

III. AZ EREDMÉNYEK RÉSZLETES ISMERTETÉSE

III.1. A víz tulajdonságainak vizsgálata

A víz molekuláris szintű szerkezetének vizsgálata és tulajdonságainak ez alapján történő értelmezése évtizedek óta egyike a fizikai-kémiai kutatások legfontosabb kérdéseinek. Ezt a kitüntetett figyelmet a víznek az élet minden területén betöltött alapvető szerepe indokolja. A víz tulajdonságainak alapos megértése a természettudomány szinte minden ága szempontjából kiemelkedő jelentőségű, hiszen a víz egyebek között a kémiai reakciók egyik legelterjedtebb oldószere, valamint az élő sejtek természetes közege. Elméleti szempontból a víz számtalan anomális tulajdonsága is különös figyelmet érdemel.

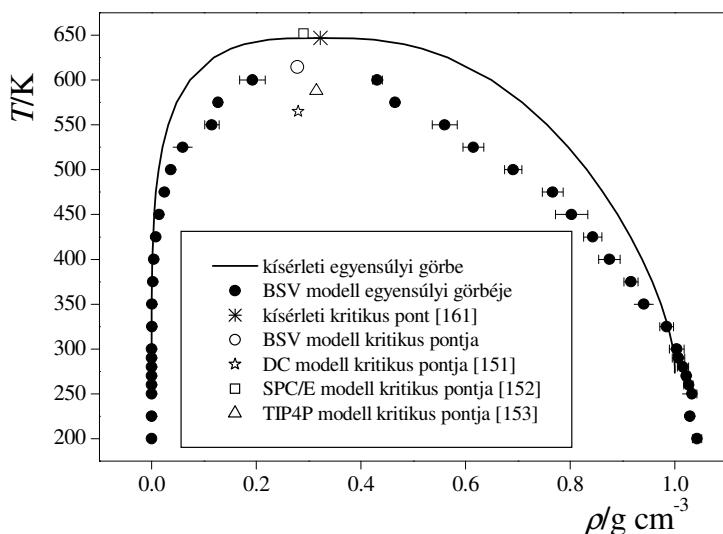
A kilencvenes évek elejére a szobahőmérsékletű, légköri nyomású víz molekuláris szintű szerkezetének legfőbb tulajdonságai nagyjából tisztázódtak [85]. Így egyértelművé vált, hogy a molekulák egymást tetraédesen, az O-H kötések és a nemkötő elektronpárok irányában veszik körül, egymással hidrogénhidas kötésekkel alkotva. Ez a szerkezet azonban folyékony vízben csak átlagosnak tekinthető, egy-egy molekula átlagosan csak 3.5 hidrogénkötésben vesz részt, míg közvetlen szomszédainak átlagos száma 4.4 [86-88]. Ez azt jelenti, hogy a molekuláknak a hidrogénkötéses szomszédakon kívül további, tőlük a hidrogénkötéses háló üregei felé elhelyezkedő intersticiális szomszédai is vannak [89-91]. Ismertté vált az is, hogy a molekulák hidrogénkötéses hálója a rendszer teljes egészére kiterjedő, perkoláló rendszert alkot [92,93]. Az utóbbi évtizedben a vízzel kapcsolatos kutatások iránya megváltozott, fokozatosan az érdeklődés homlokterébe került a víz viselkedésének vizsgálata extrém körülmények között (pl. a kritikus pont körül [34,35,94-107], túlhűtött állapotban [108-120], negatív nyomásokon [121-124]), különböző jégmódosulatokban [125-127], pórusokban [128,129] és határfelületeken [130-142], valamint a víz anomális tulajdonságainak molekuláris szintű értelmezése [108,109,143-148]. Tömbfázisbeli vízre vonatkozó kutatásaim során a víz kritikus pontja körüli viselkedésével illetve anomális tulajdonságainak értelmezésével foglalkoztam. Ezeket a munkáimat foglalja össze ez a fejezet.

III.1.1. A kritikus pont körüli víz vizsgálata

A kritikus pontja ($T_c = 647 \text{ K}$, $p_c = 221 \text{ bar}$, $\rho_c = 0.322 \text{ g/cm}^3$) fölötti víz fizikai tulajdonságai (pl. viszkozitás, dielektromos állandó, szolvatálóképesség) a hőmérséklet és a nyomás függvényében az erősen asszociálódó és a gyengén kölcsönható rendszerekre jellemző értékek közötti igen széles

tartományban folyamatosan változnak. Így például megfelelő körülmények közt a víz apoláros molekulák oldószereként is viselkedhet. (Ez a tulajdonsága teszi lehetővé például felhasználását veszélyes hulladékok környezetbarát megsemmisítésére.) A kritikus pont fölötti víz fizikai tulajdonságainak a termodinamikai állapottól való ilyen nagy mértékű függése a molekuláris szintű szerkezet változásaival, nevezetesen a molekulák egész rendszerre kiterjedő hidrogénkötéses hálójának a fokozatos szétesésével van összefüggésben. Ezért a kritikus pont körüli vízzel kapcsolatos vizsgálataink alapvető célja a molekulák közötti hidrogénkötések rendszerének a különböző termodinamikai állapotokban való tanulmányozása volt.

Kritikus pont fölötti víz szerkezetét kísérletileg először 1993-ban vizsgálták Postorino és munkatársai neutrondiffrakcióval [95]. Noha ez a korai mérés még rendszeres hibával terheltnek bizonyult [96,99], a mérést a hiba kiküszöbölésével megismételve Soper, Ricci és Bruni a kritikus pont körüli hét különböző termodinamikai állapotban (melyek közül egy a kritikus pont fölött volt) meghatározta a víz parciális pátkorrelációs függvényeit [102]. Munkánk során ezen mérések adatai alapján végeztünk RMC szimulációt, valamint öt különböző vízmodellel Monte Carlo szimulációt e hét termodinamikai állapot mindegyikében. Nyolcadikként a szimulációkat elvégeztük



II.1.1. ábra A víz gőz-folyadék egyensúlyi görbéje és kritikus pontja.

szobahőmérsékletű, légköri nyomású vízen, mint referenciarendszeren is. Az RMC számítások során 512 vízmolekulát használtunk, a rendszer térfogatát a kísérleti sűrűségnek megfelelő értéken állandóan tartva. A Monte Carlo szimulációkat 256 molekulával végeztük mind a kanonikus (N,V,T), mind pedig az izoterm-izobár (N,p,T) sokaságon. A szimulációk során vizsgált nyolc termo-

dinamikai állapot adatait a III.1.1. táblázat foglalja össze. A Monte Carlo szimulációkban használt öt potenciálmodell közül kettő (SPC/E [149], TIP4P [150]) effektív párpotenciál, míg három (BSV [33], CC [34], DC [35]) a molekulák polarizációját explicit módon figyelembe vevő modell volt. E potenciálok közül az SPC/E, TIP4P és DC modell kritikus pontja az irodalomból ismert [151-153]. A BSV modell kritikus hőmérsékletét és sűrűségét a modellel 20 különböző hőmérsékleten a

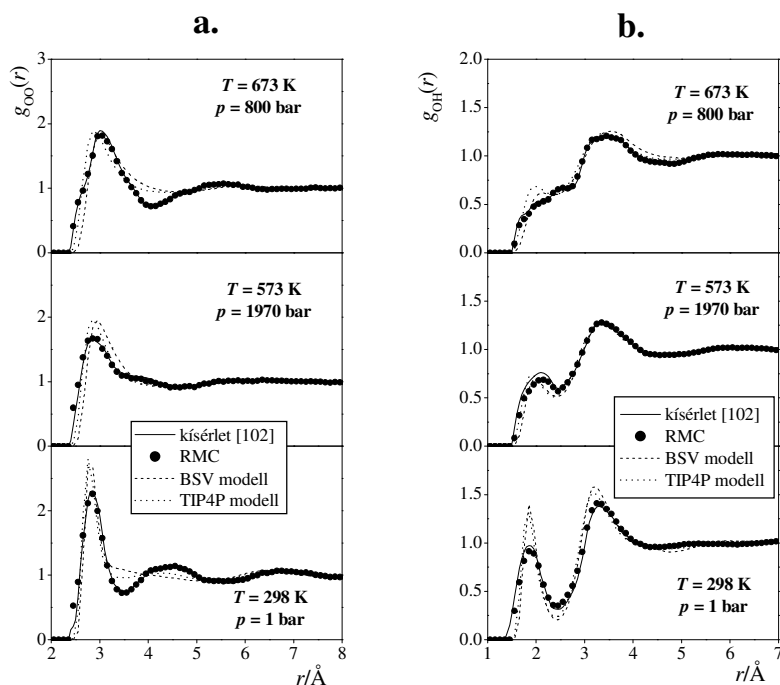
Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimulációval határoztuk meg. A modell számított gőzfolyadék egyensúlyi görbáját és az ezek alapján becsült kritikus pontját ($T_c = 615$ K, $\rho_c = 0.278$ g/cm³) a kísérleti adatokkal és a többi modell kritikus pontjával együtt a III.1.1. ábra mutatja.

