

УДК 532.516.5:532.69

*В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев***ФАЗОВІ ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВОДИ ПРИ ПЛАВЛЕННІ ЛЬОДУ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Розглянуто процеси фазового перетворення води при плавленні льоду. Проаналізовано можливі структури рідкої води, що відповідають результатам експериментальних вимірювань та комп'ютерного моделювання. Показано, що при плавленні льоду структура триміту розпадається на окремі кластери, час існування яких становить від 2 до 8 пс і підвищується із збільшенням їх молекулярної маси. Різде збільшення щільності рідкої води при 0°C пояснюється утворенням клатратів при впровадженні молекул води в порожнині структури та збільшенням ступеня координації від 4,0 до 4,34. Найбільш стійкими є кластери води, що складаються з 12–20 молекул, суміш яких визначає щільність рідкої фази. Молекули у середині кластерів здатні утворювати додаткові водневі зв'язки з найближчими сусідами, що входять в каркас кластера. Таким чином одна чи дві каркасні молекули можуть мати три акцепторних та два донорних зв'язки типу A_3D_2 . Центральна молекула, скоріше за все, відноситься до типу A_1D_2 чи A_1D_1 . Наведено приклад розрахунку щільності води при урахуванні клатратів і вакансій.

Ключові слова: плавлення льоду, вода, структура, кластер, клатрат, водневий зв'язок, вакансія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-144-5-76-83

Вступ. Характеристика фаз води*Лід*

В даний час відомі три аморфних різновиди та сімнадцять кристалічних модифікацій льоду (тверда фаза речовини H_2O). У цій роботі буде розглянуто лід, що існує при нормальних тисках (близько 0,1 МПа) і температурі трохи нижче 0°C, так званий лід-Ih, що має структуру триміту, рис. 1. Молекули води кристалізуються в гексагональній сингонії триміту: чотири молекули в одному шарі та п'ята – у сусідньому; відстань O–H становить 0,99 Å, кут H–OH близький до тетрадричного 109,5°. Відстань між найближчими молекулами 2,77 Å [1].

Щільність льоду при 0°C становить 0,9167 г/см³. При зниженні температури щільність льоду збільшується до 0,92 г/см³ за –25°C, що свідчить про зменшення міжмолекулярної відстані [2].

Структура льоду Ih визначається будовою молекули води, яка здатна утворювати чотири

водневі зв'язки, по одному на кожен атом водню з позитивними зарядами та дві на атом кисню з негативними зарядами. Таким чином, кожна молекула H_2O оточена чотирма найближчими до неї молекулами, що знаходяться на однакових відстанях від неї, рівних 2,77 Å і розміщені

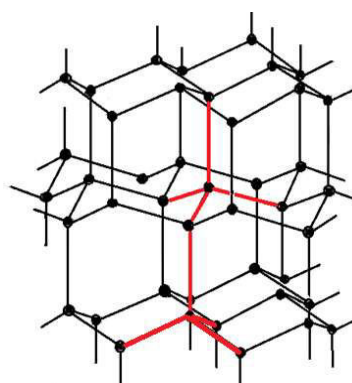


Рис. 1. Розташування атомів кисню (показані точками) у структурі льоду-триміту

© В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

V.G. Nefedov, V.V. Matveev

них у вершинах правильного тетраедра. Молекули води утворюють рівнобедрену трикутну піраміду з атомами кисню на її вершинах.

Шарувата структура льоду та наявність у ній порожнин діаметром 3,16 Å (більше діаметра молекули води!) забезпечують високу пластичність льоду (блоки льоду переміщуються по шарах під дією поздовжнього навантаження), та його малу щільність (коефіцієнт упаковки молекул льоду становить всього 0,34).

Вода

Полярність молекул та наявність на атомах водню та кисню некомпенсованих електричних зарядів забезпечує появу водневих зв'язків, які поєднують окремі молекули у структури, склад яких описується загальною формулою $[H_2O]_x$. Експериментальні дослідження та комп'ютерне моделювання показало можливість існування величезної кількості різних кластерів води: ланцюгових, квазіпланарних кільцеподібних та об'ємних, що складаються з двох, трьох, п'яти, шести, 8–20 молекул води, що мають різний запас енергії та різний час існування, що залежить від температури. У момент плавлення льоду вода зберігає структуру триміту, хоча відстань між молекулами води дещо більша, ніж у льоду і становить за нормальної температури 13°C – 2,92 Å, а за 82°C – 3,05 Å [3].

Незважаючи на збільшення відстані між молекулами у рідкій воді порівняно з льодом, щільність рідкої води більша. При 0°C вона становить 0,99984 г/см³ проти 0,9167 г/см³ у льоді. Це пояснюється тим, що поряд зі структурованими молекулами, існують мономолекули води, що не пов'язані з іншими молекулами води [4], або мають меншу енергію зв'язку. Раніше вважалося, що мономолекули води могли утворювати окрему фазу високої щільності, розподілену між структурованою водою (кластерна теорія Неметі, Шерага), або розподілятися всередині структури рідкої води, що зберігає об'ємну структуру льоду-триміту і збільшує її щільність (клатратна теорія Самойлова).

