

УДК 532.74

"ПРАВИЛЬНЫЕ" И "НЕПРАВИЛЬНЫЕ" ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ЖИДКОЙ ВОДЕ**В.П. Волошин¹, Ю.И. Наберухин^{1,2}**¹*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: naber@ngs.ru²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 15 июня 2015 г.*

На основе распределений полного времени жизни водородных связей в мгновенных конфигурациях молекулярно-динамических моделей воды выделен класс *правильных* водородных связей. Правильные связи возникают и разрываются в ходе перестройки окружающего их участка сетки водородных связей, т.е. по причинам слабо зависящим от свойств самой связи, практически случайно для нее. Поэтому распределение времени жизни таких связей описывается экспонентой, аналогичной распределению времени свободного пробега в идеальном газе. Показано, что к правильным водородным связям относятся сильные, долгоживущие и тетраэдрически ориентированные связи. На их долю приходится примерно 80 % связей в каждой мгновенной конфигурации. Таким образом, именно эти связи образуют основу или каркас сетки водородных связей воды. Остальные, *неправильные*, связи имеют существенно меньшее время жизни, это слабые, бифуркатные, быстро переключающиеся связи.

DOI: 10.15372/JSC20160311

Ключевые слова: молекулярная динамика, структура воды, сетка водородных связей, время жизни водородных связей.**ВВЕДЕНИЕ**

Структура воды определяется сеткой водородных связей, пронизывающей весь объем и включающей в себя все молекулы. В жидкости как неупорядоченной системе эти связи не одинаковы: есть сильные и слабые, короткоживущие и долгоживущие, возникающие между данной парой молекул только однажды или многократно разрывающиеся и возникающие вновь. Желательно было бы иметь простой образ этой сетки, указать основной мотив ее устройства. Например, очень часто сетка водородных связей в воде называется льдоподобной. Это представление достаточно неопределенно, но оно во всяком случае подразумевает, что наиболее существенными в сетке являются долгоживущие, сильные, тетраэдрически ориентированные связи. Хочется думать, что именно такие связи в любой момент времени составляют основной каркас H-сетки, структура которого определяет наиболее специфические свойства воды. Мы будем называть такие связи "правильными". В данной работе мы попытались подтвердить эти интуитивные соображения и выделить класс таких правильных связей на основе анализа распределений времени жизни водородных связей в молекулярно-динамических моделях воды.

МОДЕЛИ И КРИТЕРИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

В данной работе используются молекулярно-динамические модели воды, содержащие 3456 молекул в кубическом объеме с периодическими граничными условиями. Потенциал Маленко-

ва—Полтева (типа SPC), *NVE*-ансамбль, шаг моделирования 2 фс. Температура $T = 250, 280$ и 310 К, плотность $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Для каждой температуры проводили моделирование длительностью 1,1 нс, в ходе которого записывали координаты всех атомов на каждом шагу моделирования, т.е. через каждые 2 фс. Координаты всех атомов модели в определенный момент времени мы будем называть "*мгновенной конфигурацией*" (snapshot). Таким образом, для каждой температуры мы получили по 550 000 мгновенных конфигураций. В каждой из таких конфигураций определяли водородные связи согласно статическому геометрическому критерию: связь между двумя молекулами воды считали существующей, если расстояние между центрами их атомов кислорода R_{OO} было не больше $3,3 \text{ \AA}$ и расстояние между центрами атомов кислорода и водорода разных молекул R_{OH} не больше $2,45 \text{ \AA}$. Определение "статический" означает, что наличие водородной связи устанавливали по координатам атомов в одной мгновенной конфигурации, без учета изменения этих координат в соседних конфигурациях. Информацию о сетке связей в каждой мгновенной конфигурации сохраняли в виде "матрицы связности", содержащей для каждой молекулы номера всех молекул, соединенных с ней водородной связью в данной мгновенной конфигурации, без различия, выступала она при этом как донор водорода или как его акцептор. Аналогичные матрицы создавались также для записи характеристик связей (энергии, длины связи, угла изгиба связи и др.), рассчитанных по координатам атомов мгновенной конфигурации. Таким образом, для каждой температуры были приготовлены: последовательность из 550 000 мгновенных конфигураций, последовательность из того же количества матриц связности и соответствующие им последовательности матриц характеристик этих связей.

ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В конфигурационном пространстве, координатами которому служат координаты всех атомов модели, каждая мгновенная конфигурация отображается одной точкой. Линия, соединяющая точки, соответствующие всей последовательности мгновенных конфигураций, представляет собой "*модельную траекторию*". Статический критерий для установления связи использует координаты атомов только одной конфигурации, т.е. водородную связь определяли как объект, принадлежащий только одной конфигурации, одной точке на модельной траектории. Характеристики этой связи как, например, ее длина, определяется тоже только в одной конфигурации. Поэтому мы будем называть такие характеристики *характеристиками объектов в конфигурации*, а их распределения *распределениями в конфигурации*.

