

УДК 532.77+539.6+544.272

## ЭФФЕКТИВНАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИОННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНЫХ РАСЧЕТОВ

В. Е. Зализняк<sup>\*,\*\*</sup>, О. А. Золотов<sup>\*,\*\*</sup>, И. И. Рыжков<sup>\*\*</sup>

\* Институт математики и фундаментальной информатики  
Сибирского федерального университета, 660041 Красноярск, Россия

\*\* Институт вычислительного моделирования СО РАН, 660036 Красноярск, Россия  
E-mails: vزالizniak@sfu-kras.ru, ozolot\_@mail.ru, rii@icm.krasn.ru

Предложена модель ионных растворов, которая может быть использована для расчета течений водных растворов солей в различных наноструктурах. Потенциал взаимодействия модели включает потенциал Леннарда-Джонса и осредненные по углу диполь-дипольное и ион-дипольное взаимодействия. Получены параметры потенциала Леннарда-Джонса для различных ионов. Приведены результаты расчетов характеристик водных растворов при различных концентрациях солей с использованием метода молекулярной динамики. Показано, что вычисленные значения параметров гидратных оболочек ионов хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными при концентрации солей до 1 моль/кг. Описана используемая в расчетах вычислительная схема. Показано, что расчеты по предложенной модели требуют меньшего количества вычислительных ресурсов по сравнению со стандартными моделями ионных растворов.

Ключевые слова: ионный раствор, потенциал взаимодействия, молекулярная динамика.

DOI: 10.15372/PMTF20180106

**Введение.** Водные растворы, включающие ионы, часто используются в электрохимических процессах и технологиях опреснения воды. Растворенные в воде ионы в достаточно высокой концентрации содержатся в живых организмах, и их наличие может влиять на функционирование живых клеток. Структура и динамика гидратных оболочек ионов оказывают значительное влияние на химические реакции, в которых участвуют ионы металлов в растворе.

Метод молекулярной динамики широко используется для определения характеристик водных ионных растворов. Выбор корректного и эффективного потенциала взаимодействия играет важную роль в молекулярно-динамическом моделировании. Часто используются парные потенциалы. Взаимодействие ионов описывается суммой двух потенциалов: потенциала Леннарда-Джонса и электростатического потенциала, т. е. ионы рассматриваются в качестве заряженных частиц Леннарда-Джонса. Для описания молекулы воды, как правило, используются различные многоузловые модели [1–5]. В каждом узле задается частичный заряд, такой что сумма положительных и отрицательных зарядов равна нулю.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 15-19-10017). Расчеты проводились в Центре высокопроизводительных вычислений Сибирского федерального университета.

© Зализняк В. Е., Золотов О. А., Рыжков И. И., 2018

Предполагается, что взаимное расположение узлов не меняется со временем. Все узлы одной молекулы воды электростатически взаимодействуют с узлами других молекул воды. Взаимодействие молекул воды описывается с помощью потенциала Леннарда-Джонса. Параметры моделей подбираются таким образом, чтобы воспроизводились различные свойства воды.

Вычислительные затраты при моделировании ионных растворов увеличиваются с увеличением числа узлов в модели воды. Время расчета парных взаимодействий приблизительно пропорционально квадрату числа этих узлов. Кроме того, необходимо рассчитывать дальнедействующее взаимодействие зарядов, для чего используется либо метод частица — частица — частица — сетка [6], либо метод частица — сетка Эвальда [7, 8]. Данные методы основаны на быстром преобразовании Фурье и требуют выполнения  $O(N \log N)$  операций ( $N$  — число атомов).

С развитием нанотехнологий интерес к исследованию течения жидкостей в наноструктурах увеличивается. Компьютерное моделирование таких процессов требует большого объема вычислений. В качестве примера можно привести моделирование поведения ионного раствора внутри проводящей нанопоры. Применение современных моделей ионных растворов для моделирования устройств, в которых используются нанотехнологии, ограничивается доступными вычислительными мощностями, так как моделируемая система должна содержать достаточно большое (более  $10^6$ ) количество молекул воды и ионов. Модель ионного раствора, требующая меньшего объема вычислений, позволит эффективно моделировать процессы, протекающие в наноустройствах.

В настоящей работе предложена простая, эффективная с вычислительной точки зрения модель ионного раствора. Упрощение модели взаимодействия приводит к уменьшению количества и сложности вычисляемых межатомных взаимодействий и, следовательно, к уменьшению количества операций.

**1. Потенциал взаимодействия.** В предлагаемой модели молекулы воды полагаются частицами Леннарда-Джонса с постоянным дипольным моментом, ионы считаются заряженными частицами Леннарда-Джонса.

1.1. *Взаимодействие молекул воды.* Взаимодействие молекул воды зависит от их положения относительно иона. Все молекулы воды и ионы находятся в области  $S$ . Введем сферические области  $A_j$  вокруг каждого иона ( $j = 1, \dots, N_i$ ;  $N_i$  — число ионов). Напряженность электрического поля  $E_A$  иона настолько велика ( $E_A \geq 5$  В/нм), что все диполи молекул воды в области  $A_j$  можно считать ориентированными “на ион”. Пусть  $\theta$  — угол между вектором электрического поля иона и вектором дипольного момента молекулы воды. При  $E_A \geq 5$  В/нм,  $T = 300$  К среднее значение  $\cos \theta > 0,86 \approx L(pE_A/(k_B T))$  ( $L(x)$  — функция Ланжевена;  $p$  — величина дипольного момента молекулы воды). Для однозарядных ионов радиус области  $A_j$  приблизительно равен 0,548 нм. Остальную часть области  $S$  обозначим  $B = S - \Sigma A_j$ .

