

ХИМИЯ
CHEMISTRYУДК 544.183
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-6-468-476>Поступило в редакцию 29.01.2025
Received 29.01.2025**Академик В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная***Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь,
Минск, Республика Беларусь***ТОНКАЯ СТРУКТУРА ФУНКЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА ВОДЫ
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА**

Аннотация. Используемые в настоящее время функции радиального распределения (парной корреляции частиц) являются усредненными по времени и пространству величинами и однозначное восстановление по ним величины и строения отдельных молекулярных групп жидкостей невозможно, так как относится к некорректно поставленным задачам. На примере жидкой воды при обычных условиях показано, что ее структура наилучшим образом отображается моментальным пространственным распределением атомов кислорода по расстояниям. Это распределение рассчитывалось из структуры фрагмента кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_{56}$ без учета молекул, подверженных действию краевого эффекта. Структура кластера рассчитывалась неэмпирическим квантово-химическим методом в приближении HF LCAO с базисным набором 6-31G. Данные о точном положении каждого атома кислорода нескольких находящихся вблизи центра кластера молекул группировались по расстояниям в соответствии с выбранным шагом интегрирования и использовались для расчета функции радиального распределения $g(r)$ обычным способом. Форма $g(r)$ сильно зависит от шага интегрирования. При минимальном шаге интегрирования 0,1 Å при $r < 5,6$ Å она имеет 10 пиков, число которых уменьшается до трех при увеличении шага интегрирования до 0,4 Å. При этом диаграмма $g(r)$ приобретает обычный вид, и информация о ее тонкой структуре теряется. Наиболее достоверная и наглядная интерпретация структуры кластеров может быть получена при совместном анализе диаграммы радиального распределения численной плотности частиц и пространственного распределения частиц по расстояниям.

Ключевые слова: функция радиального распределения, функции пространственного распределения частиц по расстояниям, тонкая структура функций радиального распределения О–О воды

Для цитирования. Солдатов, В. С. Тонкая структура функций пространственного распределения атомов кислорода воды по данным квантово-химического расчета / В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная // Доклады Национальной академии наук Беларусь. – 2025. – Т. 69, № 6. – С. 468–476. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-6-468-476>

Academician Vladimir S. Soldatov, Tatiana V. Bezzyazychnaya*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***FINE STRUCTURE OF SPATIAL DISTRIBUTION FUNCTIONS OF WATER OXYGEN ATOMS
ACCORDING TO QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION DATA**

Abstract. The currently used radial distribution functions (pair correlation of particles) are time- and space-averaged quantities, and reconstructing the size and structure of individual molecular groups of liquids from them cannot be solved unambiguously. In the article, using liquid water under normal conditions as an example, it is shown that its structure is best represented by the instantaneous spatial distribution of oxygen atoms over distances. This distribution was calculated from the structure of a water cluster $(\text{H}_2\text{O})_{56}$ without taking into account molecules subject to the edge effect. The cluster structure was calculated by the nonempirical quantum chemical method in the HF LCAO approximation with the 6-31G basis set. The data on the exact positions of each oxygen atom of several molecules located near the cluster center were selected as the origin of coordinates for calculating the radial distribution function $g(r)$ in the usual way. The shape of $g(r)$ strongly depends on

the integration step. With a minimum integration step of 0,1 Å at $r < 5.6$ Å, it has 10 peaks, the number of which decreases to three with its increase. In this case, the $g(r)$ diagram acquires a normal form, and information about its fine structure is lost. The most reliable and visual interpretation can be obtained by jointly analyzing the radial distribution diagram of the number density of particles and the spatial distribution of particles by distances.

Keywords: method for calculating radial distribution functions, spatial distribution functions by distances, fine structure of the radial distribution functions of water

For citation. Soldatov V. S., Bezyazychnaya T. V. Fine structure of spatial distribution functions of water oxygen atoms according to quantum-chemical calculation data. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2025, vol. 69, no. 6, pp. 468–476. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-6-468-476>

Введение. Функции радиального распределения (ФРР, парной корреляции) частиц являются наиболее распространенным способом описания структуры жидкостей. В нашем случае в качестве частиц выступают атомы О и Н воды. Методам определения и интерпретации ФРР посвящено большое количество общедоступной учебной и монографической литературы и необозримое множество научных публикаций. Парные корреляции О–О, Н–Н и О–Н в жидкой воде и растворах при различных внешних условиях исследованы наиболее подробно, что делает жидкую воду хорошим объектом для испытания новых вариантов расчета и использования ФРР для описания структуры жидкостей. В настоящее время ФРР рассчитываются из экспериментальных данных по рассеиванию рентгеновского излучения, электронов или нейtronов, и методами компьютерного моделирования, в большинстве случаев методами молекулярной динамики (МД). Состояние дел в этой области описано в недавнем обзоре [1]. Применительно к исследованию структуры воды этот вопрос детально проанализирован в критическом обзоре [2], а структуры большого количества органических жидкостей – в работах Бушуева, обобщенных в [3]. В этих и многочисленных работах других авторов констатируется, что имеются серьезные неопределенности в форме криевых функций радиального распределения. Несмотря на огромное количество накопленного материала, идея создать систематическую подборку экспериментальных данных для воды, которая удовлетворила бы большинство исследователей, оказалась «на удивление иллюзорной» [2]. Одна из причин этого заключается в том, что данные по рассеиванию и МД моделированию довольно невыразительны и неинтересны, и состоят из одного или двух широких максимумов, за которыми следуют довольно вялые осцилляции, исчезающие в статистическом шуме.