Чтобы определить время жизни Н-связи, от отдельных точек в конфигурационном пространстве мы должны перейти к изучению всей модельной траектории. Сравнивая всю последовательность сеток Н-связей, мы для каждой связи определяли конфигурации, в которых данная связь возникла и разорвалась. Таким образом, на основе информации о водородных связях отдельных конфигураций мы создали новый объект — водородную связь на участке траектории. Умножив количество конфигураций на интервале существования связи на длительность МД шага, мы получили *полное время жизни водородной связи*. Отсутствие связи хотя бы в одной конфигурации рассматривали как разрыв связи. И даже если уже в следующей конфигурации связь между той же парой молекул обнаруживалась вновь, она считалась другой, только что возникшей, и для нее определяли ее собственный интервал существования. Аналогичный алгоритм определения полного времени жизни связей был использован ранее во многих работах, цитированных в [1].

При таком способе определения времени жизни существует одна проблема: для связей, обнаруженных уже в первой мгновенной конфигурации, время жизни будет занижено, поскольку не будет учтено время их предшествующей жизни. Аналогично, для связей, обнаруженных в последней конфигурации, невозможно определить время их последующей жизни. Наиболее сильно это отразится на самых долгоживущих связях. Поэтому в наших расчетах мы использовали только те связи, которые возникли не позже, чем за 50 пс до конца моделирования, и разорвались не раньше, чем через 50 пс после начала моделирования. При таком подходе только

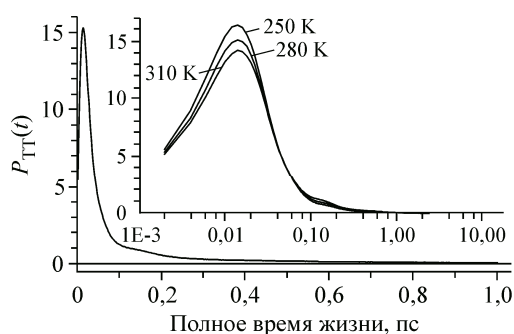


Рис. 1. Распределение полного времени жизни связей $P_{TT}(t)$ в модели жидкой воды при $T = 280$ К. На врезке показаны распределения для трех температур с логарифмической шкалой по времени жизни связей

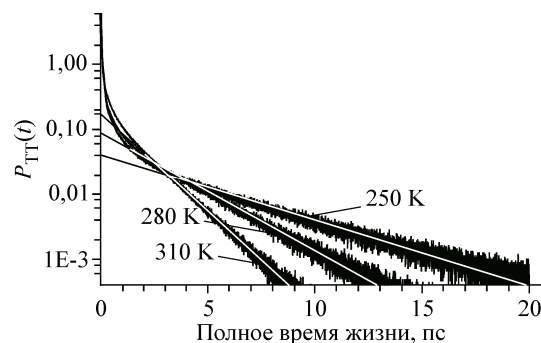


Рис. 2. Распределение полного времени жизни связей $P_{TT}(t)$ в модели жидкой воды при разных температурах с логарифмической шкалой по оси ординат

у тех связей, чье время жизни превышало это предельное значение, оно могло оказаться заниженным. Впрочем, такие связи были обнаружены только при $T = 250$ К, да и в этом случае их количество оказалось ничтожно малым.

Полное время жизни связи представляет собой характеристику не отдельной мгновенной конфигурации, а некоторого участка модельной траектории. Поэтому распределение этой характеристики мы будем называть *распределением на траектории*. На рис. 1 приведены распределения времени жизни всех связей, обнаруженных в процессе моделирования, с учетом предельного времени жизни в 50 пс. В работе [1] мы обозначили такое распределение как $P_{TT}(t)$, где первый индекс обозначает характеристику: *total life time*, а второй — область определения: *trajectory*. На основном поле данного рисунка представлено распределение для $T = 280$ К. Вид этого распределения хорошо согласуется с результатами других авторов [2—4]. Детали распределения в обычном масштабе разглядеть крайне трудно, поэтому на врезке мы изобразили такие же распределения, на этот раз для всех трех температур, с логарифмической шкалой по оси времени. Во всех наших моделях максимум распределения $P_{TT}(t)$ расположен при очень малых временах — около 14 фс, много меньших периода либрационных колебаний. Есть также небольшое плечо при 100—150 фс. Других максимумов на данном распределении нет.