Оскільки тривалий час пряме визначення кількості мономолекул було неможливим, розрахунок виконується за різними моделями. В результаті, за даними Неметі, Шерага загальна кількість мономолекул залежить від температури і становить близько 20–30% від загальної кількості, 3% за даними [5] та від 9 до 6% залежно від температури – за даними [6].

Можлива структура води з додатковою молекулою у структурі, що відповідає клатрату, наведена на рис. 2,а [7]. Передбачається, що у

воді структура складається з шестигранних кілець, в основі яких лежать тетраедри [8], причому є структури двох типів – льодоподібна, оптимальна для утворення водневих зв'язків між кільцями і щільноупакована. За оцінками, при 0°C структура води на 60% складається із структури триміту, а за 100°C – приблизно на 30%.

Мета роботи

Виявити закономірності перетворення структури льоду в найбільш вірогідні кластерно-клатратні структури води.

Розрахункова частина

Визначення кількості молекул в кластерах води

Якщо розглянути залежність температур кипіння та замерзання від маси речовини, то в гомологічному ряду сполук водню: H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, H₂Po, вода має найменшу молекулярну масу, температури її кипіння та замерзання повинні бути рівними від –70°C до –90°C, але водночас вода найвищу температуру замерзання і кипіння, 0°C і 100°C, відповідно. Її температурам кипіння та замерзання має відповідати речовина з молекулярною масою близько 325 г/моль. З урахуванням того, що молекулярна маса води складає 18 г/моль, можна сказати, що у всьому діапазоні температур при нормальному тиску рідка вода повинна існувати у вигляді стійкого кластеру, що складається приблизно з 18 молекул (H₃₆O₁₈) або суміші кластерів,

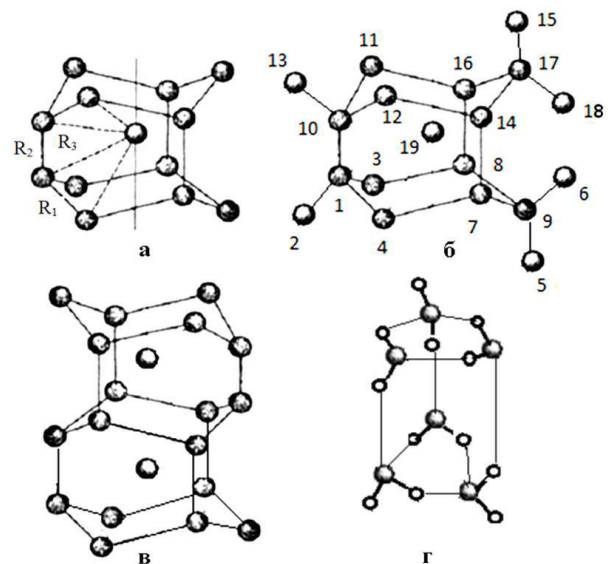


Рис. 2. Структура води: молекула води у порожнині 12-молекулярної структури льоду (а); структура 18-молекулярного кластеру води (б); можлива 18-20 молекулярна структура води-2 з двома додатковими молекулами (в); гексамер води (г)

що мають відповідну середню масу. Можлива «базова» структура такого кластера, що складається з тетраедрів, згідно з даними [8], матиме вигляд наведений на рис. 2,б. Відношення числа Н-зв'язків (12) до числа молекул в кластері (18) для цієї структури $K=1,33$ (для льоду відповідне відношення дорівнює 2).

У роботі [9] методом молекулярної динаміки проаналізовано різні структури молекул у рідкій воді та типи виникаючих водневих зв'язків. Показано, що в структурі води існують як донорні (D), так і акцепторні (A) зв'язки у різному їх співвідношенні. Враховуючи дані табл. 1, можна відзначити, що «базова» структура складається з кілець з шести молекул, наприклад: (10-11-12-14-16-17) та (1-4-3-7-8-9) (рис. 2,б), з яких половина (1, 7, 8, 10, 14, 16) має однакову кількість донорних та акцепторних зв'язків A_2D_2 . Частина молекул має розірвані водневі зв'язки, наприклад, A_1D_2 (11, 17), A_2D_1 (3, 9), загальна кількість яких становить близько 20% (табл. 1).