Рассмотрим ион с координатами  $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$  и молекулу воды с координатами  $\mathbf{r}_n = (x_n, y_n, z_n)$ , принадлежащую области  $A_j$ . Направление вектора электрического поля иона совпадает с направлением вектора  $\pm(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j)$  в зависимости от заряда иона. Положим, что в области  $A_j$  ( $j = 1, \dots, N_i$ ) для каждой молекулы воды  $\cos \theta = 1$ . Вектор дипольного момента молекулы воды равен  $\mathbf{p}_n = p\mathbf{e}_{n,j}$ . Тогда вектор направления  $\mathbf{e}_{n,j}$  определяется следующим образом:

$$\mathbf{e}_{n,j} = \pm 1 \frac{1}{r_{nj}} \begin{pmatrix} \Delta x_{nj} \\ \Delta y_{nj} \\ \Delta z_{nj} \end{pmatrix},$$

$$\Delta x_{nj} = x_n - x_j, \quad \Delta y_{nj} = y_n - y_j, \quad \Delta z_{nj} = z_n - z_j, \quad r_{nj} = (\Delta x_{nj}^2 + \Delta y_{nj}^2 + \Delta z_{nj}^2)^{1/2}$$

(множитель  $-1$  соответствует катиону,  $+1$  — аниону).

Рассмотрим молекулу воды  $n$ , принадлежащую области  $A_j$ , и молекулу воды  $m$ , принадлежащую области  $A_i$ . Выражение для энергии взаимодействия этих молекул имеет вид

$$U_{ww}(r) = \varepsilon_{1w} \left( \frac{d_w}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2w} \left( \frac{d_w}{r} \right)^6 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{\mathbf{p}_{n,j} \cdot \mathbf{p}_{m,i}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_{n,i} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p}_{m,j} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad r \leq r_{cw},$$

$$U_{ww}(r) = 0, \quad r > r_{cw},$$

где  $\mathbf{p}_{n,j} = p\mathbf{e}_{n,j}$ ,  $\mathbf{p}_{m,i} = p\mathbf{e}_{m,i}$  — векторы дипольного момента молекул воды;  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$ ;  $r = |\mathbf{r}|$  — расстояние между молекулами;  $\varepsilon_{1w}$ ,  $\varepsilon_{2w}$ ,  $d_w$  — параметры потенциала Леннарда-Джонса для воды;  $r_{cw}$  — радиус усечения;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная. Для уменьшения объема вычислений векторы направления всех молекул воды, принадлежащих области  $A_j$  ( $j = 1, \dots, N_i$ ), рассчитываются через каждые 10 шагов по времени. Характерный шаг по времени составляет несколько фемтосекунд, поэтому полагается, что в течение 10 шагов по времени расположение молекул воды в окрестности ионов меняется незначительно.

В случае если две молекулы воды принадлежат области  $B$ , их взаимодействие описывается с помощью потенциала ADDI (averaged dipole-dipole interaction) [9]:

$$U_{ww}(r) = \varepsilon_{1w} \left( \frac{d_w}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2w} \left( \frac{d_w}{r} \right)^6 + \langle U_{dd}(r) \rangle - \frac{2\alpha_w p^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^6}, \quad r \leq r_{cw},$$

$$U_{ww}(r) = 0, \quad r > r_{cw},$$

$$\langle U_{dd}(r) \rangle = k_B T \begin{cases} 0,0965x^3 - 0,71x^2, & 0 \leq x \leq 1, \\ 0,0907x^3 - 0,6925x^2 - 0,0175x + 0,0058, & 1 < x \leq 3, \end{cases}$$

$$x = \frac{p^2}{4\pi\varepsilon_0 k_B T} \frac{1}{r^3}.$$

Здесь  $\alpha_w$  — средняя поляризуемость молекулы воды. Выбор потенциала ADDI определяется тем, что эффективность модели ионного раствора в значительной мере зависит от эффективности выбранной модели воды. Поскольку потенциал ADDI является одноточечным парным потенциалом, расчеты вращательного движения молекул воды и дальнего взаимодействия зарядов не требуются и объем вычислений уменьшается по сравнению с объемом вычислений стандартных моделей воды.

В случае если одна молекула воды принадлежит области  $B$ , а другая — области  $A_j$ , их взаимодействие описывается потенциалом

$$U_{ww}(r) = \varepsilon_{1w} \left( \frac{d_w}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2w} \left( \frac{d_w}{r} \right)^6 + c_{ef} \langle U_{dd}(r) \rangle - \frac{2\alpha_w p^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^6}, \quad r \leq r_{cw},$$

$$U_{ww}(r) = 0, \quad r > r_{cw}.$$

Параметр  $c_{ef}$ , учитывающий влияние электрического поля ионов на взаимодействие фиксированного и свободно вращающегося диполей, зависит от концентрации соли  $c$ :

$$c_{ef} = \begin{cases} 0,47(c/c_0)^2 - 0,465c/c_0 + 0,995, & 0 \leq c \leq c_0, \\ 0, & c > c_0. \end{cases}$$

Здесь  $c_0 = 1$  моль/кг.