Однако у распределения $P_{TT}(t)$ есть одна важная особенность, отмечавшаяся и другими авторами, цитированными в [1]: на больших временах оно отлично описывается убывающей экспонентой вида

$$y_1(t) = (\alpha/\tau_{TT})\exp(-t/\tau_{TT}). \quad (1)$$

На графике с логарифмической шкалой по оси ординат эта функция представляется прямой линией (рис. 2). В таблице приведены параметры аппроксимации α и τ_{TT} распределений $P_{TT}(t)$ функцией $y_1(t)$ на временах $t > 7$ пс для 250 К, $t > 5$ пс для 280 К и $t > 3$ пс для 310 К, опреде-

Характеристики распределений полного времени жизни водородных связей $P_{TT}(t)$ и $P_{TC}(t)$

T, К	$P_{TT}(t)$			$P_{TC}(t)$		
	$\langle t_{TT} \rangle$, пс	τ_{TT} , пс	α	$\langle t_{TC} \rangle$, пс	τ_{TC} , пс	β
250	0,92±2,53	4,50	0,163	7,86±6,89	4,61	0,791
280	0,62±1,48	2,43	0,206	4,12±3,52	2,44	0,801
310	0,45±0,95	1,44	0,254	2,45±2,08	1,44	0,814

Примечания. Средние времена $\langle t_{TT} \rangle$ и $\langle t_{TC} \rangle$ определялись для всего диапазона времен. Характерные времена τ_{TT} и τ_{TC} , а также параметры α и β "случайных распределений" (1) и (3) определены для $t > 7$ пс при $T = 250$ К, для $t > 5$ пс для $T = 280$ К и для $t > 3$ пс для $T = 310$ К.

ленные методом наименьших квадратов. Параметр τ_{TT} является характерным временем затухания экспоненты, а параметр α показывает, какая доля всех связей на траектории формирует эту затухающую экспоненту. Доля этих связей монотонно растет по мере увеличения температуры от 16 до 25 %, т.е. во всех наших моделях эти связи составляют меньшинство, хотя и вполне заметное.

Таким образом, при больших временах распределение $P_{\text{TT}}(t)$ описывается простой убывающей экспонентой. Это означает, что долгоживущие связи разрываются с постоянной вероятностью, не зависящей от текущего времени жизни. Точно такой же вид имеет, например, распределение времени свободного пробега молекул идеального газа: вероятность их столкновения постоянна и не зависит от времени предшествующего пробега. Другой пример: вероятность распада радиоактивного атома также постоянна, а потому количество оставшихся атомов и время их жизни до распада описывается простой экспонентой; невозможно определить заранее, какой из атомов распадется — распад происходит совершенно случайно. Поэтому мы можем говорить, что разрыв долгоживущей связи происходит также *случайно*, т.е. по причинам, не зависящим от поведения данной связанной пары молекул. Например, такой причиной может быть перестройка достаточно большого участка окружающей эту связь сетки водородных связей. Поскольку случайный характер распределения времен жизни присущ именно долгоживущим связям, можно предположить, что это один из признаков *правильных* водородных связей.

Первоначально водородные связи определялись нами в каждой конфигурации по отдельности. Затем мы объединили связи между одной и той же парой молекул в единый объект на траектории, если связь не разрывалась в последовательных конфигурациях, и тем самым определили характеристику этого объекта — полное время жизни связи. Произведем теперь обратный переход: на основе характеристики связи как объекта траектории создадим характеристики той же связи как объекта отдельных конфигураций, а именно, запишем полное время жизни связи в матрицы характеристик для каждой содержащей ее мгновенной конфигурации. Это позволит выделить связи, одновременно существующие в какой-либо мгновенной конфигурации, и построить распределение полного времени жизни связей только для них. В работе [1] мы обозначили такое распределение как $P_{\text{TC}}(t)$. Здесь первый индекс по-прежнему обозначает *total life time*, а второй — иную область определения: *configuration*. Распределение $P_{\text{TC}}(t)$ представляет собой взвешенное по времени распределение $P_{\text{TT}}(t)$: чем больше время жизни связей, тем в большее число матриц характеристик мгновенных конфигураций она будет записана. Иными словами, в распределении $P_{\text{TT}}(t)$ подсчитывается число пар молекул, которые на модельной траектории имели непрерывающуюся Н-связь с полным временем жизни t , а в распределении $P_{\text{TC}}(t)$ — суммарное время жизни таких пар. Поэтому данные распределения связаны простой формулой [1]

$$P_{\text{TC}}(t) = t \cdot P_{\text{TT}}(t) / \langle t_{\text{TT}} \rangle, \quad (2)$$

где $\langle t_{\text{TT}} \rangle$ — среднее время жизни связи по распределению $P_{\text{TT}}(t)$. Уравнение (2) получается из условия нормировки интегралов от каждого из распределений на единицу.

Распределение $P_{\text{TC}}(t)$ представлено на рис. 3. Вновь на основном поле показано распределение для $T = 280$ К в линейных координатах, а на врезке — распределения для трех температур с логарифмической шкалой по оси времени. Расчет распределений проводили в каждой двадцатой конфигурации с центрального участка длиной в 1 нс, т.е. в 25 000 конфигураций, после чего проводилось их усреднение. Мы проверили правильность наших представлений о связи распределений, сравнив распределения $P_{\text{TC}}(t)$ с преобразованным согласно формуле (2) распределением $P_{\text{TT}}(t)$. Полученное практически идеальное совпадение подтвердило наши суждения.

