

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{H}_2\text{O}$ НА $\text{T}_2\text{O}$ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МАКСИМУМ ПЛОТНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА $I_h$ В РАМКАХ МЕТОДА РЕШЁТОЧНОЙ ДИНАМИКИ

В. Р. Белослудов<sup>a</sup>, К. В. Гец<sup>a\*</sup>, Р. К. Жданов<sup>a</sup>, Ю. Ю. Божко<sup>a</sup>, Ё. Кавазое<sup>b,c,d\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University  
980-8579, Aoba-ku, Sendai, Japan*

<sup>c</sup> *Department of Physics and Nanotechnology, SRM Institute of Science and Technology  
603203, SRM Nagar, Kattankulathur, Kancheepuram District, Tamil Nadu, India*

<sup>d</sup> *School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology  
30000, Suranari, Mueang Nakhon Ratchasima District, Nakhon Ratchasima, Thailand*

Поступила в редакцию 17 октября 2022 г.,  
после переработки 17 октября 2022 г.  
Принята к публикации 31 октября 2022 г.

Исследован изотопический эффект, связанный с заменой молекул воды на молекулы сверхтяжёлой воды во льде  $I_h$ , при помощи метода решёточной динамики в квазигармоническом приближении с использованием модифицированного для воспроизведения свойств сверхтяжёлой воды жёсткого трёхточечного потенциала. Показано, что значительные изменения плотности колебательных состояний при замене 12.5%, 50% и 100% молекул воды происходят только в области либрационных колебаний. Рассчитана температурная зависимость плотности сверхтяжёлого льда и предсказан максимум плотности этого льда при температуре около 60 К. Построена зависимость температуры плавления ( $\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2\text{O}$ )-льда  $I_h$  от концентрации молекул  $\text{T}_2\text{O}$  в его структуре и показана линейность этой зависимости.

DOI: 10.31857/S0044451023040107  
EDN: LWOQKN

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхтяжёлая вода ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ) состоит из двух атомов трития (Т) и одного атома кислорода.  $\text{T}_2\text{O}$  в отличие от тяжёлой воды ( $\text{D}_2\text{O}$  или  $^2\text{H}_2\text{O}$ ) почти не распространена в природе, что сказывается на меньшей изученности её фундаментальных свойств по сравнению с обычной и тяжёлой водой, однако стоит отметить активное использование  $\text{T}_2\text{O}$  для изучения биологических процессов и её влияния на них: сверх-

тяжёлая вода способна активно участвовать в метаболизме живых существ и является радиоактивной. Работа с такой водой требует соблюдения мер безопасности и наличия технологии устранения последствий аварий и техногенных катастроф. Очистка воды от загрязнения  $\text{T}_2\text{O}$  является актуальной проблемой атомных электростанций и ядерных полигонов. В настоящее время для отделения сверхтяжёлой воды от обычной предлагается метод на основе гидратообразования [1], основанный на различии термодинамической устойчивости гидрата в зависимости от изотопного состава. Изотопический эффект смещения равновесной температуры образования гидратов может быть фундаментальным принципом выделения  $\text{T}_2\text{O}$  из изотопной смеси.

\* E-mail: gets@niic.nsc.ru

\*\* Y. Kawazoe

Образуемые обычной, тяжёлой (HW) и сверхтяжёлой (SHW) водой структуры льдов практически идентичны, однако их физические свойства различаются сильнее, чем может вызвать только лишь изменение массы молекул [2]. Так, например, энергия нулевых колебаний молекулы  $D_2O$  ниже, чем в молекулах  $H_2O$ , поэтому образуемый между этими молекулами аналог водородной связи сильнее [3], что может быть причиной повышения температуры плавления льда  $I_h$  на основе тяжёлой воды, теплоёмкости и вязкости тяжёлой воды, а также температуры, при которых достигается максимальная плотность жидкой фазы тяжёлой воды [4] по сравнению с  $H_2O$ . В целом, изотопический эффект может быть обнаружен и на квантовом уровне [5, 6].

