют варианты, учитывающие подвижность атомов внутри молекулы. Например, TIP4PF.

В пятиточечных моделях отрицательный заряд располагается на двух фиктивных точках, изображающих неподеленную пару электронов (внешнюю валентную пару) кислорода с тетраэдроподобной геометрией. Одной из наиболее ранних моделей была модель Бен–Наима и Стиллинджера (BNS), предложенная в 1971 году и развитая в модель ST2 Стиллинджера и Рамана в 1974. Но из-за высокой сложности и требуемых вследствие этого компьютерных мощностей пятиточечные модели практически не развивались до 2000 года, когда была опубликована модель TIP5P Махони и Йоргенсена (табл. 3). При сравнении с более ранними моделями модель TIP5P показывает улучшенную геометрию димера воды (двух молекул воды, связанных одной водородной связью).

Структура воды больше схожа с тетраэдрической, что позволяет лучше воспроизводить экспериментальные данные по нейтронной дифракции RDF, а также температуру, при которой достигается максимум плотности воды. Модель TIP5P-E учитывает суммирование по Эвальду в модели TIP5P.

Важно отметить, что модели BNS и ST2 при расчете электростатической составляющей не используют напрямую закон Кулона. Используется модифицированная версия, в которой есть домножение на следующую функцию: $S(r_{ij}) = 0$ при $r_{ij} \leq R_L$; $S(r_{ij}) = (r_{ij} - R_L)^2 (3R_U - R_L - 2r_{ij})(R_U - R_L)^{-2}$ при $R_L \leq r_{ij} \leq R_U$; $S(r_{ij}) = 1$ при $R_U \leq r_{ij}$, где r_{ij} – расстояние между атомами кислорода. Параметры R_L и R_U служат лишь для описания функции $S(r_{ij})$. В табл. 3 приведены параметры различных пятиточечных моделей воды.

Существуют также и **шеститочечные модели** воды, которые являются комбинацией четырех- и пятиточечных моделей. Шеститочечные модели были разработаны учеными Надой и Эрдэном [175] для изучения воды и льда, однако они дают очень высокую температуру плавления [176].

1.14. Методы моделирования

Для моделирования структурных, динамических и термодинамических свойств вещества чаще всего используются два метода: метод решеточной динамики и метод молекулярной динамики. Подробная информация о методе молекулярной динамики содержится в работах [177,178], а о методе решеточной динамике в работе [179].

Основные положения метода молекулярной динамики заключаются в следующем: в описании движения атомов или частиц применяется классическая механика, а закон движения частиц находится при помощи аналитической механики; силы межатомного взаимодействия можно представить в форме классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии молекул); точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического

(термодинамического) характера; наборы конфигураций, получаемые в ходе расчетов методом молекулярной динамики, распределены в соответствии со статистической функцией распределения.

Недостатком этого метода является то, что он классический. В нем не учитываются квантовые эффекты, которые становятся решающими при низких температурах. Следовательно, в этом методе не учитывается и энергия основного колебательного уровня, вклад в колебательный спектр, связанный с наличием легких атомов, таких, как гелий и водород. Для легких молекул, например, воды, энергия основного уровня может достигать 20–25%. Кроме этого недостатком метода является невозможность проследить каждое отдельное колебание. Но наиболее существенным недостатком метода молекулярной динамики является то, что при изучении колебательного спектра фактически производится усреднение по мгновенным положениям молекул. Для более корректного описания динамических и термодинамических свойств вещества необходимо перейти к равновесному положению молекул. Такой переход можно сделать, получая структуру, близкую к равновесной структуре, методом молекулярной динамики, затем, находя положения равновесия молекул и изучая уже равновесную конфигурацию методом решеточной динамики. Для изучения динамических свойств аморфных льдов метод решеточной динамики является более удобным, так как в нем учитываются все недостатки метода молекулярной динамики. Но в общих чертах метод решеточной динамики схож с методом молекулярной динамики. В обоих методах рассчитывается энергия системы, при помощи аналитической механики находятся законы движения молекул. Более подробно метод решеточной динамики будет рассмотрен в главе 2.

1.15. Основные выводы главы 1

В первой главе приведен краткий обзор основных работ, описывающий историю открытия и исследования аморфных льдов вплоть до наших дней. Остается невыясненной природа наблюдаемого фазового перехода между

аморфными льдами HDA и LDA.

Остается нераскрытой природа бозонного пика, экспериментально обнаруженного в низкочастотной области, в аморфных льдах и переохлажденной воде. Существует большое количество гипотез, способных дать описание проблемы существования бозонного пика в аморфных веществах, однако ни одна из них не является конечной и абсолютно достоверной.

Остается невыясненной связь низкочастотных коллективных колебаний в аморфных льдах с фазовым переходом HDA – LDA и бозонным пиком в аморфных льдах. Поэтому понимание природы коллективных свойств низкочастотных колебаний в аморфных льдах является актуальной задачей.

В связи с высокой сложностью и затратностью экспериментального исследования аморфных льдов актуальным является использование теоретических методов для изучения явлений, имеющих место во льдах LDA, HDA и VHDA и описанных в обзоре литературы.

Глава 2. Теоретическая модель и детали вычислений

2.1. Межмолекулярные силы и потенциал взаимодействия

Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных), сил отталкивания и сил Кулона.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, то есть обладающими дипольными электрическими моментами. Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии. Эта сила возникает благодаря тому, что расстояния между разноименными зарядами немного меньше, чем между одноименными. В результате притяжение диполей превосходит их отталкивание. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного взаимодействия называются ориентационными. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но, как показывает расчет, среднее по всевозможным ориентациям значение силы имеет определенную величину, не равную нулю. Потенциальная энергия ориентационного межмолекулярного взаимодействия:

$U_{ор}(r) \sim p_1 p_2 / r^6$, где p_1 и p_2 — дипольные моменты взаимодействующих молекул (рис. 3). Соответственно, сила взаимодействия: $F_{ор} \sim r^{-7}$. Сила $F_{ор}$ убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных тел ($F_{кул} \sim r^{-2}$).

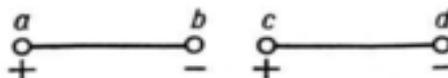


Рис. 3. Два электрических диполя ab и cd при указанном взаимном расположении притягиваются, так как разноименные заряды в точках b и c взаимодействуют сильнее, чем одноименные заряды в точках a и c (a также в b и d)

Индукционные (или поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами. Полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределенными по объему. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля, а отрицательные — против. В результате у неполярной молекулы возникает дипольный момент. Энергия межмолекулярного взаимодействия в этом случае пропорциональна дипольному моменту p_1 полярной молекулы и поляризуемости a_2 , характеризующей способность неполярной молекулы поляризоваться: $U_{\text{инд}}(r) \sim p_1 a_2 / r^6$. Эта энергия называется индукционной, так как она появляется благодаря поляризации молекул, вызванной электростатической индукцией. Индукционные силы ($F_{\text{инд}} \sim r^{-7}$) действуют также и между полярными молекулами.

Между неполярными молекулами действует дисперсионное межмолекулярное взаимодействие. Дисперсионные силы (Лондоновские дисперсионные силы) действуют между неполярными молекулами и возникают потому, что движение электронов во взаимодействующих молекулах коррелирует. Корреляция вызвана взаимодействием электронов с флуктуирующим электромагнитным полем. Поскольку электроны соседних молекул разбегаются друг от друга при отталкивании, электронная плотность в молекулах перераспределяется в непосредственной близости от соседней молекулы. Такой процесс называется образованием мгновенных диполей. Эти диполи могут взаимодействовать друг с другом. Лондоновские силы возникают между всеми химическими элементами и представляют собой основную часть полной силы взаимодействия между молекулами в конденсированном состоянии, хотя они, как правило, слабее ионных и водородных связей. Потенциальная энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия: $U_{\text{дисп}}(r) \sim a_1 a_2 / r^6$, т.е. $F_{\text{дисп}} \sim r^{-7}$, где a_1 и a_2 — поляризуемости взаимодействующих молекул. Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от того, есть ли у атомов постоянные дипольные моменты или нет. Дисперсионные силы сопоставимы по величине как

ориентационным силам, так и индукционным. Только при взаимодействии молекул с большими дипольными моментами, например, молекул воды, $F_{ор} > F_{дисп}$ (в 3 раза для молекул воды). При взаимодействии же таких полярных молекул, как CO, HI, HBr и других, дисперсионные силы в десятки и сотни раз превосходят все остальные. Очень существенно, что все три типа межмолекулярного взаимодействия одинаковым образом убывают с расстоянием: $U = U_{ор} + U_{инд} + U_{дисп} \sim r^{-6}$

Силы отталкивания действуют между молекулами на малых расстояниях, когда приходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекулы. Принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при этом силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения, от индивидуальности молекул. К хорошему согласию с данными экспериментов приводит приближение, в котором потенциальная энергия сил отталкивания $U_{от}$ возрастает с уменьшением расстояния, что можно аппроксимировать различным образом, но наиболее часто используются законы:

$$U_{от}(r) \sim r^{-12}, \text{ а } F_{от} \sim r^{-13} \text{ и } U_{от}(r) \sim \exp(-r).$$

Если принять, что $U(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$, и учесть, что энергия притяжения убывает с уменьшением расстояния пропорционально r^{-6} , а энергия отталкивания растет как r^{-12} , то кривая $U(r)$ будет иметь вид, изображенный на рис. 4. Минимуму потенциальной энергии соответствует расстояние, на котором силы взаимодействия молекул равны нулю.

Рассчитать с достаточной точностью свойства вещества на основе квантовой механики при большом числе пар взаимодействующих молекул очень сложно. Также большой трудностью является экспериментальное измерение силы взаимодействия на межмолекулярных расстояниях. Поэтому обычно подбирают такое приближение для $U(r)$, при котором полученные с его помощью данные хорошо согласовались с экспериментом. Одно из наиболее точных соответствий с экспериментом дает формула потенциала Леннард–Джонса:

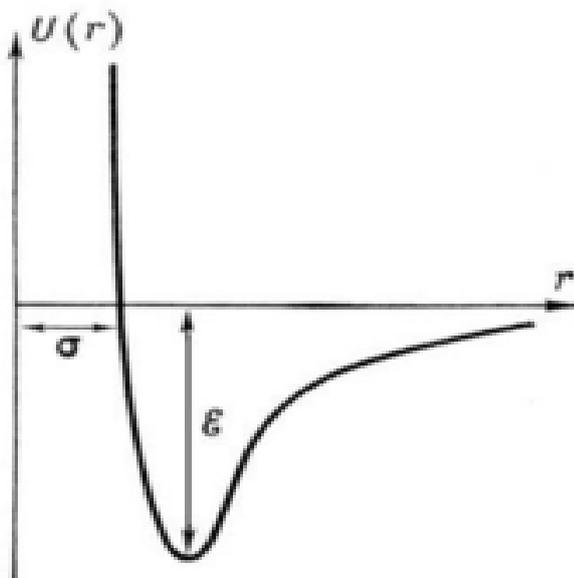


Рис. 4. Зависимость потенциала $U(r)$ межмолекулярного взаимодействия Леннард–Джонса от расстояния r между молекулами. Расстояние $r = \sigma$ — наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами, ϵ — глубина «потенциальной ямы» (энергия связи молекул)

$$U(r) = 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right).$$

Входящие в эту формулу величины σ и ϵ являются полуэмпирическими. Потенциал Леннард–Джонса служит для описания короткодействующего взаимодействия. Для описания далекодействующего взаимодействия используется потенциал Кулона. Кулоновское взаимодействие является притяжением или отталкиванием двух разноименных или одноименных зарядов соответственно. Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия: $U_{\text{кул}}(r) \sim r^{-1}$, а $F_{\text{кул}} \sim r^{-2}$.

При моделировании взаимодействия между молекулами H_2O в аморфном льду удобно использовать потенциал SPC/E (Extended Single Point Charge) [164]. Выбор именно этого потенциала из широкого спектра известных потенциалов, описанных в предыдущей главе, обусловлен наиболее точным совпадением с экспериментальными данными.

При расчете потенциала SPC/E необходимо учесть короткодействующее и далекодействующее взаимодействия. В качестве короткодействующего взаимодействия используется потенциал Леннард—Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right), \text{ где } \sigma = 3,1556 \text{ \AA} \text{ и } \epsilon = 0,65063 \text{ кДж/моль для кислорода.}$$

Дальнодействующее, кулоновское, взаимодействие (электростатическое взаимодействие) описывается в виде:

$U(r)=Z_1*Z_2/r$, где $Z = -0,8476|e|$ заряд на атоме кислорода, $Z = +0,4238|e|$ заряд на атоме водорода, e — заряд электрона. Равновесное межатомное расстояние О—Н равно 1 \AA , равновесный угол Н—О—Н равен $109^\circ 47'$. Молекула воды считается жесткой.

2.2. Метод решеточной динамики

Для создания модели в данной работе использовался метод решеточной динамики. Введем следующие обозначения. Каждый атом кристалла задается его номером в молекуле (m), номером молекулы в элементарной ячейке (k), индексом элементарной ячейки кристалла l (под которым подразумевается три целых числа $l_1 \ l_2 \ l_3$). Векторы решетки: $\vec{A}(l)=l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3$, где \vec{a}_i — вектор трансляций элементарной ячейки. Равновесное положение атома (lkm) обозначается $\vec{X}(lkm)$, равновесное положение центра масс молекулы (lk) — $\vec{X}(lk)$: $\vec{X}(km)=\vec{X}(0km)-\vec{X}(0k)$. Смещение из равновесного положения произвольной недеформируемой молекулы задается двумя векторами: $\vec{u}^t(lk)$ — смещение центра масс молекулы, $\vec{u}^r(lk)$ — поворот вокруг центра масс. Мгновенное положение атома (lkm) обозначается $\vec{r}(lkm)$.

Кинетическая энергия кристалла, выраженная через производные по времени от векторов смещения (\vec{u}^t, \vec{u}^r), имеет вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha} m_k [\dot{u}_\alpha^t(lk)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha,\beta} I_{\alpha\beta}(k) \dot{u}_\alpha^r(lk) \dot{u}_\beta^r(lk), \text{ где } m_k \text{ — масса } k\text{-ой молекулы,}$$

$I_{\alpha\beta}(k)$ — тензор моментов инерции:

$$I_{\alpha\beta}(k) = \sum_m m_{km} [(\vec{X}(lkm) - \vec{X}(lk))^2 \delta_{\alpha\beta} - (X_\alpha(lkm) - X_\alpha(lk))(X_\beta(lkm) - X_\beta(lk))].$$

Разложение потенциальной энергии в гармоническом приближении относительно равновесных положений молекул имеет вид:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_2 = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \sum_{k,k'} \sum_{\alpha,\beta} \{ \Phi_{\alpha\beta}^{tt} (lk;l'k') u_{\alpha}^t(lk) u_{\beta}^t(l'k') + \Phi_{\alpha\beta}^{tr} (lk;l'k') u_{\alpha}^t(lk) u_{\beta}^r(l'k') + \Phi_{\alpha\beta}^{rt} (lk;l'k') u_{\alpha}^r(lk) u_{\beta}^t(l'k') + \Phi_{\alpha\beta}^{rr} (lk;l'k') u_{\alpha}^r(lk) u_{\beta}^r(l'k') \}$$

где Φ_0 – энергия кристалла в равновесном положении. $\Phi_{\alpha\beta}^{ii'} (lk;l'k')(i,i' = t, r)$ – силовые константы, являющиеся производными потенциальной энергии по

соответствующим смещениям: $\Phi_{\alpha\beta}^{ii'} (lk;l'k') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}^i(lk) \partial u_{\beta}^{i'}(l'k')} \right|_0$, где $|_0$ означает, что

производные находятся в точках, соответствующих равновесным положениям молекул.

Из формулы для потенциальной и кинетической энергии следуют уравнения движения молекул:

$$m_k \ddot{u}_{\alpha}^t(lk) = - \sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{tt} (lk;l'k') u_{\beta}^t(l'k') + \Phi_{\alpha\beta}^{tr} (lk;l'k') u_{\beta}^r(l'k')$$

$$I_{\alpha\alpha}(k) \ddot{u}_{\alpha}^r(lk) = - \sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{rt} (lk;l'k') u_{\beta}^t(l'k') + \Phi_{\alpha\beta}^{rr} (lk;l'k') u_{\beta}^r(l'k') - \sum_{\beta(\neq\alpha)} I_{\alpha\beta}(k) \ddot{u}_{\beta}^r(lk)$$

Решение ищется в виде: $u_{\alpha}^i(lk) = u_{\alpha}^i(k, \bar{q}) \exp\{i[\bar{q}\bar{A}(l) - \omega(\bar{q})t]\}$. Использование Фурье-преобразования уравнений движения, является преимуществом метода решеточной динамики, так как позволяет работать с колебаниями при температуре, близкой к нулю Кельвина. Подставив решение в уравнения движения, получим систему линейных уравнений на $u_{\alpha}^i(k, \bar{q})$:

$$m_k \omega^2(\bar{q}) u_{\alpha}^t(k, \bar{q}) = \sum_{k',\beta} (D_{\alpha\beta}^{tt}(\bar{q}, kk') u_{\beta}^t(k', \bar{q}) + D_{\alpha\beta}^{tr}(\bar{q}, kk') u_{\beta}^r(k', \bar{q}))$$

$$I_{\alpha\alpha}(k) \omega^2(\bar{q}) u_{\alpha}^r(k, \bar{q}) = \sum_{k',\beta} (D_{\alpha\beta}^{rt}(\bar{q}, kk') u_{\beta}^t(k', \bar{q}) + D_{\alpha\beta}^{rr}(\bar{q}, kk') u_{\beta}^r(k', \bar{q})) - \omega^2(\bar{q}) \sum_{\beta(\neq\alpha)} I_{\alpha\beta}(k) u_{\beta}^r(k, \bar{q})'$$

где $D_{\alpha\beta}^{ii'}(\bar{q}, kk') = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}^{ii'}(0k, l'k') \exp[i\bar{q}\bar{A}(l')]$ (1) динамическая матрица кристалла. В

матричной форме эта система записывается в виде: $\bar{D}(\bar{q})\bar{u}(\bar{q}) = \omega^2(\bar{q})\bar{M}\bar{u}(\bar{q})$ (2), где $\bar{D}(\bar{q})$ и \bar{M} – матрицы размером $6n \times 6n$, где n – число молекул в элементарной ячейке. Динамическую матрицу $\bar{D}(\bar{q})$ можно записать в виде:

$$\bar{D}(\bar{q}) = \begin{pmatrix} D_{\alpha\beta}^{tt}(\bar{q}, 11) & D_{\alpha\beta}^{tr}(\bar{q}, 11) & \dots & D_{\alpha\beta}^{tr}(\bar{q}, 1n) \\ D_{\alpha\beta}^{rt}(\bar{q}, 11) & D_{\alpha\beta}^{rr}(\bar{q}, 11) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{\alpha\beta}^{rt}(\bar{q}, n1) & \dots & \dots & D_{\alpha\beta}^{rr}(\bar{q}, nn) \end{pmatrix}.$$

решений относительно ω^2 . Поэтому \hat{P} тоже невырожденная и имеет обратную матрицу, как и матрица \hat{P}^T . Уравнение (3) эквивалентно характеристическому $|\hat{F} - \lambda \hat{E}| = 0$ для матрицы $\hat{F} = \hat{P}^{-1} \hat{D} (\hat{P}^T)^{-1}$, где \hat{E} – единичная матрица и $\lambda = \omega^2$. Матрица \hat{F} – эрмитова, поэтому все ее характеристические числа вещественны. Пусть $\hat{F} = \hat{A} + i\hat{C}$, где \hat{A} , \hat{C} – вещественные матрицы. Так как $\hat{F}^{T*} = \hat{F}$, то $\hat{A}^T = \hat{A}$ и $\hat{C}^T = -\hat{C}$. Матрица $\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{A} & -\hat{C} \\ \hat{C} & \hat{A} \end{pmatrix}$ симметричная размера $12n \times 12n$, причем набор ее собственных значений – тот же, что и для матрицы \hat{F} , только с удвоенными кратностями. Вычисление собственных значений матрицы \hat{H} ведется с помощью алгоритмов, описанных в книге [181]: Сначала ортогональными преобразованиями отражения матрица \hat{H} переводится в симметричную трехдиагональную матрицу, затем вычисляются собственные значения. Этот метод имеет гарантированную точность вычислений.

