

УДК 532.74

**ВЫЯВЛЕНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ
В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ВОДЫ**© 2007 В.П. Волошин², Г.Г. Маленков¹, Ю.И. Наберухин^{2*}¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 26 марта 2007 г.

Проведено моделирование динамики системы, содержащей 3456 молекул воды в кубической ячейке с периодическими граничными условиями при температуре 297 К. Исследована зависимость от времени расстояний между атомами кислорода для многих пар молекул. Часто эти расстояния колеблются вокруг некоторого среднего значения в течение длительного (10 пс и более) времени. Эти средние значения могут быть как около 2,8 Å (водородная связь), так и значительно больше: до 12—13 Å и более. Это говорит о наличии больших групп согласованно двигающихся молекул. Проведено сравнение списков водородных связей в 50 конфигурациях, разделенных интервалом в 1 пс. Среднее время жизни водородной связи около 7 пс. Для одной из конфигураций проведена окраска сетки водородных связей по временам их жизни. Связи, живущие более 7 пс, образуют бесконечный кластер. Связи, живущие более 8 пс, объединяются в большое число конечных кластеров, включающих до нескольких сот узлов (молекул). Эти кластеры содержат небольшое число замкнутых циклов. Даже связи, живущие дольше 20 пс, объединяются в кластеры, содержащие по два-три узла (молекулы). Коэффициент самодиффузии молекул, участвующих в долгоживущих связях, возможно, несколько меньше коэффициента самодиффузии молекул, в таких связях не участвующих.

Ключевые слова: вода, самодиффузия, коллективные эффекты, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения механизма самодиффузии молекул в жидкостях, в том числе роли коллективных эффектов в ней, применяются все три подхода, принятые в современной фундаментальной науке — теория, эксперимент и компьютерное моделирование. Наиболее надежные данные по коэффициентам самодиффузии молекул в воде получены методом ЯМР (спин-эхо, см., например [1]), но они, как и метод меченых атомов, не дают никаких сведений о механизмах движения молекул. Более информативен в этом смысле метод квазиупругого рассеяния нейтронов [2]. Для получения сведений о коэффициенте самодиффузии нужно рассчитать зависимость полуширины некогерентного пика γ от квадрата волнового вектора k^2 , исходя из некоторой заданной *a priori* модели движения молекул. Эти модели основываются на квазикристаллической картине движения молекул жидкостей, предложенной Я.И. Френкелем в классической книге [3]. Различные варианты этой картины, используемые для интерпретации данных квазиупругого рассеяния нейтронов, излагаются в пятой главе монографии [2] (стр. 148—167; исследования воды обсуждаются на стр. 167—176). Все они предполагают, что молекулы в течение некоторого времени τ_0 совершают колебания вокруг временного положения равновесия, а затем перемещаются в соседнее положение равновесия. В модели Оскотского [4] учитывается возможность того, что временное положение равновесия само перемещается в течение времени τ_0 . Это перемещение описывается коэффициентом самодиффузии D_0 . Распространено

* E-mail: naber@kinetics.nsc.ru

мнение, что величина D_0 соответствует вкладу коллективных эффектов в процесс самодиффузии [5, 6]. Однако это утверждение основывается на интуитивных соображениях и никогда не было доказано строго. Необходимо отметить, что оценки параметров τ_0 и D_0 зависят как от того, какое было сделано предположение о механизме перехода молекулы из одного положения равновесия в другое, так и от использованных экспериментальных данных. В оригинальной работе Оскотского, основанной на имевшихся в то время экспериментальных данных, $\tau_0 = 1,7$ пс и $D_0 = 0,7 \cdot 10^{-5}$ см²/с. При расчете этих же параметров Новиковым, Соболевым и Родниковой [7] были получены значения $\tau_0 = 3,1$ пс и $D_0 = 0,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Модели подвижности молекул воды и методы расчета $\gamma(k^2)$ подробно рассмотрены и усовершенствованы Булавиным, Маломужем и Панкратовым [6]. Предположение о том, что переход молекулы из одного положения равновесия в другое осуществляется прыжком, приводит совсем к другим значениям τ_0 и D_0 , чем предположение о свободном пробеге молекулы. Последнее предположение развивает идею Фишера, Самойлова и Андриановой [8]. В работе [6] интерпретируются, по видимому, наиболее надежные экспериментальные данные [9], полученные в широком интервале температур, в том числе для переохлажденной воды. В работе [6] показывается также, что квазикристаллические подходы вообще неприменимы для описания движения молекул в воде при температуре выше 315 К.

