

Модифицированная молекулярная модель для описания конденсированных фаз тяжелой воды

В. Р. Белослудов, К. В. Гец¹⁾, Р. К. Жданов, Ю. Ю. Божко, О. С. Субботин

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 15 июля 2022 г.

После переработки 27 июля 2022 г.

Принята к публикации 27 июля 2022 г.

В рамках метода решеточной динамики предложена простая трехточечная модель тяжелой воды, полученная путем оптимизации теплового расширения и температуры плавления дейтерированого льда гексагональной структуры I_h к экспериментальным значениям через параметры леннард-джонсовского и кулоновского потенциалов между узлами с фиксированными зарядами, описывающих межмолекулярные взаимодействия молекул воды. Метод решеточной динамики учитывает энергию нулевых колебаний, что позволяет более точно производить построение термодинамических функций. В работе приведены результаты расчета плотности колебательных состояний, температурной зависимости линейных размеров элементарной ячейки и температуры плавления льда I_h при различной концентрации молекул D_2O .

DOI: 10.31857/S1234567822170086, EDN: jtaopa

Введение. Тяжелая вода – это вода, в которой атомы водорода (протий, 1H) замещены изотопами водорода 2H или, другими словами, дейтерием (D) с ядром, состоящим из одного протона и одного нейтрона. В результате молекулярная масса тяжелой воды выше, чем у обычной воды примерно на 11%. Несмотря на почти идентичные структуры, образуемые молекулами H_2O и D_2O , тяжелая и обычная вода имеют различие в некоторых физических свойствах. При этом различия свойств тяжелой воды по сравнению с обычной водой более значительные, чем просто изменение массы молекулы, в рамках классической концепции механической теории жидкой воды [1]. Дейтерий, из-за своей массы имеет более низкую энергию нулевых колебаний, что делает “дейтериевую связь” более сильной, чем “водородная связь” [2]. Эта разница может быть причиной более прочной структуры тяжелой воды [3, 4]. При относительно высоких температурах вязкость и теплоемкость D_2O более значительны, чем аналогичные параметры в H_2O [5]. Кроме этого, D_2O имеет повышенную температуру плавления по сравнению с H_2O , а максимальная плотность D_2O достигается при температуре 11.2 °C вместо 4 °C [5]. Изотопический эффект проявляется не только в изменении макроскопических свойств, но может быть обнаружен и на квантовом уровне [6, 7].

Начиная с открытия дейтерия [8] в 1932 г. и его выделения в чистом виде в 1933 г. с помощью элект-

тролиза, вплоть до настоящего времени тяжелая вода находится в центре внимания большого количества физико-химических исследований [9], так как тяжелая вода играет значительную роль во многих природных и технологических процессах. Одним из важных свойств тяжелой воды является то, что она практически не поглощает нейтроны, поэтому может использоваться в качестве замедлителя нейтронов и одновременно теплоносителем в ядерных реакторах.

Для проведения численных экспериментов требуется иметь точную модель молекулы воды, которая воспроизводит требуемые физико-химические свойства, например, плотность, электрическую восприимчивость, энергетические параметры, коэффициент диффузии и пр. За последние несколько десятилетий было разработано множество различных моделей H_2O [10]. Например, трехточечная модель воды SPC (*Single Point Charge*), предложенная Берендсеном и соавторами в 1981 г., была одной из первых моделей, но до сих пор широко используется [11]. Позднее данная модель была доработана, что вылилось в создание модели SPC/E [12].