Дополнительную информацию по методу решеточной динамики можно найти в книге [179].

2.3. Оптимизация координат

Для моделирования свойств кристалла координаты молекул в ячейке обычно берутся из экспериментальных структурных данных, которые проводятся при определенных термодинамических условиях. При моделировании кристалла при изменении термодинамических условий координаты молекул могут начать не соответствовать потенциальным минимумам: требуется оптимизация (корректировка) координат молекул в моделируемой ячейке, чтобы переместить молекулы в положение, где потенциальная энергия молекул будет минимальной. Существует достаточно много различных методов оптимизации координат молекул в ячейке рассматриваемого кристалла [182]. Для оптимизации внутренних координат обычно используются два метода – это метод Ньютона–Рафсона и метод сопряженных градиентов. Колебания молекул воды при этом не учитываются, работа ведется в приближении внутренней статической

деформации, т.е. проводилась минимизация только потенциальной энергии молекул [183].

Метод Ньютона–Рафсона заключается в разложении потенциальной энергии кристалла в ряд Тейлора до членов второго порядка: $U(\mathbf{x} + \mathbf{p}) = U(\mathbf{x}) + \mathbf{g}^T(\mathbf{x})\mathbf{p} + 1/2(\mathbf{p}^T \hat{G} \mathbf{p})$, где \mathbf{x} – вектор начальных координат молекул в кристалле, \mathbf{p} – искомое малое смещение молекул к новым положениям равновесия, \mathbf{g} – градиент функции U , \hat{G} – матрица, составленная из вторых производных функции U . Индекс T – транспонирование соответствующей величины. Из условия $U(\mathbf{x} + \mathbf{p})$ от \mathbf{p} , можно получить условие на вектор смещения: $\mathbf{p} = -\hat{G}^{-1}\mathbf{g}$.

Теперь, принимая новые координаты за начальные координаты, можно повторять описанную процедуру до тех пор, пока не будет найден минимум потенциальной энергии (вектор смещения станет пренебрежимо малым).

Однако данный метод работает и обеспечивает быструю сходимость только в случае, когда разложение можно ограничить членами второго порядка малости. В ином случае можно воспользоваться более универсальным методом сопряженных градиентов, который, однако, сходится медленнее.

В методе сопряженных градиентов в разложении $U(\mathbf{x} + \mathbf{p})$ члены второго порядка не учитываются. Поскольку величина $-\mathbf{g}$ фактически определяет силы, действующие на молекулы в решетке, то можно подобрать такие \mathbf{p} в направлении действия сил, что значение потенциальной энергии будет уменьшаться. Существуют ограничения на величину \mathbf{p} : 1) она не должна быть слишком большой, чтобы не пройти мимо потенциального минимума, 2) она не должна быть слишком маленькой, из-за чего может потребоваться слишком большое количество шагов, вследствие чего может возрасти время моделирования и, следовательно, время достижения потенциального минимума. Но по мере приближения координат молекул в ячейке к потенциальному минимуму величина смещения \mathbf{p} уменьшается. При этом величина \mathbf{p} и малость изменения величины U после каждого шага оптимизации может служить критерием достижения оптимальной конфигурации расположения молекул в решетке. Подобная информация содержится в [184].

Молекулы воды и их взаимодействие друг с другом определяют колебательный спектр аморфных льдов, который (при учете стабильности структуры) являет собой спектр колебаний молекул воды вблизи точек равновесного положения. Положение этих точек определяется профилем потенциальной энергии, который, в свою очередь, определяется положением ближайших, соседних, молекул воды. Если вокруг молекулы воды есть «соседи», то частоты колебания этой молекулы будут близки к реальным, как и весь колебательный спектр, создаваемый такой модельной суперячейкой. Однако ограниченность размера суперячейки подразумевает наличие поверхностных, граничных, молекул воды – молекул воды, которых ничто не отделяет от мнимой стенки суперячейки. В ближнем порядке поверхностных молекул находится меньшее число соседей, чем у внутренних молекул воды. В реальном веществе количество молекул на поверхности пренебрежимо мало, но для того, чтобы избежать негативного влияния таких молекул на колебательный спектр при теоретическом моделировании, необходимо увеличивать размер модельной суперячейки (и количество содержащихся молекул воды) до тех пор, пока колебательный спектр такой ячейки не будет качественно и количественно согласовываться с экспериментальными данными. Это потребует пропорционального увеличения вычислительных мощностей. Но расчеты можно значительно упростить, если создать квазикристалл, состоящий из элементарных ячеек – суперячеек аморфного льда. При этом периодичность такой системы позволит избежать сильного негативного влияния молекул воды, расположенных на поверхности суперячейки, и привести модельный спектр в качественное и количественное согласие с результатами экспериментальных измерений.

В описанном выше квазикристалле возможно ввести обратную решетку, что позволяет рассматривать и проводить расчеты динамических свойств льдов LDA, HDA и VHDA не только в центре квазизоны Бриллюэна ($k = 0$), но и вне него ($k \neq 0$). Такое приближение позволяет строить дисперсионные кривые и динамический структурный фактор – характеристики, дающие более широкие возможности для изучения колебаний и колебательного спектра, выявления

природы коллективных колебаний в аморфных льдах.

2.5. Алгоритм расчетов

Для реализации численного моделирования был составлен алгоритм расчетов в следующей последовательности:

1. Нахождение координат молекул воды, соответствующих минимуму потенциальной энергии, методом сопряженных градиентов.
2. Построение RDF кислород–кислород для структур аморфных льдов LDA, HDA и VHDA.
3. Расчет собственных векторов и собственных значений динамической матрицы.
4. Расчет VDOS аморфных льдов LDA, HDA и VHDA.
5. Расчет характеристики PR для каждого колебания.
6. Расчет мгновенных векторов смещения молекул воды относительно точек равновесного положения.
7. Построение модели Дебая, расчет бозонного пика.
8. Расчет дисперсионных кривых аморфных льдов LDA, HDA и VHDA.
9. Расчет структурного фактора.

Для изучения динамических свойств аморфных льдов LDA, HDA и VHDA вне центра первой квазизоны Бриллюэна и построения дисперсионных кривых было использовано приближение квазикристалла.

Все результаты были получены с помощью комплекса программ, разработанного в бывшей лаборатории статистической термодинамики конденсированных фаз, которая вошла в состав лаборатории физической химии конденсированных сред ФГБУН ИХХ СО РАН. Такой набор программ позволяет оптимизировать координаты молекул воды в суперячейках аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, проводить расчеты динамических и термодинамических свойств аморфных льдов.

2.6. Основные выводы главы 2

Во второй главе дается описание сил межмолекулярного взаимодействия, имеющих место в модели льдов LDA, HDA и VHDA. Описывается модифицированный потенциал SPC/E для численного моделирования взаимодействия между молекулами воды.

Приведено краткое изложение метода решеточной динамики и описание расчета собственных векторов и собственных значений динамической матрицы, что позволяет проводить изучение большого числа динамических (кинетических) и термодинамических свойств и характеристик аморфных льдов.

Представлен способ оптимизации координат молекул воды в суперячейках аморфных льдов, даны характеристики этих ячеек. Приведен принцип квазикристаллического приближения.

Во второй главе также представлены детали вычисления и алгоритм последующих расчетов.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Коллективные колебания и фазовый переход LDA – HDA

Для проверки точности построенных структур аморфных льдов LDA, HDA и VHDA перед началом численного моделирования динамических свойств был проведен расчет и построены графики RDF аморфных льдов.

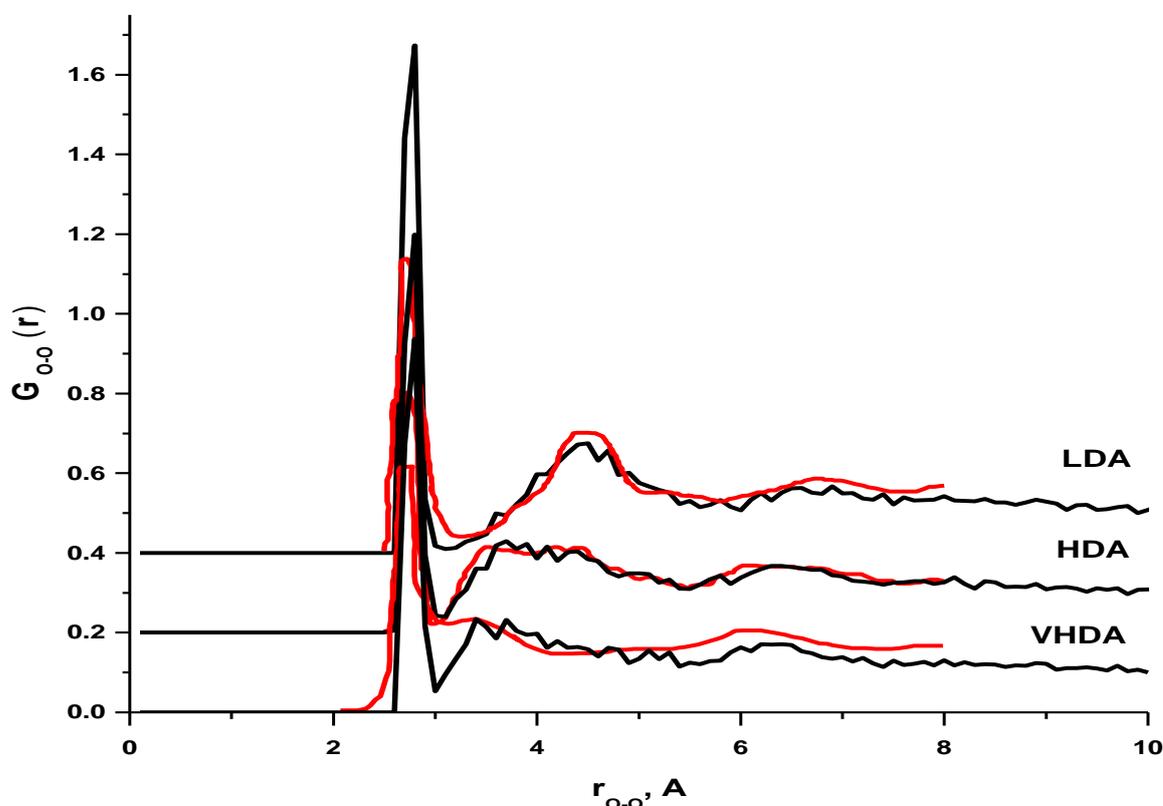


Рис. 6. Зависимость RDF кислород–кислород $G_{O-O}(r)$ от расстояния между атомами кислорода r_{O-O} в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA. Красным линиям соответствуют экспериментальные данные [111]. Графики для LDA и HDA смещены относительно оси ординат на 0,4 ед. и 0,2 ед. соответственно

На рис. 6 приведено сравнение полученных данных с экспериментом [111]. Видно, что полученные графики с высокой точностью аппроксимируют экспериментальные данные. Это говорит о том, что структура модели аморфного

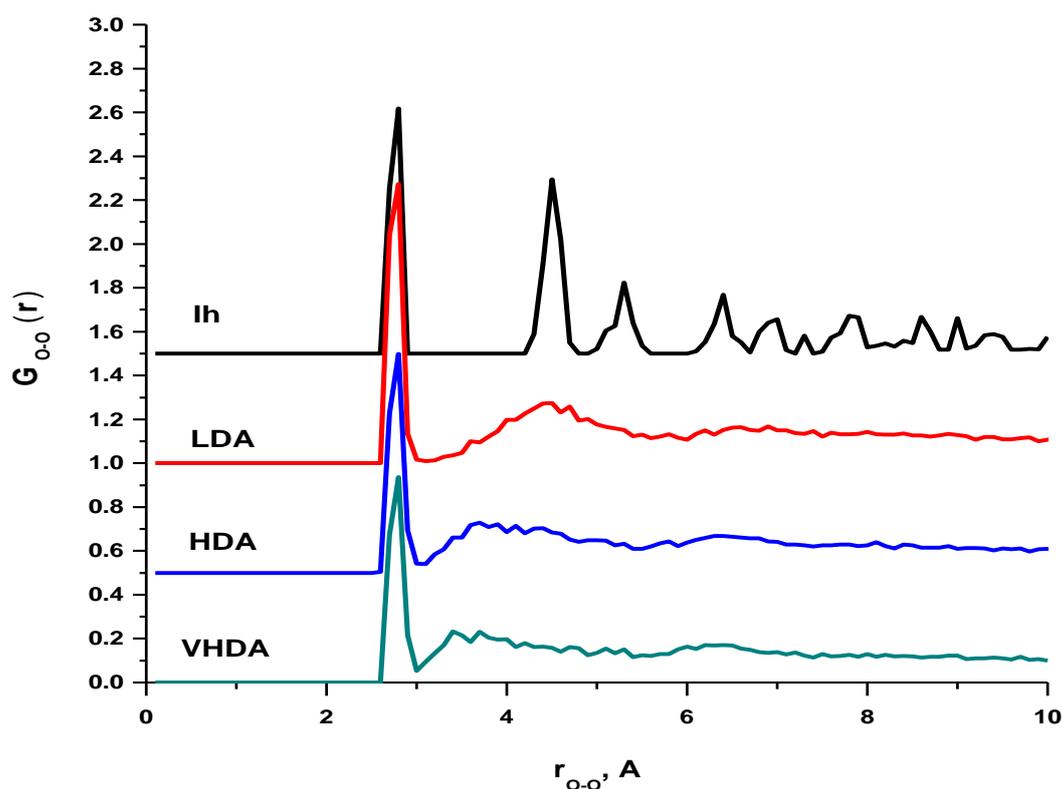


Рис. 7. Зависимость RDF кислород–кислород $G_{O-O}(r)$ от расстояния между атомами кислорода r_{O-O} в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA и льде I_h . Графики HDA, LDA и I_h смещены относительно оси ординат на 0,5ед., 1ед. и 1,5ед. соответственно

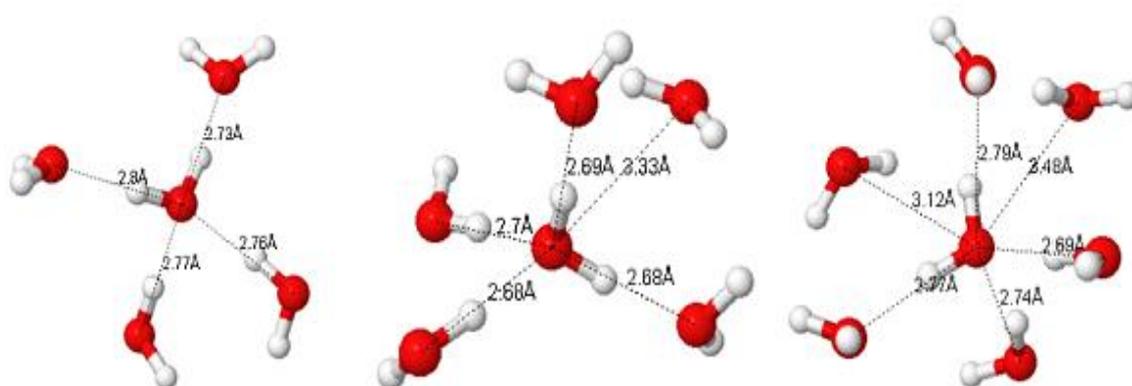


Рис. 8. Структура ближнего порядка аморфных льдов LDA, HDA и VHDA соответственно

льда почти не отличается от экспериментальной. Небольшие различия можно объяснить непосредственным движением молекул воды относительно

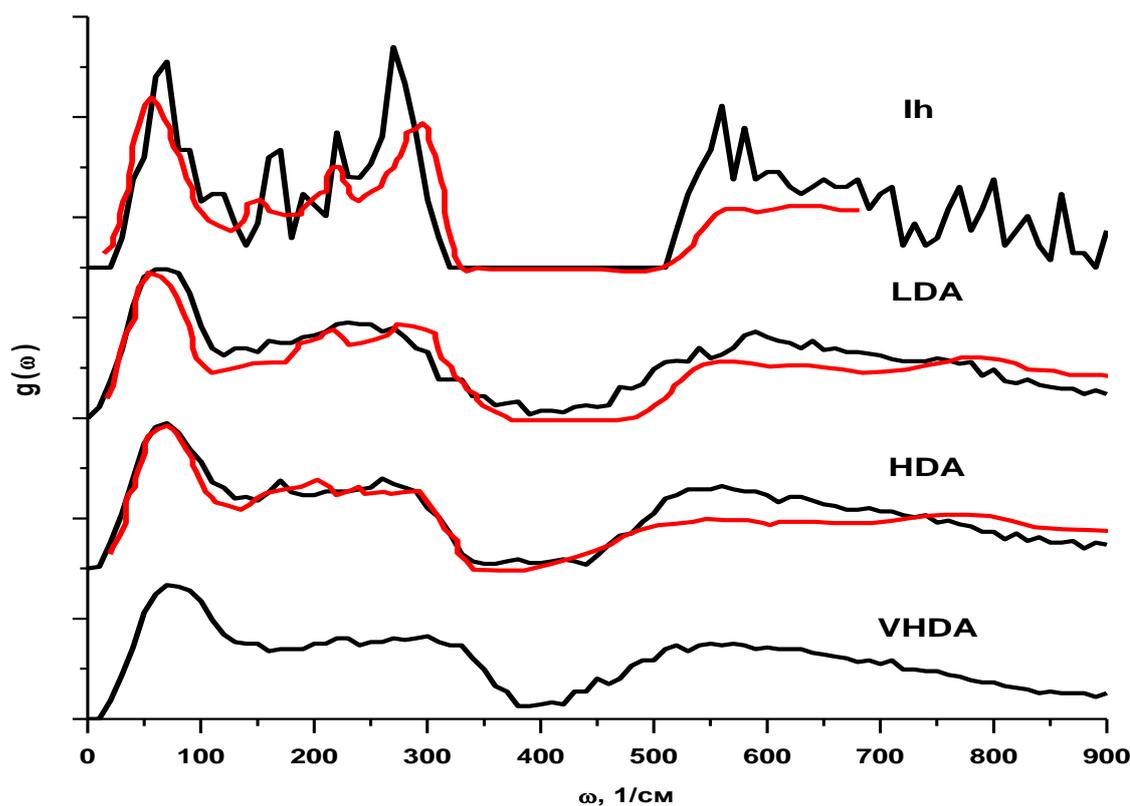


Рис. 9. Зависимость VDOS $g(\omega)$ от частоты ω аморфных льдов LDA, HDA и VHDA и льда I_h , сравнение с экспериментальными данными. Красной линией обозначены экспериментальные кривые [24], черным линиям соответствуют полученные значения. По оси ординат отложена доля частот, приходящаяся в определенный промежуток частот, отложенный по оси абсцисс.