Распределение $P_{\text{TC}}(t)$ более информативно: на нем мы видим три максимума с существенно отличающимися временами жизни. Первый, наиболее высокий и узкий максимум, представляет те же связи, что и единственный максимум распределения $P_{\text{TT}}(t)$, хотя он сдвинулся на времена в 20-25 фс. Но помимо него в распределении $P_{\text{TC}}(t)$ проявились еще два максимума — при ~ 150 фс и ~ 1 пс. Сравнивая положения этих пиков с периодом либрационных колебаний Н-свя-

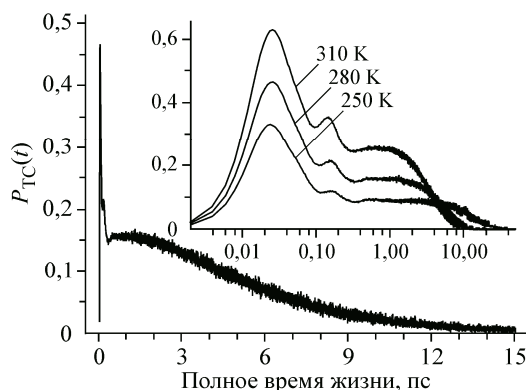


Рис. 3. Распределение полного времени жизни связей $P_{TC}(t)$ в модели жидкой воды при $T = 280$ К. На врезке показаны распределения для трех температур с логарифмической шкалой по времени жизни связей

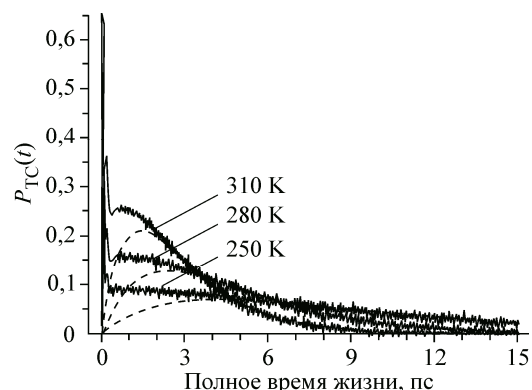


Рис. 4. Распределения полного времени жизни связей $P_{TC}(t)$ в модели жидкой воды при разных температурах и их аппроксимация асимптотой $y_2(t)$ случайно разрывающихся связей

зей ~ 100 фс, отметим, что время жизни связей, формирующих первый пик, существенно меньше периода даже одного колебания. По всей видимости, его формируют пары молекул, которые большую часть времени не соответствуют критерию определения Н-связей: пересекая границы этого критерия лишь на короткое время, пара создает связь с соответствующим коротким временем жизни. Эти водородные связи в основном нужно отнести к "неправильным" связям. Положение второго пика $P_{TC}(t)$ близко к периоду либрационных колебаний; скорее всего, это слабые связи, на каждом колебании ненадолго выходящие за пределы, обозначенные критерием Н-связей. Возможно, часть этих связей являются бифуркатными. Мы полагаем, что эти связи в основном также "неправильные". И только третий пик, соответствующий наиболее долгоживущим связям, видимо, в основном представляет те самые "правильные" связи, которые мы ищем.

Различия распределений проявилось и в значениях среднего времени жизни связей $\langle t_{TC} \rangle$ и $\langle t_{TT} \rangle$, представленных в таблице. В распределении $P_{TC}(t)$ это среднее значение в 5—8 раз больше, чем в $P_{TT}(t)$, и существенно ближе к характерным временам релаксации физических характеристик воды, например, к времени переориентации дипольного момента.

Хвост распределения $P_{TC}(t)$ на больших временах будет описываться функцией

$$y_2(t) = \beta(t/\tau_{TC})^2 \exp(-t/\tau_{TC}), \quad (3)$$

получаемой из $y_1(t)$ согласно формуле (2). На рис. 4 представлены распределения $P_{TC}(t)$, а также результаты их аппроксимации уравнением (3). Границы аппроксимации использованы те же: $t > 7$ пс для 250 К, $t > 5$ пс для 280 К и $t > 3$ пс для 310 К. Полученные значения параметров τ_{TC} и β указаны в таблице. Значения параметра релаксации τ_{TC} очень близко к значению τ_{TT} , что свидетельствует о правильности нашего выбора границ аппроксимации. Параметр β можно интерпретировать как среднюю долю случайно разрывающихся связей среди всех, что одновременно существуют в какой-либо конфигурации. Как оказалось, доля таких связей при всех температурах очень большая — около 80 % (см. таблицу). Значит, вполне можно сказать, что они составляют основной каркас сетки водородных связей.