III.1.1. táblázat A szimulációk során vizsgált termodinamikai állapotok

állapot	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
T/K	298	423	423	573	573	573	573	673
p/bar	1	100	1900	100	500	1100	1970	800
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.000	0.929	1.000	0.724	0.785	0.836	0.890	0.652

III.1.1.1. Párkorrelációs függvények

Az O-O illetve O-H atompároknak az I, VII és VIII állapotban a különböző szimulációk során kapott parciális párkorrelációs függvényeit a III.1.2. ábra mutatja. Összehasonlításukért az ábrán a kísérleti görbéket [102] is feltüntettük. Mivel a három polarizálható illetve a két nempolarizálható modellel kapott görbék egymáshoz minden állapotban igen hasonlóak



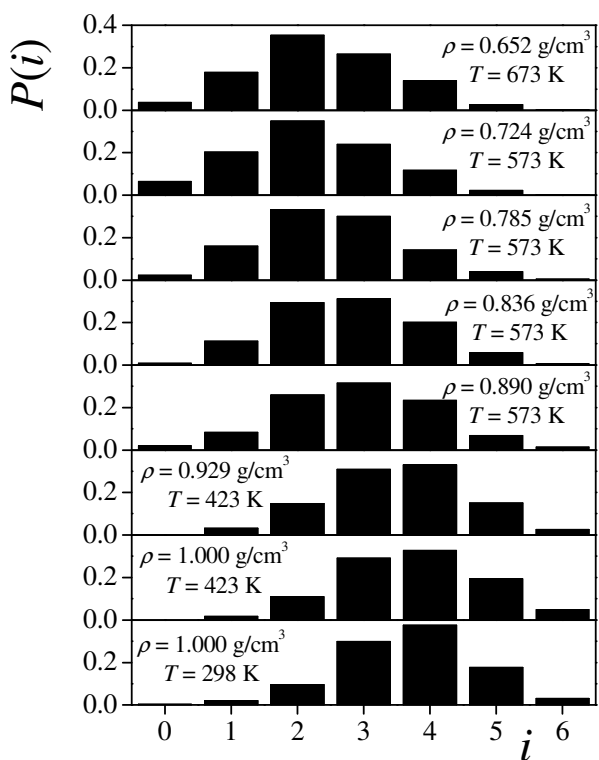
III.1.2. ábra A víz különböző számítások során nyert (a) O-O és (b) O-H parciális párkorrelációs függvényei az I, III és VIII állapotban.

bizonyultak, az ábra e szimulációk közül csak egynek-egynek, a polarizálható BSV illetve a nempolarizálható TIP4P modellel az izoterm-izobár sokaságon végzett számításoknak az eredményeit mutatja. Látható, hogy a $g_{OH}(r)$ függvény 2 $\text{\AA}$ körül található első csúcsa a kísérleti adatokkal összhangban még a kritikus pont fölötti VIII állapotban is minden számítás során megjelenik (noha a VIII állapotban mért kísérleti görbén a csúcs helyett egy

meredek váll található). Mivel ez a csúcs az egymással hidrogénkötést alkotó O-H atompároktól származik, ez az eredmény más (pl. NMR [100], IR [94], Raman [104] ill. mikrohullámú spektroszkópiai [105], röntgendiffrakció [97]) kísérletek adataival is összhangban arra utal, hogy a vízmolekulák még a kritikus pont fölött is jelentős számú hidrogénkötést képesek egymással létesíteni. A $g_{OH}(r)$ függvény első minimumáig való integrálásával megbecsülhetjük a molekulák hidrogénkötéses szomszédainak átlagos számát. Ez az érték a különböző modellekkel az 573 K hőmérsékletű állapotokban 2.8 és 3 közöttinek, a 673 K hőmérsékletű VIII állapotban pedig 1.8 és 2.2 közöttinek adódott. Az egyes molekulák hidrogénkötéses szomszédai i száma szerinti, RMC számítások alapján kapott eloszlását mutatja a III.1.3. ábra. Látható, hogy az eloszlás a hőmérséklet növekedésével és a sűrűség csökkenésével fokozatosan tolódik el a kisebb értékek felé, azonban egy-egy molekulának még a kritikus pont fölötti VIII állapotban is legnagyobb valószínűséggel két hidrogénkötéses szomszédja van.

A különböző számítások során nyert parciális párkorrelációs függvények általánosságban jó egyezést mutatnak a kísérleti görbékkel. A legjobb egyezést természetesen az RMC számítások során kaptuk, hiszen e szimulációk során a rendszer szerkezetét éppen ezeknek a kísérleteknek az adataihoz illesztettük. Mindazonáltal a különböző potenciálmodellek, noha a kísérleti függvények egyes részleteit (pl. $g_{OO}(r)$ első minimuma a VIII állapotban, $g_{OH}(r)$ első csúcsának szélessége a VII állapotban) némiképp pontatlanul reprodukálják is, összességében jól írják le a kritikus pont körüli víz szerkezetét. Egy lényeges különbség azonban megfigyelhető a polarizálható és nempolarizálható modellekkel kapott eredmények között. A

$g_{OH}(r)$ függvény első csúcsának helye ugyanis a kísérleti görbéken a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan egyre nagyobb értékek felé tolódik el. A hidrogénkötéseknek ezt a hőmérséklet hatására történő megnyúlását, noha a kísérleti adatoknál kisebb mértékben, csak a polarizálható

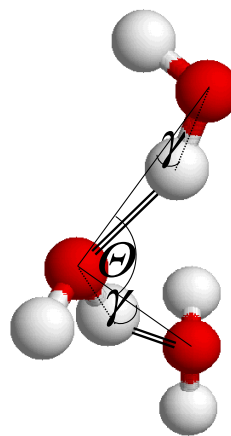


III.1.3. ábra A vízmolekulák hidrogénkötéses szomszédai i száma szerinti eloszlása az egyes vizsgált állapotokban.

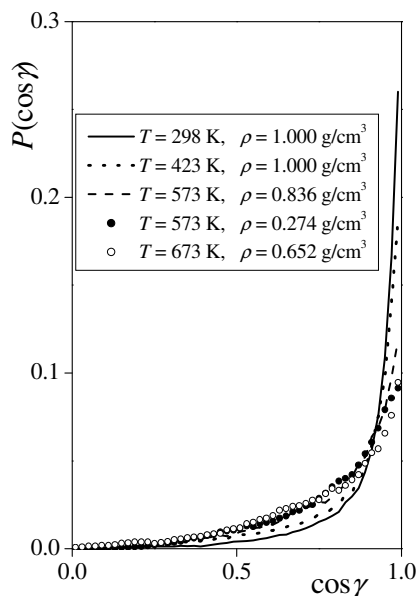
modellek tudják reprodukálni, a nempolarizálható modellek esetén a hidrogénkötések átlagos hossza (a $g_{OH}(r)$ függvény első csúcsának helye) a hőmérséklettől lényegében függetlennek adódott.

III.1.1.2. A szomszédos molekulák relatív elrendeződése

A molekulák közötti hidrogénkötések szerkezetét a H-donor molekula hidrogénkötésben részt vevő O-H kötése és a két O atomot összekötő szakasz által bezárt γ szöggel (H-O...O szög), a molekulák egymás körüli térbeli elrendeződését pedig egy adott molekula két szomszédjának O atomjai által a központi molekula O atomja körül bezárt θ szöggel (O...O...O szög) jellemeztük. A γ és θ szögek definícióját a III.1.4. ábra szemlélteti. Két molekulát akkor tekintettünk szomszédosnak, ha O atomjaik távolsága 3.5 Å-nél (a $g_{OO}(r)$ függvény első minimumának helye az I állapotban) kisebb volt, és akkor tekintettünk egymással hidrogénkötésben lévőnek, ha ezen kívül az egyik (H-donor) molekula egyik (a kötésben részt vevő) H atomjának a másik molekula O atomjától való távolsága kisebb volt 2.5 Å-nél (a $g_{OH}(r)$ függvény első minimumának helye az I állapotban).



III.1.4. ábra A hidrogénkötés geometriáját jellemző γ és a szomszédok relatív elrendeződését jellemző θ szög definíciója.

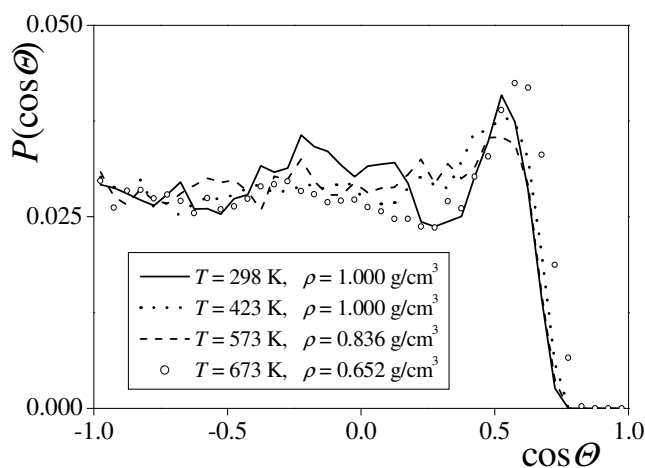


III.1.5. ábra A hidrogénkötés H-O...O szögének eloszlása.