Помимо интерпретации экспериментальных данных, методы теоретической физики используются для построения собственных моделей движения молекул, учитывающих наличие коллективных движений. Наиболее перспективная и продуктивная идея была предложена Фишером [10] и развита его учениками [11—13]. Фишер предположил, что коллективные составляющие самодиффузии молекул в жидкостях определяются движением так называемой лагранжевой частицы (т.е. совокупности молекул, перемещающихся как целое). Сделанные им оценки доли коллективной составляющей в коэффициентах самодиффузии простых жидкостей, в том числе жидких металлов, показали, что эта доля составляет около 10 % вблизи температуры плавления и растет с температурой. В работах [11—13] эти оценки уточняются. Рассматриваются другие жидкости. В частности, показано, что коллективная составляющая в коэффициент самодиффузии в слабо переохлажденной воде составляет около 50 % и уменьшается с ростом температуры. Радиус лагранжевой частицы для воды оценивается как ~ 4 Å.

Что касается компьютерных экспериментов, то систематических исследований коллективных движений молекул в воде не проводилось. Указания на их наличие содержатся, например, в работе Омине и др. [14], сравнивавших положения молекул в собственных структурах, полученных закалкой мгновенных конфигураций, разделенных несколькими пикосекундами и обнаруживших коллективные, или, как они говорили, кооперативные перемещения молекул. Результаты носят, разумеется, качественный характер, но подход интересен. Бертолини и др. [15] рассчитывали межчастичные корреляционные функции, также свидетельствующие о наличии коллективных движений. Вообще то, что такие движения существуют, тривиально и ни у кого сомнения не вызывает. Молекулы воды соединены водородными связями, среднее время жизни которых составляет несколько пикосекунд. Проблема заключается в том, каков вклад этих движений в суммарный коэффициент самодиффузии, как этот вклад зависит от температуры, сколько молекул вовлечено в такие движения, как долго существуют группы молекул, участвующих в коллективных движениях. На эти вопросы пока нет ответа.

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ

Систему, содержащую 3456 молекул в независимой кубической ячейке с периодическими граничными условиями, моделировали с помощью метода молекулярной динамики при температуре 297 К. Для описания межмолекулярных взаимодействий использовали атом-атомные потенциальные функции, предложенные в [16]. Молекула воды была представлена как жесткая система трех силовых центров, совпадающих с атомами кислорода и водорода. Для моделирования динамики системы применяли те же алгоритмы и программы, что и в наших предыдущих работах (см., например, [17]).

Исходная конфигурация была получена из структуры гипотетической модификации льда, изоструктурной модификациям кремния (SiIII) и германия (GeIV) (так называемая структура BC8 [18], содержащая 16 атомов в объемно-центрированной кубической элементарной ячейке). Эта гипотетическая модификация оказалась неустойчивой при моделировании с нашими потенциалами, предложенными в [16], и "разрушалась" уже при очень низкой температуре. Проводили моделирование системы, содержащей 432 молекулы в независимой кубической ячейке, полученной путем утроения каждого из ребер первоначальной объемно-центрированной ячейки. Исходные конфигурации, использованные в данной работе, были получены путем удвоения каждого из ребер ячейки и размножения содержимого этих ячеек. То есть рабочая периодическая ячейка моделей, исследованных в этой работе, содержала 216 элементарные кристаллографические ячейки структуры BC8.

Эта конфигурация была основательно "утрясена". Исходной конфигурации, использованной в данной работе, предшествовали многие сотни виртуальных пикосекунд молекулярно-динамического моделирования. Сравнение списков водородных связей, расчет времени их жизни и окраска сеток водородных связей по времени жизни производились с помощью специальных компьютерных программ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была прослежена "судьба" многих индивидуальных молекул. Построены их "биографические карты" (или "карты жизни") [19, 20], показывающие, когда и с какими молекулами данная молекула образует водородные связи. Одна из таких карт показана на рис. 1.