Вспомним, что распределение $P_{TC}(t)$ можно также рассматривать как распределение всех связей на траектории $P_{TT}(t)$, взвешенное по времени жизни связей. Тогда получается, что среди всех связей, обнаруженных в процессе моделирования, к случайно разрывающимся относится только 20 % (параметр α), однако их суммарное время жизни составляет более 80 % общего времени жизни всех связей (параметр β). Очевидно, среднее время жизни у таких связей заметно больше, чем у остальных. Это хорошо видно на рис. 4. Разность общего распределения $P_{TC}(t)$ и случайного $y_2(t)$ при $T = 280$ К простирается не дальше 4 пс, и среднее время связей, формирующих эту разницу, равно 1,09 пс, т.е. в 4 раза меньше, чем $\langle t_{TC} \rangle = 4,12$ пс — среднее время случайного распределения.

Итак, первым кандидатом в *правильные* водородные связи является класс случайно разрывающихся связей, описываемых распределением времен жизни $P_{TC}(t) = y_2(t)$. Этот класс содержит не только долгоживущие связи, среди них обязательно есть и короткоживущие. Однако все долгоживущие связи относятся именно к этому классу, и среднее время их жизни в 4 раза превышает среднее время жизни остальных связей. Теперь мы должны выяснить, какими еще характеристиками обладают случайно разрывающиеся связи.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН ЖИЗНИ СВЯЗЕЙ ПО ДРУГИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

Распределение связей по времени жизни — это коллективная характеристика большой группы связей, она не позволяет проводить отбор отдельных связей. Для выделения класса *правильных* связей следует использовать их индивидуальные характеристики. Рассмотрим характеристики, по которым можно выбрать наиболее сильные и тетраэдрически ориентированные связи, и проверим, какие распределения времени жизни эти связи формируют. Для иллюстраций будем использовать только одну модель при $T = 280$ К, приводя результаты для остальных только при необходимости.

В качестве первой характеристики рассмотрим энергию водородной связи. Поскольку в потенциале Маленкова—Полтева, равно как и в большинстве других потенциалов взаимодействия молекул воды, водородная связь не выделена в отдельную составляющую, в качестве ее энергии мы будем использовать энергию всего парного взаимодействия соединяемых ею молекул воды. На рис. 5 приведено распределение этих энергий в мгновенных конфигурациях модели при $T = 280$ К; среднее значение этой энергии равно $4,04 \pm 1,43$ ккал/моль. Используемый геометрический критерий определил Н-связи с энергиями в широком диапазоне, в том числе со значениями больше нуля.

Энергия связи определяется координатами атомов какой-либо мгновенной конфигурации и характеризует данную связь только в данной конфигурации. Воспользуемся ею для построения парциальных распределений полного времени жизни связей $P_{TC}(t)$ (распределение в конфигурации) для разных диапазонов энергии связей. Выбранные нами границы диапазонов энергии указаны на рис. 5. На рис. 6 представлены парциальные распределения $P_{TC}(t)$ для данных групп связей, а также указаны доли таких связей η . Каждое из распределений аппроксимировано функцией (3) при $t > 5$ пс, и на рисунке приведено собственное время релаксации $\tau = \tau_{TC}$. При

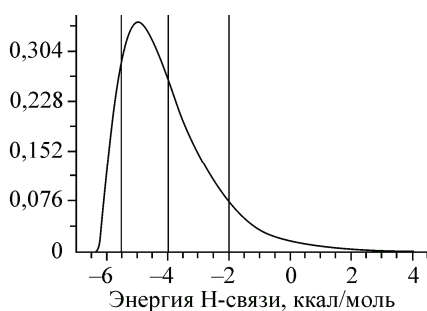


Рис. 5 (слева). Распределение энергии Н-связей (энергии парного взаимодействия молекул, соединяемых Н-связями). Вертикальные линии показывают границы энергий для парциальных распределений на рис. 6

Рис. 6 (справа). Парциальные распределения времени жизни связей $P_{TC}(t)$ для разных диапазонов значений энергии Н-связей. Приведены доли связей в данном диапазоне энергий η , время релаксации τ и доли случайной асимптоты $y_2(t)$ в парциальном распределении γ

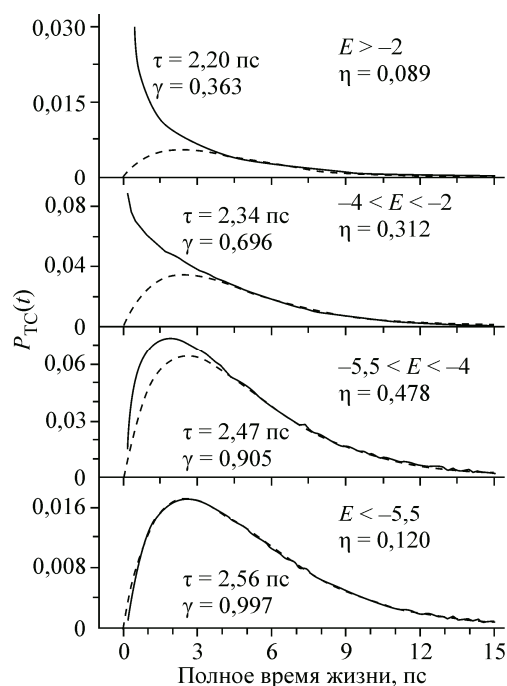
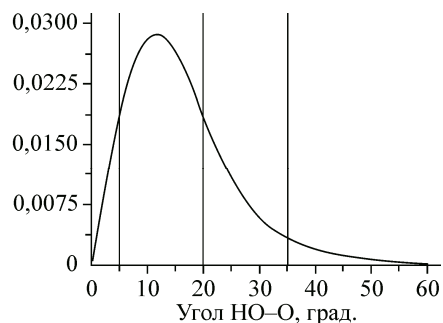