A γ és θ szög koszinuszának RMC számítások során kapott eloszlását az egyes termodinamikai állapotokban a III.1.5. és III.1.6. ábra mutatja. A $P(\cos \gamma)$ eloszlás minden állapotban monoton növekvő, és $\cos \gamma = 1$ értéknél maximumot mutat. E csúcs magassága azonban a hőmérséklet növekedésével fokozatosan csökken. Ez azt jelenti, hogy a hidrogénkötések preferált geometriája minden vizsgált állapotban lineáris, ez a preferencia azonban magasabb hőmérsékleteken gyengébb. Az egyaránt 573 K hőmérsékletű IV és VII állapotban kapott eloszlások összehasonlítása azt is mutatja, hogy a sűrűség (ill. nyomás) hatása a hidrogénkötések lineáris elrendeződésének preferenciájára sokkal kevésbé jelentős, mint a hőmérsékleté, hiszen a sűrűség majdnem

25%-os növekedése a $P(\cos\gamma)$ eloszlásnak csak igen kis változásához vezet. A hidrogénkötéseknek a lineáris elrendeződéshez képesti, a hőmérséklet emelkedésével tapasztalható fokozatos torzulása összhangban van azzal a kísérletileg is igazolt ténnyel, hogy a $g_{OO}(r)$ parciális párkorrelációs függvény első csúcsának helye (azaz a szomszédos molekulák O atomjainak átlagos távolsága) a hőmérséklettől lényegében független, míg a $g_{OH}(r)$ függvény első csúcsa a hőmérséklet növekedésével fokozatosan nagyobb távolságok felé tolódik el. A hidrogénkötéseknek a hőmérséklet emelkedésével megfigyelt fokozatos megnyúlását ezek alapján azzal magyarázhatjuk, hogy noha a hidrogénkötéses szomszédok (O atomjaik alapján vett) átlagos távolsága a hőmérséklet növekedésével nem változik lényegesen, a molekulák erőteljesebb hőmozgása folytán a H-donor molekula O-H kötése egyre jobban képes kitérni a hidrogénkötés tengelyétől.

A $P(\cos\Theta)$ görbék összehasonlítása a fentiektől némiképp eltérő képet mutat. Szobahőmérsékleten és légköri nyomáson a $P(\cos\Theta)$ görbének két csúcsa van. A tetraéderes szögnek megfelelő $\cos\Theta = -0.3$ értéknél található lapos és széles csúcs a központi molekula körül tetraéderesen elrendeződő, vele hidrogénkötést alkotó szomszédoktól ered. Emellett azonban $\cos\Theta = 0.5$ értéknél (azaz $\Theta = 60^\circ$ -nál) is látható egy kisebb, éles maximum. Ez a csúcs az intersticiális szomszédok jelenlétére utal, melyek a



III.1.6. ábra A vízmolekulák körüli $O^{\cdots}O^{\cdots}O$ szög eloszlása.

hidrogénkötéses szomszédok tetraéderes hálójának az üregeiben helyezkednek el a körülöttük levő molekulákkal szoros pakolódású szerkezeti részleteket alkotva. (Három ilyen szoros pakolódású részecske nagyjából szabályos háromszög alakban rendeződik el, erre utal a Θ szög 60° -os értékének preferenciája.)

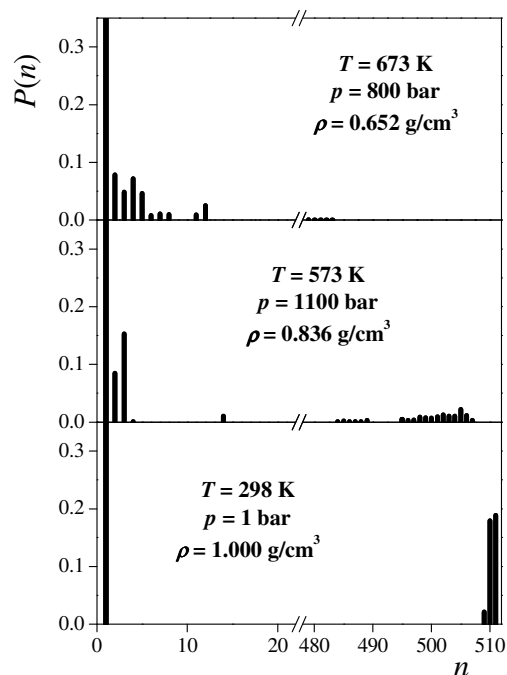
Amint az a III.1.6. ábráról látható, a $P(\cos\Theta)$ eloszlás tetraéderes koordinációra utaló csúcsa már jóval a kritikus pont alatt, 423 K hőmérsékleten lényegében eltűnik, az eloszlásnak a $\cos\Theta = 0.5$ csúcson túli része gyakorlatilag egyenletessé válik. A molekulák tetraéderes koordinációjának viszonylag gyors eltűnése az általuk alkotott hidrogénkötéses háló hőmérséklet hatására végbemenő torzulására, fokozatos szétesésének kezdetére utal, még akkor is, ha e háló preferált szerkezete lokálisan, az egyes hidrogénkötések körül egyelőre nem sokat változik is.

(Meg kell jegyezni, hogy a molekulák hidrogénkötéses hálójának e fokozatos szétesése nem feltétlenül jelenti a háló rendszer egészére kiterjedő, perkoláló jellegének a megszűnését. Ez csak a szétesés folyamatának egy adott pontján, kellően sok hidrogénkötés felbomlása után következik be.)

Az a tény, hogy a hidrogénkötések H-O...O szögének az eloszlása a Θ szögéhez képest viszonylag keveset változott, arra utal, hogy az egyes molekulák H-akceptor szomszédai magasabb hőmérsékleteken is nagyjából az O-H kötések irányába esnek. A tetraéderes koordináció ezzel párhuzamos szétesése ezért elsősorban a H-donor szomszédoknak tudható be, ezen szomszédok központi molekulához viszonyított helyzete válik a hőmérséklet emelkedésével egyre rosszabbul meghatározottá. Ez az eredmény összhangban áll azzal az ismert ténnyel, hogy szobahőmérsékletű, légköri nyomású vízben a H-akceptor szomszédok átlagos helyzete lényegesen kevésbé tér el a központi molekula O-H kötéseinek az irányától, mint a H-donor szomszédok átlagos helyzete a központi molekula nemkötő elektronpárjainak irányától [98,154].

III.1.1.3. A hidrogénkötéses háló fokozatos szétesése

Az előző fejezetekben láthattuk, hogy az egyes vízmolekulák még a kritikus pont környékén is átlagosan több hidrogénkötést is tudnak alkotni szomszédaikkal. Felmerül a kérdés, hogy mikor, milyen termodinamikai állapotokban esik szét a molekuláknak a rendszer egészére kiterjedő hidrogénkötéses hálója. Az eddigi eredmények arra utalnak, hogy ez a perkoláló háló a kritikus pont alatti folyékony vízben még a kritikus pont közelében is mindig jelen van. Ezt demonstrálandó kiszámítottuk a vízmolekulák által alkotott hidrogénkötéses hálók méretének (azaz a hálót alkotó molekulák n számának) eloszlását az I, VI és VIII állapotban az RMC szimulációk alapján. (Hálónak a hidrogénkötéssel összekötött molekulák által alkotott klasztert nevezzük, amelyben tehát bármelyik molekulától bármelyik másikig el lehet jutni hidrogénkötések mentén.) A kapott $P(n)$ eloszlásokat a III.1.7. ábra mutatja. Látható, hogy még a kritikus ponthoz közeli, 573 K hőmérsékletű VI állapotban is a rendszer majdnem minden molekulája egyazon hálóhoz tartozik, hiszen a $P(n)$ eloszlás a szimulált rendszer teljes részecskeszámához közel ad csúcsot. A kritikus pont alatt

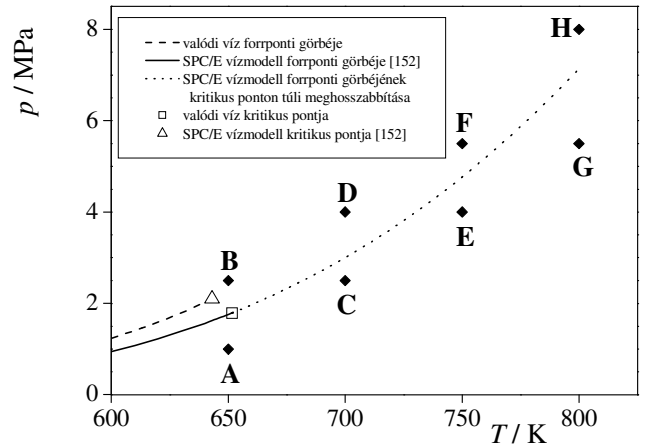


III.1.7. ábra A hidrogénkötéses hálók méretének eloszlása.

tehát a részecskéknek a teljes rendszerre kiterjedő hidrogénkötéses hálója a gőz-folyadék egyensúlyi görbe mentén, azaz a folyadék felforrásakor esik szét. Sejtésünk az volt, hogy a kritikus pont fölötti tartományban a perkolációs küszöb a gőz-folyadék egyensúlyi görbe meghosszabbításába esik. E sejtés igazolására nyolc szimulációt végeztünk az izoterm-izobár sokaságon 1000, az SPC/E modellel leírt vízmolekulával a modell forrponthoz közeli görbéje kritikus ponton túli meghosszabbításának mindkét oldalán. A perkolációs analízishez rendszerenként 500 mintakonfigurációt használtunk. A forrponthoz közeli görbe meghosszabbítását a Clausius-Clapeyron egyenlet

$$p = \exp(a - bT) \quad (\text{III.1.1})$$

alapján végeztük. (Az SPC/E modell választását e vizsgálathoz az indokolta, hogy a Clausius-Clapeyron egyenlet a és b paraméterei a modellre ismertek az irodalomban [152].) A szimulált állapotok hőmérséklete (650 K, 700 K, 750 K, 800 K) és nyomása (100 bar, 250 bar, 400 bar, 550 bar és 800 bar) állapotpáronként megegyezett. A szimulált állapotokat és a forrponthoz közeli görbét annak a kritikus ponton túli meghosszabbításával együtt a p - T fázisdiagramon a III.1.8. ábra mutatja.