Відповідно до цих даних можна очікувати, що молекули 2, 5, 6, 13, 15 та 18 (рис. 2,б), що мають більше одного розірваного зв'язку, тобто підвищену енергію, нестійкі і при легко рекомбінують утворюючи інші кластерні структури. Більш стійкою є структура, що складається з трьох кілець (рис. 2,в) та має дев'ять зв'язків A_2D_2 . Більшу стабільність ніж «базовий» може мати кластер з 18 молекул води, який зображе-

но на рис. 2,в і має $K=1,67$. Не можна виключити досить тривале існування таких кластерів, як показано на рис. 2,г ($K=1,5$).

Важливо, що в середину кластерів з 18 молекул можуть впроваджуватися додаткові молекули. Такі молекули здатні утворювати з найближчими молекулами, що входять в каркас кластера (1, 7, 8, 10, 14, 16), який зображено на рис. 2,б, додаткові водневі зв'язки. В цьому випадку одна чи дві перераховані каркасні молекули можуть бути віднесені до класу A_3D_2 . Можливість існування молекул з взаємодіями цього класу підтверджується даними табл. 1. Центральна молекула скоріше за все відноситься до типу A_1D_2 чи A_1D_1 .

На користь припущення про переважне за часом існування кластерів з 12–20 молекул води може служити аналіз залежності «розмір кластера–час існування», наведених у [10] та показаний на рис. 3,а, де на осі ординат відкладено розміри кластерів (кількість молекул у кластері), а на осі абсцис – час існування. Авторами методом молекулярної динаміки здійснено дослідження формування та розпаду кластерів води. В атом-атомних потенціалах автори враховували кулонівські складові та взаємодію Леннарда-Джонса. Аналізувалися кореляційні ефекти руху молекул та характерні часи життя кластерів, який автори визначали як час, протягом якого зберігається не менше половини початкових водне-

Таблиця 1

Вірогідність різних типів взаємодії молекул води (на основі даних [9])

Тип координації	A_1D_1	A_1D_2	A_2D_1	A_2D_2	A_3D_2
Вірогідність утворення, %	13,78	19,45	12,43	43,79	6,16
Кількість взаємодій відповідного типу на 12 молекулярний кластер	1,7	2,3	1,5	5,3	0,7

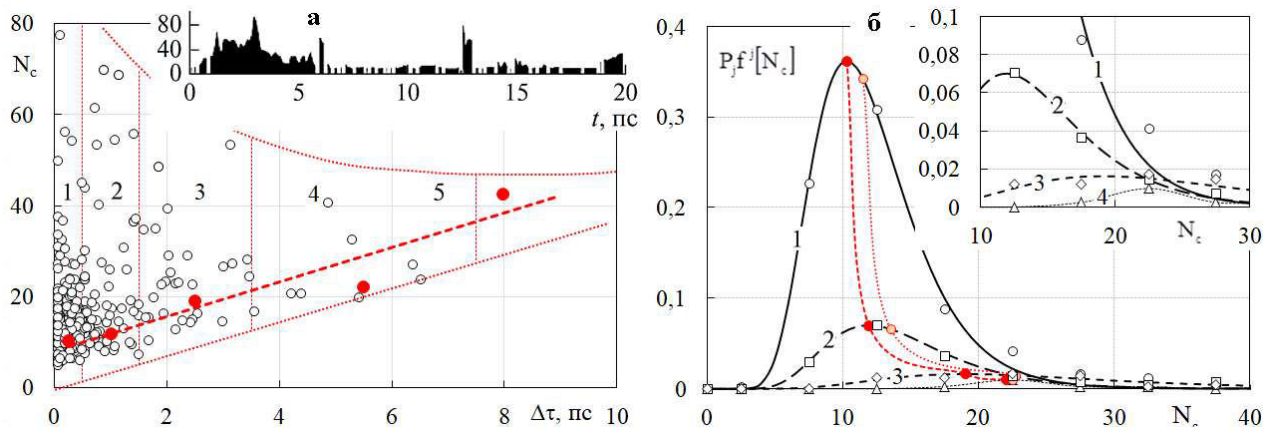


Рис. 3. Залежність числа молекул у кластерах води від часу їх життя (а) і розподіл кластерів за розмірами (б) для різних зон часу існування (позначені цифрами)

вих зв'язків. З наведених у статті залежностей коливання числа молекул в кластерах від часу (рис. 3,а, де зверху наведена одна з 20 наявних залежностей для $T=310$ K) ми спробували оцінити середній розмір кластерів.

Нами за допомогою програми «Grafula-3» (freeware) для кожного кластера було проведено оцифрування коливань числа молекул у кластері, починаючи з моменту його появи. Роздільна здатність за часом 0,05 пс. За отриманими даними знаходили середнє число молекул N_c у кластері N_c залежно від часу життя Δt . Відповідні значення наведено на рис. 3,а. Тонким червоним пунктиром обмежена ділянка, в яку потрапляють отримані значення. З рисунка можна зробити наступні висновки:

- найбільша кількість кластерів містять від 10 до 25 молекул;
- більший час існування характерний для кластерів, що складаються з 30–40 молекул води, хоча їхня частка в загальній кількості відносно невелика.