Были также проанализированы зависимости расстояния атомов кислорода от центра ячейки и/или смещения от исходной позиции (рис. 2). Для многих пар молекул были построены зависимости расстояния между их атомами кислорода от времени (рис. 3). Эти наблюдения за поведением отдельных молекул позволили выяснить, что многие молекулы часто участвуют в долгоживущих (до 30 пс, а иногда и более) водородных связях, причем часто молекулы участвуют в двух-трех долгоживущих связях одновременно. Такие комплексы из трех-четырех молекул, очевидно, согласованно перемещаются как единое целое. Иногда две молекулы, соединенные водородной связью, совершают совместный "медленный скачок" на расстояние до 3,5 Å, длящийся 0,5—1 пс (см. рис. 2). Это показывает, что вопрос о роли скачков и коллективного движения гораздо сложнее, чем обычно предполагается.

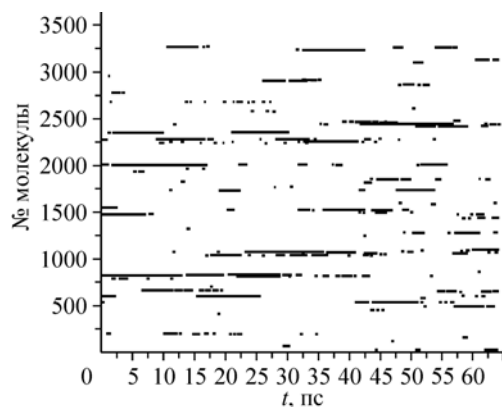


Рис. 1. Пример "карты жизни" одной молекулы в течение 64 пс.

Отрезки прямых отвечают временам, в течение которых существовала водородная связь с какой-нибудь другой молекулой. Использован упрощенный геометрический критерий Н-связи $r_{OO} < 3,3 \text{ \AA}$. По оси ординат — условный номер этих молекул. Видно, что были периоды, в течение которых молекула участвовала в нескольких сравнительно долго живущих связях. Часто она участвовала и в очень коротко живущих связях (время жизни многих короче динамического критерия [21, 22], т.е. это — не связи)

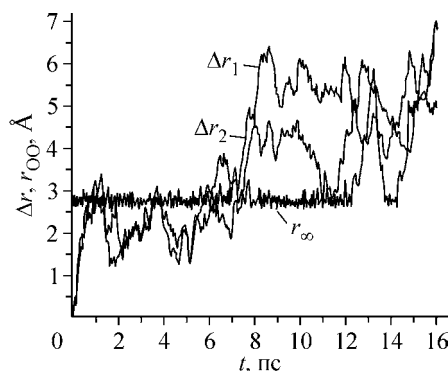


Рис. 2. Согласованное движение двух молекул воды.

Показано их смещение относительно первоначального положения (Δr_1 , Δr_2) и расстояние друг от друга (r_{OO}). С начала наблюдения за этими молекулами в течение 12,6 пс между ними существовала водородная связь. Примерно на 7-й обе молекулы совершили скачок без разрыва связи