1.2. *Взаимодействие иона и молекулы воды.* Выражение для энергии взаимодействия заряда и диполя имеет вид [10]

$$U_{cd}(r) = -\frac{|q_i|(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = -\frac{|q_i|p}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \cos(\varphi),$$

где  $\varphi$  — угол между векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$ ;  $q_i$  — заряд иона. Определим среднюю энергию взаимодействия заряда и диполя, используя статистическое осреднение энергии по всем направлениям. При любом значении  $r$  значение  $U_{cd}(r)$  имеет статистический вес, равный  $e^{-\beta U_{cd}(r)}$ , где  $\beta = 1/(k_B T)$ ;  $k_B$  — постоянная Больцмана. Получаем

$$\langle U_{cd}(r) \rangle = -k_B T \left( x \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - 1 \right), \quad x = \frac{|q_i| p}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \frac{1}{r^2}. \quad (1)$$

Выражение (1) можно аппроксимировать следующей функцией:

$$\langle U_{cd}(r) \rangle \approx \langle U_{cd}^*(r) \rangle = k_B T \begin{cases} 0,0507x^3 - 0,3767x^2 + 0,0134x, & 0 \leq x \leq 4, \\ -0,0040x^2 - 0,8690x + 0,6796, & x > 4. \end{cases}$$

При этом ошибка аппроксимации равна

$$\left( \int_0^{10} (\langle U_{cd}(r) \rangle - \langle U_{cd}^*(r) \rangle)^2 dr / \int_0^{10} (\langle U_{cd}(r) \rangle)^2 dr \right)^{1/2} = 0,06.$$

Выражение для энергии взаимодействия иона и молекулы воды включает потенциал Леннарда-Джонса и энергию взаимодействия заряд — диполь. Электрическое поле иона поляризует молекулу воды, что приводит к появлению у нее индуцированного дипольного момента. Учитывая также взаимодействие заряд — индуцированный диполь, для энергии взаимодействия иона с молекулой воды окончательно получаем выражение

$$U_{wi}(r) = \epsilon_{1wi} \left( \frac{d_{wi}}{r} \right)^{12} - \epsilon_{2wi} \left( \frac{d_{wi}}{r} \right)^6 + \langle U_{cd}^*(r) \rangle - \frac{\alpha_w q_i^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^4}, \quad r \leq r_{cwi}, \quad (2)$$

$$U_{wi}(r) = 0, \quad r > r_{cwi}.$$

В случае взаимодействия иона и молекулы воды параметры потенциала Леннарда-Джонса определяются по правилу Лоренца — Бергло

$$d_{wi} = (d_w + d_i)/2, \quad \epsilon_{1wi} = \sqrt{\epsilon_{1w}\epsilon_{1i}}, \quad \epsilon_{2wi} = \sqrt{\epsilon_{2w}\epsilon_{2i}}, \quad (3)$$

где

$$\epsilon_{1i} = \begin{pmatrix} \epsilon_{1k} \\ \epsilon_{1a} \end{pmatrix}, \quad \epsilon_{2i} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2k} \\ \epsilon_{2a} \end{pmatrix}, \quad d_i = \begin{pmatrix} d_k \\ d_a \end{pmatrix},$$

индекс “a” соответствует аниону, индекс “k” — катиону.

1.3. *Взаимодействие ионов.* Для расчета энергии электростатического взаимодействия периодических систем часто применяется суммирование Эвальда. В рассматриваемой модели используется более простой и эффективный метод [11], позволяющий достаточно точно рассчитать энергетические и динамические характеристики системы, полученные с помощью суммирования Эвальда. Выражение для потенциала электростатического взаимодействия для пар анион — анион и катион — катион имеет вид

$$U_{el,bb}(r) = \frac{q_b^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{cii}} + \frac{1}{r_{cii}^2} (r - r_{cii}) \right), \quad r \leq r_{cii},$$

$$U_{el,bb}(r) = 0, \quad r > r_{cii},$$

где индекс “b” принимает значение “a” или “k”. В рассматриваемом случае точность моделирования зависит от выбора радиуса усечения  $r_{cii}$  [11]. В проведенных расчетах задавалось значение  $r_{cii} = 1,5$  нм.

Таблица 1

Значения параметров взаимодействия, используемых в модели

Вещество	$\varepsilon_1$ , эВ	$\varepsilon_2$ , эВ	$d$ , нм	$p$ , Д	$\alpha \cdot 10^{-3}$ , нм <sup>3</sup>	$q/e$
H <sub>2</sub> O ( $T = 300$ К)	0,1560	0,0840	0,3151	1,86 [13]	1,450 [14]	0
Li <sup>+</sup>	0,1121	0,1121	0,1070	0	0,030 [15]	+1
Na <sup>+</sup>	0,1000	0,1000	0,1800	0	0,148 [16]	+1
K <sup>+</sup>	0,1000	0,1000	0,2340	0	0,811 [16]	+1
F <sup>-</sup>	0,1173	0,1173	0,2115	0	1,560 [14]	-1
Cl <sup>-</sup>	0,1045	0,1045	0,3217	0	3,250 [18]	-1
I <sup>-</sup>	0,0963	0,0963	0,4073	0	8,100 [17]	-1

