

УДК 541.8

М.Г. КИСЕЛЕВ, Ю.П. ПУХОВСКИЙ, Д.В. ИВЛЕВ, Ю.М. КЕССЛЕР

ВЛИЯНИЕ ОТТАЛКИВАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОЙ ВОДЫ. РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Методом молекулярной динамики изучено влияние вариации потенциальной функции при инвариантной поверхности парных взаимодействий на структурные и динамические свойства модельной воды. Проведено сравнение подобных вариаций для жесткой модели и поляризуемой.

Конструирование новых потенциальных моделей — крайне важная процедура для адекватного моделирования чистых жидкостей и растворов [1]. Интенсивное применение методов компьютерного моделирования в последние 30 лет привело к созданию ряда методик восстановления потенциала из расчетных и экспериментальных данных [2]. Однако до сих пор не был предложен критерий выбора потенциальной функции, и как следствие, неизвестна связь между функциональным представлением потенциала и структурными характеристиками соответствующей модельной жидкости.

В недавних работах Жу [3 — 5] предложил метод анализа чувствительности структурных характеристик к значениям параметров потенциала. Суть метода заключается в оценке изменения термодинамических функций S на основе расчета их функциональных производных по параметрам потенциала. Полный дифференциал такой термодинамической функции может быть записан в следующем виде:

$$dS = \sum \frac{\delta S}{\delta A_i} dA_i . \quad (1)$$

Гиперповерхность парной энергии взаимодействия $V(A_i, r_1, r_2)$ может иметь область, в которой она инвариантна при изменении A_i . То есть внутри этой области выполняется соотношение

$$\sum \frac{\delta V}{\delta A_i} dA_i = 0 , \quad (2)$$

и значит, изменение параметра потенциала A_i при сохранении гиперповерхности V имеет следующий вид:

$$dA_i = - \left(\sum_{j \neq i}^n \frac{\delta V}{\delta A_j} dA_j / \frac{\delta V}{\delta A_i} \right) . \quad (3)$$

При варьировании параметров потенциала, удовлетворяющих уравнению (3), гиперповерхность парной энергии взаимодействия сохраняется. Проблема выбора функциональной зависимости потенциала при инвариантной гиперповерхности парной энергии взаимодействия связана с целым рядом вопросов, важнейшим из которых является проблема однозначности функционального вида потенциала и

структурных характеристик жидкости. Эта проблема напрямую следует из методики восстановления потенциалов взаимодействия методами *ab initio* и полуэмпирических расчетов. Очевидно, что если в области инвариантности гиперповерхности парного потенциала верно соотношение $S \equiv S(V) + S'(A_i)$, где $S'(A_i)$ — также инвариант на Ω_v , то термодинамическая функция S также является инвариантной. Изучение классов функций V и S , на которых выполняются написанные тождества, является принципиально важным для теории восстановления потенциалов взаимодействия. Изучение этой проблемы особенно важно, и результат трудно предскажем для случая моделирования неаддитивных взаимодействий, в частности поляризуемых потенциалов. В последние несколько лет большое количество информации о поляризуемых потенциалах воды было опубликовано в литературе [1]. Таким образом, изучение зависимости ряда структурных и динамических свойств жидкой воды от варьирования параметров как поляризуемых, так и неполяризуемых потенциалов крайне актуально и является целью данной работы.

МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

SPC/E модель воды [6] использовалась для моделирования свойств жидкой воды, а также являлась основой для конструирования поляризуемого потенциала (ПМ). Короткодействующая часть потенциала ПМ была взята эквивалентной SPC/E, заряды при этом равны таковым в газовой фазе. Применяемая модель ПМ потенциала имеет внутримолекулярные степени свободы. Внутримолекулярная часть потенциала была взята эквивалентной потенциалу ВЛН [7], который является одним из самых удачных с этой точки зрения, поскольку его внутримолекулярная часть учитывает трехчастичные взаимодействия и, как следствие, практически точно моделирует изменение частот колебательных спектров при переходе из газа в жидкость [7].