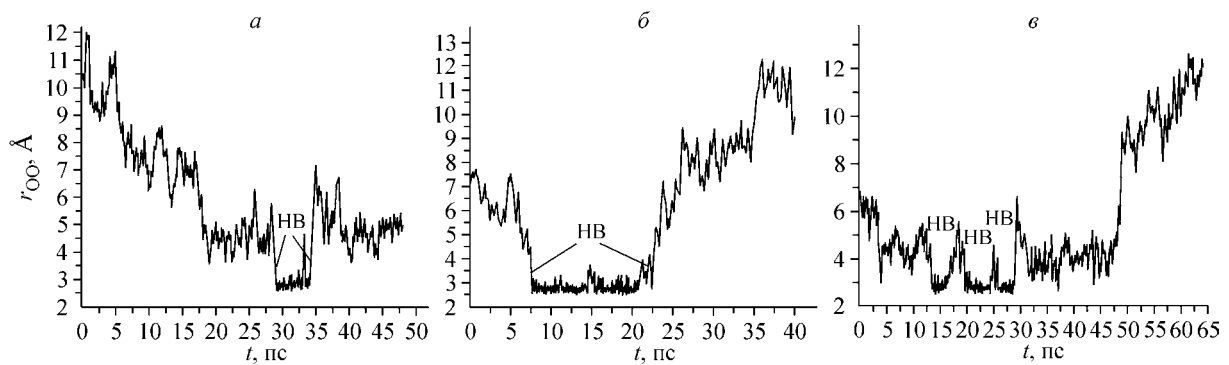


Рис. 3. Зависимость расстояния между атомами кислорода (r_{OO}) различных пар молекул воды от времени. *a* — приблизительно с 6-й по 17-ю пс r_{OO} было 6—8 Å, потом молекулы сблизилась до 4—5 Å (это r_{OO} соответствует второму пику функции радиального распределения g_{OO}), на 28-й пс между ними возникла водородная связь. Она порвалась на 34-й пс. После этого молекулы некоторое время держались на расстоянии 5—7 Å, потом сблизилась до 4—5 Å; *б* — сначала r_{OO} было 6—8 Å, затем образовалась водородная связь, существовавшая около 20 пс. Молекулы разошлись, но расстояние r_{OO} в течение ~10 пс держалось в пределах 8—9, а последние 5 пс — 12—15 Å; *в* — сначала r_{OO} было около 6 Å, затем упало до 4—5 Å, потом возникла водородная связь. С короткими перерывами она существовала более 10 пс. Затем в течение приблизительно 15 пс r_{OO} составляло 4—5 Å, после чего сильно возросло, и молекулы начали расходиться

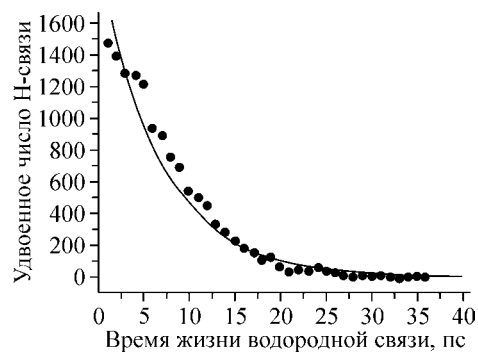
Часто молекулы в течение достаточно длительного времени находились на приблизительно постоянном расстоянии друг от друга, заметно превышающем типичную длину водородной связи (см. рис. 3).

Было просмотрено несколько сотен зависимостей типа изображенных на рис. 2 и 3. Расстояния между атомами кислорода могут в течение длительного времени (10 пс и более) быть приблизительно постоянными и колебаться вокруг средних значений 5, 10, 12—13 Å и более. При этом расстояния между молекулами, отстоящими друг от друга на более короткие расстояния, могут и не быть постоянными. Это позволяет предположить, что кластеры из согласованно перемещающихся молекул являются разветвленными, а не компактными образованиями, как предполагает теория, развитая И.З. Фишером и его учениками, согласно которой коллективное движение молекул в жидкостях представляется как движение лагранжевой (т.е. компактной "твердотельной") частицы [10—13].

Чтобы более подробно исследовать этот вопрос, была получена молекулярно-динамическая траектория длиной в 50 пс и записаны 50 конфигураций, разделенные одной пикосекундой виртуального времени. Для каждой из них был составлен список водородных связей и проведено их сравнение. Водородные связи искали при помощи упрощенного геометрического критерия: $r_{OO} < 3,3$ Å. 25-я конфигурация была выбрана в качестве основной. Для нее были определены времена жизни водородных связей путем сравнения списка ее водородных связей со списками в 25 предыдущих и 25 последующих конфигурациях. Это довольно грубая оценка. Если связь между двумя молекулами была найдена в двух конфигурациях, разделенных одной пикосекундой, то считалось, что она не разрывалась. С точки зрения изучения коллективных движений не очень существенно, разрывалась или не разрывалась связь в течение этой пикосекунды. Молекулы не могли разойтись на большое расстояние, и ни одна из них не могла покинуть согласованно перемещающийся комплекс. Более тщательное исследование времен жизни с использованием более реалистического динамического критерия водородных связей [21, 22] должно привести к уменьшению времен жизни по сравнению с определенными нашим грубым способом. Построенное распределение связей по временам жизни и найденное среднее время жизни (рис. 4) отражает ситуацию, относящуюся к картине, написанной грубыми мазками (через 1 пс). Более корректно определенное среднее время жизни водородной связи должно быть короче.