Создание моделей тяжелой воды, необходимое для воспроизведения экспериментальных свойств D_2O , проходило не так интенсивно и стратегия исследований заключалась не в создании новых моделей с нуля, а в перепараметризации уже существующих моделей H_2O , сохраняя их специфические характеристики. Так, модель для тяжелой воды на основе модели SPC/E, обозначенная как SPC/HW [3], была создана путем изменения заряда

¹⁾e-mail: gets@niic.nsc.ru

Таблица 1. Сравнительные значения зарядов на атомах кислорода q_O и водорода q_H , пространственной σ и энергетической ϵ констант потенциала Леннард–Джонса, а также внутримолекулярных угла водород–кислород–водород α_{HON} и расстояния кислород–водород d_{OH} для потенциалов SPC/E_{mod}-HW, SPC/E_{mod}, SPC/HW и SPC/E

	SPC/E _{mod} -HW	SPC/E _{mod}	SPC/HW	SPC/E
$q_H, e $	+0.435	+0.4238	+0.435	+0.4238
$q_O, e $	-0.87	-0.8476	-0.87	-0.8476
$\sigma, \text{Å}$	3.1781	3.1556	3.166	3.166
$\epsilon, \text{кДж/моль}$	0.65063	0.65063	0.650	0.650
$\alpha_{\text{HON}}, ^\circ$	109.47	109.47	109.47	109.47
$d_{\text{OH}}, \text{Å}$	1	1	1	1

на атоме кислорода q_O с $-0.8476 |e|$, принятом в модели SPC/E, до $-0.87 |e|$, оставляя все остальные параметры за исключением массы водорода без изменений. Моделирование при помощи молекулярной динамики, выполненное с потенциалом SPC/HW показывает хорошее согласие с экспериментальными значениями по основным свойствам тяжелой воды. Кроме этого, имеются адаптации под тяжелую воду других известных потенциалов обычной воды [3].

Несмотря на то, что методы рентгеноструктурного анализа [13] значительно продвинулись, классические рентгеноструктурные методы до сих пор активно используются. При изучении водных кристаллических структур, образование исследуемого вещества может производиться с использованием D₂O вместо H₂O, так как такая замена позволяет определить положение не только атомов кислорода, но и дейтерия, что связано с большей площадью сечения рассеяния дейтерия [14], а также она позволяет исследовать изотопический эффект. Так, например, представлены результаты исследования при помощи рентгеновских и нейтронных методов структур льдов [15] и гидратов [16], полученных из тяжелой воды.

В данной работе ставится задача построения потенциала дейтерированной воды для описания структурных и термодинамических свойств льдов, а также исследовать изотопический эффект, основываясь на экспериментальных данных (температура плавления и тепловое расширение).

Детали вычислений. Для описания межмолекулярного взаимодействия молекул тяжелой воды в рамках метода решеточной динамики в квазигармоническом приближении был разработан трехточечный потенциал SPC/E_{mod}-HW на основе модифицированного потенциала SPC/E, который здесь называется SPC/E_{mod}. Потенциал SPC/E_{mod} [17] показал наибольшую точность при описании термодинамических свойств льда и газовых гидратов [18] по сравнению с немодифицированным потенциалом

SPC/E [12] и другими часто используемыми потенциалами. Величины заряда предлагаемого потенциала SPC/E_{mod}-HW были взяты из потенциала SPC/HW, разработанного для описания тяжелой воды [3], в то время как остальные силовые константы остались равными константам из потенциала SPC/E_{mod}. Для описания молекул H₂O в данной работе используется потенциал SPC/E_{mod}. Параметры разработанного и исходных потенциалов приведены в табл. 1. Молекулы воды считались жесткими. Параметры потенциала Леннард–Джонса между разными типами атомов определялись при помощи комбинаторных правил Лоренца–Берселота [19, 20].

Модель льда I_h состояла из 128 молекул H₂O. Протоны были расставлены случайным образом, но в соответствии с правилом Бернала–Фаулера [21] с минимальным значением суммарного дипольного момента решетки. Составы с различным содержанием молекул тяжелой воды получались случайной заменой определенного числа молекул H₂O на молекулы D₂O.