Поляризуемость моделировали по следующей методике. Индуцированный дипольный момент молекулы воды p_k рассчитывали по хорошо известной формуле [8]

$$p_k = \alpha E_k, \quad (4)$$

где α — изотропная поляризуемость, взятая равной поляризуемости молекулы в газовой фазе; E_k — полное электрическое поле, измеренное на атоме кислорода. Таким же образом, как и в [9], индуцированный дипольный момент рассматривали как дополнительную динамическую переменную. В результате уравнения движения могут быть записаны:

$$m_p d^2 p_k / dt^2 = E_k p_k / \alpha, \quad (5)$$

где m_p — фактор инерции для фиктивных координат. Распределение заряда на атомах использовали в соответствии с волновыми функциями водородоподобного атома для более корректного учета наведенного молекулярного поля. Плотность распределения заряда имеет следующий вид:

$$\rho(r) = q/\pi a^3 \exp(-2r/a), \quad (6)$$

где a — радиус Бора; q — полный заряд на атоме. При таком распределении зарядов потенциал электрического поля может быть записан в следующем виде:

$$\phi_e(r) = q/r(1 - \exp(-2r/a)) + q/a \exp(-2r/a), \quad (7)$$

а напряженность поля —

$$E_e(r) = q/r^2(1 - (2r/a + 1)\exp(-2r/a)) + 2q/a^2 \exp(-2r/a). \quad (8)$$

Различие между полем от точечного заряда и от распределения зарядов, заданных формулой (6), очевидно для расстояний, меньших 0,1 нм, где модификация распределения зарядов приводит к ослаблению взаимодействия. С другой стороны, для расстояния больше чем 0,2 нм оба распределения дают практически одинаковые значения взаимодействий.

Потенциалы SPC/E и ПМ использовали в качестве базовых моделей, т.е. моделей, к которым в дальнейшем применялась процедура варьирования параметров потенциала при сохранении энергии взаимодействия парных конфигураций неизменной.

Моделирование методом молекулярной динамики (МД) проводили в *NVT* ансамбле при температуре $T=300$ К, используя процедуру, предложенную для сохранения температуры неизменной Берендсенем [10]. Для жестких моделей использовали шаг по времени 2 фс и моделирование проводили 800 пс. Моделирование для ПМ осуществляли с шагом 0,1 фс, и длительность моделирования составляла 50 пс; 216 молекул воды помещали в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями [10]. Уравнения движения интегрировали с использованием leap-frog алгоритма [10]. Внутренняя геометрия жестких молекул сохранялась неизменной посредством использования процедуры SHAKE [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты для базовых моделей

Структурные и динамические результаты для жесткой модели SPC/E многократно опубликованы, и модель показала себя весьма удачной [11 — 13]. Поэтому в данном разделе приводятся только результаты для сравнения с ПМ. Изменение внутримолекулярной геометрии молекулы воды при учете гибкости и поляризуемо-