Фактично нижня межа існування кластерів визначається рівнянням:

$$N_c = 3,64 \cdot \Delta t, \quad [\Delta t] = \text{пс}. \quad (1)$$

Максимальне можливе число молекул у довгоживучих кластерах, навпаки, має тенденцію до зниження. Тобто виживають кластери, розміри яких (або N_c) лежать у досить вузьких межах.

Далі було знайдено розподіл кластерів за розмірами для різних ділянок тривалості існування. Весь діапазон тривалостей існування було розбито на 5 зон (позначено індексом j): 0–0,5; 0,5–1,5; 1,5–3,5; 3,5–7,5 пс та більше 7,5 пс (показано на рис. 3,а). Імовірність кластера потрапити у відповідну зону визначається відношенням числа кластерів, що потрапили до зони n^j ,

до загальної кількості кластерів $N = \sum_j n^j$, тобто

$$P_j = \frac{n^j}{N} = \frac{n^j}{\sum_j n^j}, \quad \sum_j P_j = 1. \quad (2)$$

Значення P_j приблизно рівні для першої зони – 0,71; 2-ї – 0,20; 3-ї – 0,07; ; 4-ї – 0,02. Останньою п'ятою зоною можна знехтувати, оскільки вона містить лише 1 кластер із загального числа $N=410$.

Для кожної зони було розраховано відповідний розподіл за розмірами кластерів. Для цього весь діапазон N_c (0–80) розбили на 16 ділянок та знаходили число кластерів n_i^j , середня кількість молекул N_c в яких знаходилась в інтервалах від $5(i-1)$ до $5i$, $i=1,2,\dots,16$. Нормуючи n_i^j для кожної ділянки розбиття на загальну кількість кластерів у зоні $n^j = \sum_i n_i^j$, отримуємо функцію розподілу числа кластерів за розмірами:

$$f^j[N_c] = f^j\left[5\left(i-\frac{1}{2}\right)\right] = \frac{n_i^j}{n^j} = \frac{n^j}{\sum_i n_i^j}. \quad (3)$$

Тут точки функції розподілу прив'язуються до середини відповідного інтервалу $5(i-1/2)$. На рис. 3,б маркованими точками наведені отримані розподіли, домножені на внесок кожної часової зони $P_j \cdot f^j[N_c]$ що дозволяє наочно зіставити їх вклади. Якщо ці вклади підсумувати, отримаємо загальний розподіл, нормований на одиницю.

Отримані дискретні розподіли були апроксимовані функціями логнормального розподілу:

$$P_j f^j[N_c] = \frac{A}{N_c \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln(N_c/N_m)]^2}{2\sigma^2}\right\}. \quad (4)$$

Методом найменших квадратів знаходилися параметри A , σ , N_m , де σ має сенс дисперсії, а N_m відповідає медіанному значенню N_c . Значення N_c , що відповідає максимуму функції розподілу (мода), обчислюється як:

$$N_c^{\max} = N_m / \exp(\sigma^2). \quad (5)$$

Отримані значення параметрів наведено у табл. 2.

Таблиця 2
Значення параметрів функції розподілу для різних часових зон тривалості існування кластерів

j	1	2	3	4
Δt , пс	0–0,5	0,5–1,5	1,5–3,5	3,5–7,5
A	3,264	0,796	0,356	0,077
σ	0,331	0,357	0,4213	0,141
N_m	11,492	13,5389	22,709	22,499
N_c^{\max}	10,301	11,918	19,021	22,055

Розраховані параметри функції розподілу надані на рис. 3,б. Там же наведено значення функції, що відповідають максимуму N_c^{\max} (зафарбовані маркери) та медіанному значенню N_m (зі світлою фарбовкою). Наведено також криві зміщення цих параметрів зі збільшенням життя кластерів. Відповідна залежність N_c^{\max} для часу життя додано до рис. 3,а.

Слід звернути увагу, що медіанне значення N_m числа молекул води в кластері зростає від ~ 12 до 23 (максимальне значення N_c^{\max} трохи менше) зі збільшенням тривалості існування кластерів. Загалом це узгоджується з раніше висловленим припущенням про середній розмір кластерів за кімнатних температур ~ 18 молекул H_2O .