Использование теоретических методов для изучения сверхтяжёлой воды представляется наиболее оптимальным. Для исследования макроскопических свойств конденсированных фаз воды на основе классического описания взаимодействия между молекулами посредством сил Кулона и ван дер Ваальса с параметрами потенциалов, учитывающих квантовые эффекты, было разработано множество молекулярно-динамических потенциалов, основанных на 3-, 4- и 5-точечных моделях воды [7–9], а также небольшое количество потенциалов, основанных на 2- [10] и 6-точечных [11] моделях, разработанных для изучения отдельных свойств воды. Из-за того, что геометрия и электронная структура молекул  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$  являются схожими, наиболее оптимальным способом для описания молекул тяжёлой и сверхтяжёлой воды является перепараметризация имеющихся моделей молекулы обычной воды. Имеющиеся для тяжёлой и сверхтяжёлой воды потенциалы [12–14] хорошо описывают свойства жидкой фазы, однако для описания твёрдой фазы  $D_2O$  и  $T_2O$  их точности недостаточно, в частности, для воспроизведения температуры плавления, что является важным при разработке методов сепарации воды по изотопам. Однако было показано, что простое укорачивание длин связей  $O-D$  и  $O-T$  соответственно в конденсированных фазах  $D_2O$  и  $T_2O$ , по сравнению с длиной связи  $O-H$  в конденсированной фазе  $H_2O$ , позволяет качественно описывать изотопные эффекты в разумном согласии с экспериментальными данными [12]. В работе [15] предложен трёхточечный потенциал (SPC) для описания изотопического эффекта в дейтерированном льде, в отличие от других потенциалов, описывающих изотопический эффект в жидкой фазе.

Целью данной работы является оценка изотопического эффекта во льде  $I_h$ , состоящего из смесей

молекул  $H_2O$  и  $T_2O$ , на примере изменения динамических свойств и температуры плавления при варьировании концентрации сверхтяжёлой воды. Для этого был разработан и дополнительно апробирован на температурной зависимости плотности льда  $T_2O$   $I_h$  потенциал SPC/ $E_{mod}$ -SHW.

## 2. ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для описания молекул сверхтяжёлой воды в рамках метода решёточной динамики был разработан потенциал  $E_{mod}$ -SHW, параметры которого подбирались аналогично работе [15], где параметры трёхточечного потенциала изначально подбирались для точного описания теплового расширения и температуры плавления льда  $D_2O$ , с помощью критерия Линдемманна, значение которого подбиралось равным значению для обычного льда при температуре 273.15 К. Это было обосновано, во-первых, тем что при изменении изотопного состава наибольшее изменение претерпевает область либрационных колебаний [15], но наибольший вклад при этом при расчёте амплитуды колебаний центров масс дают трансляционные колебания, которые изменяются несущественно при изменении изотопного состава. Во-вторых, величины межмолекулярных расстояний в структурах  $I_h$  также несущественно изменяются при изменении изотопного состава, вследствие чего можно предположить, что величина параметра Линдемманна для льдов различных составов должна совпадать в точке плавления. В данной работе параметры подбирались только для описания экспериментальных данных о температуре плавления льда  $T_2O$ . Параметры этого потенциала, а также потенциалов для описания рассматриваемых в данной работе молекул  $D_2O$  (SPC/ $E_{mod}$ -HW [15]) и  $H_2O$  (SPC/ $E_{mod}$  [16]), параметры оригинального потенциала SPC/ $E$  [17], а также массы атомов H, D и T приведены в таблице. Основой для разработки послужил потенциал SPC/ $E_{mod}$ , показавший наибольшую точность при описании теплового расширения льда [18]. Правила Лоренца–Берцелота [19, 20] были использованы для определения параметров 6–12 взаимодействия между молекулами различного типа. Молекулы воды считались жёсткими.