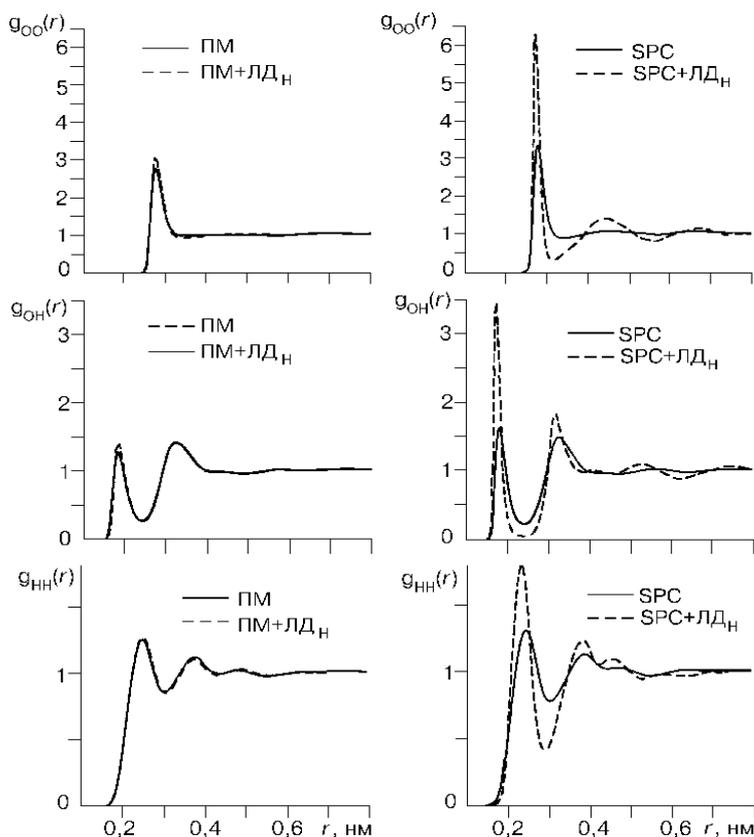


Рис. 1. Радиальные функции распределения кислород — кислород $g_{OO}(r)$, кислород — водород $g_{OH}(r)$, водород — водород $g_{HH}(r)$ для моделей SPC/E (справа) и ПМ (слева). Штриховая линия соответствует $\sigma^H = 0,11$ нм, сплошная — $\sigma^H = 0$

сти приводит к значениям параметров, очень близким к экспериментальным результатам, а именно: $r_{\text{OH}} = 0,0968$ нм, что в точности соответствует экспериментальному значению, и $\angle\text{НОН} \approx 101^\circ$ при экспериментальном значении 104° . Среднее значение дипольного момента молекул воды в моделировании равняется 2,42 D.

Функции радиального распределения (ФРР) кислород — кислород, кислород — водород и водород — водород ПМ модели показаны на рис. 1. Очевидно, что второй пик ФРР кислород — кислород существенно менее выражен, чем для жесткой SPC/E. Этот результат безусловно является недостатком ПМ модели. Аналогичное поведение наблюдается у большинства поляризуемых моделей [14], и его причина, по-видимому, заключается в переоценке флюктуаций заряда на атомах. Другие ФРР модели ПМ практически полностью совпадают с таковыми для SPC/E. Спектр заторможенных трансляций выглядит похожим на такой спектр для SPC/E (рис. 2). Спектр внутримолекулярных колебаний сдвинут для модели ПМ в область низких частот для всех осей вращения, что связано с усилением межмолекулярного взаимодействия (рис. 3).

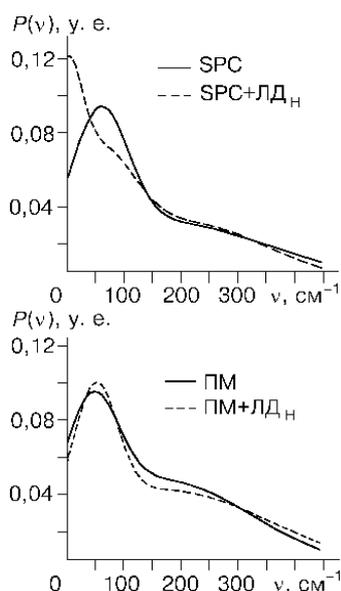


Рис. 2. Спектральная плотность $P(v)$ заторможенных трансляционных колебаний молекул воды для моделей SPC/E (вверху) и ПМ (внизу).

Обозначения см. на рис. 1

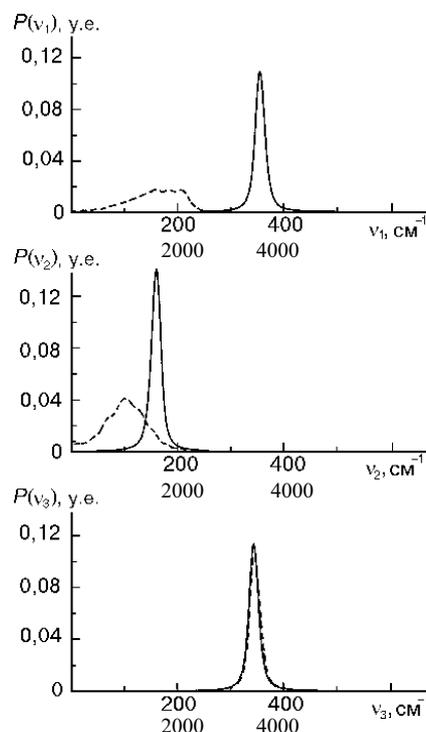


Рис. 3. Спектральные плотности $P(v_1)$, $P(v_2)$, $P(v_3)$ внутримолекулярных колебаний поляризуемой модели воды.