Плавлення льоду

Сучасні дослідження води проведені методами рентгенівського та нейтронного в розсіювання з використанням метода Монте Карло для інтерпретації результатів в інтервалі температур від 280 до 365 К [11] показують, що перша координаційна сфера зазначеному діапазоні зберігає характерну тетраедричну будову льоду але поступово розширюється при збільшенні температури. Дуга координаційна сфера суттєво розмита. Кут між атомами $O \cdots O \cdots O$ у воді, на відміну від льоду Ih, для якого при температурі 220 К найбільш вірогідне значення кута точно дорівнює тетраедричному куту $109,47^\circ$, а півширина піку приблизно 20° , має максимум вірогідності розподілу при значенні $\sim 102^\circ$ та півширину $\sim 60^\circ$, як видно з рис. 4, де надані функції розподілу ймовірності кутів, що були отримані методом уточнення структури емпіричними потенціалами (Empirical Potential Structure Refinement, EPSR). EPSR – це система комп'ютерних роз-

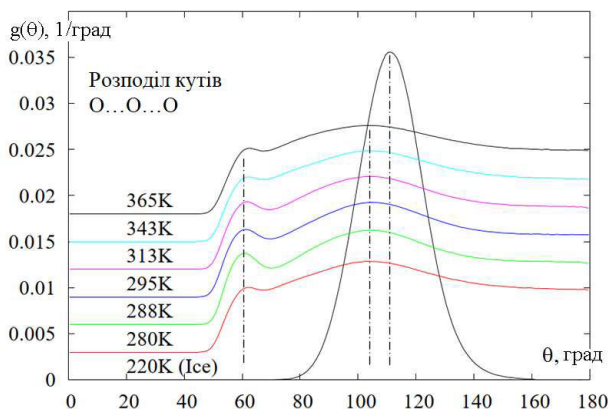


Рис. 4. Розподіл кутів $O \cdots O \cdots O$ у воді при різних температурах та льоду при 220 К за даними роботи [11]

рахунків, що базуються на методі Монте-Карло та призначена для імітації розподілу атомів і молекул, що узгоджується з набором даних розсіювання випромінювання.

Ще більш важливо, що функція розподілу кутів $O \cdots O \cdots O$ у воді має додатковий вузький пік при 60° (напівширина не перевищує 10°), який найбільш чітко виражений при температурі 288 К (15°C) й при перевищенні температури в діапазоні $\sim 313\text{--}342$ К ($40\text{--}79^\circ\text{C}$) поступово стає менш помітним. Це підтверджує отримані раніше рентгеноструктурні данні [2] щодо зростання координаційного числа першої сфери при правлінні льоду та нагріві води. Як видно з рис. 5, що було побудовано за даними [2], координаційне число при плавленні стрибком змінюється від 4 до приблизно 4,34 і зростає зі збільшенням температури до 60°C приблизно пропорційно T . Тобто дані досліджень [2,11] підтверджують, що вода при правлінні зберігає структуру триміту, але порожнечі у структурі заповнюються молекулами води. Перехід молекул води у порожнечі супроводжується руйнацією водневих зв'язків другої координаційної сфери й суттєвим збільшенням кутових коливань $O \cdots O \cdots O$.

Наявності кутів $O \cdots O \cdots O$ в 60° [11] у воді також вказує на заповнення порожнин в кластерах та можливість існування структур в основі яких лежить кластер зображений на рис. 2,г.

Слід зазначити, що у літературі моделі, що описують структуру рідкої води, досить суперечливі, навіть в одних і тих же авторів. Так, у першій роботі Неметі, Шераги показано існування позакластерної води з чотирма розірва-

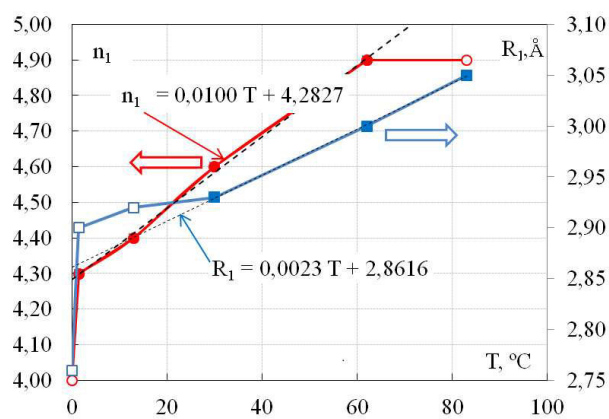


Рис. 5. Залежність числа молекул у першій координаційній сфері та відстані між атомами кисню від температури (за даними [2]) та їх апроксимація (точки, по яких вона зроблена замальовані)

ними водневими зв'язками, кількість яких при 0°C становить 30% і зменшується з ростом температури, хоча при підвищенні температури збільшується тепловий рух молекул, що розмиває впорядковані структури.