Промежуток частот для полученных значений составляет 10 1/см

равновесного положения при экспериментальном исследовании. В данной работе исследование RDF проводилось на статичной структуре. Экспериментальные образцы содержат намного больше молекул воды, что также может сказаться на статистическом распределении молекул воды по расстояниям в ближнем порядке.

На рис. 7 показано сравнение структур аморфных льдов и обычного льда I_h . Пики на графике RDF гексагонального льда свидетельствуют о кристаллической структуре этого льда. Очевидно, что льды LDA, HDA и VHDA не имеют дальнего порядка и, следовательно, можно построить ближнее окружение этих льдов (рис. 8). Интегрирование RDF кислород–кислород в области ближнего порядка

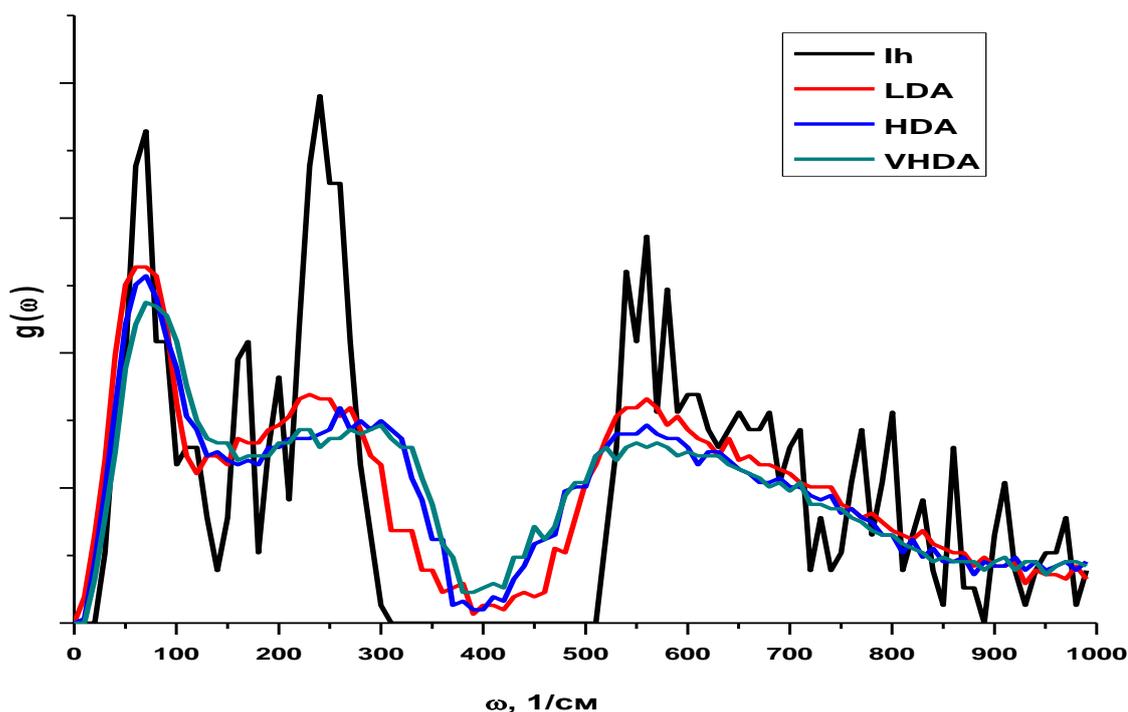


Рис. 10. Зависимость VDOS $g(\omega)$ от частоты ω аморфных льдов в сравнении со льдом I_h . По оси ординат отложена доля частот, приходящаяся в определенный промежуток частот, отложенный по оси абсцисс. Промежуток частот составляет 10 1/cm

показывает, что ближний порядок аморфных льдов LDA, HDA и VHDA составляет 4, 5 и 6 молекул воды соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Однако представленные выше результаты не позволяют выявить причину кристаллоподобного поведения аморфных льдов при полиаморфных переходах и не дают каких-либо сведений о коллективных колебаниях.

Для более детального изучения аморфных льдов были исследованы их динамические свойства при помощи метода решеточной динамики, описанного выше. Модели суперячеек исследовались в диапазоне частот от 0 1/cm до 1000 1/cm , что приблизительно соответствует частотному диапазону от 0 ТГц до 33 ТГц . На рис. 9 приведено сравнение расчетов VDOS с экспериментальными данными, полученными методом нейтронной спектроскопии [24]. Экспериментальные кривые были изначально сглажены. Видно соответствие

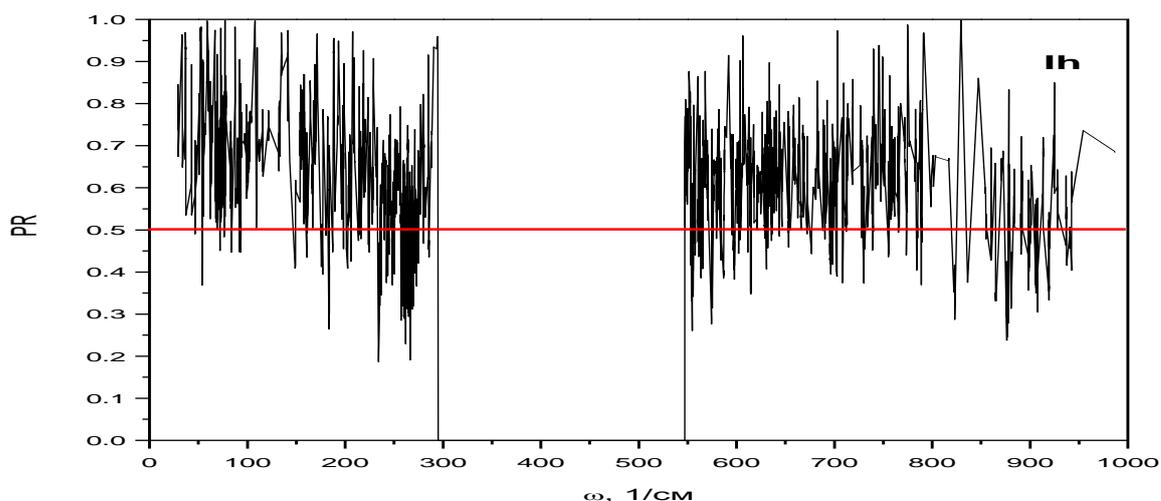


Рис. 11. Зависимость PR от частоты колебаний ω молекул для льда I_h . Горизонтальная линия указывает на наличие колебаний, в которых участвует свыше 50% молекул

между полученными и экспериментальными данными. На рис. 10 показаны графики VDOS аморфных льдов в сравнении с обычным льдом I_h . В промежутке от 0 1/см до ~300 1/см существуют частоты трансляционных колебаний для льда I_h . В промежутке от ~500 1/см до 1000 1/см находятся частоты вращательных колебаний для льда I_h . Вследствие такого распределения частот наблюдалось наличие щели в спектре. Из-за того, что аморфные льды имеют большую плотность и в них отсутствует дальний порядок, молекулы расположены ближе друг к другу, что может повлечь за собой деформацию водородных связей и нарушение когерентности колебательных мод.

Отсутствие комплексных частот говорит о стабильности структур и всех молекул воды в них, а также о том, что оптимизация координат молекул воды прошла успешно.

Для более детального изучения моделей была исследована характеристика колебаний PR, которая пропорциональна числу частиц, участвующих в колебании с определенной частотой.

$$p_j = \left(\sum_i^N |\bar{u}_i^j|^2 \right)^2 \left(N \sum_i^N |\bar{u}_i^j|^4 \right)^{-1}, \text{ зависящая от величины вектора смещения } u$$

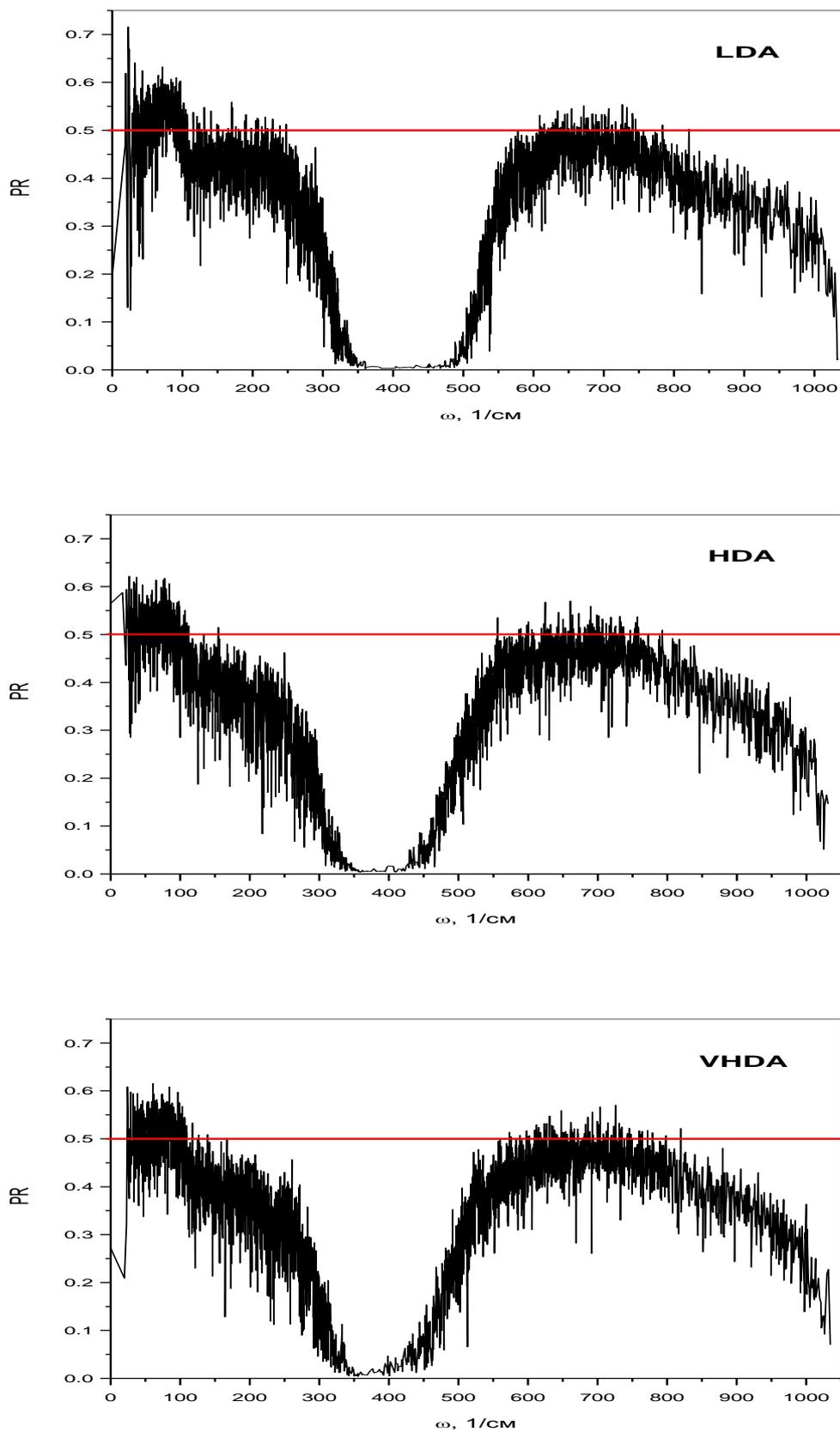


Рис. 12. Зависимость доли участия (PR) от частоты колебаний ω молекул для льдов (сверху вниз) LDA, HDA и VHDA. Горизонтальная линия указывает наличие колебаний, в которых участвует свыше 50% молекул

молекулы i в колебании j , то есть амплитуды колебаний. В нашей модели, как и в природе, все молекулы принимают участие во всех колебаниях, но с разной амплитудой, значение которой критически важно для расчета PR.

На рис. 11 и рис. 12 показаны зависимости PR от частоты для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также для кристаллического гексагонального льда I_h . На рис. 11 показана зависимость PR от частоты для льда I_h . Видно, что практически во всех колебаниях принимает участие от 70% до 100% общего числа молекул. Отличие от 100%–участия молекул во всех колебаниях обусловлено некоторым разбросом по значению величины амплитуды. В случае же аморфных льдов PR редко превышает значение 50%, и такие колебания сосредоточены в области частот $[0 \text{ 1/см}; \sim 100 \text{ 1/см}]$. Такие колебания являются проявлением коллективных явлений в аморфных льдах и называются коллективными колебаниями. Для нас эта область колебательного спектра и сами колебания, принадлежащие ей, представляют наибольший интерес и будут рассматриваться далее. Также можно видеть, что при частотах, при которых число колебательных состояний мало (т.е. в районе щели между трансляционными и вращательными колебаниями), число молекул, участвующих в таких колебаниях, тоже мало. Далее будет показано, что эти молекулы образуют небольшие (по 2–6 молекул) кластеры, а колебания, в которых они участвуют, являются локализованными.

Вследствие того, что все колебания трансляционной области колебательного спектра обладают качественно схожими свойствами, мы отдельно рассмотрим три колебания, частоты которых принадлежат диапазону $[0 \text{ 1/см}; \sim 100 \text{ 1/см}]$, а PR превышает 50%, а также одно колебание с низким значением PR и находящимся в области щели. Это колебания льда LDA с частотой $\sim 71 \text{ 1/см}$ и PR ~ 0.62 , колебание льда HDA с частотой $\sim 26 \text{ 1/см}$ и PR ~ 0.64 и льда VHDA с частотой $\sim 28 \text{ 1/см}$ и PR ~ 0.63 , а также колебание льда HDA с частотой $\sim 337 \text{ 1/см}$ и PR ~ 0.007 . На рис. 13, рис. 14, рис. 15, рис. 16 представлено пространственное распределение молекул воды в суперячейках. Видно, что молекулы принимающие участие в колебаниях с высоким PR не образуют кластеров и разбросаны по всему объему суперячейки, а

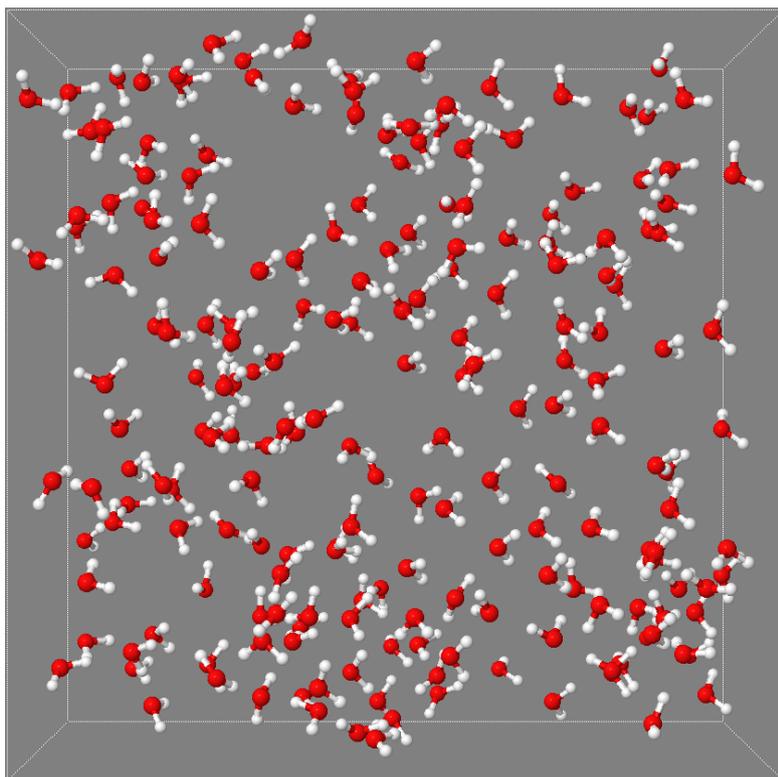


Рис. 13. Пространственное распределение молекул воды структуры льда LDA, участвующих в колебании с частотой ~ 71 1/см и PR ~ 0.62

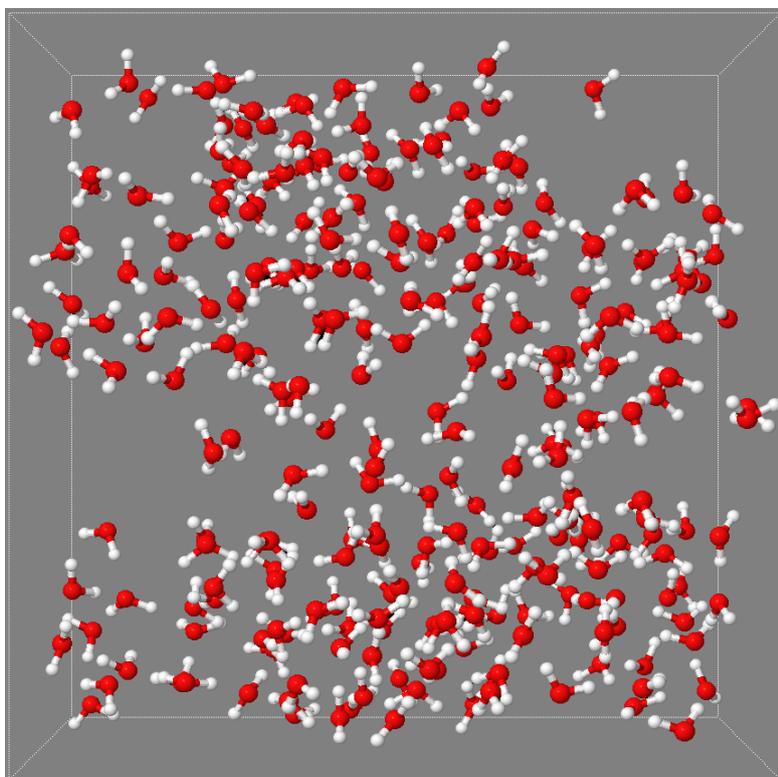


Рис. 14. Пространственное распределение молекул воды структуры льда HDA, участвующих в колебании с частотой ~ 26 1/см и PR ~ 0.64