Созданный нами комплекс программ позволяет окрашивать сетку водородных связей (например, 25-й конфигурации) по временам жизни водородных связей. Можно окрасить связи, время жизни которых лежит в определенном интервале. Выяснилось, что связи, живущие дол-

Рис. 4. Распределение водородных связей по времени жизни. Рассмотрено 50 конфигураций системы, содержащей 3456 молекул воды. Среднее время жизни H-связей 6,8 пс. Линия — экспонента $y = 2000 \exp(-t/6,8)$



ше 7 пс, образуют бесконечный кластер. В него входят, конечно, не все связи. А связи, живущие дольше 8 пс, бесконечного кластера уже не образуют. Значит, порог перколяции по временам жизни лежит между 7 и 8 пс. Интересно, что среднее время жизни водородной связи, оцененное нашим грубым способом (6,8 пс, см. рис. 4), очень близко к порогу перколяции. Связи, живущие более 8 пс, образуют большие ветвящиеся кластеры, некоторые из них включают более сотни связей (рис. 5, в). Сетка, в которой окрашены связи, живущие дольше 15 пс (рис. 5, а), распадается уже на множество маленьких кластеров, включающих 2, 3, 4, редко 5 узлов (молекул). Характерно, что в этих кластерах редко встречаются циклы. Как правило, это линейные образования. Таким образом, существует большое количество комплексов, в которых молекулы не могут не двигаться согласованно. Это значит, что роль коллективных движений в самодиффузии молекул в воде велика. Но пока остается неясным, как ее определить количественно.

Интересно, что картинка окраски сетки по временам жизни очень близка к случайной окраске, соответствующей доле окрашенных связей с данным временем жизни. Это говорит о том, что на больших временах (больше 5 пс) кооперативность водородных связей уже не проявляется, и возможно создать теорию коллективных движений, основанную только на комбинаторных соображениях.

Нами была сделана попытка определить зависимость коэффициента самодиффузии молекул воды от времени жизни водородных связей, в которых они участвуют. Для этого были определены зависимости среднего квадрата смещения атомов кислорода отдельно для молекул, участвующих хотя бы в одной водородной связи, живущей дольше, чем некоторое время t , и для всех остальных (рис. 6). Обнаружено, что наклон этой зависимости (на участке кривой для времен, больших 2 пс) больше для молекул, участвующих в долгоживущих связях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование динамики системы (при комнатной температуре), содержащей несколько тысяч молекул воды с периодическими граничными условиями, показало, что имеется много пар молекул, движение которых скоррелировано. В частности, эта корреляция проявляется в

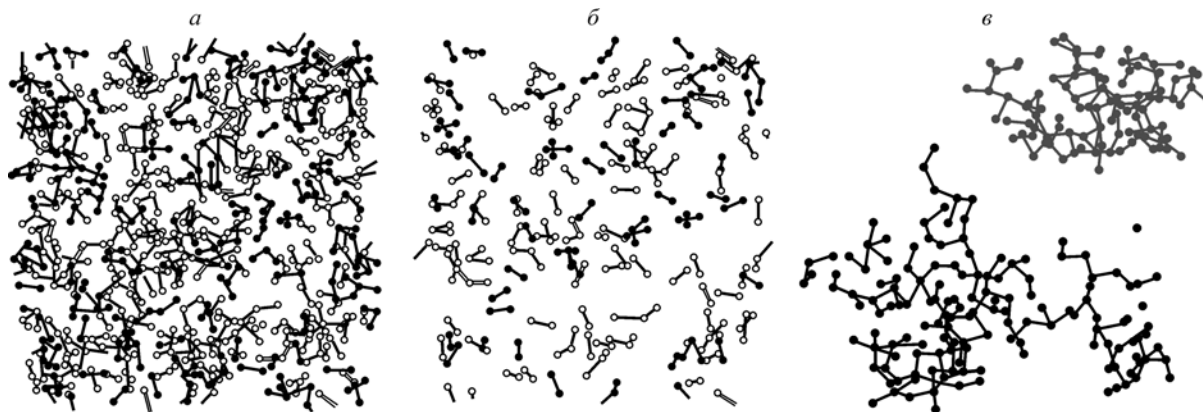


Рис. 5. Окраска водородных связей по времени их жизни.

Показаны кластеры из молекул, участвующих в связях, живущих дольше времени t . Одиночные молекулы не показаны. а — $t = 15$ пс; б — $t = 20$ пс. Молекулы группируются в маленькие кластеры, в — $t = 9$ пс. Показаны кластеры из более чем 100 частиц: внизу кластер из 152 молекул, вверху — из 104 молекул. Молекулы не образуют бесконечного кластера, но объединяются в крупные ветвящиеся кластеры. При $t < 8$ пс молекулы образуют бесконечный кластер (но не все в него входят)

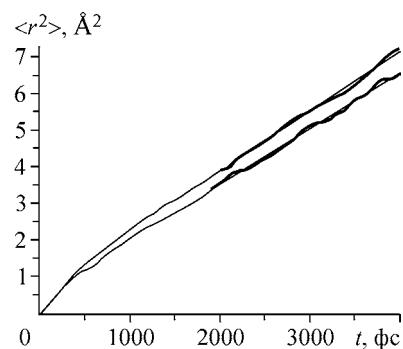


Рис. 6. Зависимость среднего квадрата смещения атомов, участвующих хотя бы в одной водородной связи, живущей дольше 8 пс (нижняя кривая) и всех остальных (верхняя кривая).