В настоящее время подборка наиболее надежных функций радиального распределения воды содержится в [4] (NDIS – Neutron Diffraction with Isotope Substitution). Наиболее близки к ним данные работ [5; 6]. Простота этих функций наводит на мысль о том, что структура воды уже исчерпывающе изучена. Однако это может быть связано не с простотой структуры, а с недостаточной разрешающей способностью методов ее определения. Имеются публикации, например [7], в которых широкие максимумы ФРР воды расщепляются на несколько пиков, соответствующих каким-то, в настоящее время недоказанным, корреляциям.

До сих пор имеются значительные неопределенности и в расчетах ФРР воды, и параметров, требуемых для ее расчета. Считается, что причины этого заключаются в неполном учете факторов, влияющих на рассеивание и несовершенства теоретических моделей, лежащих в основе расчетных методов. Многие из них обсуждаются в цитированных статьях. В частности, высказывается мнение, что имеются неустранимые погрешности методов, не позволяющих однозначное определение ФРР из экспериментальных данных. В качестве одного из них можно рассматривать ограничение размера ячейки МД эксперимента величиной $L / 2$ (L – длина ребра кубической ячейки МД расчета). Однако путем совершенствования существующих методов получения ФРР устранить погрешности невозможно, потому что они базируются на исходных данных, которые являются усредненными значениями измеряемых величин. Это относится и к экспериментальным данным по рассеиванию излучений и теоретическим расчетам, использующим метод молекулярной динамики. В обоих случаях функции радиального распределения являются усредненными по времени и пространству величинами и восстановление по ним величины и строения отдельных молекулярных групп, объединенных общим максимумом, относится к некорректно поставленным задачам и однозначно невозможно. Представленный здесь вариант расчета ФРР свободен от описанного недостатка.

В настоящем сообщении, в связи с его краткостью, приводится вариант расчета пространственной корреляции только атомов кислорода воды в ее молекулярной модели (кластер $(\text{H}_2\text{O})_{56}$). Основная идея расчета ФПР без использования интегральных величин исходных данных состоит в том, чтобы в водном кластере достаточно большого размера, структура которого определена расчетом неэмпирическим квантово-химическим методом, выбрать центральную часть, не подверженную существенному влиянию краевых эффектов, и определить в нем конкретное положение атомов, парные корреляции которых исследуются. По этим данным легко определить числа атомов, находящихся в каждом интервале расстояний d и использовать их для расчета ФПР обычным способом. На основании нашего предыдущего опыта [8] по применению квантово-химических расчетов для исследования структуры воды в растворах полизелектролитов можно было предположить, что водный кластер с 56 молекулами $(\text{H}_2\text{O})_{56}$ может быть при определенных условиях использован для моделирования структуры жидкой воды. Эти условия описываются ниже.

Материалы и методы исследования. Размер моделирующего кластера. Структура кластера рассчитывалась в приближении HF LCAO с базисом 6-31G с использованием программы (Firefly version 8.1.1 package, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>). В результате расчета оказалось, что форма кластера может быть аппроксимирована шаром с диффузионно-размытой границей.

Первой задачей расчета было выяснение вопроса о том, существует ли в нашем небольшом кластере фрагмент достаточного размера для того, чтобы он мог быть моделью жидкой воды, т. е. содержал достаточно много молекул, расположенных на таком расстоянии от его границ, чтобы краевые эффекты при расчете структуры были бы пренебрежимо малы. В модели кластера, полученной по данным квантово-химического расчета его структуры, была построена диаграмма распределения расстояний d атомов кислорода молекул воды от его геометрического центра, представленная на рис. 1.

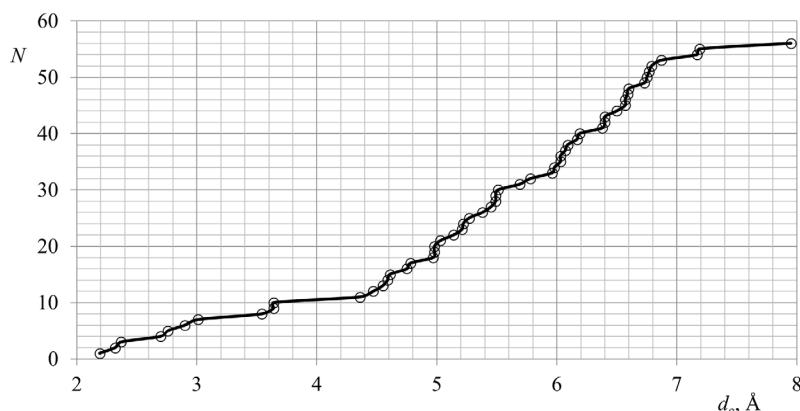


Рис. 1. Распределение атомов кислорода воды по номеру в порядке возрастания от геометрического центра кластера в координатах $(N-d_c)$. N – порядковый номер атома по возрастанию, d_c – его расстояние от центра

Fig. 1. Distribution of oxygen atoms of water by number in ascending order from the geometric center of the cluster in coordinates $(N-d_c)$. N is the ordinal number of the atom in ascending order, d_c is its distance from the center

Предположив, что границей кластера может считаться область вблизи точки резкого замедления роста d_c при его значении 7,0–7,2 Å, средний объем, приходящийся на молекулу воды в кластере, оказался равен 29,4 Å³, что соответствует общепринятым значениям его величины в жидкой воде при нормальных условиях 30,0 Å³, если в его части, незначительно подверженной действию краевого эффекта, содержится 51 молекула воды, и принять его радиус равным 7,10 Å. Эти данные хорошо согласуются с работой [9] по моделированию малых кластеров воды в н-гексане методом молекулярной динамики. В дальнейшем мы принимали во внимание результаты, относящиеся к участку кластера с радиусом <6,5 Å. Шар такого радиуса имеет объем 1150,0 Å³ и способен вместить 38 молекул воды. Это несколько больше, чем для минимальных кубических симулирующих ячеек, применявшимся для исследования структуры воды методом молекулярной динамики [10].