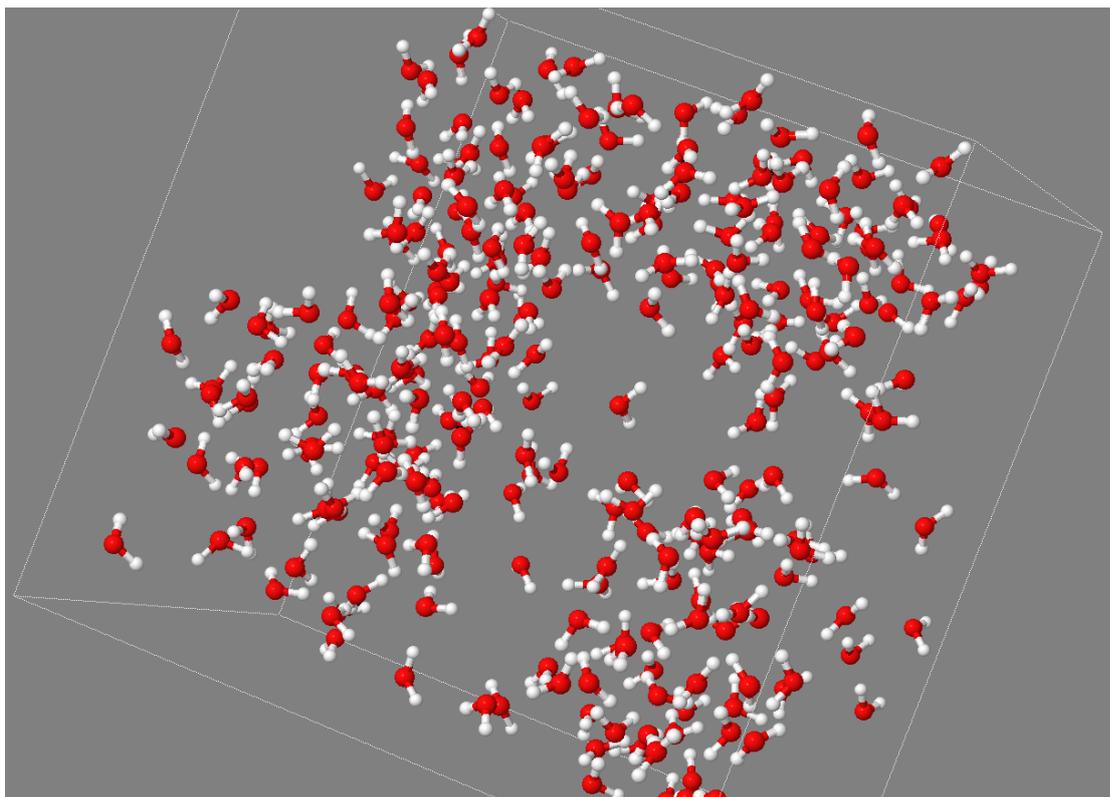


Рис. 15. Пространственное распределение молекул воды структуры льда VHDA, участвующих в колебании с частотой ~ 28 1/см и PR ~ 0.63

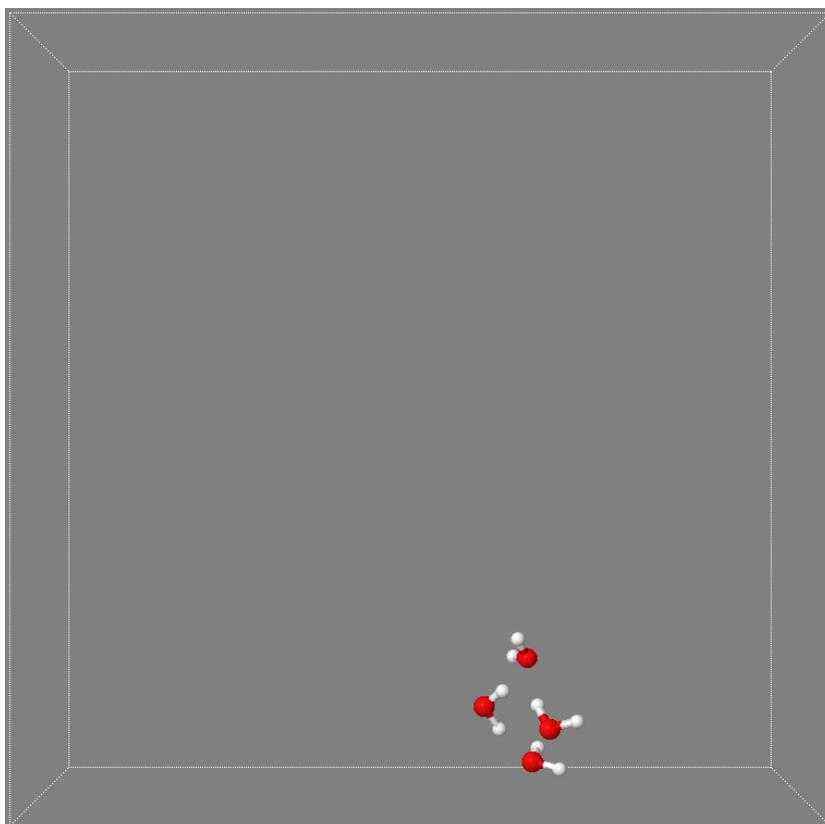


Рис. 16. Пространственное распределение молекул воды структуры льда LDA, участвующих в колебании с частотой ~ 337 1/см и PR ~ 0.007

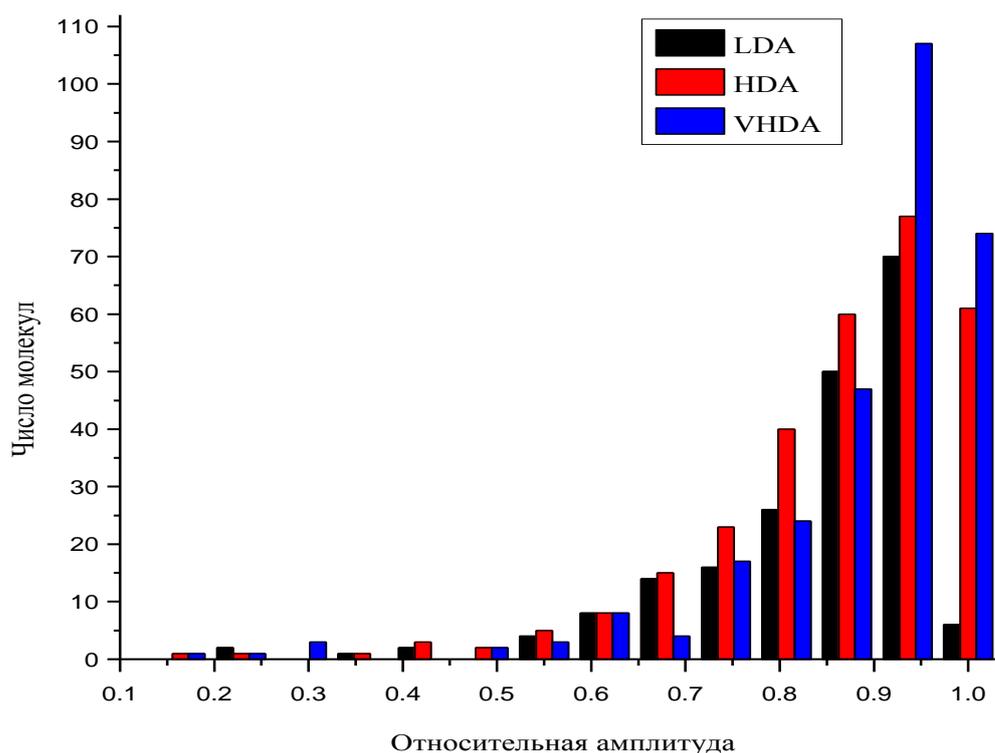


Рис. 17. Гистограмма распределения числа молекул по относительным амплитудам. На оси абсцисс отложена амплитуда колебания молекулы воды с нормировкой на максимальную амплитуду для данного колебания в рассматриваемом аморфном льде

сами колебания являются делокализованными. Аналогичным образом можно рассмотреть колебания с малым значением характеристики PR. Как можно видеть на рис. 16, такие колебания являются локализованными, а молекулы, принимающие участие в этих колебаниях, образуют небольшой кластер, что согласуется с результатами исследований в работе [34]. Для льдов LDA и VHDA были получены сходные с рис. 16 результаты в случае колебаний с низкой долей участия.

Метод решеточной динамики позволяет вычислять амплитуды колебания любой молекулы. На рис. 17 показано распределение числа молекул по значениям относительной амплитуды. В данном случае мы продолжаем рассматривать те же три колебания с высоким значением PR, характеристики которых описывались выше. Важно отметить, что максимальные значения амплитуд колебаний во всех

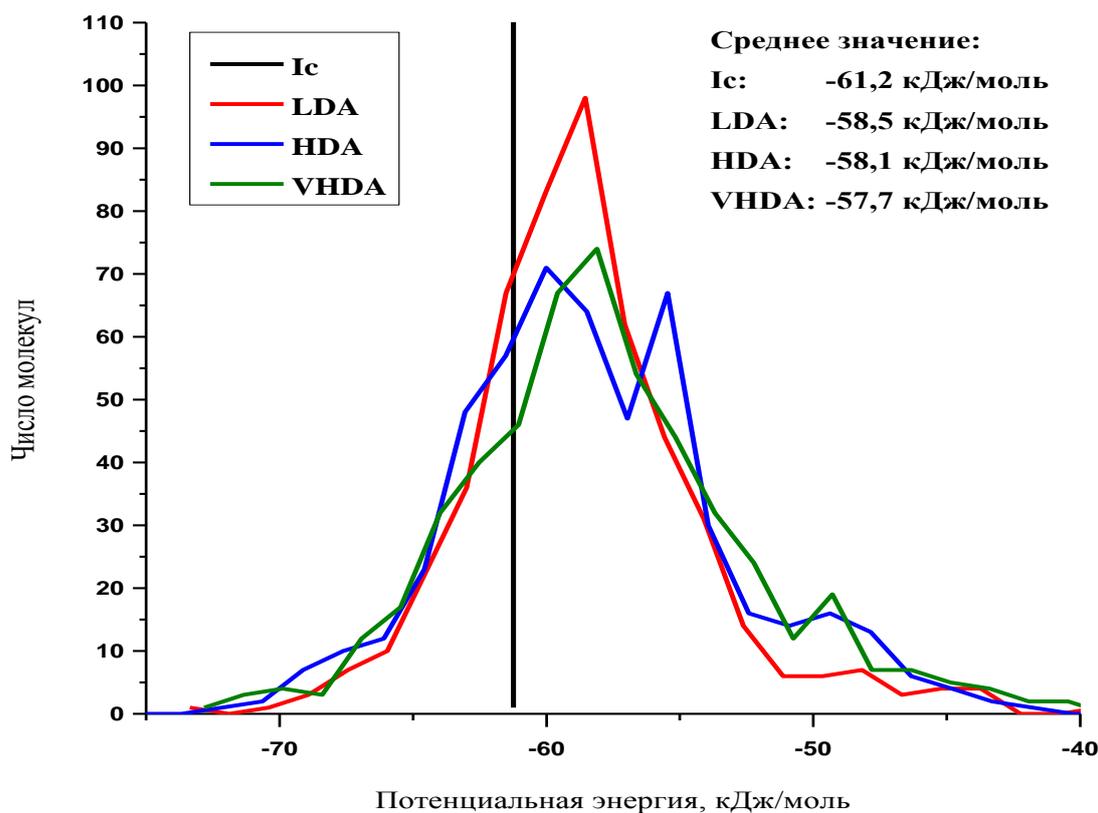


Рис. 18. Гистограмма распределения числа молекул по потенциальным энергиям

трех случаях составляли $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Из рисунка видно, что практически все молекулы, участвующие в колебании (в соответствии с PR), имеют амплитуды, близкие к максимальным, и обладают небольшим разбросом. Представленное распределение является характерным для всех коллективных колебаний в низкочастотной области.

На рис. 18 представлено распределение молекул воды по потенциальным энергиям для аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также для кристаллического льда I_c , имеющего кубическую решетку. Для исключения влияния границ были введены периодические граничные условия. Фактически было использовано приближение, заключающееся в том, что каждая модельная суперячейка рассматривается как элементарная ячейка квазикристалла. Из рисунка видно, что все молекулы воды кристаллического льда кубической структуры I_c имеют равное значение потенциальной энергии, и подавляющее большинство молекул воды

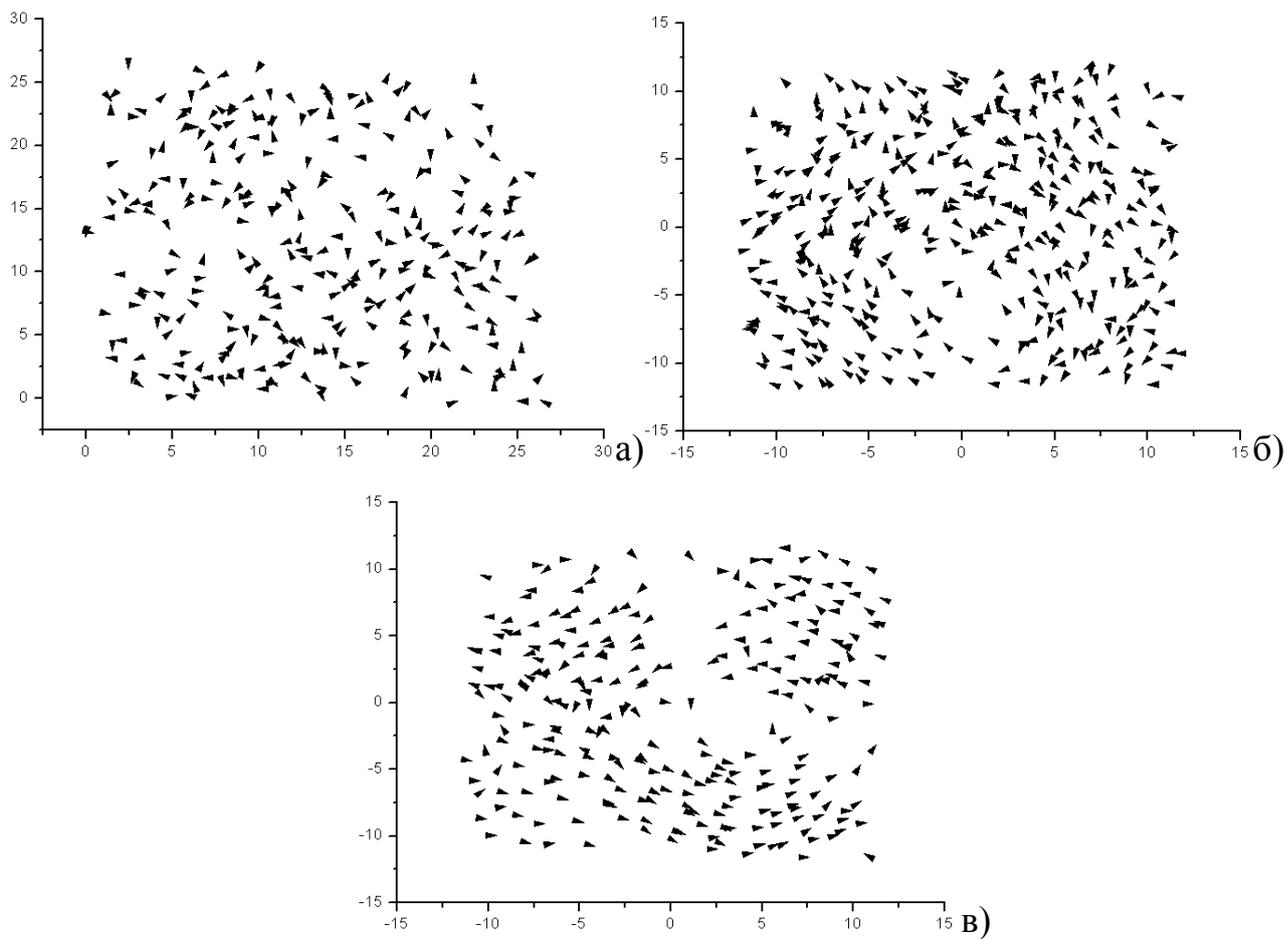


Рис. 19. Проекция векторов смещения молекул воды льдов LDA (слева сверху), HDA (справа сверху) и VHDA (снизу)

аморфных льдов LDA, HDA и VHDA имеют близкие по значениям потенциальные энергии. Среднее значение потенциальной энергии аморфных льдов LDA, HDA и VHDA составляет приблизительно $-58,5$ кДж/моль, $-58,1$ кДж/моль и $-57,7$ кДж/моль соответственно, среднее значение потенциальной энергии льда I_c составило $-61,2$ кДж/моль.

Метод решеточной динамики, как было описано в предыдущей главе, дает возможность вычислить собственные значения и собственные вектора динамической матрицы, что, в свою очередь, позволяет построить мгновенные вектора смещения молекул воды при колебании вокруг точек равновесия. На рис. 19 представлены проекции векторов смещения на одну из граней модельного куба. Наблюдается скореллированность в движении молекул воды. Можно утверждать, что эти колебания можно считать кристаллоподобными оптическими,

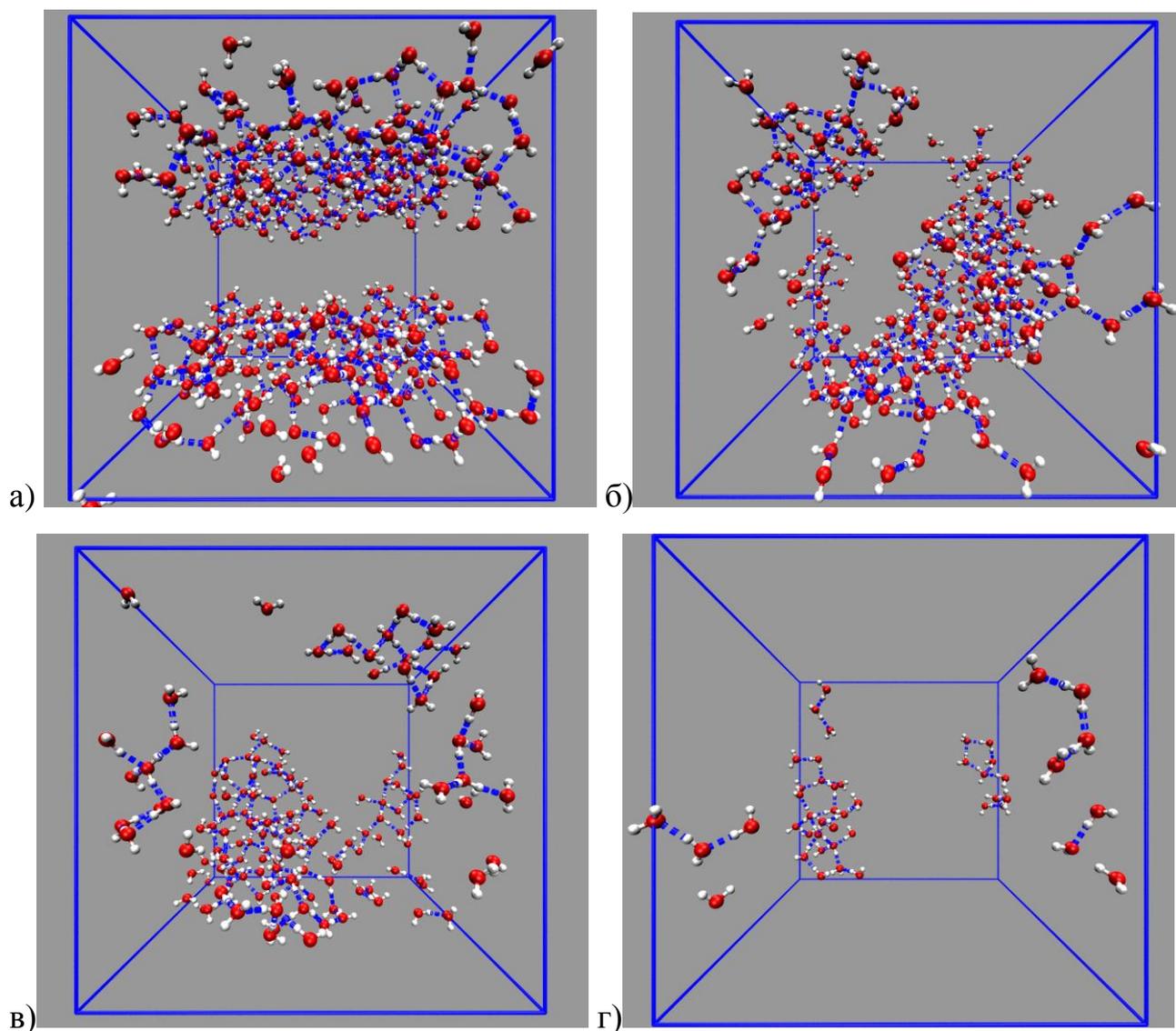


Рис. 20. Пространственное распределение молекул воды льда LDA, принимающих участие в колебании с PR = 0.72 ($\omega = 22.6$ 1/см) (а), 0.51 ($\omega = 30.4$ 1/см) (б), 0.3 ($\omega = 35.8$ 1/см) (в), 0.12 ($\omega = 25.9$ 1/см) (г) молекул. Синими линиями показаны водородные связи, соединяющие молекулы воды

так как мгновенный центр масс их не смещается, а суммарный дипольный момент меньше дипольного момента одной молекулы..