III.1.8. ábra A vizsgált termodinamikai állapotok a p - T síkon.

Annak eldöntésére, hogy egy perkolációs küszöb körüli rendszerben a részecskék perkoláló hálót alkotnak-e vagy nem, többféle módszer is ismeretes: (i.) a hálók méretének $P(n)$ eloszlása a perkolációs küszöbön a hálók növekvő méretével a

$$P(n) \sim n^{-\tau} \quad (\text{III.1.2})$$

hatványfüggvény szerint cseng le, ahol a τ kritikus kitevő értéke három dimenziós perkoláció esetén 2.19 [155]. Perkoláló rendszerben az eloszlás egy adott n érték alatt ezen határgörbe alá, majd nagyobb n értékeknél fölé kerül, míg nem perkoláló rendszerekben $P(n)$ viszonylag kis klaszterméreteknél végleg a határgörbe alá esik. (ii.) Annak a (P_p -vel jelölt) valószínűsége, hogy a rendszerben található olyan háló, mely legalább az egyik térirányban kiterjed a rendszer egészére, éppen 0.5 [156]. Más szóval, a perkolációs küszöbön a mintakonfigurációk fele, a küszöb fölött pedig több mint a fele tartalmaz ilyen klasztert. (iii.) A rendszerben található legnagyobb klaszter a perkolációs küszöbön

három dimenziós perkoláció esetén $d_f = 2.53$ dimenziójú fraktál [155,157]. A fraktális dimenzió értékét az

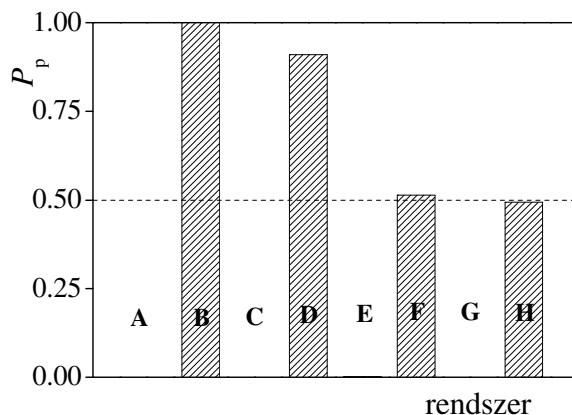
$$N(r) \sim r^{d_f} \quad (\text{III.1.3})$$

egyenlet segítségével lehet meghatározni, ahol $N(r)$ a klaszter egy adott molekulájától r távolságra lévő, szintén a klaszterhez tartozó molekulák száma. (iv.) A hálók méretének a mérettel súlyozott átlaga ("tömegátlaga"),

$$n_w = \frac{\sum n^2 m_n}{\sum n m_n} \quad (\text{III.1.4})$$

kevéssel a perkolációs küszöb alatt maximumon megy át (végtelen méretű rendszerben divergál), ha a legnagyobb klasztert elhagyjuk az átlagolásból [155,158]. (A fenti egyenletben m_n a rendszerben levő, n molekulából álló klaszterek számát jelenti.)

Vizsgálatunk során az egyes rendszerek perkoláló voltának a megállapítására az első két módszert használtuk. (Két molekulát az előző fejezetben leírt módon akkor tekintettünk egymással hidrogénkötésben lévőnek, ha O atomjaik távolsága 3.5 Å-nél, legközelebbi O-H atompárjuk távolsága pedig 2.5 Å-nél kisebb volt.) Az egyes rendszerek P_p értékeit a III.1.9., a $P(n)$ hálóméreteloszlásokat pedig (a III.1.2. egyenlet szerinti határeloszlással együtt) a III.1.10. ábra mutatja. Látható, hogy a forrponi görbe

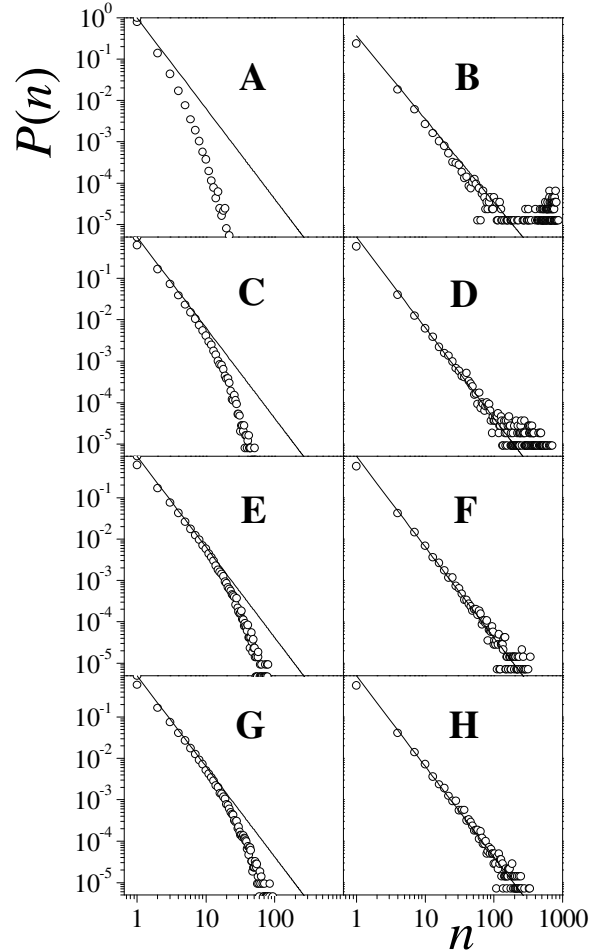


III.1.9. ábra A P_p valószínűség az egyes vizsgált rendszerekben.

kritikus ponton túli meghosszabbítása alatti pontok mindegyike egyértelműen a perkolációs küszöb alatt van, ezen állapotokban a részecskék hidrogénkötéses hálója szétesett. A P_p valószínűség a 0.002 értéket egyik esetben sem haladja meg (vagyis rendszerenként csak legfeljebb egy mintakonfigurációban találtunk a rendszert egy irányban átérő hálót), a $P(n)$ eloszlás pedig már néhány tíz molekulából álló klasztereknél a határgörbe alá esik. A forrponi görbe meghosszabbítása fölött a kapott P_p értékek alapján a B és D állapotú rendszer egyértelműen perkolálónak látszik, hiszen P_p értéke a B állapotban 1.00-nak, a D állapotban pedig 0.91-nek adódott. Ezen állapotokban a $P(n)$ eloszlás a néhány száz molekulából álló klaszterek tartományáig jól közelíti a határgörbét, az ennél nagyobb klasztereknél pedig határozottan a határgörbe fölé kerül. A $P(n)$ eloszlás ilyen lefutása, amikor sehol sem esik láthatóan a határgörbe alá, arra utal, hogy a rendszer igen közel van a

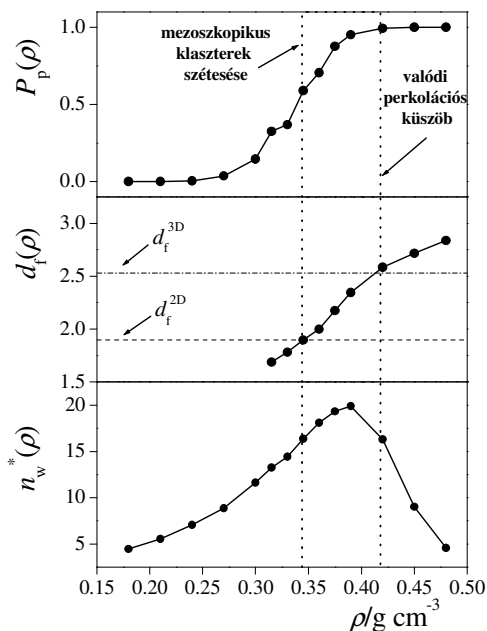
perkolációs küszöbhez. Az F és H állapotokban a rendszer mindkét kritérium szerint a perkolációs küszöbön van. P_p értéke a két állapotban 0.51-nek ill. 0.49-nek adódott, a $P(n)$ eloszlások pedig jól követik a III.1.2. egyenlet szerinti határgörbét. Mindezek az eredmények – figyelembe véve a hidrogénkötés definíciójának óhatatlan esetlegességeit is – alátámasztani látszanak azt a sejtésünket, hogy a vízmolekulák hidrogénkötéses hálója a kritikus pont fölötti tartományban a forrponi görbe meghosszabbításában esik szét.