Рис. 7. Распределения углов НО—О. Вертикальные линии показывают границы углов для парциальных распределений, показанных на рис. 8



больших временах "случайные" асимптоты $y_2(t)$ отлично описывают все распределения. Доля случайной асимптоты в парциальном распределении вычисляется по формуле $\gamma = \beta/\eta$. Мы видим, что у самых сильных связей эта доля наибольшая и составляет практически 100%. Напротив, в распределениях слабых связей доля асимптоты заметно меньше за счет присутствия максимумов на очень малых временах, которые, как мы уже ранее предположили, формируются *неправильными* связями.

Тетраэдрическая ориентированность водородной связи должна проявляться в малом значении угла НО—О — угла отклонения атома водорода, участвующего в образовании связи, от линии, соединяющей центры атомов кислорода молекул данной связи. На рис. 7 представлено распределение данных углов в конфигурациях воды при $T = 280$ К. Вертикальные линии показывают границы определения групп связей, для которых на рис. 8 представлены парциальные распределения. Мы видим, что распределения для связей с малым углом НО—О (тетраэдрически ориентированные связи) гораздо лучше соответствует случайному распределению $y_2(t)$.

Если правильные связи тетраэдрически ориентированы, то у молекулы не может быть более четырех правильных связей. И наоборот, у молекул с четырьмя связями доля правильных связей должна быть самой большой. Данную картину может исказить наличие бифуркатных и других быстро переключающихся связей: если в текущей конфигурации их ровно четыре, но состав четверки постоянно изменяется, скорее всего заметную долю этих связей составляют слабые или бифуркатные. Поэтому вместо характеристики молекулы "количество связей n_B "

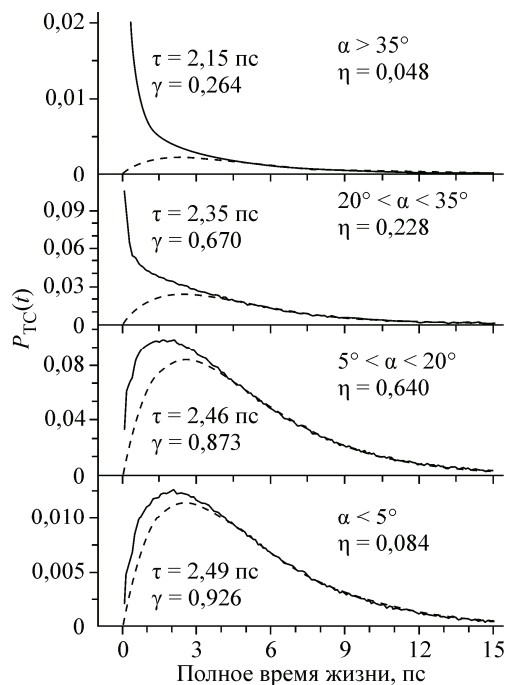


Рис. 8. Парциальные распределения времен жизни связей для разных мгновенных значений углов НО—О. Приведена доля связей η в данном распределении, время релаксации τ и доля случайной асимптоты $y_2(t)$ в парциальном распределении γ

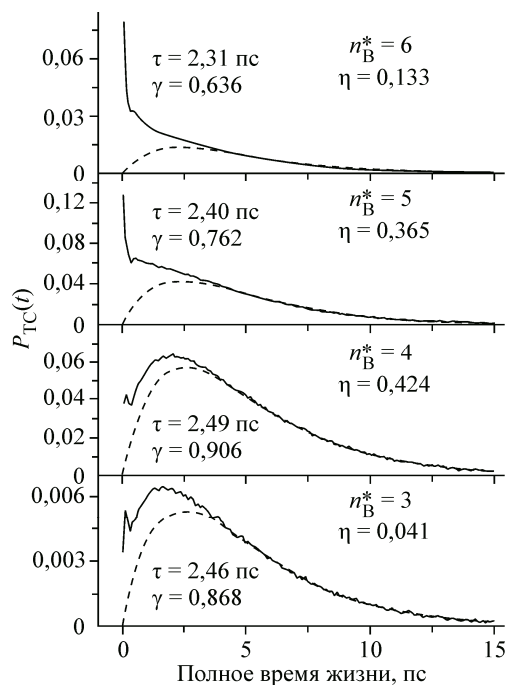


Рис. 9. Парциальные распределения полного времени жизни связей молекул с разным количеством существующих и одновременно разорванных связей при $T = 280$ К