Принимая во внимание, что метод подвижных границ для минимизации краевых эффектов в нашем случае неприменим, можно надеяться на возможность использования центральной части кластера с радиусом по крайней мере до 6,5 Å в качестве моделирующей ячейки объемной воды. Остается выяснить, как следует выбирать отсчетные молекулы воды для построения отдельных парных O–O корреляций нескольких молекул, которые затем будут объединены в общий массив данных и использованы для получения обобщенной функции радиального распределения $g(r)$. Кажется очевидным, что этими молекулами должны быть те молекулы, которые расположены ближе всего к центру кластера. Проверка этого предположения осуществлялась способом, описанным далее. Расстояния от геометрического центра кластера до центров трех ближайших атомов кислорода воды практически одинаковы и существенно короче, чем кратчайшее O–O расстояние между молекулами воды (2,64 Å). Молекулы воды вблизи центра, соответствующие первому максимуму $g(r)$, образуют три группы с O–O расстояниями 2,19, 2,32, 2,37 Å; 2,70, 2,76, 2,90, 3,01 Å и 3,54, 3,64, 3,64 Å, а геометрический центр находится в полости вблизи максимально сближенных трех атомов кислорода. Эти молекулы являются наилучшими кандидатами на роль отсчетных молекул при расчете индивидуальных $g(r)$, так как все атомы кислорода, до которых будет учитываться расстояние от отсчетной молекулы, должны находиться от центра не дальше 6,5 Å, а это возможно только для близко расположенных к центру молекул. После протяженного почти пологого отрезка при 3,36–4,51 Å идет более регулярный подъем дистанционного распределения $N(d)$, продолжающийся до 7,0 Å. Следовательно, наша симуляционная сфера с $r < 6,5$ Å захватит только ближнюю к центру часть объема, допустимого для расчета $g(r)$. В число отсчетных молекул можно включить еще несколько близлежащих молекул воды. Это улучшает статистику, но не увеличивает точности расчета.

Важность корректного выбора положения отсчетных молекул иллюстрирует рис. 2, на котором приведены корреляционные зависимости $N(d)$ для молекул, различающихся расстоянием от центра кластера. В качестве отсчетных молекул были выбраны три ближайшие к центру кластера молекулы. Из рисунка видно, что положение отсчетных молекул воды имеет ключевое значение при расчете функции радиального распределения молекул воды.

Пространственные распределения от трех ближайших к центру молекул образуют группу, которая может быть аппроксимирована одной кривой и которая не включает молекулы, лежащие близко к периферии. Кривые трех промежуточных по расстоянию молекул не показаны на рисунке. Данные, по которым построены $N(d)$ диаграммы трех ближайших молекул, были объединены в один массив, по которому построена обобщенная диаграмма распределения $N(d)$ и которая использована для расчета функций радиального распределения (рис. 3).

Для расчета $g(r)$ ось расстояний d разбивалась на равные участки Δr , на которых подсчитывалось число точек $\Delta N_i = N_{i+1} - N_i$ в интервале $\Delta r = \Delta d$, равном выбранному шагу интегрирования при расчете ФПР, которая определялась по известному уравнению, записанному в конечных разностях переменной r :

$$g(r) = N_{\Delta r} / bV(r),$$

$$V(r) = (4/3)\pi[(r + \Delta r)^3 - r^3], \quad (1)$$

где $N_{\Delta r}$ – число атомов кислорода воды в сферическом слое толщиной Δr и объемом V ; b – нормирующий множитель. Величины r рассчитываются из координат атомов, полученных квантово-химическим расчетом, Δr выбирается исследователем произвольно.

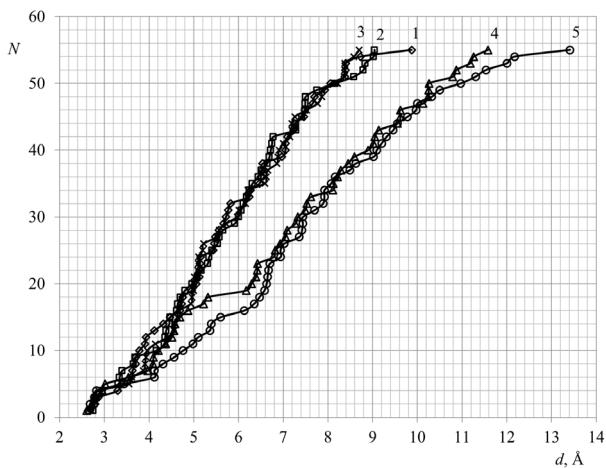


Рис. 2. Зависимости $N(d)$ для 5 молекул воды в кластере $(\text{H}_2\text{O})_{56}$. Расстояния от молекул до центра кластера: 1 – 2,19 Å; 2 – 2,32 Å; 3 – 2,37 Å; 4 – 4,98 Å; 5 – 5,51 Å