Miután a forrponi görbe két oldalán vizsgált azonos hőmérsékletű két rendszer sűrűsége mindegyik vizsgált hőmérséklet esetén egymástól nagyon különbözőnek adódott, a hidrogénkötéses háló szétesésének alaposabb vizsgálata érdekében a 700 K hőmérsékletű izoterma mentén a $0.18 - 0.48 \text{ g/cm}^3$ sűrűsértartományban kanonikus (N, V, T) Monte Carlo szimulációt végeztünk 14 különböző sűrűségű rendszeren az előző szimulációkhoz hasonló módon. Az előzőekben definiált P_p valószínűségnek, a legnagyobb klaszter d_f fraktális dimenziójának valamint a hálóméreteloszlás legnagyobb klaszter elhagyásával számított n_w^* tömegátlagának változását a rendszer ρ sűrűségének a függvényében a III.1.11. ábra mutatja. (Az n_w^* jelölésben a * a legnagyobb klaszter átlagolásból való elhagyására utal.) Látható, hogy a rendszer legnagyobb hálójának d_f fraktális dimenziója a kritikus 2.53 értéket csak 0.42 g/cm^3 sűrűségnél éri el, ami nagyobb az előzőekben perkolálónak talált D rendszer sűrűségénél is. Az $n_w^*(\rho)$ görbe és a 0.42 g/cm^3 sűrűségnél kapott $P(n)$ hálóméreteloszlás lefutása (III.1.12. ábra) is ezzel konzisztens képet mutat: az $n_w^*(\rho)$ görbe kevéssel a kritikus 0.42 g/cm^3 sűrűségérték alatt maximumon megy át, $P(n)$ pedig a 100-200 méretű klaszterekig jól belesimul a III.1.2. egyenlet szerinti határgörbébe. Noha mindezek az eredmények arra utalnak, hogy a perkoláció 0.42 g/cm^3 sűrűségnél következik be, mindez egyértelmű ellentmondásban van a $P_p(\rho)$ görbe viselkedésével, a P_p valószínűség ugyanis 0.345 g/cm^3 sűrűség mellett veszi fel a kritikus 0.5 értéket. A legnagyobb klaszter fraktális dimenziójának az értéke ezen a



III.1.10. ábra A hidrogénkötéses hálók méretének eloszlása az egyes rendszerekben. A III.1.2. egyenlet szerinti határgörbét folytonos vonal jelzi.

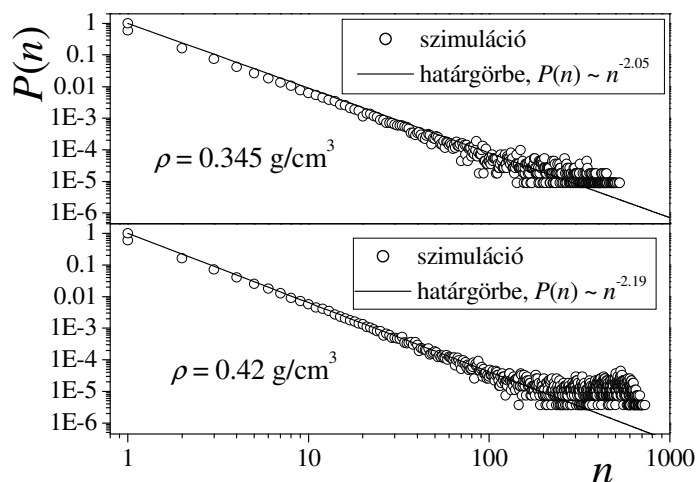
sűrűsége 1.9-nek adódott, ami a számításaink pontosságán belül megegyezik d_f -nek a kétdimenziós perkoláció esetéhez tartozó kritikus értékével, 1.896-tal [155,157]. Ezzel összhangban a $P(n)$ eloszlás ezen a sűrűsége a klaszterek méretének a szimuláció során elérhető teljes tartományában jól megegyezik a III.1.2. egyenlet szerinti határgörbével, ha τ helyére a két dimenziós perkolációhoz tartozó kritikus kitevő értékét, 2.05-öt [155,157] helyettesítjük (lásd a III.1.12. ábra alsó paneljét).



III.1.11. ábra A rendszer perkolációját jellemző paraméterek változása a sűrűség függvényében.

második lépés a kétdimenziós perkolációra jellemző kritikus értéknél történik, az itt széteső mezoszkopikus méretű hálók kvázikétdimenziós jellegére utal. Meg kell említeni, hogy a vízmolekulák térkitöltő hidrogénkötéses hálójának ugyanilyen kétlépcsős szétesését figyelte meg Brovchenko és Oleinikova szobahőmérsékletű víz tetrahidrofuránnal alkotott elegyeiben a tetrahidrofurán koncentrációjának fokozatos növekedésével [158]. A fenti és az előzőekben ismertetett vizsgálat eredményeit összevetve azt is megállapíthatjuk, hogy a forrponti görbe

Mindezek az eredmények arra utalnak, hogy a vízmolekulák rendszer egészére kiterjedő hidrogénkötéses hálójának a szétesése a kritikus pont fölötti tartományban két lépésben megy végbe. Az első lépésben, ami megfelel a valódi perkolációs átmenetnek, a rendszer egészére kiterjedő háló mezoszkopikus méretű klaszterekre esik szét. Ezek a klaszterek legalább néhány ezer molekulából állnak, hiszen az 1000 részecskét tartalmazó rendszerünkben még a szimulációs doboz egészére kiterjedtek. A sűrűség további csökkenésével e mezoszkopikus klaszterek topológiája alig változik – (erre utal az a tény, hogy a legnagyobb klaszterekhez tartozó molekulák hidrogénkötéses szomszédainak száma ebben a tartományban a sűrűség csökkenése mellett közel állandó marad). A második lépést ezeknek a mezoszkopikus klasztereknek egy adott sűrűségeen való szétesése jelenti. Az a tény, hogy ez a



III.1.12. ábra A hidrogénkötéses hálók méretének eloszlása a perkoláció két lépcsőjének megfelelő sűrűségeen.

meghosszabbítása a szétesés ezen második lépésének a helyét adja meg a p - T fázisdiagramon, míg a valódi perkolációs küszöbön lévő állapotokat összekötő görbe ennél nagyobb nyomásoknál halad.

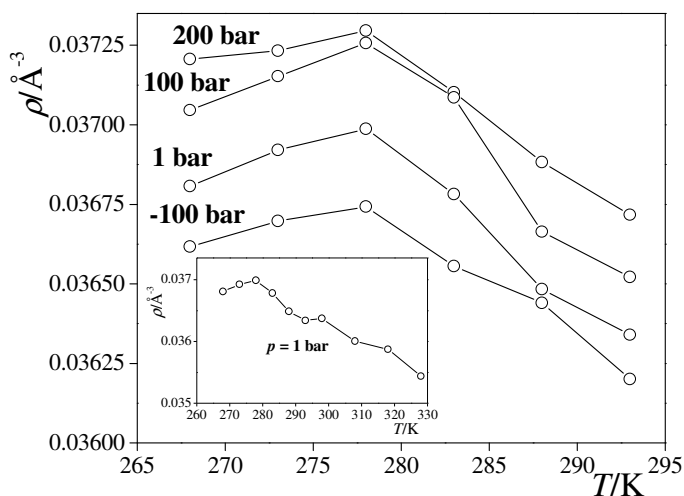
III.1.2. A víz anomális tulajdonságainak vizsgálata

III.1.2.1. A termodinamikailag stabil víz anomális tulajdonságai

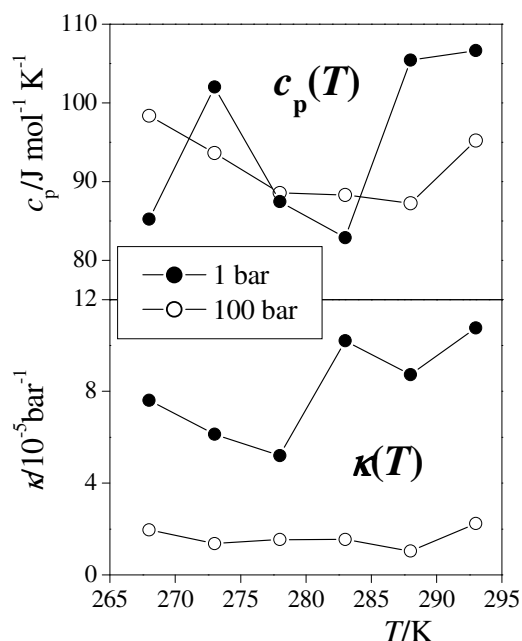
Az anomális tulajdonságok reprodukciója. A víz anomális tulajdonságai közül talán a legismertebb az a tény, hogy a hőmérséklet csökkenésével sűrűsége csak egy ideig nő a többi folyadékéhoz hasonlóan, majd egy adott hőmérsékleten túl további hűtés hatására csökkenni kezd. A maximális sűrűséghez tartozó hőmérséklet értéke légköri nyomáson 4 °C, a nyomás növekedésével pedig ez az érték egyre alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el. Ez a sűrűséganomália azonban csak egyike a termodinamikailag stabil víz anomális tulajdonságainak. Így például a nyomás izoterm körülmények között történő növelésével a molekulák diffúzióállandója maximumon, míg a rendszer viszkozitása minimumon megy keresztül [159], a hőmérséklet állandó nyomás melletti csökkenésével pedig a rendszer izoterm kompresszibilitása [160] és hőkapacitása [161] is minimumot mutat.