В растворах образуются комплексы анион — катион, концентрация которых в растворе значительно меньше концентрации свободных ионов даже при значительной концентрации солей, о чем свидетельствуют данные о проводимости растворов. Для того чтобы ограничить образование комплексов анион — катион, вводится экранирующая функция  $S(r)$ , и выражение для энергии взаимодействия аниона и катиона записывается в виде [12]

$$U_{el,ak}(r) = \frac{q_a q_k}{4\pi\varepsilon_0} S(r) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{cii}} + \frac{1}{r_{cii}^2} (r - r_{cii}) \right), \quad r \leq r_{cii},$$

$$U_{el,ak}(r) = 0, \quad r > r_{cii},$$

где

$$S(r) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma(r-r_0)}}.$$

В модели используются значения параметров  $\gamma = 20$  нм<sup>-1</sup>,  $r_0 = 0,4$  нм. Экранирующая функция вводится в предположении, что на малых расстояниях взаимодействие электронных облаков не затухает пропорционально  $1/r$ . Поэтому экранирование необходимо для правильного описания взаимодействия аниона и катиона. Выражение для энергии взаимодействия ионов принимает окончательный вид

$$U_{bc}(r) = \varepsilon_{1bc}(d_{bc}/r)^{12} - \varepsilon_{2bc}(d_{bc}/r)^6 + U_{el,bc}(r),$$

$$d_{bc} = (d_b + d_c)/2, \quad \varepsilon_{1bc} = \sqrt{\varepsilon_{1b}\varepsilon_{1c}}, \quad \varepsilon_{2bc} = \sqrt{\varepsilon_{2b}\varepsilon_{2c}},$$

где индексы “b”, “c” принимают значения “a” или “k”.

1.4. *Параметры взаимодействия.* Параметры потенциала Леннарда-Джонса для молекул воды получены в работе [9]. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для ионов определяются с использованием параметров гидратных оболочек ионов. Рассмотрим потенциал (2) и введем параметр  $a = d_{wi}/r_{\max}$  ( $r_{\max}$  — положение первого максимума функции радиального распределения ион — молекула воды). В предположении, что в соотношениях (3)  $\varepsilon_{2i} = \varepsilon_{1i}$ , решается задача минимизации  $f(a, \varepsilon_{1i}) = U_{wi}(r_{\max}) \rightarrow \min$  с ограничениями  $0,05$  эВ  $< \varepsilon_{1i} < 0,15$  эВ,  $a > 1$ . Полученные значения параметров взаимодействия приведены в табл. 1 (дипольный момент  $p$  измеряется в дебаях ( $1$  Д =  $3,335\,64 \cdot 10^{-30}$  К · м)). В случае если расстояние между частицами больше радиуса усечения, считается, что частицы не взаимодействуют. В рассматриваемой модели используются следующие значения радиусов усечения:  $r_{cw} = 1$  нм,  $r_{cwi} = 1,5$  нм,  $r_{cii} = 1,5$  нм.

**2. Вычислительная схема.** Для моделирования различных водных растворов соответствующее число ионов и молекул воды помещается в кубическую область, объем которой равен  $L^3$ . Моделируются растворы солей LiCl, NaCl, KCl, NaF. Число молекул воды  $N_w$  и число ионов (анионов и катионов)  $N_i$  при различной концентрации растворов приведены в табл. 2. В расчетах для изотермоизобарического ансамбля задавались

Таблица 2

Значения параметров моделируемых систем при различной концентрации растворов

$c$ , моль/кг	$N_w$	$N_i$	$L$ , нм
0,224	7936	64	6,0
0,441	4032	64	4,8
1,068	1664	64	3,6

периодические граничные условия. В каждом случае система приводилась в равновесное состояние в течение 100 000 шагов по времени (250 000 шагов для LiCl) при  $P = 0,1$  МПа и различных значениях температуры. Далее рассчитывалась динамика системы в течение 0,5 нс и вычислялись различные параметры растворов. В начальный момент времени ионы и молекулы воды равномерно распределялись в кубической области, скорости частиц задавались согласно распределению Максвелла.

Для численного решения уравнений движения использовалась схема, учитывающая кинетическую энергию системы [19] и содержащая дополнительный алгоритм, с помощью которого давление системы поддерживается на заданном уровне:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_n^{k+1/2} &= \mathbf{r}_n^k + \frac{1}{2} \tau_k \mathbf{v}_n^k, & \mathbf{v}_n^* &= \mathbf{v}_n^k + \frac{\tau_k}{m} F(\mathbf{r}_n^{k+1/2}), \\
 \mathbf{r}_n^* &= \mathbf{r}_n^{k+1/2} + \frac{1}{2} \tau_k \mathbf{v}_n^*, & n &= 1, \dots, N, \quad k = 0, 1, \dots, \\
 \mathbf{v}_n^{k+1} &= (1 + a_n^k(\mathbf{v}_n^*)) \mathbf{v}_n^*, & & \\
 1 + a_n^k(\mathbf{v}_n^k) &= \begin{cases} (1 + \Delta K(\mathbf{v}^k)/K_n(\mathbf{v}_n^k))^{1/2}, & \Delta K(\mathbf{v}^k)/K_n(\mathbf{v}_n^k) > -1, \\ 1, & \Delta K(\mathbf{v}^k)/K_n(\mathbf{v}_n^k) \leq -1, \end{cases} \\
 \mathbf{r}_n^{k+1} &= \mathbf{r}_n^*(b_k)^{1/3}, & b_k &= (1 - C(P_0 - P(t_k)))^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь  $\mathbf{r}_n$  — положение частицы;  $\mathbf{v}_n$ ,  $m$  — скорость и масса частицы;  $\tau_k$  — шаг по времени;  $\mathbf{v} = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$ ;  $K(\mathbf{v}^k)$  — кинетическая энергия системы;  $K_n(\mathbf{v}_n^k)$  — кинетическая энергия частицы;  $\Delta K(\mathbf{v}^k) = (K_0 - K(\mathbf{v}^k))/N$ ;  $K_0 = 1,5Nk_B T_0$  — заданная кинетическая энергия системы. Параметр сжимаемости  $C = 16\,020$  (эВ/нм<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> используется в (4). Данная вычислительная схема допускает относительно большой шаг по времени. Для растворов NaCl, KCl, NaF шаг по времени равен 5 фс, для раствора LiCl — 2 фс.