Модельные суперячейки обычного ( $H_2O$ ), тяжёлого ( $D_2O$ ) и сверхтяжёлого ( $T_2O$ ) льдов структуры  $I_h$ , элементарная ячейка которой состоит из четырех молекул воды, состояли из 32 элементарных ячеек ( $4 \times 4 \times 2$ ). Для проведения расчётов среди всех структур со случайной расстановкой протонов с учётом правила Бернала–Фаулера [21] были выбра-

**Таблица.** Значения энергетической  $\epsilon$  и пространственной  $\sigma$  констант потенциала б–12, зарядов на атомах кислорода  $q_O$  и водорода  $q_H$ , расстояния кислород–водород  $d_{OH}$  и внутримолекулярного угла водород–кислород–водород  $\alpha_{HOH}$  потенциалов SPC/ $E_{mod}$ -SHW, SPC/ $E_{mod}$ -HW [15], SPC/ $E_{mod}$  [16] и SPC/ $E$  [17], а также массы изотопов водорода

	SPC/ $E_{mod}$ -SHW	SPC/ $E_{mod}$ -HW	SPC/ $E_{mod}$	SPC/ $E$
$\epsilon$ , кДж/мол	0.65063	0.65063	0.65063	0.650
$\sigma$ , Å	3.178325	3.1781	3.1556	3.166
$q_O$ ,  e	−0.87224	−0.87	−0.8476	−0.8476
$q_H$ ,  e	+0.43612	+0.435	+0.4238	+0.4238
$d_{OH}$ , Å	1	1	1	1
$\alpha_{HOH}$	109.47°	109.47°	109.47°	109.47°
$m_H$ , Да	3.016	2.014	1.008	1.008

ны имеющие минимальный дипольный момент. Случайная замена молекул обычной воды на молекулы сверхтяжёлой воды позволила получить структуры льда с различным составом.

При помощи метода решёточной динамики были рассчитаны зависимости свободной энергии от объёма путём варьирования объёма модельной ячейки (квазигармоническое приближение) с последующей минимизацией потенциальной энергии систем [22]. Преимуществом данного метода является учёт энергии нулевых колебаний, дающих значительный вклад в общую энергию [23]. Расчёт собственных векторов колебаний из динамической матрицы, определяемой в рамках метода решёточной динамики, позволил в том числе применить критерий Линдемана [24, 25] для определения температуры плавления льдов, учитывая приведённые выше особенности изменения колебательного спектра, вызванные изотопическим эффектом, и структуры льда.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены плотности колебательных состояний льдов, образованных чистыми H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, T<sub>2</sub>O, а также различными смесями H<sub>2</sub>O+T<sub>2</sub>O, и показано, что все структуры имеют почти идентичную плотность в области трансляционных колебаний. Все основные различия спектров содержатся в области вращательных колебаний, что связано с различием моментов инерции молекул H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O и T<sub>2</sub>O: увеличение значения момента приводит к смещению и одновременному сужению области спектра, связанному с вращательными колебаниями бо-

лее тяжёлых молекул. При этом области либрационных колебаний молекул H<sub>2</sub>O во льдах смешанного состава остаются прежними, но их относительный вклад в плотность колебательных состояний снижается. Верхняя граница области либрационных колебаний льда T<sub>2</sub>O сдвигается примерно с 1000 до 650 см<sup>−1</sup>, одновременно с этим ширина щели между трансляционными и вращательными колебаниями уменьшается примерно с 230 до 40 см<sup>−1</sup>, в отличие от более лёгкого льда D<sub>2</sub>O, щель которого снижается приблизительно до 80 см<sup>−1</sup>, а область либрационных колебаний которого остаётся немного более широкой. Более того, при смешанном изотопном составе (например, 87.5% H<sub>2</sub>O + 12.5% T<sub>2</sub>O) можно наблюдать появление изолированных пиков в области щели. Увеличение концентрации T<sub>2</sub>O приводит к уширению данных пиков с последующим их слиянием с основной частью вращательной области спектра.

Имея зависимость свободной энергии от температуры и объёма модельной системы, можно восстановить уравнение состояния данной системы, а значит, и плотности системы. Нами была построена зависимость плотности льдов от температуры в сравнении с данными других исследований (рис. 2) [26–28]. Можно видеть, что отличия расчётных значений плотности льдов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O от известных экспериментальных значений не превышает +0.005 г/см<sup>3</sup> при низкой температуре и −0.01 г/см<sup>3</sup> при высокой температуре. В то же время, расхождение с расчётами, проведёнными методами PIMD (path-integral molecular dynamics) с помощью более сложного гибкого поляризуемого четырёхточечного потенциала q-TIP4P/F, несколько выше, но остаётся