Az egyszerű, nempolarizálható vízmodellek zöme a fenti sűrűséganomáliát egyáltalán nem [162] vagy csak nagyon pontatlanul [162-164] reprodukálja. (Kivétel ez alól a néhány éve kifejlesztett TIP5P modell [165], melynek paramétereit éppen a sűrűségmaximum hőmérsékletének pontos reprodukciója alapján optimalizálták.) Ezért a sűrűséganomáliával kapcsolatos vizsgálatainkat a polarizálható BSV modell segítségével végeztük. Ennek során négy nyomáson (-100 bar, 1 bar, 100 bar, 200 bar), nyomásonként hat különböző hőmérsékleten (268 K, 273 K, 278 K, 283 K, 288 K, 293 K), valamint légköri

nyomáson további négy hőmérsékleten (298 K, 308 K, 318 K, 328 K) végeztünk Monte Carlo szimulációt az izoterm-izobár (N, p, T) sokaságon 256 vízmolekulával. Az egyes szimulációk során az egyensúlyi állapot elérése érdekében 10⁷ Monte Carlo lépést végeztünk. A rendszer sűrűségét és entalpiáját 40000 mintakonfiguráción átlagoltuk. A további vizsgálatokhoz rendszerenként 200



III.1.13. ábra A BSV vízmodell sűrűségének hőmérsékletfüggése 1 bar nyomáson. Az ábra betétje a kapott $\rho(T)$ adatokat a többi vizsgált nyomáson is mutatja.



III.1.14. ábra A BSV vízmodell izobár hőkapacitásának és izoterm kompresszibilitásának hőmérsékletfüggése 1 bar ill. 100 bar nyomáson.

mintakonfigurációt mentettünk el. Egy-egy szimuláció az akkoriban rendelkezésre álló R10000 processzoros számítógépen körülbelül 6 hét futást igényelt.

A rendszer molekuláris darabszámsűrűségének hőmérsékletfüggését a III.1.13. ábra mutatja. Látható, hogy a legnagyobb sűrűséget minden nyomáson 278 K hőmérsékleten kaptuk, ami a hőmérsékletskála 5 K finomságú felbontása mellett pontosan egyezik a kísérleti értékkel (277.16 K [161]). A modell a sűrűséganomália mellett a c_p hőkapacitás és a κ izoterm kompresszibilitás anomális hőmérsékletfüggését is reprodukálja legalább kvalitatív szinten. A hőkapacitás értékét a szimuláció során a

$$c_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{Nk_B T^2} \quad (\text{III.1.5})$$

egyenlet segítségével számíthatjuk ki [1], ahol H a rendszer entalpiája. Mivel a hőkapacitás értékének pontos meghatározása a fenti egyenlet alapján az entalpia standard deviációjának a pontos ismeretét igényli, ami H átlagos értékénél lényegesen lassabban konvergál, a hőkapacitás értéke ilymódon csak viszonylag pontatlanul számítható. Az izoterm kompresszibilitás értéke ugyan szintén kiszámítható hasonló módon, a rendszer térfogatára vonatkozó fluktuációs képlet segítségével [1], ám ez – a térfogatváltoztatási lépések viszonylagos ritkasága miatt – még a hőkapacitásénál is sokkal pontatlanabb eredményre vezet. Ezért az izoterm kompresszibilitás értékét a rendszer sűrűségének izoterm nyomásfüggéséből határoztuk meg a

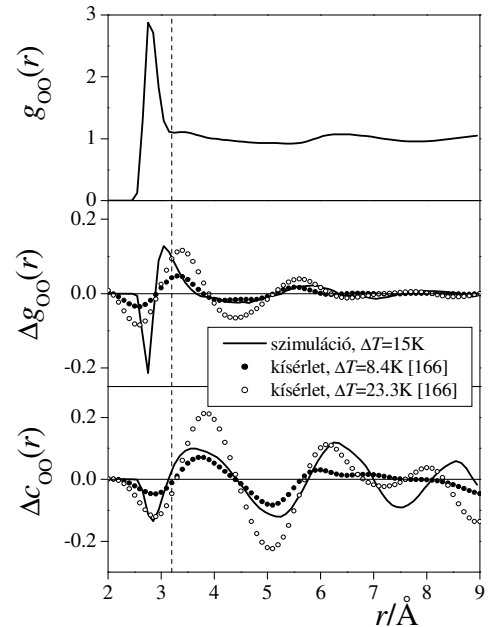
$$\kappa = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (\text{III.1.6})$$

egyenlet segítségével. Ennek érdekében a szimulált $\rho(p)$ adatsorhoz másodfokú polinomot illesztettünk minden hőmérsékleten. A kapott $c_p(T)$ és $\kappa(T)$ görbéket a III.1.14. ábra mutatja 1 bar és 100 bar nyomáson. Az adatok viszonylag nagy pontatlansága ellenére egyértelműen látható, hogy mindkét mennyiség értéke a hőmérséklet csökkenésével minimumon megy át.

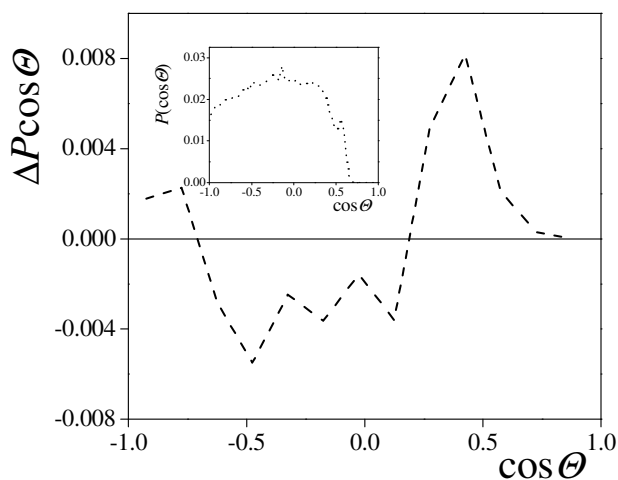
A sűrűséganomália molekuláris szintű értelmezése. A sűrűséganomália molekuláris szintű értelmezéséhez az izochor hőmérsékletkülönbségi módszert (isochoric temperature difference, ITD) használtuk. E módszer lényege, hogy a víz tulajdonságait a sűrűségmaximum két oldalán található két azonos sűrűségű állapotban vizsgáljuk. A vizsgálni kívánt tetszőleges X mennyiség e két állapot közötti értékének különbsége, $\Delta X = X(T_2) - X(T_1)$ a sűrűségkülönbség zavaró hatását kiküszöbölve nyújt felvilágosítást a hőmérséklet kizárólagos hatásáról az adott mennyiségre. Számításainkat 1 bar nyomáson a 268 K és 283 K hőmérsékletű rendszereken végeztük, mivel e két rendszer sűrűsége egymástól csak 0.25%-nál kisebb mértékben tért el. A két rendszer O-O parciális párkorrelációs függvényének izochor hőmérsékletkülönbségi görbéje jó egyezést mutat a Bosio és munkatársai által röntgendiffrakcióval 8.4 K illetve 23.3 K hőmérsékletkülönbség mellett mért görbéivel [166]. A számított és mért függvények összehasonlítását a III.1.15. ábra mutatja. Az ábrán feltüntettük a molekulák c koordinációs számának ITD különbségi görbáját is a távolság függvényében. A c koordinációs számot a

$$c(r) = 4\pi\rho \int_0^r R^2 r(R) dR \quad (\text{III.1.7})$$

egyenlet segítségével számíthatjuk ki. Látható, hogy a koordinációs szám változása az első koordinációs szféra határáig nagyjából 0, a 4 Å körüli távolságra levő szomszédok aránya viszont a hőmérséklet emelkedésével a kicsit közelebbi és távolabbi szomszédok rovására megnő. Mivel a 4 Å körüli távolság nagyjából megfelel a nem-tetraédesen koordinálódó intersticiális szomszédok távolságának, így ez az eredmény arra utal, hogy a hőmérséklet növekedésével az intersticiális szomszédok aránya a tetraédes, hidrogénkötéses hálóbeli első és második szomszédok rovására nő. Ezt támasztja alá a molekulák két szomszédjának O atomja által a központi molekula O atomja körül bezárt Θ szög (lásd a III.1.4. ábrát) eloszlásának, illetve a molekulák hidrogénkötéses szomszédok i száma szerinti $P(i)$ eloszlásának a számított izochor hőmérsékleti különbsége is. A kapott $\Delta P(\cos\Theta)$ és $\Delta P(i)$ függvényeket a III.1.16. és III.1.17. ábra mutatja. Látható, hogy a hőmérséklet növekedésével



III.1.15. ábra A $g_{OO}(r)$ párkorrelációs függvény (középső panel) illetve O-O koordinációs szám (alsó panel) számított ITD különbségi görbéjének összehasonlítása kísérleti adatokkal [166]. A felső panel a számított teljes $g_{OO}(r)$ függvényt mutatja.