Расчеты проводились с использованием технологии MPI на высокопроизводительной вычислительной системе, состоящей из серверов-лезвий IBM HS21 XM Xeon Quad core E5450 3.0 GHz (64 процессора). Осреднение по ансамблю фазовых траекторий не проводилось.

**3. Результаты расчетов и их обсуждение.** На рис. 1–3 и в табл. 3–5 приведены результаты расчетов.

3.1. *Гидратация ионов.* На рис. 1 приведены функции распределения  $n_{i-w}(r)$  среднего числа молекул воды в окрестности ионов при концентрации соли  $c = 0,22$  моль/кг и температуре  $T = 300$  К. Функция  $n_{i-w}(r)$  определяется как среднее число молекул воды, находящихся в сферическом слое толщиной  $\Delta r$  на расстоянии  $r$  от иона. Данные функции могут использоваться для вычисления координационных чисел  $N_{i-w}$ , которые равны среднему числу молекул воды, находящихся внутри сферы радиусом  $r_s$  ( $r_s$  — радиус первой гидратной оболочки, определяемый по положению первого локального минимума функции радиального распределения). Координационные числа для первой гидратной оболочки и положение первого максимума функции радиального распределения указаны в табл. 3.

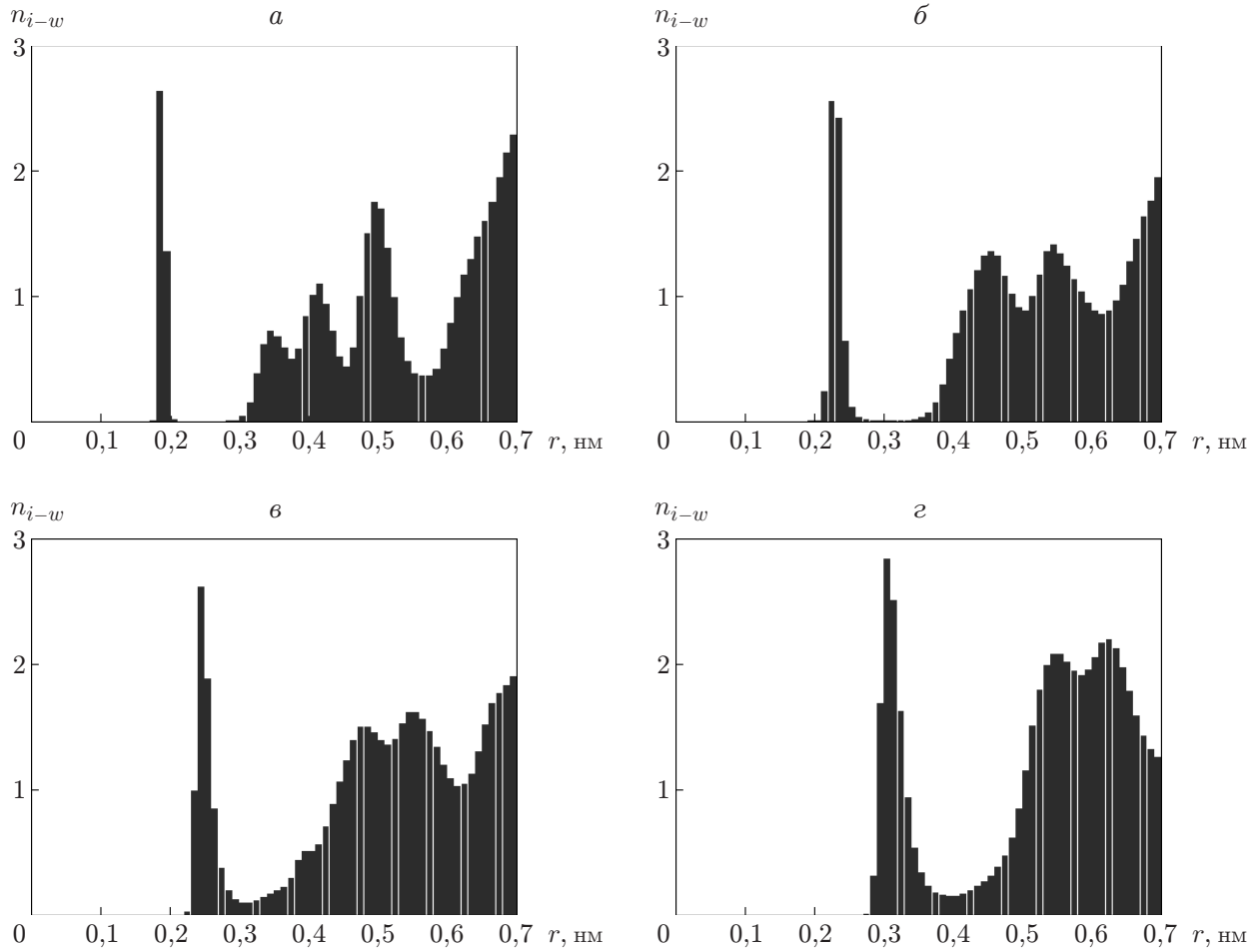


Рис. 1. Распределения среднего числа молекул воды в окрестности различных ионов: *a* — Li<sup>+</sup>, *б* — Na<sup>+</sup>, *в* — F<sup>-</sup>, *г* — Cl<sup>-</sup>

Таблица 3

Положения первого максимума функции радиального распределения и координационные числа для первой гидратной оболочки