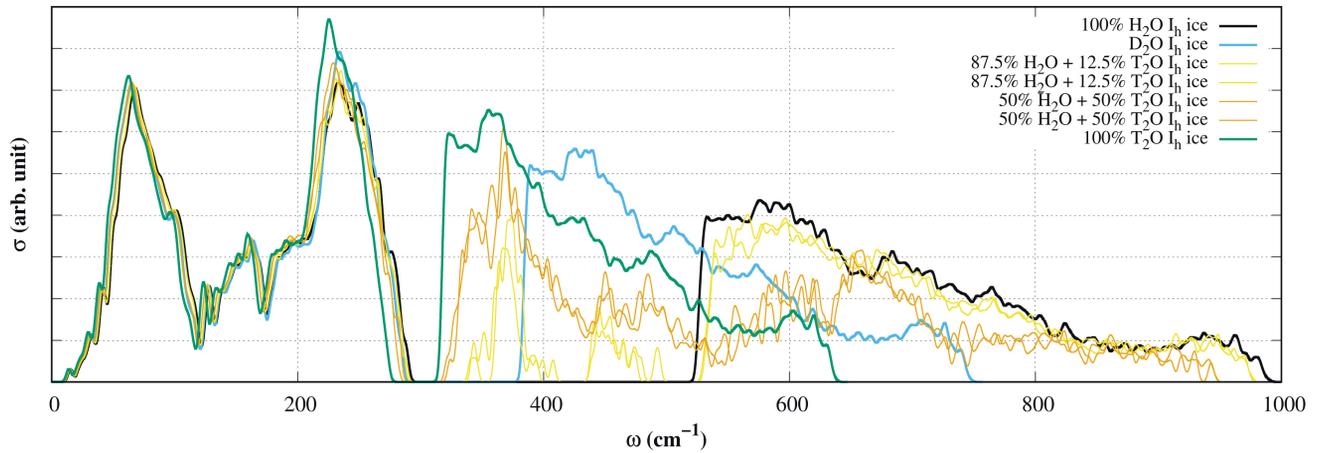


Рис. 1. Расчётная плотность колебательных состояний  $\sigma$  (сплошные линии) льда  $I_h$ , состоящего только из молекул  $H_2O$  (чёрная линия), только из молекул  $D_2O$  (синяя линия), только из молекул  $T_2O$  (зелёная линия), а также нескольких структур для смесей с различным распределением молекул: 87.5%  $H_2O$  + 12.5%  $T_2O$  (жёлтые линии) и 50%  $H_2O$  + 50%  $T_2O$  (оранжевые линии). Данные приведены для температуры 270 К и давления 1 бар

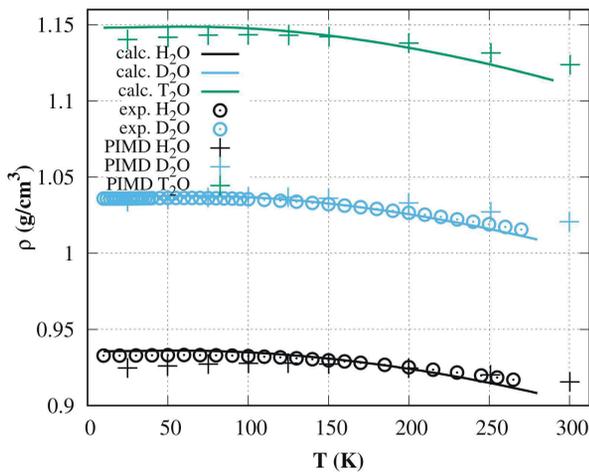


Рис. 2. Температурная зависимость плотности  $\rho$  льда  $I_h$  при атмосферном давлении. Чёрная линия соответствует расчётным данным для  $H_2O$ , синяя — для  $D_2O$ , зелёная — для  $T_2O$ . Круглыми маркерами показаны результаты экспериментальных исследований теплового расширения [26] и [27]. Плюсами показаны результаты моделирования методом молекулярной динамики [28]