Обозначения см. на рис. 1. Описание колебательных мод сделано в работе [15]

Параметры потенциала A_{12}^O и A_6^O на атомах кислорода для заданных параметров потенциала σ^H и $\epsilon^H/k_B = 30$ К, на атомах водорода при условии инвариантности поверхности энергии димера воды

σ^H , нм	A_{12}^O , кДж·нм ¹² /моль	A_6^O , кДж·нм ⁶ /моль
0,05	$0,26292740 \cdot 10^{-5}$	$0,25455250 \cdot 10^{-2}$
0,07	$0,26049538 \cdot 10^{-5}$	$0,24121263 \cdot 10^{-2}$
0,08	$0,25112454 \cdot 10^{-5}$	$0,21855049 \cdot 10^{-2}$
0,09	$0,23989953 \cdot 10^{-5}$	$0,20510078 \cdot 10^{-2}$
0,10	$0,21675571 \cdot 10^{-5}$	$0,18769409 \cdot 10^{-2}$
0,11	$0,15967561 \cdot 10^{-5}$	$0,14016257 \cdot 10^{-2}$

ковой глубиной потенциальной ямы ($\epsilon/k = 30$ К), но с разными σ^H на атомах водорода. Параметры Л — Д на атомах кислорода определяли из условия равенства энергий взаимодействия парных конфигураций: варьируемой и соответствующей базовой модели. В результате был получен ряд потенциальных функций, дающих одинаковую гиперповерхность парной энергии взаимодействия при увеличении отталкивания на атомах водорода $\sigma^H = 0,05 \div 0,11$ нм (см. таблицу). Для иллюстрации инвариантности гиперповерхности парной энергии взаимодействия представлены корреляционные кривые и потенциал парной энергии взаимодействия для различных параметров (рис. 4).

Из вида корреляционных кривых очевидно следует инвариантность парной энергии взаимодействия вплоть до 25 кДж/моль, средний квадрат отклонения (MSD) равен 0,2 кДж/моль. При более высоких энергиях взаимодействия (>50 кДж/моль, MSD = 5 кДж/моль) наблюдается заметное расхождение, но вероятность состояний с такими энергиями близка к нулю. Потенциальная функция практически не меняется при всех вариациях параметров потенциала (см. рис. 4).

С целью разделения вкладов от аддитивных и неаддитивных взаимодействий в чувствительность структурных характеристик было проведено моделирование для моделей с различными Л — Д-параметрами на атомах водорода, полученных на основе базовых (SPC/E и ПМ).

Рассчитанные для обеих моделей ФРП показаны на рис. 1. Очевидно, что для ПМ модели с Л — Д (Н — Н) и без нее ФРП не отличаются друг от друга в пределах ошибки моделирования при вариации параметров потенциала. С другой стороны, ФРП для SPC/E и SPC/E+(Л — Д) при тех же условиях моделирования существенно меняются при увеличении отталкивания на атомах водорода. Данный результат показывает, что ФРП $g_j(r)$ не являются инвариантом на Ω , для SPC/E подобных классов потенциалов, и, как следствие, восстановление таких потенциалов на основе данных по ФРП является некорректной задачей. Судя по ФРП, увеличение отталкивания на атомах водорода для модели SPC/E приводит к усилению тетраэдрической координации. Вследствие этого происходит увеличение средней энергии взаимодействия воды и соответственно увеличение первого пика ФРП. Введение молекулярной поляризуемости приводит к дополнительной флуктуации избыточных зарядов на атомах, которые компенсируют усиление короткодействующего взаимодействия на атомах водорода, и в результате ФРП для ПМ модели не изме-

Влияние отталкивательного взаимодействия

Основная цель данной работы заключается в изучении зависимости структурных и динамических свойств при варьировании параметров потенциала. Для этой цели параметры Леннард — Джонса (Л — Д) на кислороде рассчитаны исходя из условия консервативности гиперповерхности парной энергии взаимодействия при варьировании потенциалов Леннард — Джонса на атомах водорода (Л — Д). Были получены 6 различных моделей для каждого из типов SPC/E+ЛДн и ПМ+ЛДн с одина-