Ион	$r_{\max}$ , нм		$r_s$ , нм	$N_{i-w}$	
	Данные экспериментов в различных работах	Данные настоящей работы		Данные экспериментов в различных работах	Данные настоящей работы
Li <sup>+</sup>	0,195 ÷ 0,197 [20]	0,185	0,235	3,00 ÷ 5,00 [20]	4,00
Na <sup>+</sup>	0,234 (0,014)* [21]	0,230	0,295	5,30 (0,80)* [21]	6,00
K <sup>+</sup>	0,265 (0,018)* [21]	0,265	0,335	6,00 (1,20)* [21]	8,00
F <sup>-</sup>	0,254 [22]	0,245	0,305	6,90 [22]	7,20
Cl <sup>-</sup>	0,316 (0,011)* [21]	3,100	0,395	6,90 (1,00)* [21]	11,15
I <sup>-</sup>	0,363 [22]	0,355	0,455	6,70 [22]	14,00

\* В скобках указано стандартное отклонение.

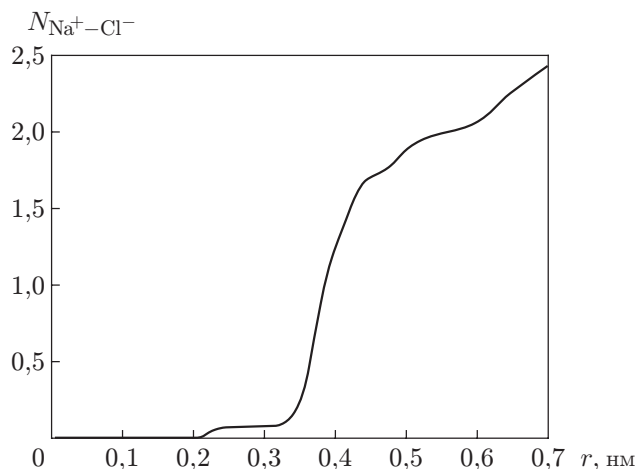


Рис. 2. Распределение среднего интегрального координационного числа для пары ионов  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$

Таблица 4

Значения плотности растворов при  $T = 300$  К,  $P = 0,1$  МПа и различной концентрации растворов

Раствор	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>							
	$c = 0,224$ моль/кг		$c = 0,441$ моль/кг			$c = 1,068$ моль/кг		
	Данные эксперимента	Расчет по предложенной модели	Данные эксперимента	Расчет по предложенной модели	Расчет по модели SPC/E	Данные эксперимента	Расчет по предложенной модели	Расчет по модели SPC/E
LiCl	1002 [25]	1004,0	1007 [25]	1005	1005 [26]	1021 [25]	1045	1016 [30]
NaCl	1007 [25]	1006,5	1014 [25]	1011	1012 [26]	1038 [25]	1064	1034 [26]
KCl	1006 [25]	1008,0	1016 [25]	1015	1015 [26]	1043 [25]	1076	1036 [26]

3.2. *Образование пар анион — катион.* На рис. 2 представлено распределение среднего интегрального координационного числа, которое соответствует числу ионов  $\text{Na}^+$ , находящихся на некоторых расстояниях от иона  $\text{Cl}^-$ , не превышающих заданное значение, при концентрации раствора  $c = 1,068$  моль/кг и температуре  $T = 300$  К. При меньшей концентрации ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  находятся на расстоянии, большем 0,4 нм. Данные результаты согласуются с результатами [23, 24].

3.3. *Плотность растворов.* Рассчитанные и экспериментальные значения плотности растворов при  $T = 300$  К,  $P = 0,1$  МПа и различных концентрациях растворов приведены в табл. 4. Для сравнения в табл. 4 включены значения плотности, рассчитанные с помощью потенциала взаимодействия, основанного на многоузловой модели воды SPC/E. Вычисленные значения плотности хорошо согласуются с экспериментальными значениями. При наибольшей концентрации  $c = 1,068$  моль/кг значения плотности растворов, вычисленные с использованием модели, завышены, однако различие не превышает 4 %.

3.4. *Зависимость плотности раствора от температуры.* Зависимости плотности раствора NaCl от температуры при  $P = 0,1$  МПа,  $c = 0,441$  моль/кг приведены на рис. 3. Для сравнения на рис. 3 приведены данные эксперимента. Видно, что вычисленные значения плотности хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Наибольшее отклонение от экспериментальных значений не превышает 0,5 %. Параметр  $d_w$  при различ-



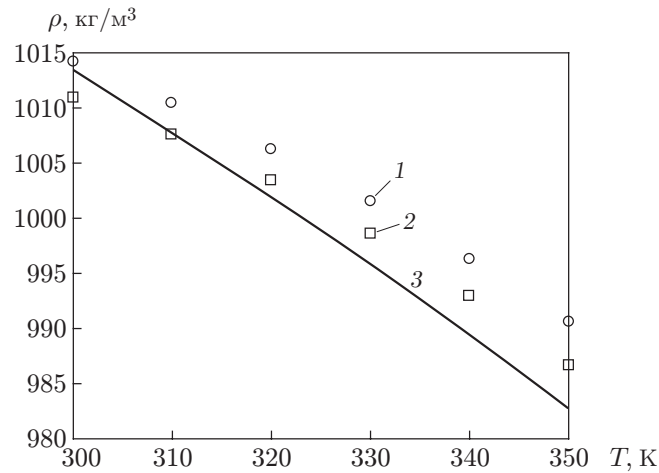


Рис. 3. Зависимости плотности раствора NaCl от температуры, полученные экспериментально (1), с помощью предложенной модели (2), с помощью потенциала взаимодействия, основанного на модели воды SPC/E (3)

ных значениях температуры имеет следующие значения: при  $T = 300$  К  $d_w = 0,3151$  нм, при  $T = 310$  К  $d_w = 0,3135$  нм, при  $T = 320$  К  $d_w = 0,3132$  нм, при  $T = 330$  К  $d_w = 0,3126$  нм, при  $T = 340$  К  $d_w = 0,31208$  нм, при  $T = 350$  К  $d_w = 0,3115$  нм.