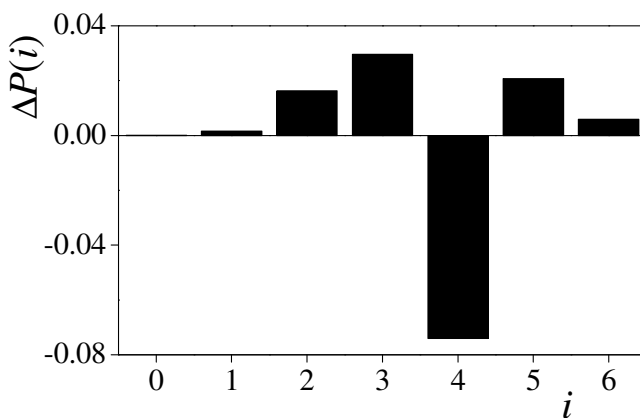


III.1.16. ábra A vízmolekulák körüli $\text{O}^{\cdots}\text{O}^{\cdots}\text{O}$ szög koszinusz eloszlásának ITD különbségi görbéje.

sűrűséganomáliát molekuláris szinten a következőképpen értelmezhetjük. A hőmérséklet emelkedése két, a rendszer sűrűségét ellentétesen befolyásoló hatást vált ki. A részecskék hőmozgásának erősödése – a normális viselkedésű rendszerekhez hasonlóan – a sűrűség csökkenése irányába hat. Ugyanakkor a molekulák hidrogénkötéses hálójában hidrogénkötések szakadnak föl, ami a háló szerkezetének torzulásához vezet. Ezáltal megnő a molekulák körül a nem tetraéderesen koordinálódó, intersticiális szomszédok aránya. Mivel ezek az intersticiális szomszédok a tetraéderes pozíciók helyett a többi molekula által alkotott tetraéderes háló üregeiben helyezkednek el, arányuk növekedése a részecskék kompaktabb elrendeződését teszi lehetővé, vagyis a sűrűség növekedésének irányába hat. E két ellentétes hatás eredője a víz sűrűségének a hőmérséklet függvényében mutatott maximuma.

a $P(\cos \Theta)$ eloszlásnak az intersticiális szomszédokhoz tartozó, $\cos \Theta = 0.5$ körüli csúcsa növekszik a tetraéderesen koordinálódó szomszédok $\cos \Theta = -0.3$ körüli csúcsa rovására. Ezzel párhuzamosan a pontosan négy hidrogénkötésben résztvevő molekulák aránya erőteljesen lecsökken, miközben a szomszédaival minden más lehetséges számú hidrogénkötést alkotó molekula részaránya a rendszerben megnő. Vizsgálatainkat magasabb nyomásokon is megismételtük, hasonló eredménnyel.

A kapott eredmények alapján a



III.1.17. ábra A vízmolekulák hidrogénkötéses szomszédaik i száma szerinti eloszlásának ITD különbségi görbéje.

III.1.2.2. A túlhűtött víz anomáliáinak vizsgálata

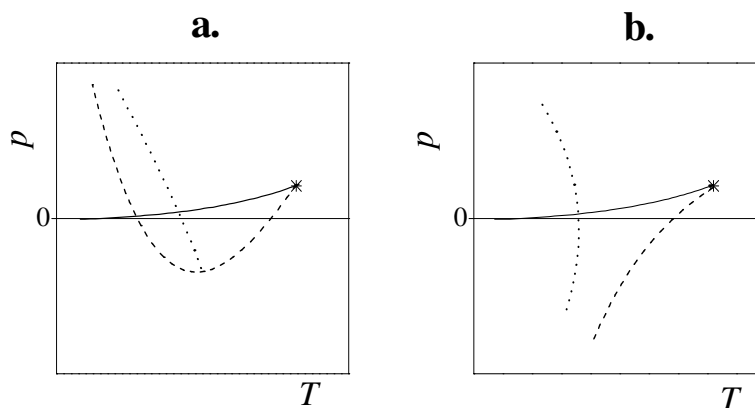
A termodinamikailag stabil folyadékfázisához hasonlóan a víz túlhűtött állapotban is több anomális tulajdonságot mutat. Így például különböző termodinamikai válaszfüggvényeinek (pl. hőkapacitás, izoterm kompresszibilitás...) értéke túlhűtött állapotban további hűtés hatására nő. A megfelelően túlhűtött állapotok kísérleti megvalósításának nehézségei miatt máig nem tisztázott az a kérdés, hogy e válaszfüggvények értéke egy adott hőmérsékleten véges nagyságú maximumon megy-e át, vagy pedig divergál.

A túlhűtött víz anomális tulajdonságainak értelmezése céljából több lehetséges elméleti magyarázatot is kidolgoztak. Az egyik ilyen magyarázat, a stabilitási határ sejtés (Stability Limit Conjecture, SLC) [143,144] szerint

a víz spinodális görbéje, azaz a fázisdiagramon a metastabil állapotú folyadékfázis létrehozásának (túlhevítés, túlhűtés...) elvi határát jelző görbe a kritikus pontból indulva a gőz-folyadék egyensúlyi görbe alatt a hőmérséklet csökkenésével egy ideig egyre kisebb nyomások felé halad, majd változásának iránya, eltérően a többi folyadéktól, a negatív nyomások tartományában megfordul, és a hőmérséklet további csök-

kenésével nagyobb nyomások felé halad tovább. A spinodális görbe így a túlhűtött víz tartományában újra átlép a fázisdiagram pozitív nyomású részébe (III.1.18.a ábra). Az SLC elmélet szerint a spinodális görbe e szokatlan jelenléte a túlhűtött tartományban okozza a túlhűtött víz anomális viselkedését.

Az SLC elmélettel párhuzamosan kidolgozott folyadék-folyadék fázisátmenet elmélete [108,109] szerint a víznek túlhűtött állapotban kétféle különböző folyadékfázisa létezik, melyek közt elsőrendű fázisátalakulás megy végbe. A kétféle folyadékfázis közötti egyensúlyi görbe egy, a gőz-folyadék egyensúlyra jellemző melletti második kritikus pontban végződik a túlhűtött tartományban, melynek jelenléte okozza a túlhűtött vízre jellemző anomális tulajdonságokat. A két különböző szerkezetű túlhűtött vízmódosulat létezését kísérletileg is sikerült igazolni [167,168], azonban a közöttük

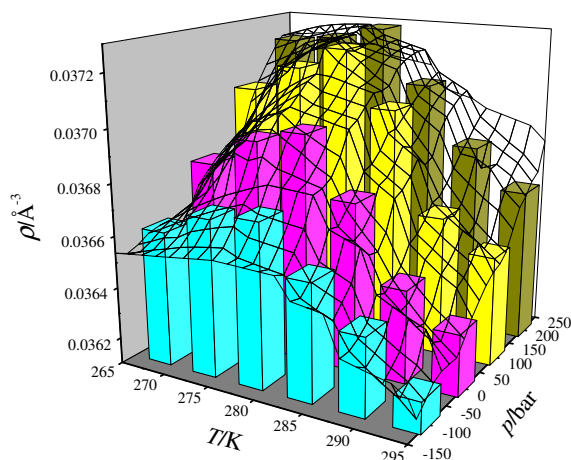


III. 1. 18. ábra. A víz két lehetséges, termodinamikailag konzisztens fázisdiagramja. A gőz-folyadék egyensúlyi görbét folytonos, a spinodális görbét szaggatott, a TMD vonalat pontozott vonal, a gőz-folyadék kritikus pontot pedig csillag jelzi.

végbemenő fázisátalakulás elsőrendű volta kísérletileg nem bizonyított. Ezen elmélet szerint a spinodális görbe normális lefutású, azaz a hőmérséklet csökkenésével egyre kisebb nyomások felé halad.

Különböző termodinamikai érvek alapján sikerült kapcsolatot teremteni a víz spinodális görbéje és a maximális sűrűséghez tartozó hőmérsékleteket összekötő (Temperature of Maximum Density, TMD) görbe lefutása között [121,144,169]. Ezen összefüggések alapján belátható, hogy a víznek mindössze kétféle termodinamikailag konzisztens fázisdiagramja szerkeszthető. E kétféle lehetséges fázisdiagramot a III.1.18. ábra szemlélteti. Az első esetben (III.1.18.a ábra) a spinodális görbe lefutásának iránya a negatív nyomások tartományában egy adott hőmérsékleten megfordul, és a hőmérséklet további csökkenésével nagyobb nyomások felé halad tovább. A TMD vonal monoton lefutású, és a spinodális görbét éppen abban a pontban metszi, ahol annak iránya megváltozik. Ez a fázisdiagram a két konkurrens elmélet közül csak az SLC sejtéssel egyeztethető össze, léte az SLC

sejtés helyességét igazolná. A másik lehetséges fázisdiagramon (III.1.18.b ábra) a spinodális görbe monoton lefutású, a TMD vonal lefutása viszont a negatív nyomású tartományban egy adott hőmérsékleten megfordul, és a nyomás további csökkenésével egyre alacsonyabb hőmérsékletek felé halad, miközben a spinodális görbét sehol sem metszi. Ez a fázisdiagram ellentmond az SLC sejtésnek, összeegyeztethető viszont a folyadék-folyadék fázisátmenet elméletével (bár azt önmagában még nem igazolja).



III.1.19. ábra A szimuláció során kapott $\rho(T,p)$ adatok (oszlopok) és a III.1.18. egyenlet alapján illesztett polinomfüggvény (háló) összehasonlítása.

A fentiek alapján nyilvánvaló, hogy a TMD vonal lefutásának meghatározása alapján választani lehetne a kétféle fázisdiagram, és így a két konkurrens elmélet közül. Az eddig elvégzett kísérleti vizsgálatok

során előállított negatív nyomások tartományában a TMD vonal lefutását monotonnak találták [170]. Ez azonban nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy a nyomás további csökkenésével a TMD vonal lefutása esetleg megváltozzon.