У подальшій роботі Гриффіца та Шерага [12] було враховано енергетичну нерівномірність розриву зв'язків, пов'язану з додатковою поляризацією молекул води. Згідно з цими даними, частка мономолекул із чотирма розірваними зв'язками зневажливо мала і змінюється в межах від 0 до 2%. Отримані дані також викликають сумнів, оскільки, згідно з ними, при нулі градусів практично відсутні клатрати. З іншого боку, експерименти з випромінюванням з довжиною хвилі, що сумісні з міжмолекулярними відстанями, які спостерігаються у воді, порядку $\sim 3 \text{ \AA}$, а саме нейтронним $< 1 \text{ eV}$ і рентгенівськими променями $> 10 \text{ keV}$ показують збереження у воді піку а спектрах при кутах близько 120° [13,14]. Зазначається, що цей пік вказує на тетраедричну сітчасту природу води, яка зберігається принаймні до точки кипіння води 373 K . Порівняно з льодом цей пік розмитий, що пов'язують з тим, що в льоді у кожного атома водню є вибір із чотирьох сусідніх атомів кисню, з якими він може зв'язуватися з рівною ймовірністю, що приводить до добре відомого протонного безладдя у льоду Ih. З іншого боку, у воді присутність нететраедричних молекул у першій координаційній оболонці означає, що цей другий водень може не мати точного місця зв'язування.

Підсумовуючи сказане, можна відзначити, що:

- лід має структуру тридиміту, що складається із шестигранних кілець;
- у структурі льоду є порожнини, розмір яких перевищує розмір молекули води;
- плавлення льоду супроводжується руйнуванням далекого порядку розташування молекул, але ближній порядок зберігається;
- вода в момент плавлення складається з тетраедрів, що утворюють нанокластери, які зберігають шестигранну структуру льоду;
- у воді можуть існувати області з високою щільністю упаковки (Німеті, Шерага);
- збільшення щільності води може бути пов'язане із заповненням частини порожнин у структурі льоду (Самойлов);
- співвідношення кількості кластерів з вільними (легкі кластери, вода-1) та заповненими порожнинами (важкі кластери, вода-2) залежить від температури та змінюється в межах від

0,34 до 0,49.

Розрахунок щільності води з урахуванням моделей її структури

Зробимо деякі оцінки щільності води поблизу 0°C. Припустимо, що вода складається з кластерів, до яких в середньому входить n_c молекул H_2O , а мольний об'єм в перерахунку на одну молекулу відповідає значенню для льоду $v_i = 19,652 \text{ см}^3/\text{моль}$. Нехай в середину льодоподібного кластера з n_c молекул потрапляє i_c додаткових молекул. Число кластерів у воді об'ємом V_0 при загальній кількості молекул H_2O N_0 можна оцінити як $N_0/(n_c + i_c)$. Переміщення частини молекул в середину кластерів супроводжується утворенням V -дефектів, тобто вакансій, число яких можна вважати рівним i_c . Позначимо мольний об'єм вакансій v_v через v_i , як $v_v = \alpha v_i$, де α – частка мольного об'єму вакансії відносно відповідного об'єму льоду. При зазначених припущеннях N_0 молекул води займуть об'єм порядку:

$$V_0 = N_0 \frac{n_c}{n_c + i_c} v_i + N_0 \frac{i_c}{n_c + i_c} v_v. \quad (6)$$

Враховуючи (6), щільність води можна розрахувати як

$$\begin{aligned} \rho_w &= \frac{N_0 M(\text{H}_2\text{O})}{V_0} = \\ &= \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{\frac{n_c}{n_c + i_c} v_i + \frac{i_c}{n_c + i_c} v_v} = \\ &= \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{\left(\frac{1}{1+x} + \frac{x}{1+x} \alpha \right) v_i}, \end{aligned} \quad (7)$$

де введено $x = i_c/n_c$ відношення числа молекул, що знаходяться в середині кластера, до середньої кількості молекул в «каркасі» кластера; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01528 \text{ г/моль}$ – молярна маса H_2O . Типові кластери, що наведені на рис. 2, мають, відповідно, значення x : $1/12 \approx 0,083$ (а); $1/18 \approx 0,057$ (б); $2/18 \approx 0,111$ (в). Максимальне значення, яке може досягати $x = 1/2 = 0,5$. Воно відповідає випадку, коли між шарами «нескінченного» кластера льоду додається шар молекул H_2O . Результати розрахунків за формулою (7) наведені на рис. 6.

Як видно з оцінок середнього розміру кластерів, число $n_c \sim 20$, а $i_c \sim 1-2$, тобто $x \sim 0,1$. На

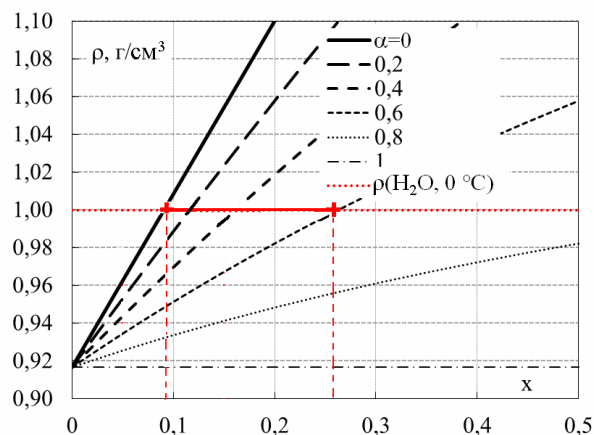


Рис. 6. Залежність щільності води від відношення числа молекул, що знаходяться в середині кластера, до середньої кількості молекул в «каркасі» при різних значеннях частки мольного об'єму вакансії відносно до відповідного об'єму льоду