Fig. 2. Dependences $N(d)$ for 5 water molecules in a cluster $(\text{H}_2\text{O})_{56}$. Distances from the molecules to the cluster center: 1 – 2,19 Å; 2 – 2,32 Å; 3 – 2,37 Å; 4 – 4,98 Å; 5 – 5,51 Å

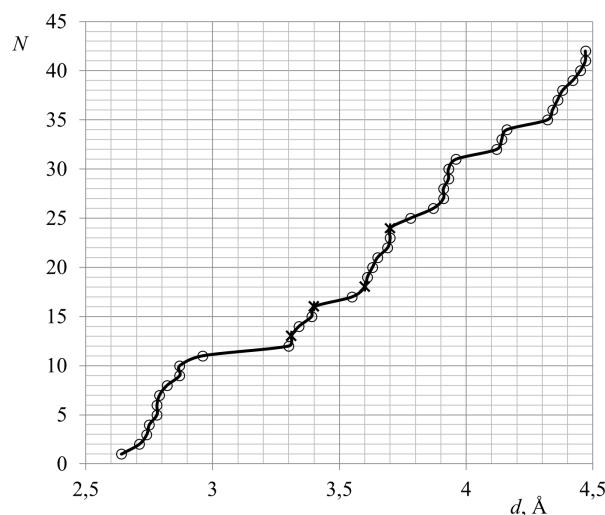


Рис. 3. Начальная часть функции пространственного распределения $N(d)$. График построен по общему массиву данных для молекул воды с расстояниями от центра кластера 2,19, 2,32, 2,37 Å

Fig. 3. The initial part of the spatial distribution function $N(d)$. The graph is based on a common data set for water molecules, with distances from the cluster center of 2,19, 2,32, 2,37 Å

резкими ступенями или наклонными участками. Кривые радиального распределения воды гораздо подробнее, чем кривые пространственного распределения. Очень крутые ступени на диаграмме указывают на практическую равнодальность образующих их атомов и соответствуют пикам $g(r)$, а плоские участки – минимумам. Они разделяются пологими мало заселенными, а в некоторых случаях пустыми, участками, что свидетельствует о слоистой структуре кластера. $N(d)$ распределение включает ту же информацию о пространственном распределении молекул, что и обычно используемые функции радиального распределения $g(r)$, и может быть использована для расчета различных вариантов диаграмм $g(r)$.

Функции радиального распределения. На рис. 4 представлены ФРР кластера при различном выборе интервала суммирования Δr в (1).

Очевидно, что этот фактор оказывает сильное влияние на все элементы формы ФРР: число, высоту и форму пиков и минимумов. Его выбор субъективен и не ограничен. Все кривые рассчитаны с применением одинакового нормирующего множителя, который равен 0,033, что соответствует $g(r) = 1$. Точки на рис. 4 относятся к серединам интервала Δr . Относительное единобразие формы $g(r)$ в различных литературных источниках, возможно, связано с тем, что шаг интегрирования Δr при расчетах ФРР не используется в явном виде, когда эта функция рассчитывается из данных физического или компьютерного эксперимента и может контролироваться выбором условий его проведения и нормированием получаемых величин. Известно [2], что форма ФРР чрезвычайно чувствительна к условиям экспериментов по рассеянию излучений и выбору потенциала в MD расчетах, что нередко приводит к появлению артефактов. Увеличение шага интегрирования (суммирования) неизбежно приводит к уменьшению его высоты. Изменяется также и его форма, так как число и положение «элементарных» пиков, оказавшихся под максимумом, зависит только от моментальной локальной структуры воды. При расчете $N(d)$ распределения не делается никаких предположений относительно структуры воды и не используются модели ее молекул. Возможные погрешности расчета обусловлены только принятыми исходными параметрами и допущениями квантово-химического расчета и не содержат субъективных факторов. Результатом этого расчета являются координаты каждого атома, которые рассчитываются с ошибкой не более 0,01 Å. В нашем случае изменение шага интегрирования радикальным

В данном случае парные корреляции трех отсчетных атомов кислорода, находящихся на минимально возможных расстояниях от центра кластера, образуют общую кривую. Кривые двух молекул, отстоящих далеко от центра на приблизительно одинаковые расстояния, но далеко друг от друга тоже довольно близки между собой, но резко отличны от молекул первой группы. Положения атомов кислорода отражали моментальные снимки кластера, и отдельные диаграммы $N(d)$, не будучи усредненными координационными зависимостями, могли различаться для разных молекул. Необходимо иметь ввиду, что различия в форме кривых $N(d)$ связаны не с ошибками измерения, а с действительно существующей разницей взаимного положения индивидуальных молекул.

Рис. 3 иллюстрирует диаграмму $N(d)$, построенную по объединенному массиву данных для трех ближайших к центру кластера отсчетных молекул воды. В диаграммах $N(d)$ в явном виде представлено положение каждой молекулы воды как расстояния от кислорода отсчетной молекулы. На рисунке видны многочисленные упорядоченные группы точек, разделенные

вид диаграммы отражает сложность структуры воды гораздо подробнее, чем кривые радиального распределения, обычно приводящиеся в литературе. Очень крутые ступени на диаграмме указывают на практическую равнодальность образующих их атомов и соответствуют пикам $g(r)$, а плоские участки – минимумам. Они разделяются пологими мало заселенными, а в некоторых случаях пустыми, участками, что свидетельствует о слоистой структуре кластера. $N(d)$ распределение включает ту же информацию о пространственном распределении молекул, что и обычно используемые функции радиального распределения $g(r)$, и может быть использована для расчета различных вариантов диаграмм $g(r)$.