Зависимость плотности растворов солей от температуры исследовалась в работе [26] с использованием потенциала взаимодействия, основанного на модели воды SPC/E. Установлено, что с увеличением температуры отклонение результатов расчета от экспериментальных данных увеличивается. В диапазоне температур  $300 \div 350$  К наибольшее отклонение превышает 1 % при температуре  $T = 350$  К. Это обусловлено тем, что модель SPC/E достаточно точно описывает свойства воды при температурах, близких к значению  $T = 298,15$  К.

3.5. *Коэффициент диффузии.* Коэффициент диффузии ионов вычислялся с помощью формулы Грина — Кубо [27, 28], позволяющей выразить коэффициент диффузии ионов через интеграл по времени от автокорреляционной функции скорости:

$$D_i = \frac{1}{3N_i} \lim_{t_d \rightarrow \infty} \sum_{m=1}^{N_i} \int_0^{t_d} \langle \mathbf{v}_m(0) \mathbf{v}_m(t) \rangle dt. \quad (5)$$

При проведении расчетов время  $t_d$  в формуле (5) увеличивалось до тех пор, пока значение коэффициента диффузии не переставало меняться в пределах погрешности расчета. Вычисленные значения коэффициента диффузии некоторых ионов при  $T = 300$  К,  $P = 0,1$  МПа в растворах с концентрацией  $c = 0,224$  моль/кг, а также экспериментальные значения коэффициентов диффузии ионов  $D_0$  при бесконечно малой концентрации [29] приведены в табл. 5. Полученные результаты показывают, что при расчетах по предложенной модели значения коэффициентов диффузии занижены.

3.6. *Вычислительная эффективность.* Сравнить эффективность различных алгоритмов, используемых в молекулярно-динамических расчетах, затруднительно, так как она зависит от многих факторов и может быть оценена лишь приближенно. Для того чтобы измерить быстродействие алгоритма, введем время  $t_c$ , необходимое для расчета одного шага по времени на одну частицу при использовании одного процессора с тактовой частотой 1 ГГц.

Таблица 5

Значения коэффициентов диффузии различных ионов при  $T = 300$  К,  $P = 0,1$  МПа

Ион	$D \cdot 10^{-9}$ , м/с <sup>2</sup> ( $c = 0,224$ моль/кг)	$D_0 \cdot 10^{-9}$ , м/с <sup>2</sup> ( $c \rightarrow 0$ )
Li <sup>+</sup>	0,78	1,03
Na <sup>+</sup>	1,11	1,33
K <sup>+</sup>	1,82	1,96
Cl <sup>-</sup>	1,81	2,03

Моделирование раствора NaI [30] проводилось с помощью пакета молекулярно-динамического моделирования CHARMM [31]. Потенциал взаимодействия основан на модифицированной версии модели воды SPC/Fw [32]. В расчетах использовалась упрощенная вычислительная модель, не учитывающая дальнедействующее взаимодействие зарядов. Система состояла из 988 молекул воды, 18 ионов Na<sup>+</sup> и 18 ионов I<sup>-</sup>. Для интегрирования уравнений движения использовался метод Верле с шагом по времени 1 фс,  $t_c = 7,56 \cdot 10^{-5}$  с. Модель должна учитывать дальнедействующее взаимодействие зарядов. При использовании метода PME [7, 8]  $t_c \rightarrow t_c(1 + O(\log(3N)))$  ( $N$  — число молекул воды). Использование предложенной модели для этой системы дает значение  $t_c = 5 \cdot 10^{-5}$  с, это время не зависит от числа частиц.

Заметим, что быстродействие алгоритма зависит от величины шага по времени при заданном времени моделирования. Характерная величина шага по времени составляет 1 фс. Предложенный алгоритм допускает относительно большой шаг по времени. Так, для моделирования растворов, содержащих ионы Li<sup>+</sup>, можно использовать шаг по времени, равный 2 фс, для растворов, содержащих ионы Na<sup>+</sup> или F<sup>-</sup>, можно использовать шаг по времени, равный 5 фс. Растворы, содержащие тяжелые ионы (растворы KCl и KI), допускают шаг по времени, равный 10 фс.

**Заключение.** В работе предложен новый потенциал взаимодействия для ионных растворов, для которого вычислены параметры потенциала Леннарда-Джонса для трех катионов (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) и трех анионов (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Для проверки адекватности модели определялись параметры гидратных оболочек ионов, плотности растворов, коэффициенты диффузии ионов. Вычисленные значения хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными. Предложенная модель взаимодействия является одноточечным парным потенциалом, для нее не требуются расчеты вращательного движения молекул воды и дальнедействующего взаимодействия зарядов. Это увеличивает быстродействие алгоритма, основанного на предложенной модели, по сравнению с алгоритмами, основанными на стандартных моделях растворов. Предложенный потенциал может быть использован при концентрации  $0 \div 1$  моль/кг и заданных параметрах для моделирования водных растворов солей, содержащих одновалентные ионы. Дополнительные ограничения обусловлены использованием потенциала для воды, на основе которого построена модель ионного раствора. Параметризация этого потенциала проводилась в диапазоне температур  $T = 300 \div 350$  К и давлений  $P \leq 10,1$  МПа. При этих же значениях рассчитаны параметры ионного раствора.