Восстановление термодинамических потенциалов льдов производилось с использованием методов решеточной динамики в квазигармоническом приближении [22], которые позволяют учитывать квантовые эффекты, например, нулевые колебания. Для этого был получен оптимизированный по потенциальной энергии набор структур с различным набором объемов элементарной ячейки для получения уравнения состояния. Использование метода решеточной динамики позволяет непосредственно вычислять вектора собственных колебаний частиц, для применения критерия Линдемманна [23, 24] при нахождении температуры плавления льдов, а также вычислять энергию Гельмгольца на основе колебательных данных.

Результаты и обсуждение. Собственные частоты колебаний, как и собственные вектора колебаний, являются критически важными для восстановления термодинамических параметров системы и расчета температуры плавления кристаллической

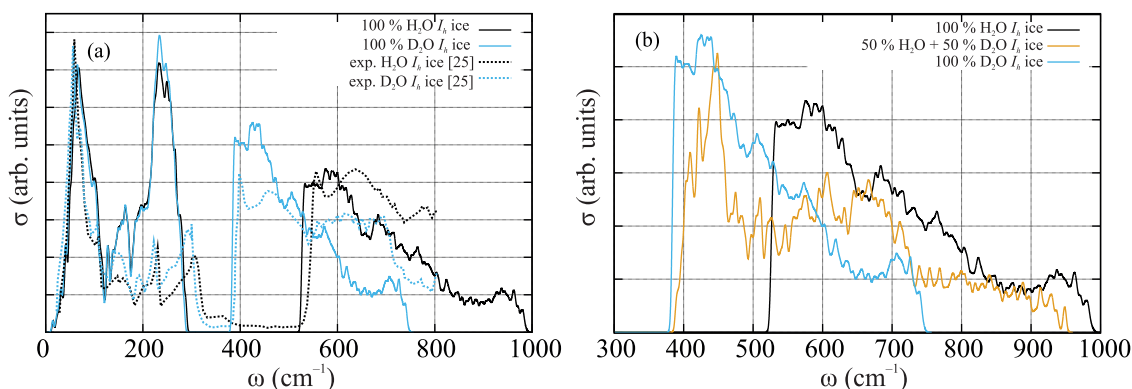


Рис. 1. (Цветной онлайн) Расчетная плотность колебательных состояний σ (сплошные линии) льда I_h , состоящего только из молекул H_2O (черные линии), только из молекул D_2O (синие линии), и смеси 50 % H_2O + 50 % D_2O (оранжевые линии). Пунктирными линиями показаны результаты экспериментальных исследований (a) для обычного и “тяжелого” льда I_h [25]. Изменение спектра вращательных колебаний (b) при повышении концентрации D_2O . Данные приведены для температуры 270 К и давления 1 бар

решетки, используя критерий Линдемманна. На рисунке 1 приведено сравнение плотности колебательных состояний обычного льда и льда, образованного тяжелой водой в сравнении с экспериментальными данными по аналогичным системам (рис. 1a). Можно видеть, что расчетные данные достаточно точно [25] описывают положение и ширину щели между трансляционными и вращательными колебаниями. Более того, положение основных расчетных пиков в области до 300 см^{-1} совпадает с экспериментальными данными. Таким образом, можно говорить о точности разработанного теоретического описания. Можно видеть, что рассчитанная трансляционная область спектра от 0 до $\sim 300\text{ см}^{-1}$ не претерпевает значительных изменений при замене H_2O на D_2O . Основное различие заключается в изменении области вращательных колебаний (рис. 1b): при повышении концентрации D_2O появляются низкочастотные вращательные колебания в области от ~ 380 до $\sim 520\text{ см}^{-1}$ из-за значительно возросшего момента инерции молекул. В чистом D_2O льду, где отсутствуют молекулы H_2O , верхняя граница области высокочастотных вращательных колебаний снижается с ~ 1000 до $\sim 750\text{ см}^{-1}$. Таким образом, спектр вращательных колебаний льда в общих чертах является суперпозицией спектров предельных вариантов концентрации.