рис. 6 показана виділена ділянка навколо можливого значення цієї величини при щільності, що відповідає експериментальному значенню $\rho(0^\circ\text{C}) = 0,99984 \text{ г/см}^3$. З рисунка видно, що через цю ділянку проходять лише криві з малими значеннями $\alpha \sim 0-0,6$. Це може вказувати на те, що V -дефекти мають менший розмір у порівнянні з розмірами молекул H_2O . З електростатичної точки зору вакансія являє собою квадруполь і з зарядів, що утворюють 2 атоми О та 2 атоми Н сусідніх молекул, взаємодія яких веде до зменшення її молярного об'єму в порівнянні з v_i . Слід також відмітити, що параметр α характеризує об'ємні відношення, лінійне зменшення розмірів пор буде не настільки велике $r_v / r_i = \sqrt[3]{v_v / v_i} = \sqrt[3]{\alpha}$. Наприклад, відношення r_v / r_i при $\alpha=0,1$ дорівнює 0,46, а при $\alpha=0,2$ вже досягає значення 0,58. Слід також враховувати можливий розпад вакансій на інші типи дефектів та їх релаксацію.

Висновки

1. При плавленні льоду відбувається збільшення відстані між молекулами води, руйнування частини кластерів і впровадження деяких молекул H_2O у порожнини льодоподібних структур з утворенням клатратів.

2. Вода в рідкому стані складається із суміші кластерів та клатратів, серед яких найбільш поширені об'єднують близько 10–25 молекул H_2O .

3. Час існування кластерів є лінійною функцією кількості молекул в кластері.

4. Збільшення щільності води при плавленні

льоду зумовлене утворенням клатратів

5. При розрахунку щільності води треба враховувати як клатрати, що мають підвищену щільність упакування молекул, так і дефекти, наприклад вакансії, які зменшують значення щільності.

6. Оцінки щільності води поблизу 0°C показує, що відношення числа молекул, які знаходяться в середині кластера, до середньої кількості «каркасних» молекул лежить у межах 9–25%. Тільки при цих умовах щільність води може скласти 1 г/см^3 .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Hydrogen-stuffed, quartz-like water ice* / Strobel T.A., Somayazulu M., Sinogeikin S.V., et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – Vol.138. – P.13786-13789.
2. *Bader H.* Density of ice as a function of temperature and stress. Special report. – New Hanover, Hampshire: U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, 1964. – 6 p.
3. *Путинцев Д.Н., Путинцев Н.М.* Исследование структурных свойств конденсированных инертных газов и воды // *Вестн. НГТУ.* – 2002. – Т.5. – № 2. – С.293-308.
4. *The structure of water around the compressibility minimum* / Skinner L.B., Benmore C.J., Neufeind J.C., Parise J.B. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol.141. – Art. No. 214507.
5. *Зенин С.В.* Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса // *Докл. РАН.* – 1993. – Т.332. – № 3. – С.328-329.
6. *Нефедов В.Г., Матвеев В.В.* Структура, щільність та в'язкість води // *Питання хімії та хім. технолог.* – 2021. – № 4. – С.96-105.
7. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1970. – 328 с.
8. *Николаев А.Ф.* Современный взгляд на структуру воды // *Извест. Санкт-Петербург. гос. технолог. инст.* – 2014. – Т.27. – № 1. – С.110-115.
9. *Маленков Г.Г.* Компьютерное моделирование структуры и динамики молекулярных систем / *Современные проблемы физической химии.* – М.: Граница, 2005. – С.119-136.
10. *Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П.* Коллективные эффекты в движении молекул в жидкостях // *Ж. физ. хим.* – 2012. – Т.86. – № 9. – С.1485-1492.
11. *Soper A.K.* Water and ice structure in the range 220–365 K from radiation total scattering experiments // *Proc. Int. Sch. Phys. «Enrico Fermi» Course.* – 2014. – Vol.187. – P.151-171.
12. *Griffith J.H., Scheraga H.A.* Statistical thermodynamics of aqueous solutions. I. Water structure, solutions with non-polar solutes, and hydrophobic interactions // *J. Mol. Struct.*

(Theochem). – 2004. – Vol.682. – No. 1-3. – P.97-113.

13. Soper A.K. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa // *Chem. Phys.* – 2000. – Vol.258. – No. 2-3. – P.121-137.

14. Soper A.K. The structure of water and aqueous systems // *Experimental Methods in the Physical Sciences.* – 2017. – Vol.49. – P.135-211.