Функции радиального распределения. На рис. 4 представлены ФРР кластера при различном выборе интервала суммирования Δr в (1).

Очевидно, что этот фактор оказывает сильное влияние на все элементы формы ФРР: число, высоту и форму пиков и минимумов. Его выбор субъективен и не ограничен. Все кривые рассчитаны с применением одинакового нормирующего множителя, который равен 0,033, что соответствует $g(r) = 1$. Точки на рис. 4 относятся к серединам интервала Δr . Относительное единобразие формы $g(r)$ в различных литературных источниках, возможно, связано с тем, что шаг интегрирования Δr при расчетах ФРР не используется в явном виде, когда эта функция рассчитывается из данных физического или компьютерного эксперимента и может контролироваться выбором условий его проведения и нормированием получаемых величин. Известно [2], что форма ФРР чрезвычайно чувствительна к условиям экспериментов по рассеянию излучений и выбору потенциала в MD расчетах, что нередко приводит к появлению артефактов. Увеличение шага интегрирования (суммирования) неизбежно приводит к уменьшению его высоты. Изменяется также и его форма, так как число и положение «элементарных» пиков, оказавшихся под максимумом, зависит только от моментальной локальной структуры воды. При расчете $N(d)$ распределения не делается никаких предположений относительно структуры воды и не используются модели ее молекул. Возможные погрешности расчета обусловлены только принятыми исходными параметрами и допущениями квантово-химического расчета и не содержат субъективных факторов. Результатом этого расчета являются координаты каждого атома, которые рассчитываются с ошибкой не более 0,01 Å. В нашем случае изменение шага интегрирования радикальным

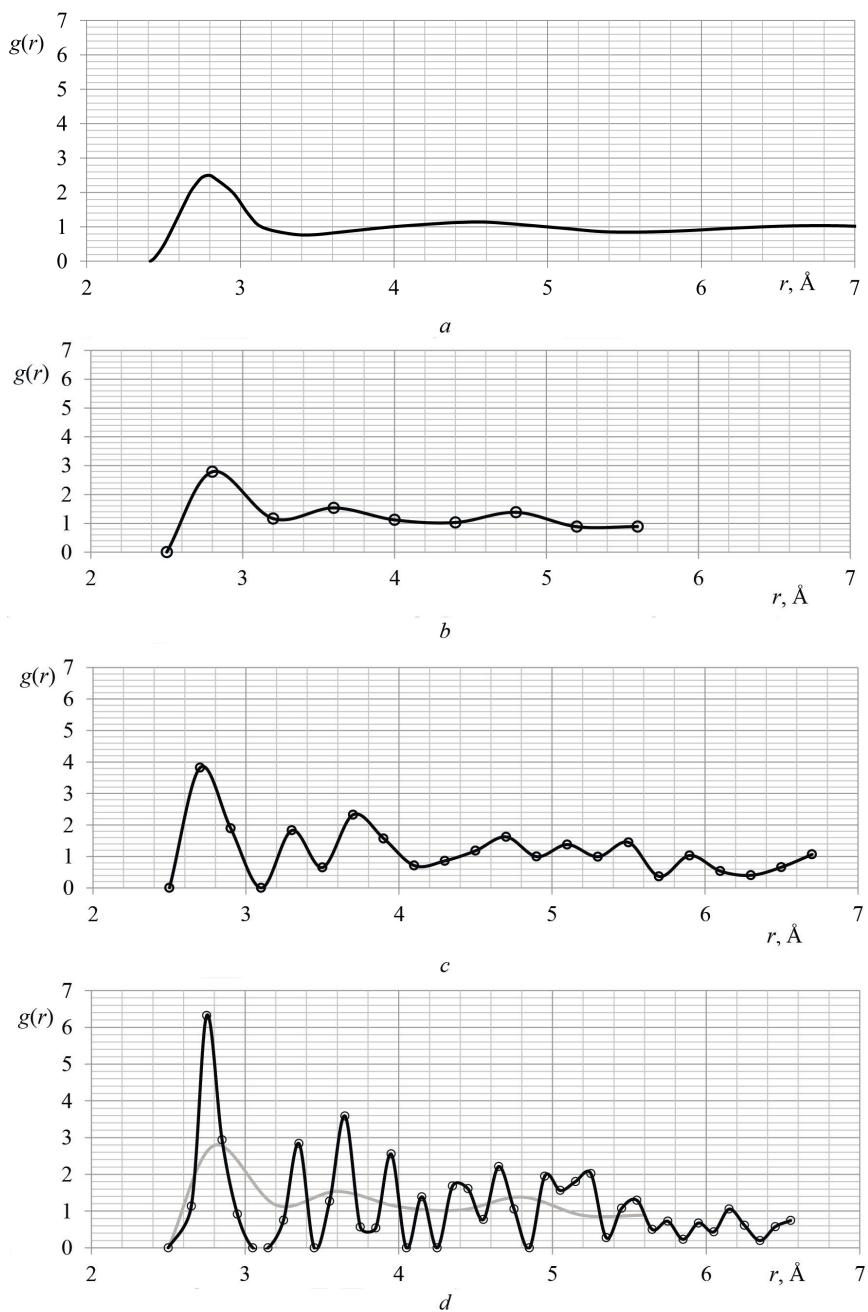


Рис. 4. ФПР ($T = 300$ К), полученные разными способами: *a* – воспроизведены по [2, Fig. 16 б]; *b–d* – наши данные, рассчитанные по объединенному массиву данных по распределению $N(d)$ для трех молекул; *b* – шаг интегрирования $\Delta r = 0,4$ Å; *c* – $\Delta r = 0,2$ Å; *d* – $\Delta r = 0,1$ Å, светлая линия $\Delta r = 0,4$ Å