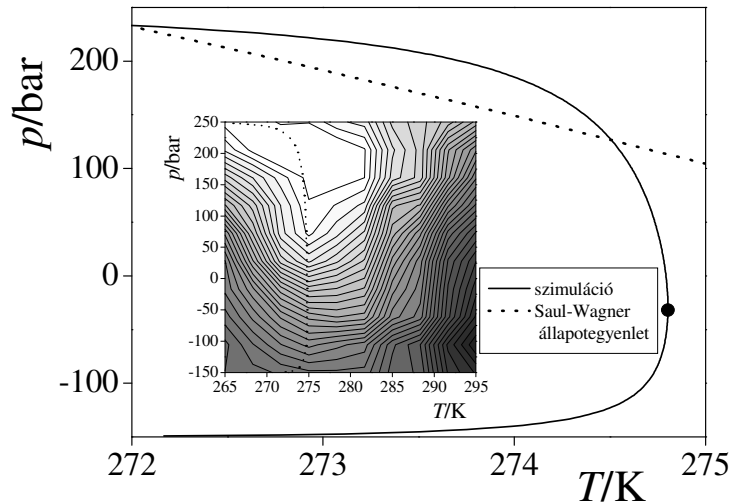
A BSV vízmodell TMD görbéjének lefutását a -100 bar – 200 bar nyomás- és 268 K – 293 K hőmérséklettartományban végzett 24 szimuláció sűrűségadatai alapján vizsgáltuk. A rendszer sűrűségének nyomás- és hőmérsékletfüggését, azaz a $\rho(T,p)$ függvényt a

$$\rho(T, P) = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^2 a_{ij} T^i p^j \quad (\text{III.1.8})$$

polinom alakjában kerestük. A polinom a_{ij} paramétereit a függvénynek a 24 szimulált pontra való illesztésével határoztuk meg. Az illesztett függvénynek a szimulált pontokkal való egyezését a III.1.19. ábra mutatja. Az adott nyomáshoz tartozó maximális sűrűségű állapot hőmérsékletét a III.1.8. egyenlet deriválásával kapott

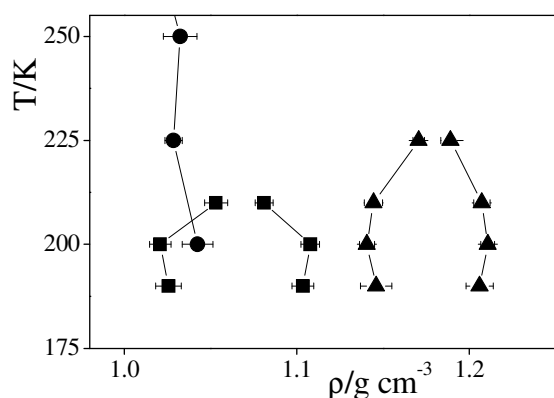
$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=0}^2 i a_{ij} T^{i-1} p^j = 0 \quad (\text{III.1.9})$$

egyenlet megoldásával határozhatjuk meg. Ilymódon a vizsgált nyomástartományban 1 bar lépésközlőként kiszámítottuk a maximális sűrűséghez tartozó hőmérséklet értékét, és így meghatároztuk a modell TMD vonalát. A TMD vonal lefutását a $\rho(T,p)$ felszínen a III.1.20. ábra szemlélteti. Amint látható, a TMD vonal lefutásának iránya -32 bar nyomáson megfordul, a görbe a nyomás további csökkenésével alacsonyabb hőmérsékletek felé halad tovább. Ez azt jelenti, hogy a polarizálható BSV vízmodell viselkedése ellentmond az SLC sejtésnek, azonban összeegyeztethető a folyadék-folyadék fázisátmenet elméletével. Ezek az eredmények azt sejtetik (noha egyértelműen nem bizonyítják), hogy a valódi víz TMD vonala is vélhetően irányt változtat kellően alacsony (negatív) nyomáson, és így az SLC sejtés valószínűleg valódi vízre sem helytálló.



II.1.20. ábra A BSV vízmodell TMD vonalának (folytonos vonal) lefutása a p - T fázisdiagramon. A Saul-Wagner állapotegyenlettel [170] kapott TMD vonalat szaggatott vonal, a modell TMD vonalának fordulópontját tele kör jelöli. Az ábra betétje a modell TMD vonalát az illesztett $\rho(T,p)$ felszínen mutatja.

Eredményeink értelmezéséhez ugyanakkor azt is tekintetbe kell venni, hogy a víz Saul-Wagner állapotegyenlete [171] alapján számított és a szimulációból nyert TMD vonal meredekségének a III.1.20. ábrán látható összehasonlítása, valamint az a tény, hogy a víz TMD vonalának lefutását -300 bar nyomásig kísérletileg monotonnak találták [170] egyaránt azt mutatja, hogy a valódi víz TMD vonalának irányváltoztatása a modellénél lényegesen alacsonyabb nyomáson, mindenképpen -300 bar alatt kell, hogy bekövetkezzen. Fennáll azonban annak az esetnek is az elvi lehetősége, hogy ez a nyomás még a spinodális görbe nyomásánál is kisebb legyen – ekkor azonban a TMD vonal a spinodális görbével való metszéspontban véget ér (hiszen annál kisebb nyomásokon folyékony víz még metastabil állapotban sem létezhet), a spinodális görbe pedig – az első típusú fázisdiagram értelmében – a metszéspontban irányt változtat, és a hőmérséklet további csökkenésével, az SLC sejts jósolataival összhangban, növekvő nyomások felé halad tovább. A kapott eredmények valódi vízre való relevanciáját viszont alátámasztja az a tény, hogy több más, nempolarizálható vízmodell (pl. ST2 [172], TIP4P, TIP5P) TMD vonalának lefutása is irányváltónak bizonyult [108,121,173], míg az ellenkező viselkedésű, monoton lefutású TMD vonalat adó modellre mindezidáig egyetlen példát sem találtak.



III.1.21. ábra A BSV vízmodell számított folyadék-folyadék egyensúlyi görbéi (négyzetek ill. háromszögek) a túlhűtött tartományban. A gőz-folyadék egyensúlyi görbe pontjait körök mutatják.

Azt is meg kell jegyeznünk, hogy habár a kapott eredmények összeegyeztethetők a folyadék-folyadék fázisátmenet elméletével, azt önmagukban még a vizsgált modell esetében sem bizonyítják, ehhez magának a folyadék-folyadék fázisegyensúlynak a szimulációjára van szükség. Ezért a kérdés további vizsgálatához két sorozat Monte Carlo szimulációt végeztünk a Gibbs sokaságon. A két doboz átlagos sűrűsége az első szimulációsorozat esetén 1.07 g/cm^3 , míg a második esetben 1.18 g/cm^3 volt. Mindkét sorozatban öt hőmérsékleten (190 K, 200 K, 210 K, 225 K és 260 K) végeztünk szimulációt. A szimulációk alapján kapott fázisdiagramot a III.1.21. ábra mutatja.

Látható, hogy elegendően alacsony hőmérsékleten mindkét rendszer kétfázisúvá vált. Ez azt jelenti, hogy túlhűtött állapotban a BSV vízmodellnek nem is kettő, hanem legalább három különböző folyadékfázisa létezik, melyek közti fázisátmenetek egyensúlyi görbéi két különböző folyadék-folyadék kritikus pontban érnek véget. A két kritikus pont közül a második átmenethez tartozó hőmérséklete a magasabb. Az a tény, hogy az első fázisátmenet görbéje metszi a gőz-folyadék egyensúlyi görbét, arra utal, hogy a legkisebb sűrűségű folyadékfázis

kellően alacsony hőmérsékleten (kb. 200 K alatt) a gőzfázishoz képest is metastabillá válik. Ezek az eredmények összhangban állnak a több különböző metastabil fázisú amorf jég néhány éve történt kísérleti megfigyelésével [174], valamint azzal a ténnyel is, hogy hasonló, többszörös fázisátmenetet figyeltek meg Brovchenko és munkatársai túlűtött vízben több egyszerű, nempolarizálható vízmodell segítségével is [116,119].

Meg kell jegyezni, hogy ilyen alacsony hőmérsékleten két nagy sűrűségű rendszerrel Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimulációnál komoly technikai nehézséget jelent a részecskeátviteli lépések sikeres elvégzése. A jelen szimulációk esetében is – noha ezeket a lépéseket a hatékonyságukat jelentősen megnövelő üreg szerint irányított beillesztéssel végeztük – a részecskeátviteli lépések 0.015-0.030%-a volt sikeres. (Ez szimulációnként 1500-3000 sikeres lépést jelentett.) Azonban a kapott fázisdiagram termodinamikailag konzisztens volta (adott hőmérséklet alatt egy sorozaton belül minden rendszer kettévált, fölötte egyik sem), valamint az a tény, hogy mindkét sorozatban a legmagasabb, még fázisszétváláshoz vezető hőmérséklet esetén a nagyobb és kisebb sűrűségű rendszer többször is kicserélődött a két szimulációs doboz között, arra utal, hogy eredményeink legalábbis kvalitatív értelemben helytállóak.