Таким образом, видно, что в аморфных льдах существуют делокализованные, коллективные, колебания, проявляющие свойства оптических колебаний в кристаллах. Фактически это кристаллоподобные коллективные колебания, существование которых может объяснить наличие четкого фазового перехода первого рода между фазами льдов LDA и HDA, обнаруженного

экспериментально [1,96] в связи с тем, что собственные колебания «решетки» аморфного льда дают вклад в энергию Гельмогольца до 25%.

Для большинства колебаний из области низких частот [0 1/см; 100 1/см] значения характеристики PR лежат в интервале [0.4; 0.6]. Существуют колебания, PR которых равна 0.1 и 0.7, однако количество колебаний, PR которых лежит вне интервала [0.4; 0.6], составляет не более 10%. Существование коллективных колебаний в аморфных льдах показано в экспериментальной работе [22] и воспроизведено в теоретической работе [29].

Все молекулы воды в исследуемых ячейках аморфного льда связаны сеткой а водородных связей и каждая молекула имеет четыре соседних молекулы, с которыми она связана водородными связями. На рис. 20 показано пространственное распределение молекул воды, принимающих участие в различных колебаниях льда LDA (для льдов HDA и VHDA качественных отличий не наблюдается). При этом рассматриваются только те молекулы, значения векторов смещения которых принадлежат числу молекул с наивысшим значением векторов смещения в соответствии с PR. На рис. 20а представлено колебание с PR=0.72 (72%) ($\omega = 22.6$ 1/см): внутри суперячейки сетка водородных связей соединяет вместе все молекулы воды, локализованных кластеров не образуется, а также отсутствуют расположенные отдельно от общей массы молекулы воды. На рис. 20б и рис. 20в показаны колебания, в которых участвуют 51% ($\omega = 30.4$ 1/см) и 30% ($\omega = 35.8$ 1/см) молекул воды, соответственно. В этом случае образуются локализованные кластеры больших размеров, внутри которых сохраняется сетка водородных связей. Также практически отсутствуют отдельно расположенные молекулы воды. На рис. 20г показано колебание, PR которого составляет 12% ($\omega = 25.9$ 1/см). В этом случае образуются несколько небольших кластеров. Отметим, что число таких колебаний составляет не более 10% от общего числа колебаний, дающих вклад в бозонный пик.

Теперь рассмотрим корреляционные свойства структуры аморфного льда LDA. На рис. 21 изображена кривая RDF кислород–кислород для льда LDA и связанных кластеров молекул воды, принимающих участие в колебаниях с

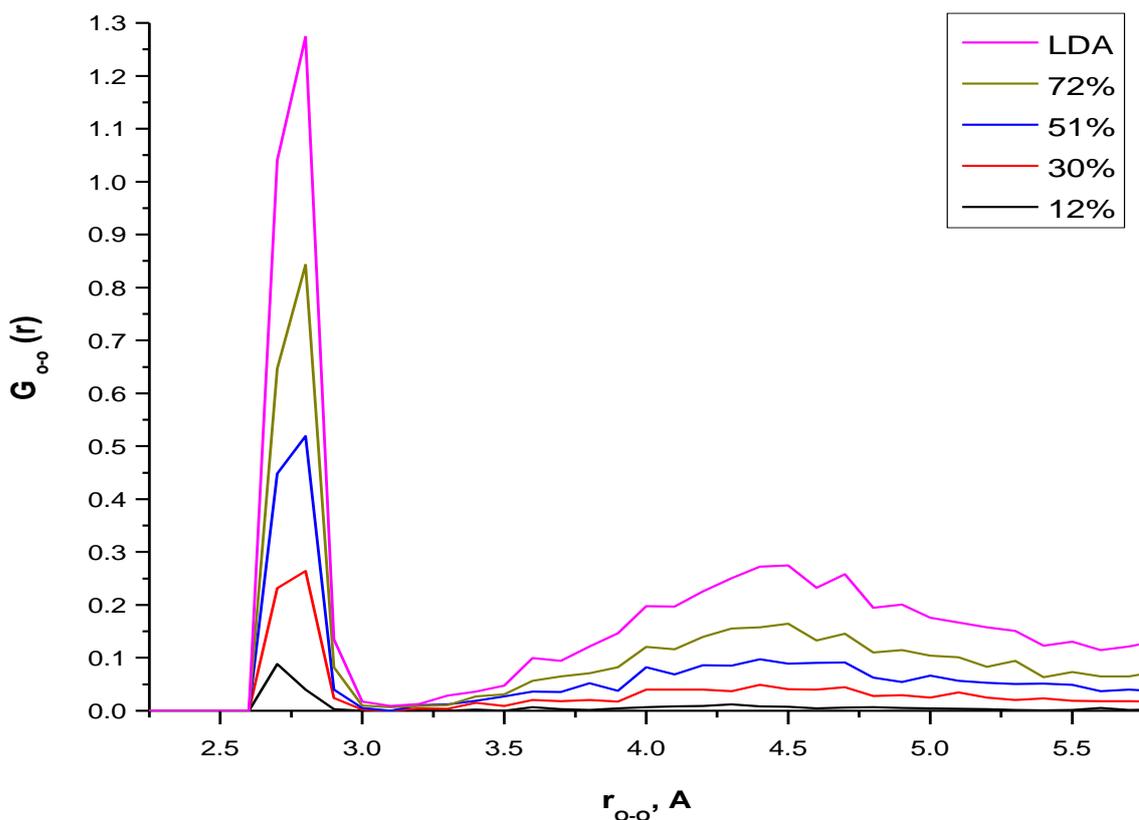


Рис. 21. Зависимость RDF кислород–кислород $G_{O-O}(r)$ для аморфного льда LDA, а также кластеров, состоящих из молекул воды, принимающих участие в колебаниях с PR = 0.72 ($\omega = 22.6$ 1/см), 0.51 ($\omega = 30.4$ 1/см), 0.3 ($\omega = 35.8$ 1/см) и 0.12 ($\omega = 25.9$ 1/см), от расстояния между атомами кислорода r_{O-O}

различными значениями характеристики PR. Пик в области 2.6–2.9 Å определяет ближний порядок (координационное число) молекул, участвующих в колебаниях с различными значениями PR, в структуре льда LDA. Характер поведения RDF для льда LDA (512 молекул воды) аналогичен описанным выше структурам с различными значениями PR. Линейная зависимость RDF от количества молекул воды, содержащихся в структуре, дает основание говорить, 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.

Коллективные колебания, подобные оптическим в кристалле, могут послужить причиной наблюдаемого экспериментально фазового перехода первого рода между льдами LDA и HDA. При изменении температуры или давления частота колебаний молекулы воды в аморфных льдах приобретает мнимую составляющую, что свидетельствует о росте амплитуды колебания. Это приводит к тому, что молекулы покидают минимумы потенциальной энергии. Энергия колебания «решетки» в аморфных льдах составляет 20–30% от полного значения свободной энергии системы, поэтому вклад колебательной составляющей в термодинамику аморфных льдов может быть весьма существенным.

Коллективные колебания в аморфных льдах имеют низкую частоту, вследствие чего амплитуды именно этих колебаний при изменении температуры и давления будут расти в первую очередь. Это происходит в связи появлением мнимой составляющей частоты колебания и приводит к экспоненциальному росту амплитуды. Из-за этого молекулы, участвующие в колебании, покидают потенциальные минимумы, и структура становится нестабильной. Благодаря тому, что коллективные колебания являются делокализованными, а молекулы, которые принимают в них участие, непосредственно связаны сеткой водородных связей, перестроение структуры начнется одновременно (на что также указывает узкий интервал значений потенциальной энергии молекул воды в аморфных льдах) по всему объему вещества, что приведет к переходу всей структуры в нестабильное состояние. Мгновенное перестроение структуры аморфного льда наблюдается в виде скачка его плотности (объема) – фазового перехода первого рода.

Приведенные в этом параграфе результаты представлены в [185-193].

3.2. Коллективные колебания вне центра первой квазизоны Бриллюэна

В центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) частоты акустических ветвей равны нулю, но вне центра зоны Бриллюэна должен наблюдаться линейный рост частоты акустических ветвей с увеличением k .

В работе использовалось приближение, согласно которому модельные ячейки

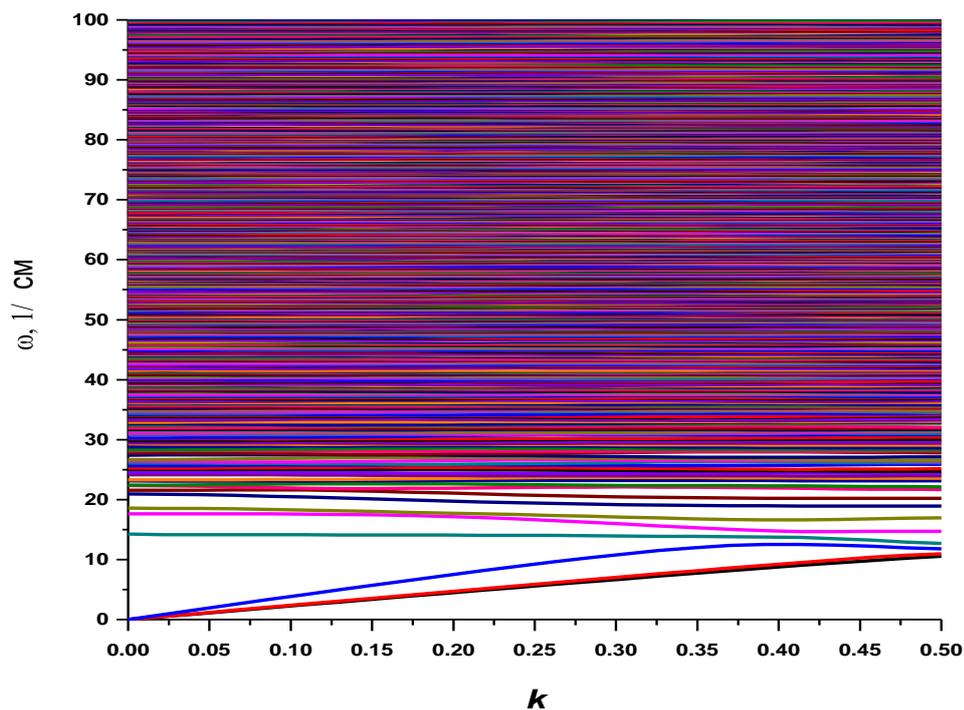


Рис. 22. Дисперсионные кривые $\omega(k)$ льда НДА в направлении [100]

аморфных льдов можно рассматривать как элементарные ячейки квазикристалла. Это приближение, как и в случае с расчетом потенциальной энергии, позволяет построить дисперсионные кривые аморфных льдов.

На рис. 22 представлены дисперсионные кривые для аморфного льда НДА в направлении [100]. Дисперсионные кривые для других направлений качественных отличий не имеют. Для наглядности представлена только ограниченная область частот. Выше этой области лежат описанные в предыдущей главе кристаллоподобные оптические колебания. Их частота от k практически не зависит. Рис. 22 позволяет выяснить зависимость ω от k , но прежде отдельно следует рассмотреть 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. 23 приведены проекции векторов смещения для одного из таких колебаний ($\omega=10$ 1/см и $PR = 0,74$ при $k = 0,3$), которые являются характерными

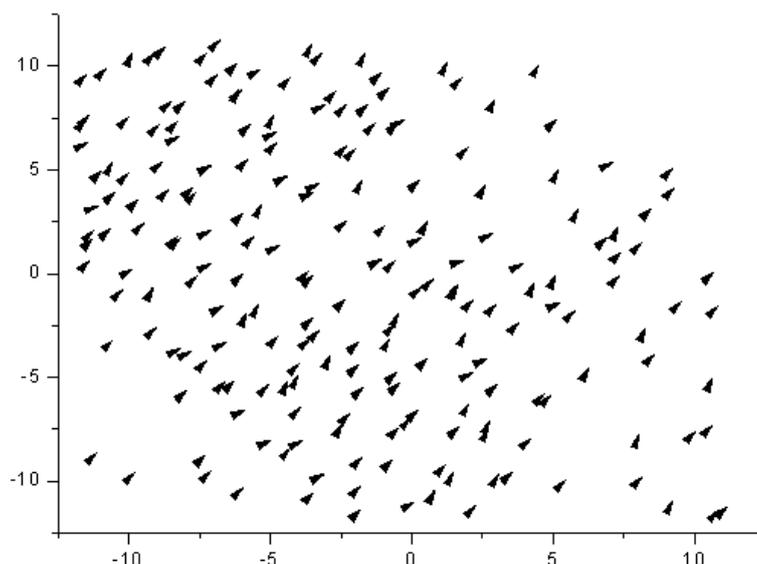


Рис. 23. Проекция векторов смещения молекул воды льда HDA

для акустических колебаний во всех аморфных льдах. Можно видеть, что помимо выполнения закона дисперсии для акустических колебаний, рассмотренное колебание проявляет и такое свойство акустических колебаний, как параллельное смещение молекул воды относительно центров масс в колебании. То есть можно говорить, что помимо описанного выше кристаллоподобия коллективных колебаний, в аморфных льдах можно наблюдать аналогию с акустическими и оптическими фононами в кристаллах. На рис. 24 представлены низкочастотные области дисперсионных кривых аморфных льдов LDA, HDA и VHDA.

Видно, что частоты акустических колебаний в аморфных льдах лежат в интервале частот $[0 \text{ 1/см}; \sim 20 \text{ 1/см}]$. Выше $\sim 20 \text{ 1/см}$ лежат кристаллоподобные оптические колебания, которые были описаны в предыдущей главе. Также следует отметить, что характеристика PR для акустических колебаний зависит от k , что будет показано дальше. В области $[15 \text{ 1/см}; 17 \text{ 1/см}]$ наблюдается пересечение «верхней» (продольной, имеющей наибольшую частоту) акустической ветви и «нижней» (имеющей наименьшую частоту) кристаллоподобной оптической ветви. Эта особенность аморфных льдов представляет особый интерес для рассмотрения.

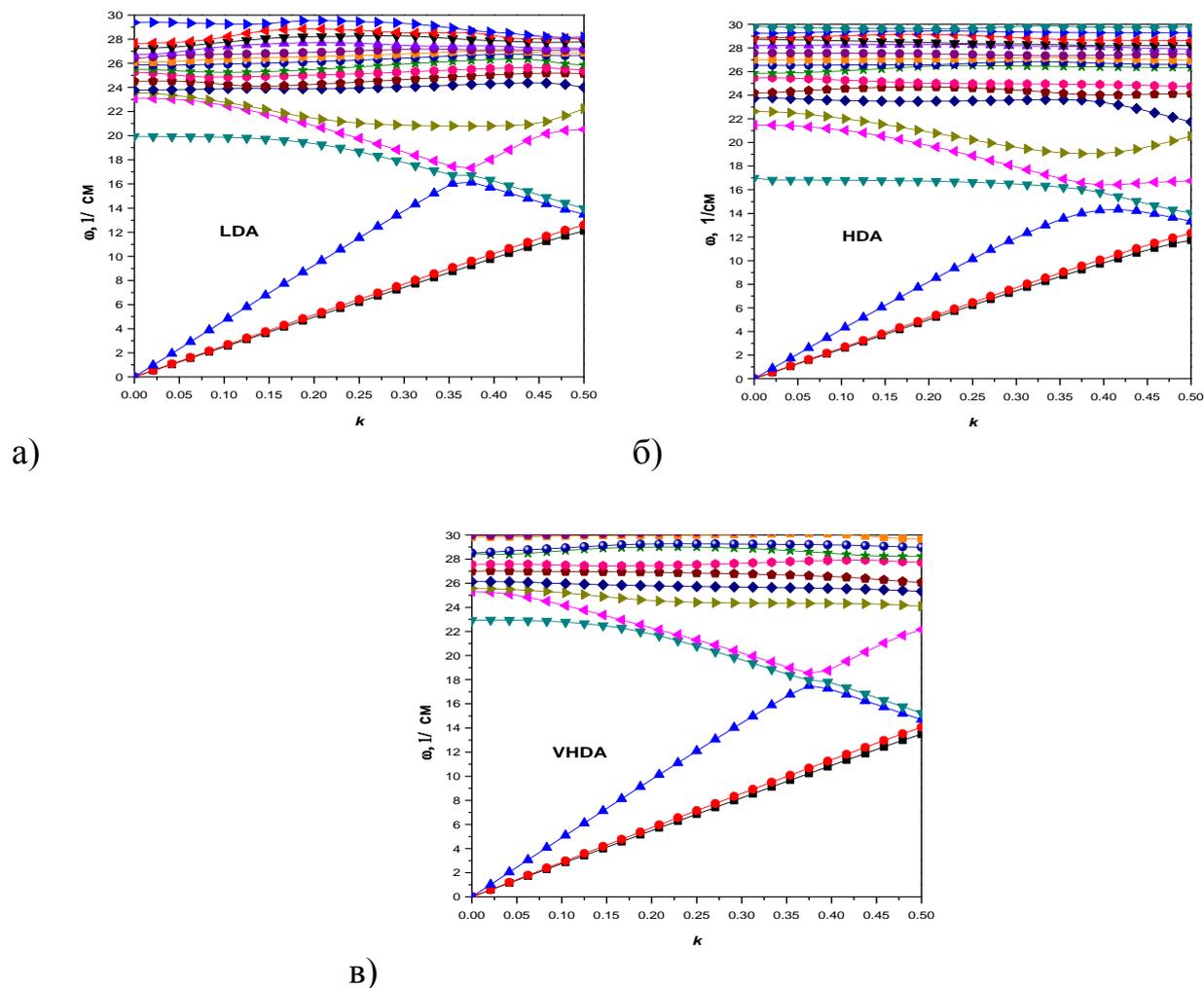


Рис. 24. Дисперсионные кривые $\omega(k)$ аморфных льдов LDA (а), HDA (б) и VHDA (в) в направлении [100]

На рис. 25 представлена область дисперсионных кривых аморфного льда HDA в направлении [100], а также указано значение PR для участвующих в «пересечении» колебаний. Видно, что в точках «пересечения» наблюдается резонансоподобное поведение колебательных мод. Наблюдается рост характеристики PR, что может говорить как о росте амплитуд колебания, так и о вовлечении новых молекул воды в резонирующие колебания. Наличие это резонанса может обуславливать низкую теплопроводность аморфных веществ. Связано это с рассеянием тепловых фононов на акустооптическом резонансе.