Расчет свободной энергии позволяет получить уравнение состояния системы, из которого можно определить зависимость объема элементарной ячейки от температуры при заданном давлении. В данной работе фокус исследования был направлен на модификацию потенциала SPC/E таким образом, чтобы он хорошо описывал как температурное расши-

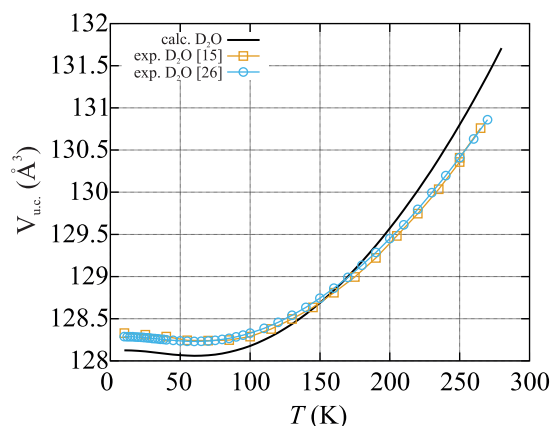


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость объема элементарной ячейки $V_{u.c.}$ D_2O льда I_h при атмосферном давлении. Черная линия соответствует расчетным данным. Оранжевой линией с квадратными маркерами и синей линией с круглыми маркерами показаны результаты экспериментальных исследований [15] и [26] соответственно

рение системы, так и температуру плавления D_2O льда I_h . На рисунке 2 представлены расчетные объемы элементарных ячеек тяжелого льда в сравнении с данными эксперимента при атмосферном давлении. Видно, что отличие расчетного значения объема элементарной ячейки от экспериментальных данных не превосходит -0.2 \AA^3 при низкой температуре и $+0.8\text{ \AA}^3$ при высокой температуре, что является достаточно точным для описания термодинамических свойств льда на основе тяжелой воды, так как для SPC/E_{mod} расхождение с экспериментальными данными больше [18]. При этом потенциал SPC/HW

недооценивает объем элементарной ячейки более чем на 2 \AA^3 .

Рассчитанный максимум плотности льда I_h достигается при температуре $\sim 60 \text{ K}$, что показано на рис. 2 и совпадает с экспериментальными значениями $59\text{--}60 \text{ K}$ [26], что так же указывает на высокую точность новой модели.

На рисунке 1 было показано, что в H_2O и D_2O льдах VDOS трансляционных колебаний совпадают. Мы предполагаем, что в рассматриваемой области температуры именно эти колебания имеют наибольшие вектора смещения, увеличение которых приводит к разрушению структуры. Несмотря на то, что молекулы H_2O и D_2O описываются разными потенциалами, величины межмолекулярных расстояний остаются близкими, поэтому можно предположить, что критерий Линдемманна H_2O и D_2O льдов должен совпадать в точке плавления. Взяв за реперное значение критерия для льда H_2O при температуре 273.15 K , были найдены значения температуры, при которых величины критерия Линдемманна льдов различного состава равны реперному значению. На рисунке 3 представлена температура плавления льда I_h с ее линейной аппроксимацией в зависимости от концентрации D_2O . Можно видеть, что эта зависимость имеет схожий с линейным характер, учитывая, что экспериментальные образцы льда D_2O содержат небольшую долю H_2O ($\sim 0.1 \%$).