Fig. 4. RDF ($T = 300$ K), obtained by various methods: *a* – reproduced from reference [2, Fig. 16 b]; *b–d* – our data calculated from the combined $N(d)$ distribution data set for three molecules; *b* – integration step $\Delta r = 0,4$ Å; *c* – $\Delta r = 0,2$ Å; *d* – $\Delta r = 0,1$ Å, light line $\Delta r = 0,4$ Å

образом изменяет форму ФПР. При изменении Δr от 0,4 до 0,1 Å число визуально определяемых максимумов только на рассматриваемом интервале r возрастает от 3 до 13 (рис. 4, *d*). В первом случае ФПР очень близка по форме к «каноническому» виду, представленному в [2], по которому невозможно определить существования каких-либо скрытых максимумов на ФПР, полученных как при рассеивании нейтронов и рентгеновского излучения, так и теоретическим расчетом с использованием весьма совершенного потенциала EPSR (рис. 4, *a*). При выборе $\Delta r = 0,1$ Å ясно видна тонкая структура ФПР, представленная многочисленными пиками, глубокими впадинами и изгибами аппроксимирующей кривой. При сопоставлении ФПР с $\Delta r = 0,1$ и 0,4 Å на одном ри-

сунке (рис. 4, *d*) видно, что в большинстве случаев кривая с шагом 0,4 Å приближенно отражает усредненную форму кривой с шагом 0,1 Å. Ясно, что путем манипулирования величиной Δr можно получить ФРР различной формы, в том числе и весьма похожие на общезвестную форму. Нужно иметь ввиду, что при этом безвозвратно теряется вся информация о тонкой структуре ФРР, тогда как из ФРР с меньшим Δr можно рассчитать ФРР с большим шагом интегрирования без потери информации. Это целесообразно учитывать при необходимости длительного хранения информации о ФРР в компактной форме.

В задачи данного сообщения не входит обсуждение структуры воды, ее цель ограничивается лишь получением данных, подтверждающих наличие структуры и способ визуализации. Очевидно, что для визуализации тонкой структуры ФРР следует применять интегрирование с предельно малым шагом, что и подтверждается рис. 4. Однако при $\Delta r \rightarrow 0$ и $g(r) \rightarrow \infty$ это сопровождается катастрофическим увеличением ошибки определения $g(r)$ на коротких расстояниях от отсчетной молекулы, т. е. в наиболее важной области ФРР. Это определяет минимальный размер шага интегрирования. Количественная оценка минимальной физически реальной величины Δr является отдельной задачей, выходящей за рамки данного сообщения.

На основании данных рис. 4, *d* можно полагать, что значение $\Delta r = 0,1$ Å приемлемо, так как $g(r)$, рассчитанные при $\Delta r = 0,1$ и 0,4 Å согласуются. Интерпретацию ФРР с большим количеством пиков целесообразно согласовывать с диаграммами $N(d)$, которые объективно и более наглядно выражают структуру воды, чем $g(r)$, так как при их расчетах отсутствует операция интегрирования и вычитания двух больших и быстро возрастающих чисел при расчете малой величины объема первого сферического слоя вокруг атома кислорода отсчетной молекулы. Кроме того, они показывают расстояние атомов кислорода внутри шага интегрирования, по крайней мере, с точностью 0,01 Å. В диаграммах $N-d$ в явном виде представлено мгновенное положение каждой молекулы воды как функции расстояния от кислорода отсчетной молекулы в один и тот же момент для всех молекул кластера. Соответствующий ему пик может не повторяться для других молекул этой группы или для отдельных аналогичных расчетов с той же самой молекулой, но это не значит, что он был артефактом. Это означает, что вероятность его появления слишком мала для того, чтобы надеяться на ее появление в небольшой серии испытаний. Однако в методе прямого подсчета при численном интегрировании результатов возможно появление ложных экстремумов при неверном выборе начальной точки построения диаграммы или при наличии на диаграмме точек, лежащих на границах шагов интегрирования, которые с равным основанием можно отнести и к одному, и к другому шагу (например, точки, отмеченные * на рис. 3). Но это связано не с точностью метода, а с формализмом счетного процесса с целочисленными значениями аргумента. Высокая точность и надежность метода прямого подсчета атомов при описании межмолекулярных взаимодействий отмечалась в [11]. Избежать связанной с этим неопределенности, или, по крайней мере, принять в качестве объективного критерия для отнесения данной молекулы к тому или иному шагу интегрирования можно, если «спорную» молекулу относить к тому интервалу Δr , в котором находится ближайшая к ней соседняя молекула. При этом точки $N = 12$ и $N = 16$ на рис. 3 относятся к интервалу $d = r = 3,3\text{--}3,4$ Å и две подгруппы из трех и двух единиц, а точки $N = 18$ и $N = 24$ к интервалу $3,6\text{--}3,7$ Å. Недостатком описанного метода является заведомо бедная статистика полученных результатов и трудоемкость. Первый из этих недостатков можно компенсировать увеличением числа расчетных операций на данном кластере или размера кластера, но это повлечет увеличение трудоемкости.