ся в пределах погрешности описания экспериментальных значений. Положения максимумов плотности льдов  $H_2O$ ,  $D_2O$  [15] и  $T_2O$ , определённых нами с помощью метода решёточной динамики, лежат в области 60–65 К, в то время как результаты моделирования этих же льдов методом PIMD показывают положения максимумов при 100–115 К [28], что в случае  $H_2O$  и  $D_2O$  значительно выше экспериментальных значений около 60 К [26, 27]. Совпадение максимумов рассчитанных нами кривых с экспериментальными значениями для  $H_2O$  и  $D_2O$  позволяет предположить, что и для  $T_2O$  значение температуры, при котором достигается максимум плотности,

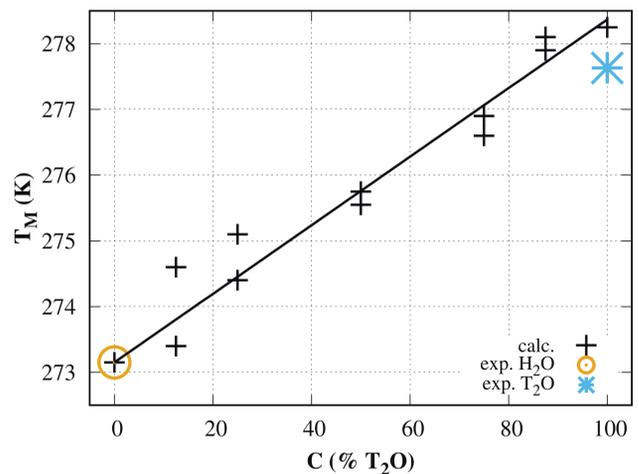


Рис. 3. Зависимость температуры плавления  $T_M$  льда  $I_h$  от процентной доли молекул  $T_2O$  в его структуре при атмосферном давлении. Чёрная линия аппроксимирует результаты расчёта (плюсы). Круг показывает температуру плавления  $H_2O$ -льда  $I_h$ , звезда показывает температуру плавления  $T_2O$ -льда  $I_h$

предсказано верно, и можно говорить о достаточной точности потенциалов  $SPC/E_{mod-SHW}$ ,  $SPC/E_{mod-NW}$  и  $SPC/E_{mod}$  для описания термодинамических свойств льда на основе сверхтяжёлой, тяжёлой и обычной воды, а также льдов со сложным изотопным составом.

Используя подход для определения температуры плавления на основе критерия Линдемана, мы получили зависимость температуры плавления в зависимости от доли молекул  $T_2O$  в системе ( $H_2O+T_2O$ )-льда (рис. 3). Можно видеть, что зависимость температуры от концентрации хорошо описывается линейной зависимостью, однако

присутствует достаточно большой статистический разброс. Основным источником статистического отклонения является погрешность определения минимального расстояния между молекулами воды, используемого в критерии Линдемманна, связанная с конечностью модельной системы. Результаты расчётов температуры плавления для потенциалов TIP4PQ/2005 ( $\text{T}_2\text{O}$ ), TIP4PQ\_ $\text{T}_2\text{O}$  и q-TIP4P/F составляют соответственно 271.8 [12], 263.5 [12] и около 259.2 К [29], что сильно отличается от экспериментального значения 277.6 К. Природа изменения температуры плавления льдов как  $\text{T}_2\text{O}$ , так и  $\text{D}_2\text{O}$ , связана с изменением колебательного спектра за счёт изотопического эффекта.

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе показан изотопический эффект, который вызван повышением концентрации  $\text{T}_2\text{O}$  в структуре льда  $I_h$ :

1. Показано, что при варьировании изотопического состава льда в области трансляционных колебаний положение пиков и верхней границы изменяется не более, чем на 10–15  $\text{см}^{-1}$ . Область либрационных колебаний подвергается сдвигу нижней границы на величину до 200  $\text{см}^{-1}$  при повышении концентрации молекул  $\text{T}_2\text{O}$ . Ширина области либрационных колебаний также зависит от изотопного состава (наличия значительного количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ).