На рис. 26 представлен динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ аморфного льда HDA, рассчитанный по следующей формуле [195]:

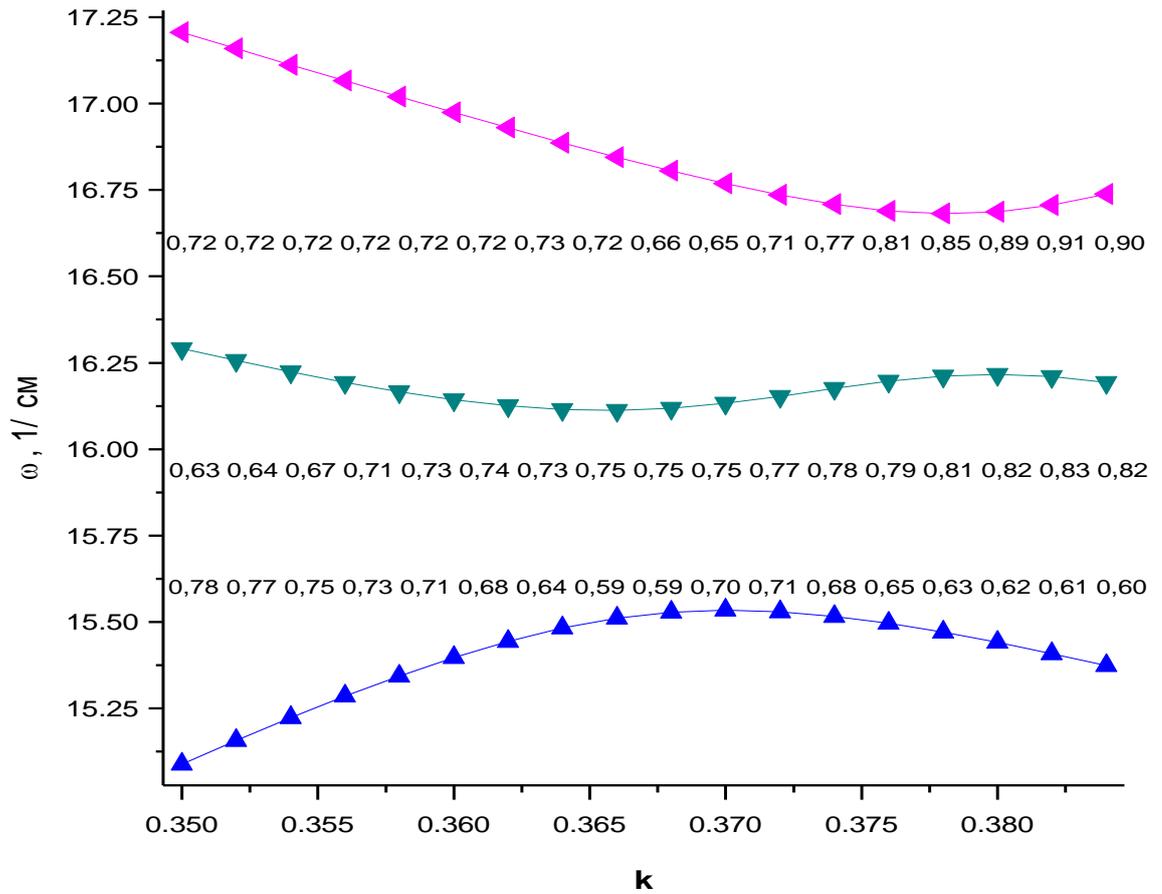


Рис. 25. Дисперсионные кривые $\omega(k)$ льда HDA в направлении $[100]$ в области пересечения акустической и кристаллоподобной оптической ветвей. Числа указывают значение PR в каждой точке первой квазизоны Бриллюэна для рассмотренных колебательных ветвей

$$S(k, \omega) = \sum_i f_i b_i \frac{\hbar k^2}{6\omega m_i} e^{-2W_i(k)} G_i(\omega) [n(\omega) + 1], \text{ где } f_i \text{ и } b_i \text{ – доля и площадь}$$

эффективного сечения молекулы i , m_i – масса молекулы i , а $n(\omega)$ – статистический вес энергетического уровня $\hbar\omega$, вычисляемый по формуле:

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1},$$

$$G_i(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j, \vec{q}} |\vec{e}_i(\vec{q}, j)|^2 \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \text{ – обобщенная VDOS,}$$

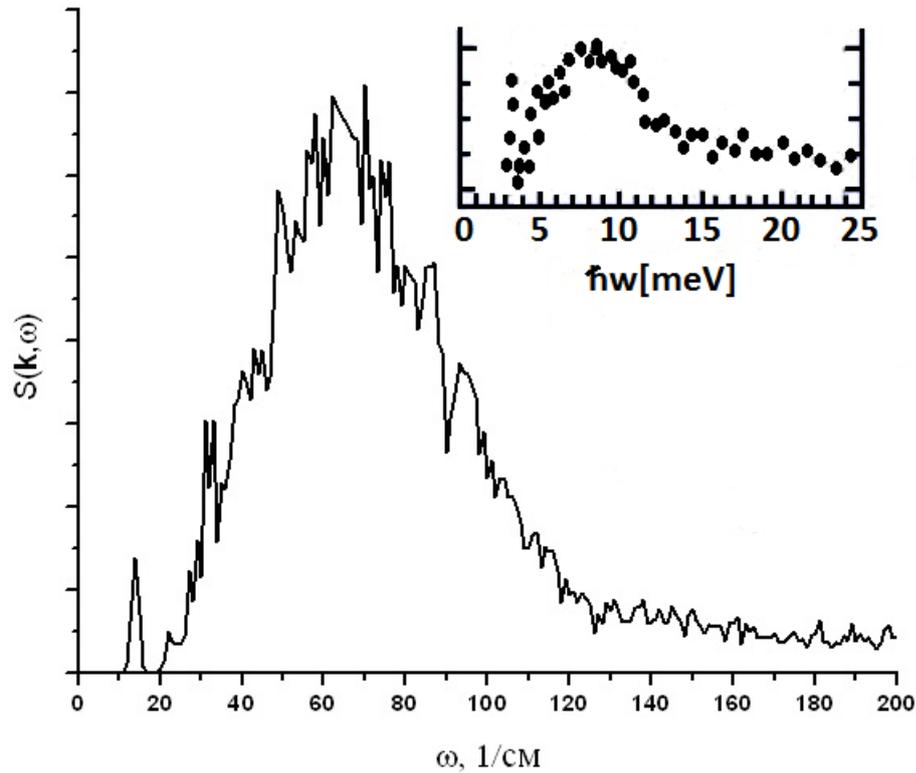


Рис. 26. Зависимость динамического структурного $S(k, \omega)$ фактора аморфного льда HDA в от частоты ω . Сравнение с экспериментальными данными (правый верхний угол) [194].

где $\vec{e}_i(\vec{q}, j)$ – собственный вектор молекулы i участвующей в колебании номер j в точке зоны Бриллюэна q . Фактор Дебая–Валлера вычислялся согласно формуле:

$$W_i(k) = \frac{\hbar k^2}{12Nm_i} \sum_{j, \vec{q}} \frac{|\vec{e}_i(\vec{q}, j)|^2}{\omega_j(\vec{q})} [2n(\omega) + 1].$$

Динамический структурный фактор в экспериментальной работе является первоочередным свойством изучаемого объекта. Его Фурье–преобразование позволяет вычислять временезависимые RDF, позволяет получить данные о VDOS, а также представляет некоторую информацию об интенсивности колебаний.

На рис. 26 приведены экспериментальные данные [194], полученные методом холодной нейтронной спектроскопии. Как видно, экспериментально представлена область [4 мэВ; 25 мэВ], что соответствует области частот в [~ 30 1/см; 200 1/см]. Можно видеть хорошее качественное совпадение данных в этой области. Также можно сделать вывод, что основной вклад в наблюдаемый пик динамического

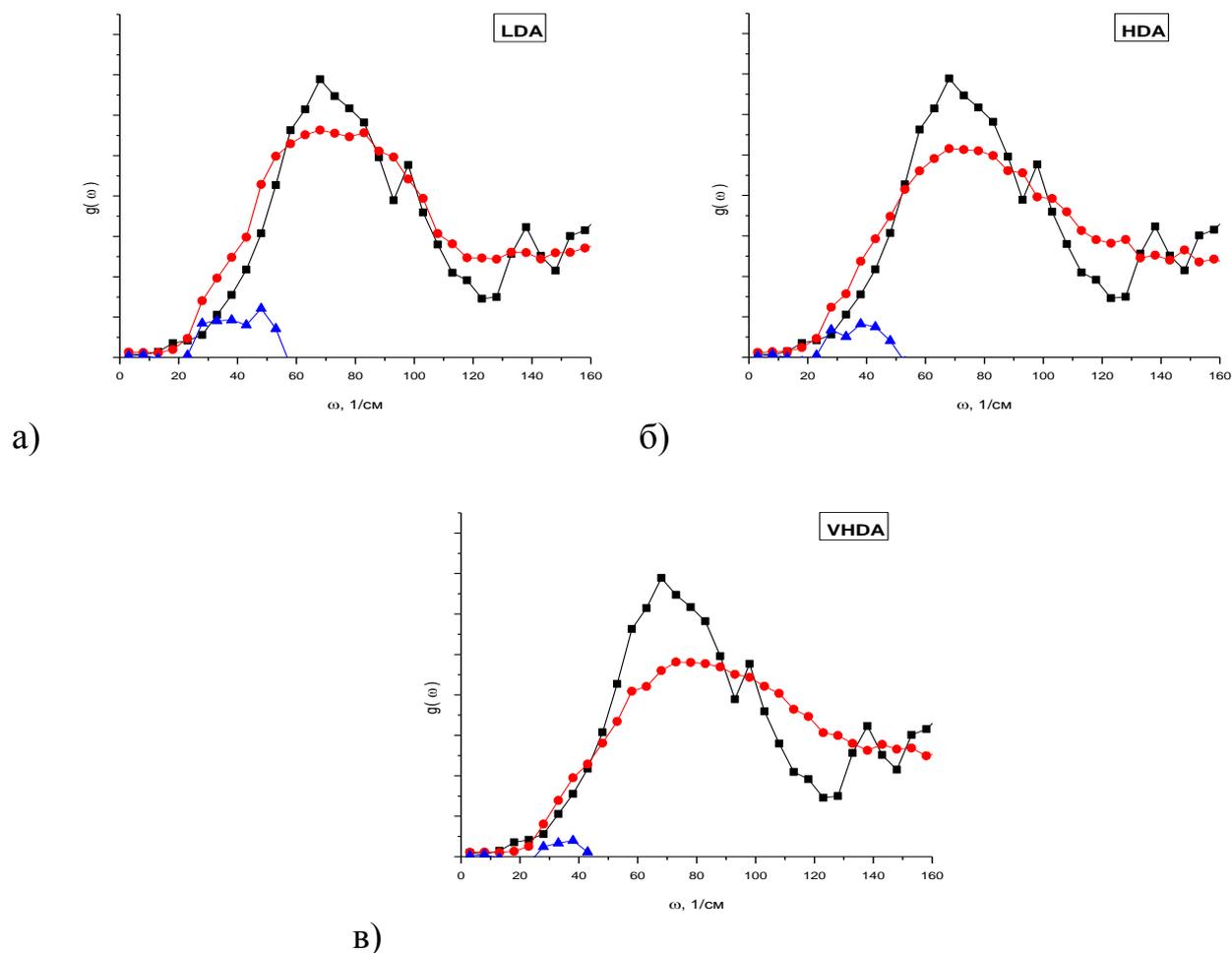


Рис. 27. Зависимость VDOS $g(\omega)$ от частоты ω аморфного льда LDA (а), HDA (б) и VHDA (в) (черные линии), кристаллического льда I_h (красная линия), бозонный пик (синяя линия)

структурного фактора дают описанные выше кристаллоподобные оптические коллективные колебания. Однако методы нейтронной спектроскопии не позволяют исследовать более низкочастотную область спектра, в которой наблюдается акустооптический резонанс, но совместно с ФГБУН Институтом автоматки и электрметрии СО РАН планируется провести эксперимент по комбинационному рассеянию для изучения этой области спектра.

Приведенные в этом параграфе результаты представлены в [193,196-203].

3.3. Бозонный пик

Одной из задач данной работы является изучение природы бозонного пика в

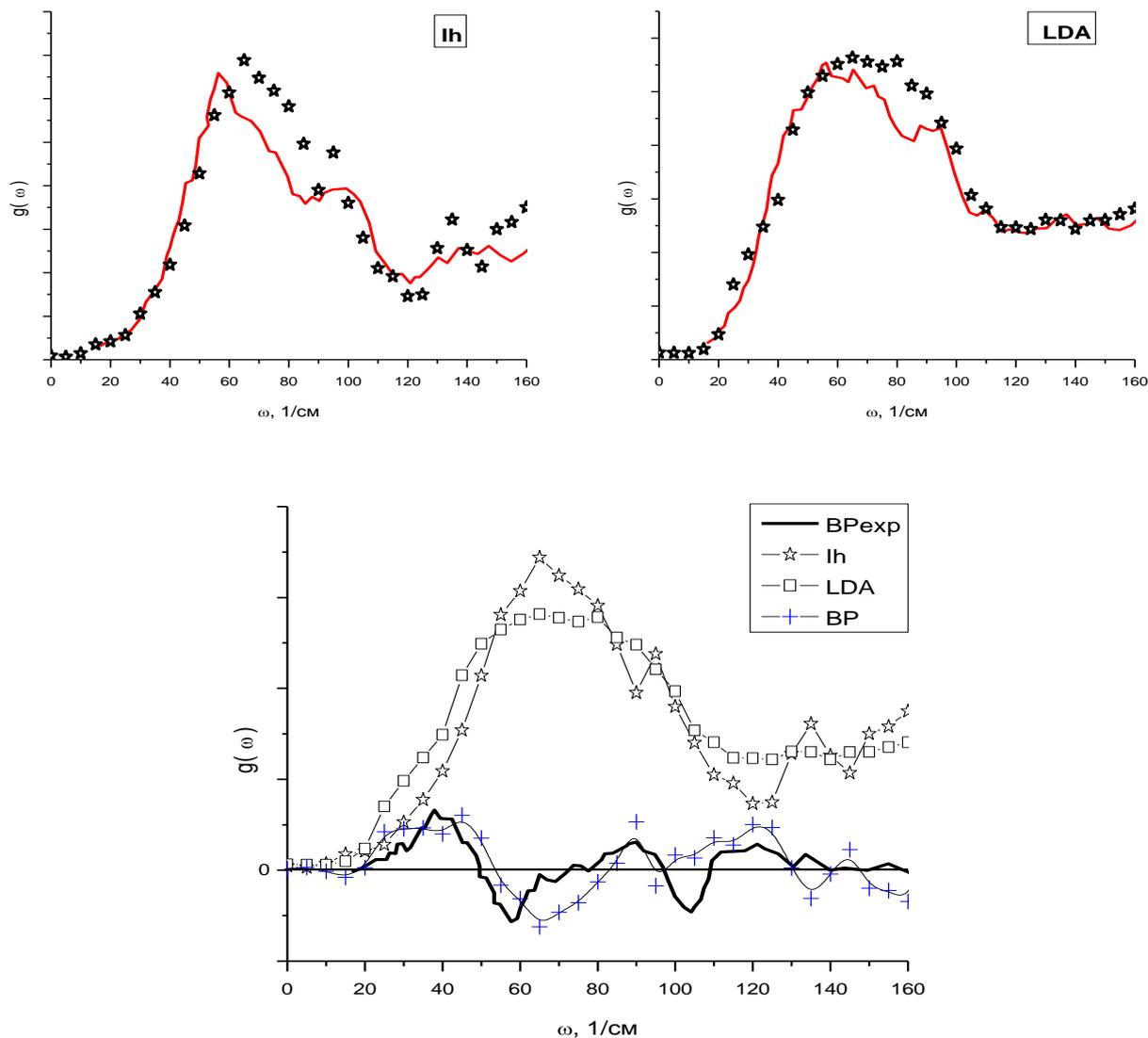


Рис. 28. Зависимости VDOS $g(\omega)$ от частоты ω . Сверху: сравнение графиков VDOS льдов LDA, I_h (линии) с экспериментальными данными (точки). Снизу: сравнение рассчитанного бозонного пика с экспериментальными данными (толстая сплошная линия)

аморфных веществах на примере аморфного льда, как достаточно простого для математического моделирования. Как и было сказано раньше, бозонный пик – это избыток на VDOS относительно модели Дебая, которая точно описывает зависимость VDOS от частоты для идеального кристалла. Однако величину бозонного пика можно вычислить, если VDOS аморфного вещества сравнивать с VDOS кристаллического вещества того же состава, в котором закон Дебая выполняется. Это показано на рис. 27 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 VHDA. В работе [38] была показана универсальность формы бозонного пика. Эта также видно на рис. 27. На рис. 28 показано согласие расчетных данных бозонного пика во льду LDA с экспериментальными данными [35] VDOS льдов LDA и I_h , и бозонному пику. Для льда HDA также было получено хорошее согласие [34]. Для льда VHDA экспериментальных данных нет.

Можно видеть, что 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 делокализация коллективных колебаний связана с сохранением сетки водородных связей.

Приведенные в этом параграфе результаты представлены в [204,205].

3.4. Основные выводы главы 3

Полученные молекулярные модели, а также описанные межмолекулярные потенциалы позволяют с высокой точностью моделировать динамические свойства как кристаллических льдов, так и, что более важно, аморфных льдов LDA, HDA и VHDA.

Рассчитанные VDOS показали наличие общих черт трансляционной и вращательной составляющих спектра аморфных льдов со спектрами льдов кристаллической структуры. Рассчитанная характеристика PR выявила наличие в низкочастотной области спектра колебаний, доля молекул, участвующих в которых, превышает 50%. Тем самым доказано существование коллективных колебаний. Исследование пространственного распределения молекул, участвующих согласно PR в колебаниях, показало делокализованность коллективных колебаний. Распределения молекул по амплитудам и

потенциальным энергиям показали кристаллоподобие коллективных колебаний, а расчет мгновенных векторов смещения молекул воды при колебании относительно точки равновесного положения выявил сходство коллективных колебаний с оптическими колебаниями в кристаллах. Установлена связь между низкочастотными коллективными колебаниями и наблюдаемым экспериментально фазовым переходом первого рода HDA – LDA. Также было установлено, что все молекулы воды, принимающие участие в коллективных колебаниях, непосредственно связаны сеткой водородных связей.

Было использовано приближение, в рамках которого модельные суперячейки аморфных льдов можно рассматривать как элементарные ячейки квазикристалла. Были построены дисперсионные кривые аморфных льдов LDA, HDA и VHDA. Изучение мгновенных векторов смещения молекул воды относительно точек равновесия показало наличие звуковых колебаний с линейным законом дисперсии в аморфных льдах.