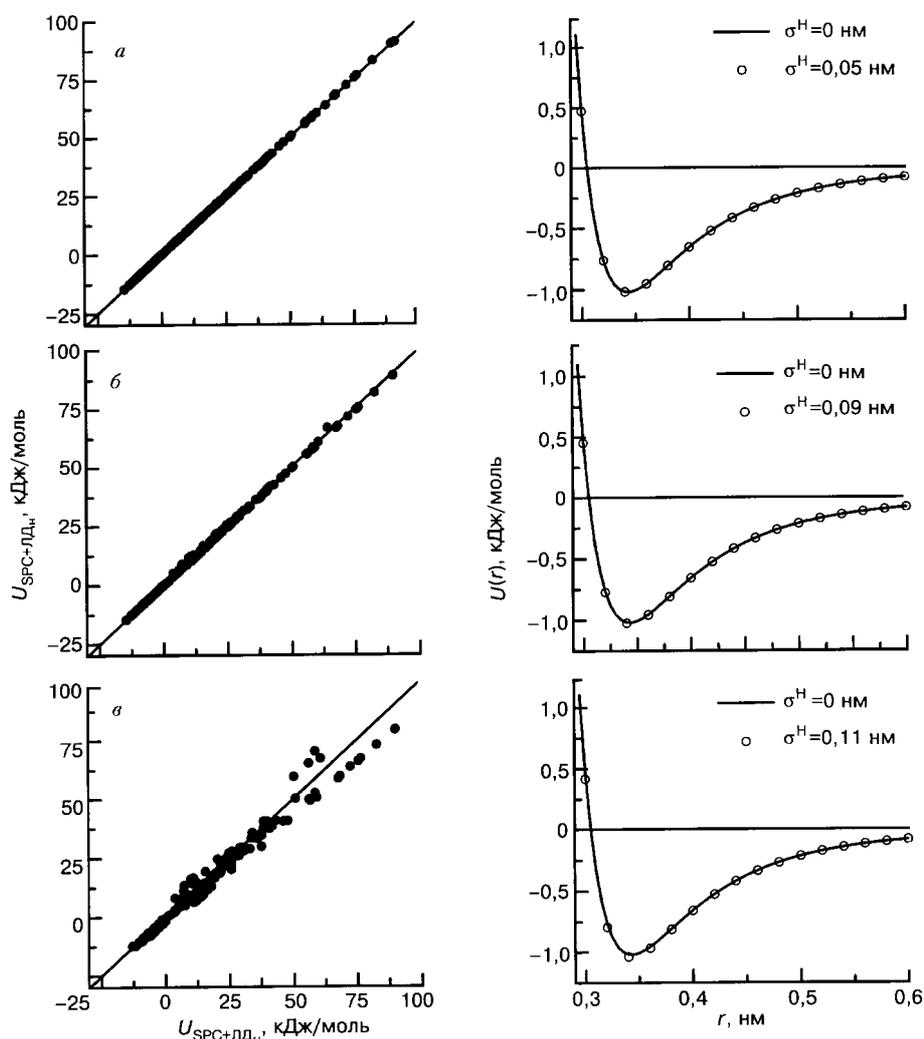


Рис. 4. Корреляционные кривые потенциальных энергий взаимодействия модели SPC/E и моделей SPC/E+ЛДн (слева) и парные потенциалы этих моделей $U(r)$ (справа). Значения σ^H — 0,05 нм (а), 0,09 нм (б) и 0,11 нм (в)

няются в зависимости от вариации величины Л — Д на атомах водорода. Ввиду компенсационного механизма изменения взаимодействия поляризуемых моделей следует ожидать сохранения вида спектра заторможенных трансляций, что и видно из рис. 2, где очевидно крайне слабое изменение вида названной функции в зависимости от величины отталкивающего взаимодействия на атомах водорода.