2. Показано, что температура, при которой достигается максимум плотности льда, повышается незначительно, на 1–2 К по сравнению  $\text{H}_2\text{O}$ -льдом при изменении изотопного состава, в отличие от жидкой фазы, где изменение выше 10 К. Предсказано положение максимума плотности  $\text{T}_2\text{O}$ -льда  $I_h$  при температуре около 60 К. Зависимости плотности льда от температуры показали близкое к линейному изменение плотности льда в зависимости от концентрации более тяжёлых изотопов при фиксированной температуре.

3. Рассчитана температура плавления ( $\text{H}_2\text{O}+\text{T}_2\text{O}$ )-льда  $I_h$  в зависимости от концентрации  $\text{T}_2\text{O}$  и показана линейность этой зависимости.

Представленный в данной работе простой трёхточечный модифицированный нами потенциал SPC/ $E_{mod}$ -SHW может быть использован для описания и других твёрдых фаз льда и гидратов на основе сверхтяжёлой воды в рамках метода решёточной динамики, так как он точнее описывает свойства  $\text{T}_2\text{O}$ -льда  $I_h$  в рамках учитывающего нулевые колебания и другие квантовые эффекты метода ре-

шёточной динамики, чем это позволяют сделать любые другие потенциалы.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3). Yoshiyuki Kawazoe благодарит Suranaree University of Technology (SUT), а также Thailand Science Research and Innovation (TSRI) и National Science, Research and Innovation Fund (NSRF) (Проект NRIS номер 90465) за поддержку.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Maruyama and R. Ohmura, *Can. J. Chem. Eng.* **1** (2022).
2. W. E. Thiessen and A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* Thiessen, 2656 (1982).
3. S. Herrig, M. Thol, A. H. Harvey, and E. W. Lemmon, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**, 043102 (2018).
4. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC, Boca Raton FL, London (2003), Vol. 84.
5. П. В. Энкович, В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин, Письма в ЖЭТФ **110**, 687 (2019).
6. П. В. Энкович, В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин, С. М. Стишов, ЖЭТФ **155**, 237 (2019).
7. C. Vega, J. L. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragoes, *Faraday Discuss.* **141**, 251 (2009).
8. J. Zielkiewicz, *J. Chem. Phys.* **123**, 104501 (2005).
9. P. K. Yuet and D. Blankschtein, *J. Phys. Chem. B* **114**, 13786 (2010).
10. K. M. Dyer, J. S. Perkyns, G. Stell, and B. Montgomery Pettitt, *Mol. Phys.* **107**, 423 (2009).
11. H. Nada, *J. Chem. Phys.* **145**, 244706 (2016).
12. C. McBride, J. L. Aragoes, E. G. Noya, and C. Vega, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 15199 (2012).
13. C. McBride, C. Vega, E. G. Noya, R. Ramírez, and L. M. Sesé, *J. Chem. Phys.* **131**, 024506 (2009).
14. S. Habershon, T. E. Markland, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **131**, 024501 (2009).
15. В. П. Белослудов, К. В. Гец, Р. К. Жданов, Ю. Ю. Божко, О. С. Субботин, Письма в ЖЭТФ **116**, 313 (2022).
16. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, K. V. Gets, Y. Y. Bozhko, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. C* **124**, 18474 (2020).

17. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
18. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, K. V. Gets, O. S. Subbotin, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov., *Energy Fuel.* **34**, 12771 (2020).
19. H. A. Lorentz, *Ann. Phys.* **248**, 127 (1881).
20. D. Berthelot, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* **126**, 1703 (1898).
21. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
22. Р. К. Жданов, В. Р. Белослудов, Ю. Ю. Божко, О. С. Субботин, К. В. Гец, Р. В. Белослудов, *Письма в ЖЭТФ* **108**, 821 (2018).
23. K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, and V. R. Belosludov, *J. Phys. Chem. C* **125**, 15659 (2021).
24. H. Böttger, *Principles of the theory of lattice dynamics*, Akademie-Verlag, Berlin (1983).
25. A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic press, New York (1963), Vol. 3.
26. K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* **50**, 644 (1994).
27. A. D. Fortes, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **74**, 196 (2018).
28. C. P. Herrero and R. Ramírez, *J. Chem. Phys.* **134**, 094510 (2011).
29. R. Ramírez and C. P. Herrero, *J. Chem. Phys.* **133**, 144511 (2010).