Предложенный потенциал взаимодействия может быть использован для проведения крупномасштабных расчетов при моделировании течений ионных растворов в наноструктурах.

Авторы выражают благодарность Д. А. Кузьмину и С. В. Маколову за консультации и сопровождение расчетов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P.** The missing term in effective pair potentials // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 91. P. 6269–6271.
2. **Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., et al.** Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926–935.
3. **Izadi S., Anandkrishnan R., Onufriev A. V.** Building water models. A different approach // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 3863–3871.
4. **Abascal J. L. F., Vega C.** A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. 234505.
5. **Mahoney M. W., Jorgensen W. L.** A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 8910–8922.
6. **Hockney R. W., Eastwood J. W.** Computer simulation using particles. Bristol: Taylor and Francis, 1988.
7. **Darden T. A., York D. M., Pedersen L. G.** Particle mesh Ewald: An  $N \log(N)$  method for Ewald sums in large systems // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. 10089.
8. **Essmann U., Perera L., Berkowitz M. L., et al.** A smooth particle mesh Ewald method // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 8577–8593.
9. **Zalizniak V. E.** An efficient water model for large scale molecular dynamics simulations // *J. Siberian Federal Univ.: Math. Phys.* 2015. V. 8, N 4. P. 487–496.
10. **Israelachvili J. N.** Intermolecular and surface forces. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 75.
11. **Fennell C. J., Gezelter J. D.** Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. 234104.
12. **Luo Y., Jiang W., Yu H., et al.** Simulation study of ion pairing in concentrated aqueous salt solutions with a polarizable force field // *Faraday Discuss.* 2013. V. 160. P. 135–149.
13. **CRC handbook of chemistry and physics** / Ed. by D. R. Lide. Boca Raton: CRC Press, 1994.
14. **Miller K. J.** Additivity methods in molecular polarizability // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 8533–8542.
15. **Pouchan C., Bishop D. M.** Static dipole polarizability of the lithium atom, cation, and anion // *Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. P. 1–5.
16. **Mahan G. D.** Van der Waals coefficient between closed shell ions // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 493–497.
17. **Dang L. X., Rice J. E., Caldwell J., Kollman P. A.** Ion solvation in polarizable water: molecular dynamics simulations // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 2481–2486.
18. **Coker H.** Empirical free-ion polarizabilities of the alkali metal, alkaline earth metal, and halide ions // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 2078–2084.
19. **Zolotov O. A., Zalizniak V. E.** Accurate energy conservation in molecular dynamics simulation // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* 2013. V. 4, N 5. P. 657–669.
20. **San-Román M. L., Carrillo-Tripp M., Saint-Martin H., et al.** A theoretical study of the hydration of  $\text{Li}^+$  by Monte Carlo simulations with refined ab initio based model potentials // *Theoret. Chem. Accounts.* 2006. V. 115. P. 177–189.
21. **Mancinelli R., Botti A., Bruni F., et al.** Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 13570–13577.
22. **Boisson J., Stirnemann G., Laage D., Hynes J. T.** Water reorientation dynamics in the first hydration shells of  $\text{F}^-$  and  $\text{I}^-$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 19895–19901.

23. **Brodholt J. P.** Molecular dynamics simulations of aqueous NaCl solutions at high pressures and temperatures // *Chem. Geology*. 1998. V. 151. P. 11–19.
24. **Hartkamp R., Coasne B.** Structure and transport of aqueous electrolytes: From simple halides to radionuclide ions // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. 124508.
25. **Gates J. A., Wood R. H.** Densities of aqueous solutions of sodium chloride, magnesium chloride, potassium chloride, sodium bromide, lithium chloride, and calcium chloride from 0.05 to 5.0 mol kg<sup>-1</sup> and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K // *J. Chem. Engng Data*. 1985. V. 30, N 1. P. 44–49.
26. **Reiser S., Horsch M., Hasse H.** Temperature dependence of the density of aqueous alkali halide salt solutions by experiment and molecular simulation // *J. Chem. Engng Data*. 2014. V. 59. P. 3434–3448.
27. **Kubo R., Toda M., Hashitsume N.** Statistical physics. 2. Nonequilibrium statistical mechanics. Berlin: Springer, 1991. (Springer series in solid-state sciences; V. 31).
28. **Рудяк В. Я., Белкин А. А., Иванов Д. А., Егоров В. В.** Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии // *Теплофизика высоких температур*. 2008. Т. 46, № 1. С. 35–44.
29. **Cussler E. L.** Diffusion: mass transfer in fluid systems. N. Y.: Cambridge Univ. Press, 1997.
30. **Davis J. E., Ozsoy A., Patel S., Taufer M.** Towards large-scale molecular dynamics simulations on graphics processors // *Bioinformatics and computational biology* / Ed. by S. Rajasekaran. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. P. 176–186. (Lecture notes in bioinformatics; V. 5462).
31. **Brooks B. R., Brooks C. L. III, Mackerell A. D., et al.** CHARMM: The biomolecular simulation program // *J. Comput. Chem.* 2009. V. 30. P. 1545–1615.
32. **Wu Y., Tepper H. L., Voth G.** Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. 024503.

*Поступила в редакцию 1/IX 2016 г.,  
в окончательном варианте — 22/XI 2016 г.*

---