Отдельно была рассмотрена область частот $[0 \text{ 1/см}; 20 \text{ 1/см}]$, в которой на дисперсионных кривых наблюдалось «пересечение» акустической и кристаллоподобной оптической колебательных ветвей. Расчет PR для этих колебаний вдоль первой квазизоны Бриллюэна показал увеличение амплитуды молекулярных колебаний, а также рост числа участия, что говорит о существовании резонанса в этой области частот, который экспериментально ранее не наблюдался.

Было показано, что основной вклад в бозонный пик дают коллективные колебания, подобные оптическим колебаниям в кристаллах. Было проведено сравнение VDOS аморфных льдов LDA, HDA, VHDA с VDOS льда I_h , которая в области низких частот подчиняется модели Дебая. Проведено сравнение и получено согласие с экспериментальными данными для льда LDA и литературными данными для льда HDA. Было показано, что акустические колебания не могут давать вклад в бозонный пик. Причиной возникновения бозонного пика в аморфных льдах может быть деформация сетки водородных связей при аморфизации кристаллического льда.

Описанная модель может быть использована для описания и других аморфных веществ, например, аморфных металлов. Изучение аморфных металлов привлекает внимание в связи с тем, что в них существует электропроводность.

Выводы

1. Построена теоретическая модель, рассматривающая суперячейки аморфных льдов LDA, HDA и VHDA как элементарные ячейки квазикристалла 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 квазизоны Бриллюэна. Эта модель в рамках описанного приближения применялась и для описания динамических свойств гексагонального льда I_h . Предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, в частности, показано совпадение характерных черт функции VDOS аморфных льдов. Рассчитанные RDF также согласуются с экспериментальными данными. Расчет характеристики PR показал существование коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA, что согласуется с экспериментальными данными. Дано описание этим колебаниям. Высказано предположение, согласно которому коллективные колебания и водородная связь являются причиной существования фазового перехода первого 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 кубическим льдом I_c . 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 может являться причиной низкой теплопроводности аморфных льдов.
4. В рамках используемой модели было проведено изучение бозонного пика в аморфных веществах. Обнаружено, что коллективные, кристаллоподобные оптические, колебания вносят основной вклад в величину бозонного пика функции VDOS аморфных льдов LDA, HDA и VHDA.

Заключение

При помощи комплексного подхода, основанного на методе молекулярной динамики, методе сопряженных градиентов и методе решеточной динамики, были построены модели аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также была разработана методика, позволяющая рассматривать модельные суперячейки аморфных льдов LDA, HDA и VHDA как элементарные ячейки квазикристалла. На основании этих моделей и проведенных расчетов в рамках модифицированного потенциала SPC/E рассчитаны структурные свойства аморфных льдов, а также динамические свойства в центре и вне центра первой квазизоны Бриллюэна. Получено согласие с экспериментальными данными. Изучение трансляционных коллективных колебаний показало существование в аморфных льдах кристаллоподобных акустических и оптических колебаний, а также показан низкочастотный резонанс между ними. Экспериментальная работа по комбинационному рассеянию может пролить свет на вопрос о существовании этого резонанса, так как метод комбинационного рассеяния позволяет исследовать спектр в низкочастотной области, а именно в области [~ 1 мэВ; 5 мэВ]. Планируется проведение такой работы совместно с Институтом автоматизации и электрометрии СО РАН.

Предложенные молекулярные модели дают возможность понять «кристаллическую» природу ранее обнаруженного фазового перехода первого рода LDA – HDA и её связь с коллективными колебаниями в этих аморфных льдах. Также показано, что определяющий вклад в природу бозонного пика дают кристаллоподобные оптические колебания.

Результаты представленной работы могут внести весомый вклад в понимание природы аморфных веществ, в целом, и понимание природы перехода LDA – HDA и природы бозонного пика, в частности. Предложенная в диссертационной работе модель может быть использована также для изучения других аморфных веществ, а также для изучения термодинамических свойств аморфных льдов, их областей стабильности или поиска второй критической точки воды.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Белослудову Владимиру Романовичу.

Отдельная благодарность за ценные обсуждения к.ф.-м.н. Жданову Камиллю Равильевичу.

Автор также благодарит своих коллег: к.ф.-м.н. Жданова Рафиля Камильевича, к.ф.-м.н. Субботина Олега Сергеевича и Померанского Анатолия Анатольевича за помощь в работе.

Список литературы

1. Mishima O., Calvert L. D., Whalley E. ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids // *Nature*. – 1984. – V. 310. N. 5976. – P. 393-395.
2. Loerting T., Salzman C., Kohl I., Mayer E., Hallbrucker A. A second distinct structural “state” of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – V. 3. N. 24. – P. 5355-5357.
3. Koza M. M., Geil B., Winkel K., Koehler C., Czeschka F., Scheuermann M., Schober H., Hansen T. Nature of amorphous polymorphism of water // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94. N. 12. – P. 125506-4.
4. Martoňák R., Donadio D., Parrinello M. Polyamorphism of ice at low temperatures from constant-pressure simulations // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92. N. 22. – P. 225702-4.
5. Martoňák R., Donadio D., Parrinello M. Evolution of the structure of amorphous ice: From low-density amorphous through high-density amorphous to very high-density amorphous ice // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. N. 13. – P. 134501-10.
6. Koza M. M., Hansen T., May R. P., Schober H. Link between the diversity, heterogeneity and kinetic properties of amorphous ice structures // *Journal of non-crystalline solids*. – 2006. – V. 352. N. 42. – P. 4988-4993.
7. Loerting T., Brazhkin V. V., Morishita T. Multiple amorphous-amorphous transitions // *Adv. Chem. Phys.* – 2009. – V. 143. – P. 29-82.
8. Kolesnikov A. I., Sinitsyn V. V., Ponyatovsky E. G., Natkaniec I., Smirnov L. Similarity of Vibrational Spectra of High Density Amorphous Ice and High Pressure Phase Ice VI // *Physica B*. – 1995. – V. 213/214. – P. 474-476.
9. Brovchenko I., Oleinikova A. Four phases of amorphous water: Simulations versus experiment // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. N. 16. – P. 164505-12.

10. Loerting T., Winkel K., Seidl M., Bauer M., Mitterdorfer C., Handle P. H., Salzmann C. G., Mayer E., Finney J. L., Bowron D. T. How many amorphous ices are there? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13. N. 19. – P. 8783-8794.
11. Brazhkin V. Comment on “Observation of a Pressure-Induced First-Order Polyamorphic Transition in a Chalcogenide Glass at Ambient Temperature” // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 98. N. 6. – P. 069601-1.
12. Winkel K., Mayer E., Loerting T. Equilibrated high-density amorphous ice and its first-order transition to the low-density form // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115. N. 48. – P. 14141-14148.
13. Johari G. P. On the amorphization of hexagonal ice, the nature of water's low-density amorph, and the continuity of molecular kinetics in supercooled water. Invited Lecture // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V. 2. N. 8. – P. 1567-1577.
14. Mishima O., Stanley H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature*. – 1998. – V. 396. N. 6709. – P. 329-335.
15. Poole P. H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H. E. Phase behaviour of metastable water // *Nature*. – 1992. – V. 360. N. 6402. – P. 324-328.
16. Ponyatovskii E. G., Sinand V. V., Pozdnyakova T. A. Second critical point and low-temperature anomalies in the physical properties of water // *JETP Letters*. – 1994. – V. 60. – P. 360-360.
17. Moynihan C. T. Two Species/Nonideal Solution Model for Amorphous/Amorphous Phase Transitions // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 455. – P. 411-429
18. Poole P. H., Sciortino F., Grande T., Stanley H. E., Angell C. A. Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water // *Physical Review Letters*. – 1994. – V. 73. N. 12. – P. 1632-1635.
19. Borick S. S., Debenedetti P. G., Sastry S. A lattice model of network-forming fluids with orientation-dependent bonding: equilibrium, stability, and

- implications for the phase behavior of supercooled water // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – V. 99. N. 11. – P. 3781-3792.
20. Tejero C. F., Baus M. Liquid polymorphism of simple fluids within a van der Waals theory // *Physical Review E*. – 1998. – V. 57. N. 4. – P. 4821-4823.
 21. Sette F., Krisch M. H., Masciovecchio C., Ruocco G., Monaco, G. Dynamics of glasses and glass-forming liquids studied by inelastic X-ray scattering // *Science*. – 1998. – V. 280. N. 5369. – P. 1550-1555.
 22. Schober H., Koza M. M., Tölle A., Masciovecchio C., Sette F., Fujara F. Crystal-like high frequency phonons in the amorphous phases of solid water // *Physical Review Letters* – 2000. – T. 85. – C. 4100-4104.
 23. Koza M. M., Schober H., Geil B., Lorenzen M., Requardt H. Crystalline inelastic response of high-density amorphous ice // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. N. 2. – P. 024204-5.
 24. 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 H₂O ice determined by neutron scattering // *Physical Review B*. – 1991. – V. 44. N. 2. – P. 841-844.
 25. Schober H., Koza M., Tölle A., Fujara F., Angell C. A., Böhmer R. Amorphous polymorphs in ice investigated by inelastic neutron scattering // *Physica B: Condensed Matter*. – 1997. – V. 241. – P. 897-902.
 26. Koza M. M., Geil B., Schober H., Natali F. Absence of molecular mobility on nano-second time scales in amorphous ice phases // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – V. 7. N. 7. – P. 1423-1431.
 27. Koza M. M. Vibrational dynamics of amorphous ice structures studied by high-resolution neutron spectroscopy // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. N. 6. – P. 064303-13.
 28. Subbotin O. S., Belosludov V. R., Inerbaev T. M., Belosludov R. V., Kawazoe Y. Modelling of the structure and vibrational properties of LDA, HDA, and VHDA amorphous ices // *Computational materials science*. – 2006. – V. 36. N. 1. – P. 253-257.

29. Belosludov R. V., Subbotin O. S., Mizuseki H., Rodger P. M., Kawazoe Y., Belosludov V. R. Crystal-like low frequency phonons in the low-density amorphous and high-density amorphous ices // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V. 129. N. 11. – P. 114507-5.
30. Phillips W. A. *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties (Topics in Current Physics)*. – Berlin: Springer-Verlag, 1981. – 170c.
31. Stolen R. H. Raman scattering and infrared absorption from low lying modes in vitreous SiO₂, GeO₂, and B₂O₃ // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 1970. – V. 11. N. 3. – P. 83-87.
32. Buchenau U., Nücker N., Dianoux A. J. Neutron scattering study of the low-frequency vibrations in vitreous silica // *Physical Review Letters*. – 1984. – V. 53. N. 24. – P. 2316-2319.
33. Chumakov A. I., Sergueev I., Van Bürck U., Schirmacher W., Asthalter T., Ruffer R., Leupold O., Petry W. Collective nature of the boson peak and universal transboson dynamics of glasses // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92. N. 24. – P. 245508-4.
34. 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.
35. 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.
36. Adichtchev S. V., Belosludov V. R., Ildyakov A. V., Malinovsky V. K., Manakov A. Y., Subbotin O. S., Surovtsev N. V. Low-Frequency Raman Scattering in a Xe Hydrate // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117. N. 36. – P. 10686-10690.
37. Kumar P., Wikfeldt K. T., Schlesinger D., Pettersson L. G., Stanley H. E. The Boson peak in supercooled water // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. N. 1980. – P. 1-7.

38. Malinovsky V. K., Novikov V. N., Parshin P. P., Sokolov A. P., Zemlyanov M. G. Universal form of the low-energy (2 to 10 meV) vibrational spectrum of glasses // *Europhysics Letters*. – 1990. – V. 11. N. 1. – P. 43-47.
39. Karpov V. G., Klinger I., Ignat'ev F. N. Theory of the low-temperature anomalies in the thermal properties of amorphous structures // *Soviet Physics JETP*. – 1983. – V. 57. N. 2. – P. 439-448.
40. Buchenau U., Galperin Y. M., Gurevich V. L., Parshin D. A., Ramos M. A., Schober H. R. Interaction of soft modes and sound waves in glasses // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. N. 5. – P. 2798-2808.
41. Duval E., Boukenter A., Achibat T. Vibrational dynamics and the structure of glasses // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – V. 2. N. 51. – P. 10227-10234.
42. Tanaka H. Physical origin of the boson peak deduced from a two-order-parameter model of liquid // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2001. – V. 70. N. 5. – P. 1178-1181.
43. Schirmacher W., Wagener M. Dynamics of disordered materials // *Springer Proceedings in Physics*. – 1989. – V. 37. – P. 231-235.
44. Klinger M. I., Kosevich A. M. Soft-mode-dynamics model of acoustic-like high-frequency excitations in boson-peak spectra of glasses // *Physics Letters A*. – 2001. – V. 280. N. 5. – P. 365-370.
45. Parshin D. A., Schober H. R., Gurevich V. L. Vibrational instability, two-level systems, and the boson peak in glasses // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. N. 6. – P. 064206-16.
46. Taraskin S. N., Loh Y. L., Natarajan G., Elliott S. R. Origin of the boson peak in systems with lattice disorder // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86. N. 7. – P. 1255-1258.
47. Chumakov A. I., Monaco G., Monaco A., Crichton W. A., Bosak A., Ruffer R., Meyer A., Kargl F., Comez L., Fioretto D., Giefers H., Roitsch S., Wortmann G., Manghnani M. H., Hushur A., Williams Q., Balogh J., Parliński K., Jochym P., Piekarczyk P. Equivalence of the boson peak in glasses to the transverse

- acoustic van hove singularity in crystals // *Physical Review Letters*. – 2011. – V. 106. N. 22. – P. 225501-5.
48. M. Chaplin, (2012), [http:// www.lsbu.ac.uk/water/index2.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html).
 49. Debenedetti P. G. Supercooled and glassy water // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. N. 45. – P. R1669-R1726.
 50. Röttger K., Endriss A., Ihringer J., Doyle S., Kuhs W. F. Lattice constants and thermal expansion of H₂O and D₂O ice Ih between 10 and 265 K // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1994. – V. 50. N. 6. – P. 644-648.
 51. Stanley H. E. Liquid water: A very complex fluid // *Pramana*. – 1999. – V. 53. N. 1. – P. 53-83.
 52. Stanley H. E., Buldyrev S. V., Canpolat M., Mishima O., Sadr-Lahijany M. R., Scala A., Starr F. W. The puzzling behavior of water at very low temperature. Invited Lecture // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V. 2. N. 8. – P. 1551-1558.
 53. Angell C. A. Amorphous water // *Annual Review of Physical Chemistry* – 2004. – V. 55. – P. 559-583.
 54. Loerting T., Giovambattista N. Amorphous ices: experiments and numerical simulations // *Journal of physics: Condensed matter*. – 2006. – V. 18. N. 50. – P. R919-R977.
 55. Johari G. P., Andersson O. Vibrational and relaxational properties of crystalline and amorphous ices // *Thermochimica Acta*. – 2007. – V. 461. N. 1. – P. 14-43.
 56. Ganguli D. Polyamorphism in Liquids and Amorphous Substances: An Analogue of Polymorphism in Crystalline Solids // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. – 2009. – V. 68. N. 2. – P. 65-80.
 57. Malenkov G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. N. 28. – P. 283101-35.
 58. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – Москва: Мир, 1964. – 464с.

59. Волошин В. П., Желиговская Е. А., Маленков Г. Г., Наберухин Ю. И., Тытик Д. Л. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах // Российский химический журнал. – 2001. – Т. 45, №. 3. – С. 31-37.
60. Pomyatovsky E. G., Barkalov O. I. Pressure—induced amorphous phases // Materials science reports. – 1992. – V. 8. N. 4. – P. 147-191.
61. Kawasaki S., Ohtaka O., Yamanaka T. Structural change of GeO₂ under pressure // Physics and chemistry of minerals. – 1994. – V. 20. N. 8. – P. 531-535.
62. Grzechnik A., Grande T., Stølen S. Pressure-Induced Amorphization of GeSe 2 // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 141. N. 1. – P. 248-254.
63. Deb S. K., Wilding M., Somayazulu M., McMillan P. F. Pressure-induced amorphization and an amorphous–amorphous transition in densified porous silicon // Nature. – 2001. – V. 414. N. 6863. – P. 528-530.
64. Hemley R. J., Jephcoat A. P., Mao H. K., Ming L. C., Manghnani M. H. Pressure-induced amorphization of crystalline silica // Nature. – 1988. – V. 334. N. 6177. – P. 52-54.
65. Loerting T., Bauer M., Kohl I., Watschinger K., Winkel K., Mayer E. Cryoflotation: Densities of amorphous and crystalline ices // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 115. N. 48. – P. 14167-14175.
66. Mishima O., Calvert L. D., Whalley E. Amorphous ice made by "melting" at 77K // Le journal de physique colloques. – 1984. – V. 45. N. C8. – P. 239-242.
67. Mishima O., Suzuki Y. Vitrification of emulsified liquid water under pressure // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. N. 9. – P. 4199-4202.
68. Tse J. S. Mechanical instability in ice Ih. A mechanism for pressure - induced amorphization // The Journal of Chemical Physics. – 1992. – V. 96. N. 7. – P. 5482-5487.
69. Tse J. S., Klug D. D., Tulk C. A., Swainson I., Svensson E. C., Loong C. K., Shpakov V., Belosludov V. R., Belosludov R. V., Kawazoe Y. The mechanisms

- for pressure-induced amorphization of ice Ih // *Nature*. – 1999. – V. 400. N. 6745. – P. 647-649.
70. Mishima O., Stanley H. E. Relationship between melting and amorphization of ice // *Nature*. – 1996. – V. 384. – P. 546-549.
 71. Lyapin A. G., Stal'gorova O. V., Gromnitskaya E. L., Brazhkin V. V. Crossover between the thermodynamic and nonequilibrium scenarios of structural transformations of H₂O Ih ice during compression // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2002. – V. 94. N. 2. – P. 283-292.
 72. Johari G. P., Andersson O. Water's polyamorphic transitions and amorphization of ice under pressure // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. N. 13. – P. 6207-6213.
 73. Bauer M., Elsaesser M. S., Winkel K., Mayer E., Loerting T. Compression-rate dependence of the phase transition from hexagonal ice to ice II and/or ice III // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. N. 22. – P. 220105-4.
 74. Kanno H., Speedy R. J., Angell C. A. Supercooling of water to -92 C under pressure // *Science*. – 1975. – V. 189. N. 4206. – P. 880-881.
 75. Mishima O. The glass-to-liquid transition of the emulsified high-density amorphous ice made by pressure-induced amorphization // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 121. N. 7. – P. 3161-3164.
 76. Nelmes R. J., Loveday J. S., Strässle T., Bull C. L., Guthrie M., Hamel G., Klotz S. Annealed high-density amorphous ice under pressure // *Nature Physics*. – 2006. – V. 2. N. 6. – P. 414-418.
 77. Tulk C. A., Benmore C. J., Urquidi J., Klug D. D., Neuefeind J., Tomberli B., Egelstaff P. A. Structural studies of several distinct metastable forms of amorphous ice // *Science*. – 2002. – V. 297. N. 5585. – P. 1320-1323.
 78. Guthrie M., Urquidi J., Tulk C. A., Benmore C. J., Klug D. D., Neuefeind J. Direct structural measurements of relaxation processes during transformations in amorphous ice // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. N. 18. – P. 184110-5.