Значение спектральной плотности заторможенных трансляционных колебаний молекул воды при нулевой частоте равно интегралу от автокорреляционной функции скорости и пропорционально коэффициенту самодиффузии воды [10]. С учетом того, что коэффициенты пропорциональности равны для всех моделируемых моделей, наблюдается существенный рост коэффициентов самодиффузии для SPC/E+ЛДн моделей с сильным короткодействующим взаимодействием на атомах водорода (см. рис. 2). С учетом инвариантности поверхности парной энергии взаимодействия при вариациях параметров потенциала изменение структур-

ных и динамических характеристик SPC/E подобных моделей может быть объяснено только из соответствующего изменения многочастичных корреляций. Соответственно инвариантность межмолекулярной структуры ПМ модели при существенном варьировании параметров потенциала может быть объяснена изменением внутримолекулярной структуры или динамики молекул.

На рис. 3 показаны спектры внутримолекулярных колебаний в зависимости от значения отталкивательного взаимодействия на атомах водорода. Наблюдается сдвиг в красную область спектра, характеризующий колебания атомов водорода относительно центра масс и колебания угла $\angle\text{НОН}$, которые также определяются Н—Н-корреляциями. Таким образом, изменение отталкивательного взаимодействия на атомах водорода приводит к очень заметному изменению характера их колебательных движений. Безусловно, этот эффект, так же как и изменение структуры жидкости для жесткой SPC/E, определяется многочастичными корреляциями, поскольку гиперповерхность парной энергии взаимодействия является инвариантом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод работы заключается в том, что такие структурные характеристики жидкости, как ФРП, и такие динамические, как автокорреляционные функции, не являются однозначными функциями гиперповерхности парной энергии взаимодействия. Таким образом, даже расчет такой поверхности, основанный на *ab initio* расчетах, не гарантирует получения адекватных структурных и динамических характеристик, поскольку включает в себя аппроксимацию энергии *ab initio* той или иной аналитической функцией. В то же время данная работа показывает, что использование различных потенциальных функций, описывающих одну и ту же потенциальную поверхность, может привести к принципиально различным результатам моделирования. С другой стороны, получивший последнее время большую популярность метод обратного Монте-Карло вызывает определенный пессимизм в части восстановления функциональной зависимости потенциалов [16], поскольку дает возможность адекватно получить лишь численные значения гиперповерхности парной энергии взаимодействия, а не ее функциональное представление, которое, как показывает данная работа, имеет решающее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu S.-B., Singh S., Robinson W. // Adv. Chem. Phys. – 1994. – **85**. – P. 627 – 707.
2. Sprik M. Computer simulation in chemical physics. Series C: Mathematical and Physical Sciences, **397** / Ed. M.P. Allen, D.J. Tildesley. – L.: Clarendon Press, 1993.
3. Zhu S.-B., Wong C.F. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 8892 – 8899.
4. Zhu S.-B., Wong C.F. // Ibid. – **99**. – P. 9047 – 9053.
5. Zhu S.-B., Wong C.F. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 4695 – 4701.
6. Berendsen H.J.C., Grigera J.P., Staatsma T.P. // Ibid. – 1987. – **91**. – P. 6269 – 6271.
7. Bopp P., Jancso G., Heinzinger K. // Chem. Phys. Lett. – 1983. – **98**. – P. 129 – 133.
8. Ahlström P., Wallqvist A., Engström S., Jönsson B. // Mol. Phys. – 1989. – **68**. – P. 563 – 581.
9. Sprik M., Klein M.L. // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 7556 – 7560.
10. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – L.: Clarendon Press, 1987.
11. Kiselev M., Heinzinger K. // J. Chem. Phys. – 1996. – **105**. – P. 650 – 657.
12. Vaisman I., Perera L., Berkowitz M. // Ibid. – 1993. – **98**. – P. 9859 – 9862.
13. Svishchev I.M., Kusalik P.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**. – P. 8270 – 8274.
14. Zhu S.-B., Yao S., Zhu J.-B. et al. // J. Phys. Chem. – 1991. – **95**. – P. 6211 – 6217.

-
15. *Haberlandt R., Fritzsche S., Peinel G., Heinzinger K.* Molekulardynamik: Grundlagen und Anwendungen. – Wiesbaden: Vieweg Verlag, 1995.
16. *Soper A.K.* // Chem. Phys. – 1996. – **202**. – P. 295 – 306.

*Институт химии растворов РАН
153045 Иваново
ул. Академическая, 1
E-mail: mgk@ihnr.polytech.ivanovo.su*

*Статья поступила
27 июня 1997 г.,
с доработки —
18 мая 1998 г.*