Координационное число молекулы жидкости является наиболее часто используемой структурной характеристикой и может служить одним из критериев адекватности применяемого метода ее исследования. Мы провели такую оценку для полученных пространственного и радиального распределений. Значения координационного числа воды при обычных условиях, взятых из литературных источников, и определенные из данных по радиальному распределению рентгеновского и нейтронного излучения и рассчитанные методами компьютерного моделирования довольно близки и составляют для первого координационного слоя 4,5 Å [6], $4,67 \pm 0,01$ Å [1], в [12] приводятся данные о положении нескольких отдельных молекул воды на расстояниях 2,7–4,0 Å, не входящих в ее основную структуру и различающихся по расстоянию меньше, чем на 0,1 Å. Эти данные получены интегрированием функции $g(r)$ по r и зависят от выбора пределов

интегрирования. Неопределенности в их численных значениях могут быть довольно большими. Этот вопрос обсуждался в [11], но неопределенность нельзя считать устранимой, так как она имеет не только технический характер, но и зависит от индивидуального понимания исследователем того, где следует провести границы координационного слоя.

Пространственное распределение $N(d)$ позволяет конкретизировать моментальное строение первого координационного слоя. Принято считать, что к первому координационному слою относятся молекулы, соответствующие первому максимуму ФРР, атомы кислорода которых находятся на расстоянии $r < 3,4 \text{ \AA}$ от кислорода отсчетной молекулы. Ее интегрированием находятся приведенные выше значения координационных чисел. Физические причины избыточной молекулярной плотности в этом интервале r многократно обсуждались в литературе [13–15].

Из данных рис. 3 видно, что первый координационный слой $N(d)$ распределения ($r = 2,64–3,34 \text{ \AA}$) имеет более сложное строение, чем ФРР, даже полученная при шаге интегрирования $0,1 \text{ \AA}$. Точность расчета r определяется фиксированной величиной шага интегрирования $\Delta r / 2 = 0,05 \text{ \AA}$, а при квантово-химическом расчете она определяется как минимум с погрешностью не ниже $0,01 \text{ \AA}$. При шаге интегрирования $0,4 \text{ \AA}$ в первом координационном слое имеется один максимум, по высоте и расположению близкий к параметрам ФРР, рассчитанным по общепринятым методам. При $\Delta r = 0,1$ и $0,2 \text{ \AA}$ отчетливо виден второй максимум при $r = 3,35$ и $3,30 \text{ \AA}$. В то же время на диаграмме $N-d$ отчетливо видны две группы из трех точек ($d = 2,71–2,75 \text{ \AA}$; $2,78–2,79 \text{ \AA}$), две группы из двух точек ($2,87$ и $2,87 \text{ \AA}$; $3,30$ и $3,30 \text{ \AA}$) и четыре одиночные молекулы между этими группами. Положения многих из этих молекул практически совпадают с таковыми в [9–11] в пределах возможной точности их определения.

Заключение. Таким образом, можно заключить, что ФРР, рассчитанные с использованием шага интегрирования разной длины адекватно, но с разной степенью детализации, отражают строение координационного слоя воды в жидком состоянии. Тонкая структура ФРР отражается тем детальнее, чем меньше шаг интегрирования. Однако наиболее детальную и объективную информацию о структуре воды дает распределение парных корреляций атомов кислорода по расстояниям.

Список использованных источников

1. Goharshadi, E. K. A review on the radial distribution function: Insights into molecular structure, intermolecular interactions, and thermodynamic properties / E. K. Goharshadi // Journal of Molecular Liquids. – 2025. – Vol. 433, N 1. – Art. 127900. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127900>
2. Soper, A. K. The radial distribution functions of water as derived from radiation total scattering experiments: Is there anything we can say for sure? / A. K. Soper // International Scholarly Research Notices. – 2013. – Vol. 2013, N 1. – Art. 279463. <https://dx.doi.org/10.1155/2013/279463>
3. Бушуев, Ю. Г. Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного моделирования: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Бушуев Юрий Гениевич. – Иваново, 2001. – 345 л.
4. Soper, A. K. Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: revised analysis of new and old diffraction data / A. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci // Journal of Chemical Physics. – 1997. – Vol. 106, N 1. – P. 247–254. <https://doi.org/10.1063/1.473030>
5. Горбатый, Ю. Е. Рентгенодифракционные исследования строения жидкой и надкритической воды при высоких температурах и давлениях. II. Функции радиального распределения молекулярной плотности и парные корреляционные функции / Ю. Е. Горбатый, Ю. Н. Демьянец // Журнал структурной химии. – 1983. – Т. 24, № 3. – С. 66–74.
6. Gorbaty, Yu. E. An X-ray study of the effect of pressure on the structure of liquid water / Yu. E. Gorbaty, Yu. N. Demianets // Molecular Physics. – 1985. – Vol. 55, N 3. – P. 571–588. <https://doi.org/10.1080/00268978500101551>
7. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М., 1957. – 179 с.
8. Солдатов, В. С. Геометрические параметры и форма иона тетра-*n*-бутиламмония и молекулы тетрабутилметана в вакууме и воде по данным *ab initio* расчета / В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная // Журнал структурной химии. – 2024. – Т. 65, № 12. – Ст. 138103. https://doi.org/10.26902/JSC_id138103
9. Муджикова, Г. В. Моделирование малых кластеров воды в неполярной среде *n*-гексана методом молекулярной динамики / Г. В. Муджикова, Е. Н. Бродская // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. – 2004. – № 4. – С. 71–77.
10. Lyubartsev, A. P. Determination of effective pair potentials from *ab initio* simulations: application to liquid water / A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen // Chemical Physics Letters. – 2000. – Vol. 325, N 1–3. – P. 15–21. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(00\)00592-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(00)00592-3)
11. Suresh, S. J. Bond-counting approach for representing association effects in the interfacial region of multicomponent systems / S. J. Suresh, V. M. Naik // Langmuir. – 1997. – Vol. 13, N 18. – P. 4785–4787. <https://doi.org/10.1021/la970357p>
12. Скрышевский, А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский. – М., 1980. – 328 с.

13. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions / C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2009. – Vol. 106, N 36. – P. 15214–15218. <https://doi.org/10.1073/pnas.0904743106>
14. The structure of the first coordination shell in liquid water / Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 304, N 5673. – P. 995–999. <https://doi.org/10.1126/science.1096205>
15. The structure of ambient water / G. N. I. Clark, C. D. Cappa, J. D. Smith [et al.] // Molecular Physics. – 2010. – Vol. 108, N 11. – P. 1415–1433. <https://doi.org/10.1080/00268971003762134>

References

1. Goharshadi Elaheh K. A review on the radial distribution function: Insights into molecular structure, intermolecular interactions, and thermodynamic properties. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, vol. 433, no. 1, art. 127900. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127900>
2. Soper A. K. The radial distribution functions of water as derived from radiation total scattering experiments: Is there anything we can say for sure? *International Scholarly Research Notices*, 2013, vol. 2013, no. 1, art. 279463. <https://dx.doi.org/10.1155/2013/279463>
3. Bushuev Yu. G. *Structural properties of liquids with various types of intermolecular interactions according to computer modeling data*: Full D. thesis. Ivanovo, 2001. 345 p. (in Russian).
4. Soper A. K., Bruni F., Ricci M. A. Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: revised analysis of new and old diffraction data. *Journal of Chemical Physics*, 1997, vol. 106, no. 1, pp. 247–254. <https://doi.org/10.1063/1.473030>
5. Gorbaty Yu. E., Demianets Yu. N. X-ray diffraction studies of the structure of liquid and supercritical water at high temperatures and pressures. II. Molecular density radial distribution functions and pair correlation functions. *Zhurnal strukturnoi khimii = Journal of Structural Chemistry*, 1983, vol. 24, no. 3, pp. 66–74 (in Russian).
6. Gorbaty Yu. E., Demianets Yu. N. An X-ray study of the effect of pressure on the structure of liquid water. *Molecular Physics*, 1985, vol. 55, no. 3, pp. 571–588. <https://doi.org/10.1080/00268978500101551>
7. Samoilov O. Ya. *The Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Ion Hydration*. Moscow, 1957. 179 p. (in Russian).
8. Soldatov V. S., Bezyazychnaya T. V. Geometric parameters and shape of the tetra-n-butylammonium ion and the tetrabutyl methane molecule in a vacuum and in water according to the data of *ab initio* calculations. *Zhurnal strukturnoi khimii = Journal of Structural Chemistry*, 2024, vol. 65, no. 12, art. 138103. https://doi.org/10.26902/JSC_id138103
9. Mudzhikova G. V., Brodskaya E. N. Molecular dynamics simulation of small water clusters in nonpolar n-hexane. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Fizika i khimiya* [Bulletin of St. Petersburg University. Physics and Chemistry], 2004, no. 4, pp. 71–77 (in Russian).
10. Lyubartsev A. P., Laaksonen A. Determination of effective pair potentials from *ab initio* simulations: application to liquid water. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 325, no. 1–3, pp. 15–21. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(00\)00592-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(00)00592-3)
11. Suresh S. J., Naik V. M. Bond-counting approach for representing association effects in the interfacial region of multicomponent systems. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 18, pp. 4785–4787. <https://doi.org/10.1021/la970357p>
12. Skryshevsky A. F. *Structural Analysis of Liquids and Amorphous Bodies*. Moscow, 1980. 328 p. (in Russian).
13. Huang C., Wikfeldt K. T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T. M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M. P., Takahashi O., Lenz A., Ojamäe L., Lyubartsev A. P., Shin S., Pettersson L. G. M., Nilsson A. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, vol. 106, no. 36, pp. 15214–15218. <https://doi.org/10.1073/pnas.0904743106>
14. Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odelius M., Ogasawara H., Näslund L. A., Hirsch T. K., Ojamäe L., Glatzel P., Pettersson L. G. M., Nilsson A. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 2004, vol. 304, no. 5673, pp. 995–999. <https://doi.org/10.1126/science.1096205>
15. Clark G. N. I., Cappa C. D., Smith J. D., Saykally R. J., Head-Gordon T. The structure of ambient water. *Molecular Physics*, 2010, vol. 108, no. 11, pp. 1415–1433. <https://doi.org/10.1080/00268971003762134>

Информация об авторах

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларусь (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Безязычная Татьяна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларусь (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Soldatov Vladimir S. – Academician, Professor, D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Bezyazychnaya Tatiana V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.