Линейную аппроксимацию производили на участке кривых $2 < t < 4$ пс. Наклон кривой для молекул (а следовательно, и коэффициент самодиффузии), участвующих в долгоживущих связях, несколько меньше, чем у остальных. Коэффициент самодиффузии, рассчитанный для нижней кривой, составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$, а для верхней кривой — $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$

том, что расстояние между молекулами сохраняется приблизительно постоянным в течение достаточно долгого времени (10 пикосекунд и более). Это расстояние может как соответствовать длине водородной связи, так и значительно превышать ее. Пары молекул, участвующих в скоррелированном движении, могут совершать совместные прыжки. В окружении конкретной молекулы присутствуют как молекулы, расстояние до которых постоянно в течение долгого времени, так и молекулы, быстро от нее убегающие. Таким образом, выделить в воде лагранжеву частицу, перемещающуюся как единое целое, затруднительно. Молекулы, участвующие в долгоживущих связях друг с другом, несомненно, перемещаются как единое целое. Однако они образуют не компактные, а ветвящиеся кластеры. Молекулы, участвующие в связях, существующих более 7 пс, образуют бесконечный ветвящийся кластер. Но внутри этих кластеров присутствуют молекулы, участвующие только в коротко живущих связях и быстро перемещающиеся в пространстве. Коэффициент самодиффузии молекул, участвующих в долгоживущих связях, несколько меньше коэффициента самодиффузии молекул, в таких связях не участвующих. Но это различие невелико и, может быть, не достоверно.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку этой работы (проект №06-03-32479).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holz M., Heil S.R., Sacco A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – **2**. – P. 4740 – 4742.
- Bée M. Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science. – Bristol, Philadelphia: Adam Higler, 1988.
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975.
- Оскотский В.С. // Физика твердого тела. – 1963. – **5**, № 4. – С. 1082 – 1085.
- Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 55 – 61.
- Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // Там же. Прил. – S54-S64.
- Новиков А.Г., Родникова М.Н., Савостин В.В., Соболев О.В. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 11. – С. 1982 – 1986.
- Андреанова И.С., Самойлов О.Я., Фишер И.З. // Журн. структур. химии. – 1967. – **8**, № 5. – С. 813 – 816.
- Teixeira J., Bellissent-Funel M.C., Chen S.H., Dianoux A.J. // Phys. Rev. – 1985. – **A31**. – P. 1913 – 1920.
- Фишер И.З. // ЖЭТФ. – 1971. – **61**, № 4. – С. 1647 – 1659.
- Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // Physica. – 2000. – **286A**, N 3–4. – P. 474 – 488.
- Branca C., Faraone A., Lokotosh T. et al. // J. Mol. Liq. – 2001. – **93**, N 1–3. – P. 139 – 149.
- Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S. // Ukrain. Phys. J. – 2004. – **49**, N 6. – P. 557 – 562.
- Ohmine I., Tanaka H., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**, N 9. – P. 5852 – 5860.
- Bertolini D., Tani A., Vallauri R. // Mol. Phys. – 1991. – **73**, N 1. – P. 69 – 78.
- Poltev V.I., Grokhilina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomolec. Struct. Dynam. – 1984. – **2**, N 2. – P. 421 – 429.
- Волошин В.П., Желгзовская Е.А., Маленков Г.Г. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2001. – **45**, № 3. – С. 31 – 37.
- Kasper J.S., Richards S.M. // Acta Crystallogr. – 1964. – **17**. – P. 152 – 755.
- Маленков Г.Г., Франк-Каменецкий М.М., Гривцов А.Г. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**, № 2. – С. 81 – 85.
- Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. Метод молекулярной динамики в физической химии / Ред. Ю.К. Товбин. – М.: Наука, 1996. – С. 204 – 233 (см. также с. 85 – 87).
- Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2000 – **64**, № 8. – С. 1469 – 1474.
- Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. Прил. – S5 – S35.