мы вычисляли "количество существующих и кратковременно разорванных связей n_B^* ". В это количество мы включили не только те связи, что существовали в данной мгновенной конфигурации, но и те, что существовали до нее и после нее, если длительность разрыва не превышала 1 пс. Разумеется, с учетом кратковременно разорванных связей их среднее количество увеличилось. Так, среднее количество связей $\langle n_B \rangle$ в мгновенных конфигурациях было равно $3,92 \pm 0,61$, $3,85 \pm 0,71$ и $3,78 \pm 0,80$ для температур 250, 280 и 310 К соответственно. Среднее количество существующих и кратковременно разорванных связей $\langle n_B^* \rangle$ в тех же моделях оказалось $4,49 \pm 0,81$, $4,63 \pm 0,91$ и $4,78 \pm 1,01$. То есть в среднем при наибольшей температуре одна временно разорванная связь приходилась на каждую молекулу, а при наименьшей — только на половину из них.

На рис. 9 представлены парциальные распределения времени жизни связей для молекул с разной величиной n_B^* . Уточняем, что в этих распределениях по-прежнему использовали времена жизни только существующих связей, тогда как значение n_B^* использовали только для определения, к какому именно парциальному распределению это время жизни следует отнести. Поскольку связь принадлежит двум молекулам одновременно, она включалась в парциальные распределения, соответствующие значению n_B^* для каждой молекулы по отдельности. То есть, если количество связей у обеих молекул совпадало, данную связь записывали в их общее распределение с двойным весом. Если же у молекул было разное число связей, связь учитывали в соответствующих парциальных распределениях по одному разу.

Как и на предыдущих рисунках, при каждом распределении указана доля использованных связей η и результат аппроксимации распределения при $t > 5$ пс: время релаксации τ и доля случайной асимптоты $y_2(t)$ в парциальном распределении γ . Данная характеристика не слишком хороша для выделения правильных связей, поскольку у молекулы могут быть правильные и неправильные связи одновременно. Тем не менее вид распределений с четырьмя и менее связями заметно отличается от тех, у которых связей пять и больше. Более того, наилучшее соответствие случайной асимптоте демонстрируют связи молекул именно с четырьмя связями.

Другая важная характеристика водородной связи, иногда используемая как единственный критерий определения связи — это ее длина. На рис. 10 приведено распределение длин связей в конфигурациях и указаны выбранные нами границы групп связей. Для этих групп на рис. 11

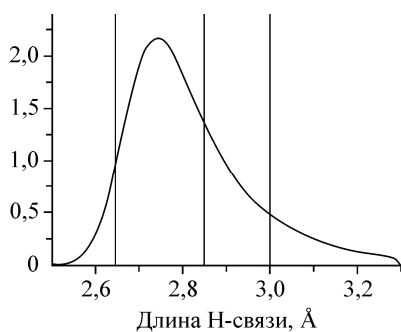
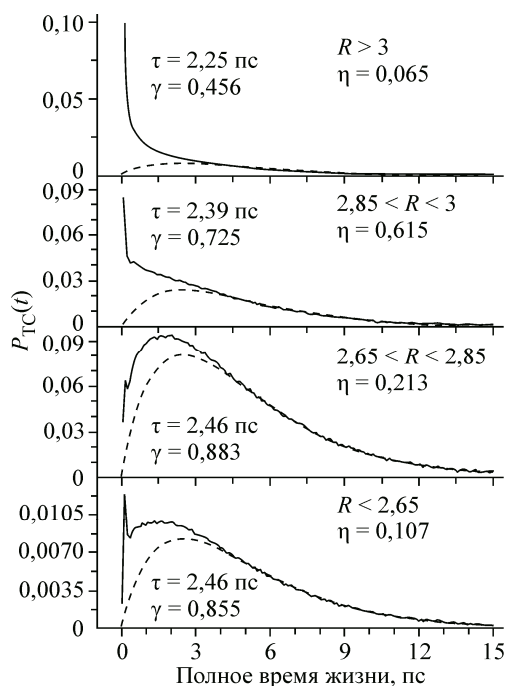


Рис. 10 (слева). Распределение длин водородных связей. Вертикальные линии показывают границы длин связей для парциальных распределений, показанных на рис. 8

Рис. 11 (справа). Парциальные распределения времен жизни связей для разных мгновенных значений длин этих связей. Приведены доли связей η в данном распределении, время релаксации τ и доли случайной асимптоты $y_2(t)$ в парциальном распределении γ