15. Белега Е.Д., Трубников Д.Н., Черёмухин Е.А. Плавление гексамера воды // *Журн. структ. хим.* – 2014. – Т.55. – № 2. – С.59-64.

Надійшла до редакції 14.09.2021

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF WATER DURING ICE MELTING

V.G. Nefedov *, V.V. Matveev

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: vnefedov@i.ua

The processes of phase transformation of water during ice melting are considered. Possible structures of liquid water are analyzed, corresponding to the results of experimental measurements and computer simulation. It is shown that when ice melts, the tridymite structure breaks down into individual clusters, the lifetime of which ranges from 2 to 8 ps and increases with an increase in their molecular weight. A sharp increase in the density of liquid water at 0°C is explained by the formation of clathrates during the introduction of water molecules into the cavity of the structure and an increase in the degree of coordination from 4.0 to 4.34. The most stable are water clusters, consisting of 12–20 molecules, the mixture of which determines the density of the liquid phase. Molecules in the middle of clusters can form additional hydrogen bonds with their nearest neighbors in the cluster framework. Thus, one or two framework molecules can have three acceptor and two donor bonds of A₃D₂ type. The central molecule is most likely of type A₁D₂ or A₁D₁. An example of calculating the density of water when taking into account clathrates and vacancies is given.

Keywords: ice melting; water; structure; cluster; clathrate; hydrogen bond; vacancy.

REFERENCES

1. Strobel TA, Somayazulu M, Sinogeikin SV, Dera P, Hemley RJ. Hydrogen-stuffed, quartz-like water ice. *J Am Chem Soc.* 2016; 138(42): 13786-13789. doi: 10.1021/jacs.6b06986.

2. Bader H. *Density of ice as a function of temperature and stress.* New Hanover, Hampshire: U.S. Army Cold Regions

Research and Engineering Laboratory; 1964. 6 p.

3. Putinsev DN, Putinsev NM. Issledovanie strukturnykh svoystv kondensirovannykh inertnykh gazov i vody [The study of the structural properties of condensed inert gases and water]. *Vestn Murmanskogo Gos Tekhn Univ.* 2002; 5(2): 293-308. (in Russian).

4. Skinner LB, Benmore CJ, Neuefeind JC, Parise JB. The structure of water around the compressibility minimum. *J Chem Phys.* 2014; 141: 214507. doi: 10.1063/1.4902412.

5. Zenin SV. Issledovanie struktury vody metodom protonnogo magnitnogo rezonansa [Study of water structure by proton magnetic resonance]. *Dokl Ross Akad Nauk.* 1993; 332(3): 328-329. (in Russian).

6. Nefedov VG, Matveev VV. Struktura, plotnost' i vyzkost' vody [Structure, density and viscosity of water]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2021; (4): 96-105. doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-96-105. (in Ukrainian).

7. Skryshevskiy AF. *Strukturnyi analiz zhidkosti i amorfnykh tel* [Structural analysis of liquids and amorphous solids]. Moscow: Vysshaya Shkola; 1970. 328 p. (in Russian).

8. Nikolayev AF. Sovremennyi vzglyad na strukturu vody [Modern view on water structure]. *Izvest Sankt-Peterburg Gos Tekhnol Inst.* 2014; 27(1): 110-115. (in Russian).

9. Malenkov GG. Komp'yuternoe modelirovanie struktury i dinamiki molekulyarnykh sistem [Computer modeling of the structure and dynamics of molecular systems]. In: *Sovremennye problemy fizicheskoi khimii.* Moscow: Granitsa; 2005. 119-136. (in Russian).

10. Malenkov GG, Naberukhin YI, Voloshin VP. Collective effects in molecular motions in liquids. *Russ J Phys Chem A.* 2012; 86(9): 1378-1384. doi: 10.1134/S003602441209004X.

11. Soper AK. Water and ice structure in the range 220–365 K from radiation total scattering experiments. In: *Water: fundamentals as the basis for understanding the environment and promoting technology.* Amsterdam: IOS press; 2015; 187: 151-172. doi: 10.3254/978-1-61499-507-4-151.

12. Griffith JH, Scheraga HA. Statistical thermodynamics of aqueous solutions. I. Water structure, solutions with non-polar solutes, and hydrophobic interactions. *J Mol Struct Theochem.* 2004; 682: 97-113. doi: 10.1016/j.theochem. 2004.06.003.

13. Soper AK. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chem Phys.* 2000; 258: 121-137. doi: 10.1016/S0301-0104(00)00179-8.

14. Soper AK. The structure of water and aqueous systems. In: *Experimental methods in the physical sciences.* 2017; 49: 135-211. doi: 10.1016/B978-0-12-805324-9.00003-0.

15. Belega ED, Trubnikov DN, Cheremukhin EA. Melting of the water hexamer. *J Struct Chem.* 2015; 56: 52-57. doi: 10.1134/S0022476615010084.