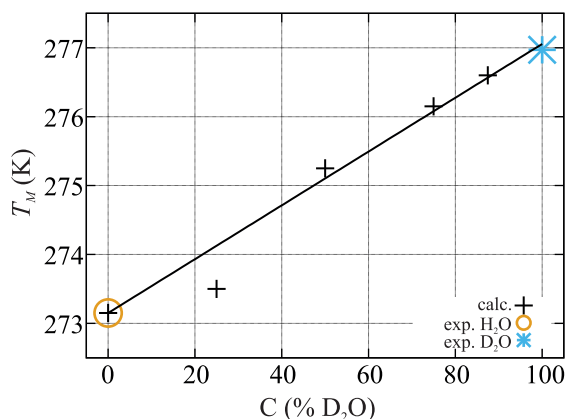


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость температуры плавления T_M льда I_h от процентной доли молекул D_2O в его структуре при атмосферном давлении. Черная линия аппроксимирует результаты расчета (плюсы). Круг показывает температуру плавления H_2O льда I_h , звезда показывает температуру плавления D_2O льда I_h .

Выводы. В работе предложена трехточечная модель, основанная на модели SPC/E, для описания молекулы D_2O , которая позволяет в рамках метода решеточной динамики описывать динамические и

термодинамические свойства конденсированных фаз воды с высокой точностью. Показано соответствие объема элементарной ячейки в зависимости от температуры с экспериментальными данными. Помимо этого, разработанный потенциал позволяет находить температуру плавления льда в зависимости от концентрации тяжелой воды в нем.

Предложенный подход использует описание динамических и термодинамических свойств твердого тела в отличие от других подходов, в которых используется описание свойств жидкой фазы. Поэтому представленный потенциал в большей степени предназначен для описания твердых фаз тяжелой воды.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект # 121031700321-3.

1. W. E. Thiessen and A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **77**(5), 2656 (1982).
2. S. Herrig, M. Thol, A. H. Harvey, and E. W. Lemmon, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**(4), 043102 (2018).
3. J. R. Grigera, *J. Chem. Phys.* **114**(18), 8064 (2001).
4. J. L. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**(23), 234505 (2005).
5. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC, Boca Raton FL, London (2003), v. 84.
6. P. V. Enkovich, V. V. Brazhkin, and S. G. Lyapin, *JETP Lett.* **110**(10), 687 (2019).
7. P. V. Enkovich, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, and S. M. Stishov, *JETP* **128**(2), 207 (2019).
8. H. C. Urey, F. G. Brickwedde, and G. M. Murphy, *Phys. Rev.* **39**(1), 164 (1932).
9. V. C. Chamorro, C. Tempra, and P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **125**(17), 4514 (2021).
10. J. B. Linse and J. S. Hub, *J. Chem. Phys.* **154**(19), 194501 (2021).
11. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans, *Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration, in Intermolecular forces*, Springer, Dordrecht (1981), p. 331.
12. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**(24), 6269 (1987).
13. M. K. Eseev, V. I. Matveev, and D. N. Makarov, *JETP Lett.* **114**(7), 387 (2021).
14. E. O. Wollan, W. L. Davidson, and C. G. Shull, *Phys. Rev.* **75**(9), 1348 (1949).
15. K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* **50**(6), 644 (1994).
16. M. Kida, M. Watanabe, Y. Jin, and J. Nagao, *J. Chem. Eng. Data* **60**(6), 1939 (2015).

17. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, K. V. Gets, Y. Y. Bozhko, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. C* **124**(34), 18474 (2020).
18. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, K. V. Gets, O. S. Subbotin, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, *Energy Fuels* **34**(10), 12771 (2020).
19. H. A. Lorentz, *Ann. Phys.* **248**(1), 127 (1881).
20. D. Berthelot, *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences* **126**, 1703 (1898).
21. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**(8), 515 (1933).
22. R. K. Zhdanov, V. R. Belosludov, Y. Y. Bozhko, O. S. Subbotin, K. V. Gets, and R. V. Belosludov, *JETP Lett.* **108**(12), 806 (2018).
23. H. Böttger, *Principles of the theory of lattice dynamics*, Academie-Verlag, Berlin (1983).
24. A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic press, N.Y. (1963), v. 3.
25. J. Li, *J. Chem. Phys.* **105**(16), 6733 (1996).
26. A. D. Fortes, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **74**(2), 196 (2018).