приведены парциальные распределения $P_{TC}(t)$, указаны доли связей каждой группы η , время релаксации τ и доля случайной асимптоты $y_2(t)$ в парциальном распределении γ . И опять распределения времен жизни более коротких связей соответствуют случайной асимптоте лучше, чем для более длинных, хотя различия значений γ не столь велики, как при использовании энергий. Похоже, длина связи не является хорошим критерием качества связи без подкрепления ее каким-либо дополнительным геометрическим параметром, например углом изгиба связи или расстоянием между атомами водорода и кислородом другой молекулы. Отметим также наличие острого максимума при малых временах на распределении для самых коротких связей. Видимо, это связи между парой молекул, столкнувшихся на большой скорости, а потому приблизившихся на короткое расстояние, но разлетевшихся сразу после этого — яркий пример *неправильной* связи, которые мы предсказывали при обсуждении рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поставленная нами задача поиска *правильных* Н-связей, составляющих каркас сетки водородных связей воды, решается на основе анализа асимптотического поведения распределений полных времен жизни водородных связей. Асимптота распределения времен жизни всех связей, обнаруженных во время моделирования (распределение $P_{TT}(t)$), при временах больше 5—7 пс имеет вид убывающей экспоненты $y_1(t) = (\alpha/\tau_{TT})\exp(-t/\tau_{TT})$. Для связей, одновременно существующих в какой-либо мгновенной конфигурации (распределение $P_{TC}(t)$), эта экспонента принимает вид асимптоты $y_2(t) = \beta(t/\tau_{TC}^2)\exp(-t/\tau_{TC})$. Такой вид асимптот означает, что разрыв долгоживущих связей имеет случайный характер. Этот вывод мы фактически уже делали в работах [1, 5]. В этой статье мы дополнительно показали, что долгоживущие связи, описываемые указанными асимптотами, представлены в основном сильными и тетраэдрически ориентированными связями. Но *ключевым моментом* нашего анализа является тот факт, что для самых сильных водородных связей функция $y_2(t)$ описывает не только асимптоту, но распределение $P_{TC}(t)$ на всем диапазоне времен жизни, включая самые короткоживущие связи (см. самый нижний график на рис. 6). Этот факт позволяет говорить, что существует особый класс Н-связей, распределение времен жизни которых целиком описывается функцией $y_2(t)$. Этот класс связей мы и называем *правильными* связями. Таким образом, к правильным водородным связям относятся самые сильные и тетраэдрически ориентированные Н-связи, как правило, долгоживущие. Мы полагаем, что распределение времен жизни правильных связей соответствует "случайной" асимптоте $y_2(t)$ потому, что их разрыв не определяется динамикой соединяемых ими пар молекул, а происходит по внешним, а потому случайным для данных пар причинам, а именно из-за перестройки заметного участка окружающей их сетки водородных связей. Это сильные связи, которые остаются сильными и не разрываются до тех пор, пока не окажется разрушенным участок сетки, в который они интегрированы.

Итак, *правильными* водородными связями нужно назвать класс случайно разрывающихся связей, признаком которых является распределение их полного времени жизни в виде функции $y_2(t)$. Это позволяет выделить вклад этой функции во все рассмотренные нами *парциальные* распределения времен жизни, соответствующие молекулам с определенными характеристиками водородных связей: разными энергиями, длинами связей и углами их изгиба.

Из всех связей, обнаруженных в ходе моделирования, к правильным связям относятся только около 20 %, однако в каждой мгновенной конфигурации их доля составляет около 80 %, т.е. они образуют основную часть сетки водородных связей, пронизывающей все пространство модели. Эти связи составляют большую часть сетки, причем наиболее долгоживущую и наиболее энергетически устойчивую ее часть, а потому к ним действительно может быть применен термин "каркас сетки водородных связей".

Полные времена жизни остальных связей формируют принципиально иное распределение с существенно более коротким средним временем жизни. Эти связи более слабые, возможно бифуркатные. К этим связям относятся около 80 % всех связей, возникающих в процессе моделирования. Однако в каждой мгновенной конфигурации их доля составляет всего лишь около

20 %. Мы полагаем, что на сетке водородных связей им соответствуют небольшие изолированные друг от друга области, не формирующие перколяционного кластера. В противовес "правильным" связям мы предлагаем называть их "неправильными". Такие связи вряд ли образуют однородную группу. Распределение времени жизни связей в конфигурации содержит по крайней мере два разных максимума в области малых времен, свидетельствующие о существовании принципиально разных типов неправильных связей. Их количество в значительной мере зависит от критериев водородной связи. Например, устранение теплового хаоса переходом от мгновенных к собственным (скрытым) структурам существенно уменьшает интенсивность этих максимумов [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 1. – С. 84 – 95.
2. *Tanaka H., Nakanishi K., Watanabe N.* // J. Chem. Phys. – 1983. – **78**. – P. 2626 – 2634.
3. *Geiger A., Mausbach P., Schnitker J., Blumberg R.L., Stanley H.E.* // J. Phys. (Paris). – 1984. – **45**. – P. C7 – C13.
4. *Luzar A.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 10663 – 10675.
5. *Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P.* // Z. Phys. Chem. – 2009. – **223**, N 9. – S. 1119 – 1131.