79. Koza M. M., Schober H., Fischer H. E., Hansen T., Fujara F. Kinetics of the high-to low-density amorphous water transition // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. N. 3. – P. 321-332.
80. Gromnitskaya E. L., Stal'gorova O. V., Brazhkin V. V., Lyapin A. G. Ultrasonic study of the nonequilibrium pressure-temperature diagram of H₂O ice // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. N. 9. – P. 094205-16.
81. Handa Y. P., Mishima O., Whalley E. High - density amorphous ice. III. Thermal properties // *The Journal of Chemical Physics*. – 1986. – V. 84. N. 5. – P. 2766-2770.
82. Burton E. F., Oliver W. F. X-Ray diffraction patterns of ice // *Nature*. – 1935. – V. 135. – P. 505-506.
83. Venkatesh C. G., Rice S. A., Narten A. H. Amorphous solid water: An X-Ray diffraction study // *Science*. – 1974. – V. 186. N. 4167. – P. 927-928.
84. Jenniskens P., Blake D. F. Structural transitions in amorphous water ice and astrophysical implications // *Science*. – 1994. – V. 265. N. 5173. – P. 753-756.
85. Brüggeller P., Mayer E. Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions // *Nature*. – 1980. – V. 288. – P. 569-571.
86. Mayer E. New method for vitrifying water and other liquids by rapid cooling of their aerosols // *Journal of applied physics*. – 1985. – V. 58. N. 2. – P. 663-667.
87. Kohl I., Bachmann L., Hallbrucker A., Mayer E., Loerting T. Liquid-like relaxation in hyperquenched water at ≤ 140 K // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – V. 7. N. 17. – P. 3210-3220.
88. Dubochet J., McDowell A. W. Vitrification of pure water for electron microscopy // *Journal of Microscopy*. – 1981. – V. 124. N. 3. – P. 3-4.
89. Finney J. L., Hallbrucker A., Kohl I., Soper A. K., Bowron D. T. Structures of high and low density amorphous ice by neutron diffraction // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 88. N. 22. – P. 225503-4.
90. Bowron D. T., Finney J. L., Hallbrucker A., Kohl I., Loerting T., Mayer E., Soper A. K. The local and intermediate range structures of the five amorphous

- ices at 80K and ambient pressure: A Faber-Ziman and Bhatia-Thornton analysis // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 125. N. 19. – P. 194502-14.
91. Suzuki Y., Mishima O. Raman study of the annealing effect of low-density glassy waters // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2003. – V. 72. N. 12. – P. 3128-3131.
 92. Tulk C. A., Klug D. D., Branderhorst R., Sharpe P., Ripmeester J. A. Hydrogen bonding in glassy liquid water from Raman spectroscopic studies // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 109. N. 19. – P. 8478-8484.
 93. Winkel K., Bowron D. T., Loerting T., Mayer E., Finney J. L. Relaxation effects in low density amorphous ice: Two distinct structural states observed by neutron diffraction // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 130. N. 20. – P. 204502-4.
 94. Mishima O., Calvert L. D., Whalley E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure // *Nature*. – 1985. – V. 314. N. 6006. – P. 76-78.
 95. Whalley E., Mishima O., Handa Y., Klug D. D. Pressure melting below the glass transition // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1986. – V. 484. N. 1. – P. 81-95.
 96. Mishima O. Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at ~0.2 GPa and ~135 K // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – V. 100. N. 8. – P. 5910-5912.
 97. Winkel K., Elsaesser M. S., Mayer E., Loerting T. Water polyamorphism: reversibility and (dis) continuity // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V. 128. N. 4. – P. 044510-6.
 98. Winkel K., Bauer M., Mayer E., Seidl M., Elsaesser M. S., Loerting T. Structural transitions in amorphous H₂O and D₂O: the effect of temperature // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. N. 49. – P. 494212-6.

99. Mishima O., Takemura K., Aoki K. Visual observations of the amorphous-amorphous transition in H₂O under pressure // *Science*. – 1991. – V. 254. N. 5030. – P. 406-408.
100. Swenson J., Jansson H., Bergman R. Relaxation processes in supercooled confined water and implications for protein dynamics // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96. N. 24. – P. 247802-4.
101. Giovambattista N., Amann-Winkel K., Loerting T. Amorphous ices // *Advances in Chemical Physics, Liquid Polymorphism*. – 2013. – V. 152. – P. 139-173.
102. Klotz S., Strässle T., Nelmes R. J., Loveday J. S., Hamel G., Rouse G., Canny B., Chervin J.C., Saitta A. M. Nature of the polyamorphic transition in ice under pressure // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94. N. 2. – P. 025506-4.
103. Yoshimura Y., Stewart S. T., Mao H. K., Hemley R. J. In situ Raman spectroscopy of low-temperature/high-pressure transformations of H₂O // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. N. 17. – P. 174505-9.
104. Loerting T., Schustereder W., Winkel K., Salzmann C. G., Kohl I., Mayer E. Amorphous ice: Stepwise formation of very-high-density amorphous ice from low-density amorphous ice at 125 K // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96. N. 2. – P. 025702-4.
105. Salzmann C. G., Loerting T., Klotz S., Mirwald P. W., Hallbrucker A., Mayer E. Isobaric annealing of high-density amorphous ice between 0.3 and 1.9 GPa: in situ density values and structural changes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – V. 8. N. 3. – P. 386-397.
106. Johari G. P., Andersson O. Amorphization of ice by collapse under pressure, vibrational properties, and ultraviscous water at 1 GPa // *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. – 2007. – V. 242. – P. 35-74.
107. Andersson O. Relaxation time of water's high-density amorphous ice phase // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95. N. 20. – P. 205503-4.

108. Andersson O., Inaba A. Dielectric properties of high-density amorphous ice under pressure // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. N. 18. – P. 184201-10.
109. Andersson O. Dielectric relaxation of the amorphous ices // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. N. 24. – P. 244115-9.
110. Andersson O. Glass–liquid transition of water at high pressure // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2011. – V. 108. N. 27. – P. 11013-11016.
111. 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. 205503-4.
112. Ripmeester J. A., Ratcliffe C. I., Klug D. D. A 1H and 2H nuclear magnetic resonance study of amorphous ices at 77 K // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – V. 96. N. 11. – P. 8503-8506.
113. Giovambattista N., Stanley H. E., Sciortino F. Phase diagram of amorphous solid water: Low-density, high-density, and very-high-density amorphous ices // *Physical Review E*. – 2005. – V. 72. N. 3. – P. 031510-12.
114. Martoňák R., Donadio D., Parrinello M. Evolution of the structure of amorphous ice: From low-density amorphous through high-density amorphous to very high-density amorphous ice // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. N. 13. – P. 134501-10.
115. Tse J. S., Klein M. L. Pressure-induced phase transformations in ice // *Physical Review Letters*. – 1987. – V. 58. N. 16. – P. 1672-1675.
116. Tse J. S., Klein M. L. Pressure induced amorphization of ice Ih // *The Journal of Chemical Physics*. – 1990. – V. 92. N. 6. – P. 3992-3994.
117. Whalley E., Klug D. D., Handa Y. P. Entropy of amorphous ice // *Nature*. – 1989. – V. 342. N. 6251. – P. 782-783.
118. Mishima O., Stanley H. E. Decompression-induced melting of ice IV and the liquid–liquid transition in water // *Nature*. – 1998. – V. 392. N. 6672. – P. 164-168.

119. Giovambattista N., Stanley H. E., Sciortino F. Relation between the high density phase and the very-high density phase of amorphous solid water // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94. N. 10. – P. 107803-4.
120. Suzuki Y., Mishima O. Differences between pressure-induced densification of LiCl–H₂O glass and polyamorphic transition of H₂O // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. N. 15. – P. 155105-6.
121. Klotz S., Strässle T., Saitta A. M., Rouse G., Hamel G., Nelmes R. J., Loveday J. S., Guthrie M. In situ neutron diffraction studies of high density amorphous ice under pressure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. N. 11. – P. S967-S974.
122. Poole P. H., Essmann U., Sciortino F., Stanley H. E. Phase diagram for amorphous solid water // *Physical Review E*. – 1993. – V. 48. N. 6. – P. 4605-4610.
123. Paschek D., Ruppert A., Geiger A. Thermodynamic and Structural Characterization of the Transformation from a Metastable Low-Density to a Very High-Density Form of Supercooled TIP4P-Ew Model Water // *ChemPhysChem*. – 2008. – V. 9. N. 18. – P. 2737-2741.
124. Brovchenko I., Geiger A., Oleinikova A. Multiple liquid–liquid transitions in supercooled water // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. N. 21. – P. 9473-9476.
125. Brovchenko I., Geiger A., Oleinikova A. Liquid-liquid phase transitions in supercooled water studied by computer simulations of various water models // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123. N. 4. – P. 044515-16.
126. John S. T., Klug D. D. Pressure amorphized ices—an atomistic perspective // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. N. 23. – P. 8255-8263.
127. Jedlovszky P., Vallauri R. Liquid–vapor and liquid–liquid phase equilibria of the Brodholt–Sampoli–Vallauri polarizable water model // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. N. 8. – P. 081101-4.

128. Buldyrev S. V., Stanley H. E. A system with multiple liquid–liquid critical points // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2003. – V. 330. N. 1. – P. 124-129.
129. Hsu C. W., Largo J., Sciortino F., Starr F. W. Hierarchies of networked phases induced by multiple liquid–liquid critical points // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2008. – V. 105. N. 37. – P. 13711-13715.
130. Liu Y., Panagiotopoulos A. Z., Debenedetti P. G. Low-temperature fluid-phase behavior of ST2 water // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 131. N. 10. – P. 104508-7.
131. Scherer J. R., Snyder R. G. Raman intensities of single crystal ice Ih // *The Journal of Chemical Physics*. – 1977. – V. 67. N. 11. – P. 4794-4811.
132. Li J. C., Ross D. K., Howe L., Hall P. G., Tomkinson J. Inelastic incoherent neutron scattering spectra of single crystalline and polycrystalline ICE Ih // *Physica B: Condensed Matter*. – 1989. – V. 156. – P. 376-379.
133. Sum A. K., Burruss R. C., Sloan E. D. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. N. 38. – P. 7371-7377.
134. Tulk C. A., Ripmeester J. A., Klug D. D. The application of Raman spectroscopy to the study of gas hydrates // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 2000. – V. 912. N. 1. – P. 859-872.
135. Ohmine I. Liquid water dynamics: collective motions, fluctuation, and relaxation // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – V. 99. N. 18. – P. 6767-6776.
136. Heller J. M., Hamm R. N., Birkhoff R. D., Painter L. R. Collective oscillation in liquid water // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – V. 60. N. 9. – P. 3483-3486.
137. Hubbard J., Beeby J. L. Collective motion in liquids // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1969. – V. 2. N. 3. – P. 556-571.
138. Bryk T., Mryglod I. Generalized hydrodynamics of binary liquids: Transverse collective modes // *Physical Review E*. – 2000. – V. 62. N. 2. – P. 2188-2199.

139. Winter R., Pilgrim C., Hensel F. The static and dynamic structure factor of expanded liquid alkali metals // *Le Journal de Physique IV*. – 1991. – V. 1. N. C5. – P. 45-50.
140. Copley J. R. D., Rowe J. M. Density fluctuations in liquid rubidium. I. Neutron-scattering measurements // *Physical Review A*. – 1974. – V. 9. N. 4. – P. 1656-1666.
141. Aihara T., Kawazoe Y., Masumoto T. Molecular dynamics simulation for binary amorphous Zr-Ni alloys // *Journal of non-crystalline solids*. – 1996. – V. 205. – P. 875-878.
142. Vora A. M. Vibrational dynamics of Zr-based bulk metallic glasses // *Frontiers of Materials Science in China*. – 2009. – V. 3. N. 3. – P. 285-300.
143. Bryk T., Mryglod I. Concentration fluctuations and boson peak in a binary metallic glass: A generalized collective modes study // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. N. 17. – P. 174205-12.
144. Hafner J., Krajci M. Propagating and localized vibrational modes in Ni-Zr glasses // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V. 6. N. 25. – P. 4631-4654.
145. Волошин В. П., Желиговская Е., Маленков Г., Наберухин Ю. Структурная неоднородность аморфного льда низкой плотности и ее влияние на динамику молекул воды // *Журнал Структурной Химии*. – 2001. – Т. 42 – С. 948-957.
146. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. Структурная неоднородность аморфного льда высокой плотности // *Журнал Структурной Химии*. – 2002. – Т. 43 – С. 844-850.
147. Боровков А.В., Антипова М.Л., Петренко В.Е., Кесслер Ю.М. Влияние на структуру модельной жидкости учета водородных связей в потенциале парного взаимодействия вода — вода // *Журнал Структурной Химии*. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 678-682.
148. Stephens R. B. Intrinsic low-temperature thermal properties of glasses // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. N. 2. – P. 852-865.

149. Hunklinger S., Arnold W. *Physical Acoustics*. – New York: Academic Press, 1976. – V. 12. – 155c.
150. Rothenfusser M., Dietsche W., Kinder H. Linear dispersion of transverse high-frequency phonons in vitreous silica // *Physical Review B*. – 1983. – V. 27. N. 8. – P. 5196-5198.
151. Zaitlin M. P., Anderson A. C. Phonon thermal transport in noncrystalline materials // *Physical Review B*. – 1975. – V. 12. N. 10. – P. 4475-4486.
152. Flubacher P., Leadbetter A. J., Morrison J. A., Stoicheff B. P. The low-temperature heat capacity and the Raman and Brillouin spectra of vitreous silica // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1959. – V. 12. N. 1. – P. 53-65.
153. Rufflé B., Etrillard J., Toudic B., Ecolivet C., Coddens G., Ambroise J. P., Gueguenand E., Marchand R. Comparative analysis of the fast dynamics in the supercooled nonfragile glass-forming liquid Na_{0.5}Li_{0.5}PO₃ observed by coherent neutron scattering // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. N. 18. – P. 11546-11552.
154. Yannopoulos S. N., Papatheodorou G. N., Fytas G. Low-energy excitations in noncrystalline arsenic trioxide // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 107. N. 5. – P. 1341-1349.
155. Yannopoulos S. N., Papatheodorou G. N., Fytas G. Light-scattering study of slow and fast dynamics in a strong inorganic glass former // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60. N. 22. – P. 15131-15142.
156. Quitmann D., Soltwisch M. Intermediate-range order and the liquid↔ glass transformation // *Philosophical Magazine B*. – 1998. – V. 77. N. 2. – P. 287-296.
157. Klamt A., Schuurmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1993. N. 5. – P. 799-805.

158. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // *Chemical reviews*. – 2005. – V. 105. N. 8. – P. 2999-3094.
159. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C - PCM solvation model // *Journal of computational chemistry*. – 2003. – V. 24. N. 6. – P. 669-681.
160. Dyer K. M., Perkyuns J. S., Pettitt B. M. A site-renormalized molecular fluid theory // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127. N. 19. – P. 194506-14.
161. Jorgensen W. L. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – V. 103. N. 2. – P. 335-340.
162. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J. Interaction models for water in relation to protein hydration // *Intermolecular Forces* (ed. Pullman B.). – 1981. – P. 331-342.
163. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 79. N. 2. – P. 926-935.
164. Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. The missing term in effective pair potentials // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. N. 24. – P. 6269-6271.
165. Toukan K., Rahman A. Molecular-dynamics study of atomic motions in water // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. N. 5. – P. 2643-2648.
166. Praprotnik M., Janezic D., Mavri J. Temperature dependence of water vibrational spectrum: a molecular dynamics simulation study // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – V. 108. N. 50. – P. 11056-11062.
167. Bernal J. D., Fowler R. H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // *Journal of Chemical Physics*. – 1933. – V. 1. N. 8. – P. 515-548.

168. Jorgensen W. L. Revised TIPS for simulations of liquid water and aqueous solutions // *The Journal of Chemical Physics*. – 1982. – V. 77. N. 8. – P. 4156-4163.
169. Horn H. W., Swope W. C., Pitner J. W., Madura J. D., Dick T. J., Hura G. L., Head-Gordon T. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. N. 20. – P. 9665-9678.
170. Abascal J. L. F., Sanz E., Fernández R. G., Vega C. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. N. 23. – P. 234511-9.
171. Abascal J. L. F., Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123. N. 23. – P. 234505-12.
172. Stillinger F. H., Rahman A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – V. 60. N. 4. – P. 1545-1557.
173. Mahoney M. W., Jorgensen W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 112. N. 20. – P. 8910-8922.
174. Rick S. W. A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. N. 13. – P. 6085-6093.
175. Nada H., van der Eerden J. P. J. M. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of H₂O // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. N. 16. – P. 7401-7413.
176. Abascal J. L., Fernández R. G., Vega C., Carignano M. A. The melting temperature of the six site potential model of water // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 125. N. 16. – P. 166101-2.

177. Haile J. M. Molecular dynamics simulation. – New York: John Wiley and Sons, 1992. – V. 27. – 489с.
178. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 400с.
179. Белослудов В. Р., Лаврентьев М. Ю., Сыскин С. А., Дядин Ю. А. Решеточная динамика льдов Ih и Ic и каркаса клатратного гидрата кубической структуры I. – Новосибирск: Препринт ИНХ СО АН СССР, 1987. – 43с.
180. Venkataraman G., Sahni V. C. External vibrations in complex crystals // Reviews of Modern Physics. – 1970. – V. 42. N. 4. – P. 409-470.
181. Годунов С. К. Решение систем линейных уравнений. – Новосибирск: Наука, 1980. – 177с.
182. Gill P. E., Murray W., Wright M. H. Practical optimization. – London: Academic press, 1981. – 431с.
183. Watson G. M., Tschaufeser P., Wall A., Jackson R. A., Parker S. C. Computer Modeling in Inorganic Crystallography. Ed. Carlow C. R. A. – San Diego: Academic Press, 1997. – 340с.
184. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс. – Москва: Радио и связь, 1988. – 128с.
185. 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.
186. Гец К. В., Субботин О. С. Теоретическое исследование амплитудных свойств коллективных колебаний аморфных льдов // Вестник НГУ, Физика. – 2013. – Т. 8, №. 2. – С. 102-108.
187. Гец К. В. Численное моделирование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Материалы XLVI международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Физика, НГУ, Новосибирск, 2008 г. – С. 55-56.

188. 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 г. – С. 112.
189. Гец К. В. Теоретическое исследование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Материалы XLVIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Физика, НГУ, Новосибирск, 2010 г. – С. 148.
190. Гец К. В. Теоретическое исследование динамических свойств аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности // Всероссийская конференция, посвященная 110-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР П.Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики», Тезисы докладов, ИНХ им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск, 2009 г. – С. 81-82.
191. 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 года, Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Тезисы докладов, 2010 г. – С. 67.
192. 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 malfunctional multicomponent materials», Program and abstracts book, ИНХ им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск, 2010 г. – P. 37(9).
193. 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.

194. 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. 104306-9.
195. Skold K. Neutron scattering. – London: Academic Press, 1986. – V. 23. – P. 1-95.
196. 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.
197. 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 г.* – P. 84-85 (32-33).
198. 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 г.* – С. 89.
199. Гец К. В. Расчёт дисперсионных кривых аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотностей // *VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012», Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2012 г.* – С. 236.
200. 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 г.* – P. 28.
201. 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 г. – P. 33.
202. 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 г. – P. 63.
203. 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 г. – P. 36.
204. 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 г. – P. 33.
205. 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 (ACCMS WgM 2014), Program and Abstracts, Астана, 2014 г. – P. «Oral-4» (44).