

УДК 532.74

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНОМ КЛАСТЕРЕ

© 2007 Д.Л. Тытик*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва**Статья поступила 23 ноября 2006 г.*

Молекулярно-динамическое моделирование кластера (МД траектория 40 пс) из 216 молекул воды в вакууме, средняя кинетическая энергия движения молекул воды соответствовала 300 К. Для исследования процессов молекулярного масштаба предложено использовать НЛС модель представления данных на интервалах 0,082 пс. С помощью ранговых распределений по изменению характера движения молекул разделены объемные и поверхностные движения молекул воды. Предложен способ расчета объемного и поверхностного коэффициентов самодиффузии молекул в кластере. Выявлен кооперативный характер движения молекул воды в поверхностном слое кластера толщиной 5,4 Å.

Ключевые слова: водные кластеры, водородная связь, молекулярная динамика, кооперативные явления, коэффициент самодиффузии.

ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор конфигурации кластера (микрокапли). В кубическую ячейку с длиной ребра 28,75 Å помещены 785 молекул воды, что соответствует плотности объемной воды 1 г/см³, и методом молекулярной динамики (МД) (периодические граничные условия) получена равновесная ячейка объемной воды при температуре 300 К. Сферический кластер сформирован из ближайших к центру масс ячейки 216 молекул. Для него рассчитана молекулярно-динамическая траектория длиной 40 пс (алгоритм А.Г. Гривцова [1]), шаг интегрирования составлял 0,002 пс. В МД эксперименте реализован микроканонический ансамбль, средняя кинетическая энергия движения молекул соответствовала на протяжении эксперимента температуре примерно 300 К.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

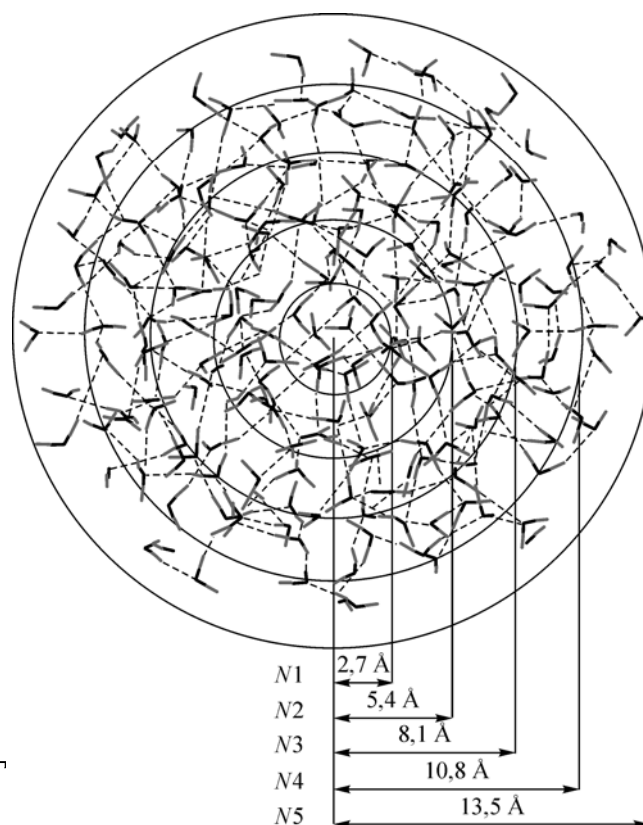
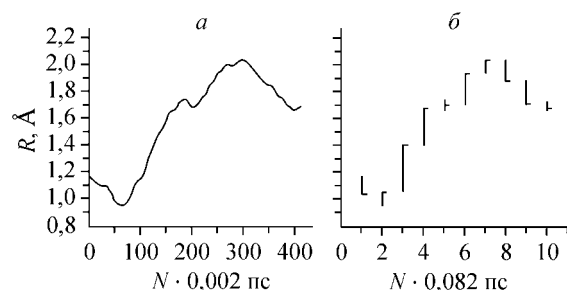
В МД моделировании получают траекторию движения системы в фазовом пространстве, которая представляет собой последовательный набор координат всех частиц кластера на каждом шаге интегрирования разностной схемы. Эту информацию используют для нахождения средних величин, которые можно сопоставить с макроскопическими физико-химическими характеристиками. Все процессы молекулярного масштаба обычно не учитывают, поскольку нет критериев для их выделения. Наиболее естественно в водных системах наблюдать за молекулярными процессами, в основе которых лежит образование и разрыв водородной связи между молекулами. В дальнейшем анализе молекулярных процессов в водном кластере используем представление о геометрическом и динамическом критерии водородной связи.

Геометрический критерий водородной связи. Две молекулы воды связаны водородной связью по геометрическому критерию, если расстояния между атомами кислорода двух молекул и атомом кислорода одной молекулы и одним из атомов водорода другой одновременно удовлетворяют двум неравенствам: $R_{O...O} \leq 3,3 \text{ \AA}$ и $R_{O...H} \leq 2,6 \text{ \AA}$.

* E-mail: lmm@phyche.ac.ru

Рис. 1 (слева). HLC модель представления данных: *a* — запись данных на каждом шаге интегрирования разностной схемы, *б* — те же данные по HLC модели записаны через 0,082 пс (нижняя граница времени жизни водородной связи)

Рис. 2 (справа). Кластер из 216 молекул воды с выделенными слоями толщиной 2,7 Å. Числа молекул N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 в слоях кластера, расчетные значения которых приведены в таблице



Динамический критерий водородной связи. Водородная связь между молекулами существует по динамическому критерию, если геометрический критерий выполняется $\geq 0,082$ пс. Аналогично между молекулами происходит разрыв водородной связи по динамическому критерию, если геометрический критерий не соблюдается, т.е. $\geq 0,082$ пс. Обоснование выбора критериев водородной связи приведено в работах [2—4]. Этот статистический результат можно использовать для выделения и классификации молекулярных процессов разного временного масштаба. С этой целью все процессы в кластере, не превышающие по времени 0,082 пс, отнесем к возмущениям и применим HLC-модель преобразования величин, измеряемых в МД эксперименте. Суть HLC-преобразования состоит в замене всех значений величин на временном интервале 0,082 пс тремя значениями: максимальным значением величины (high), минимальным (low) и значением величины в конце временного интервала (close). Пример преобразования данных по модели HLC (high—low—close) показан на рис. 1: приведена функция величины расстояния молекулы от центра масс кластера в зависимости от времени (см. рис. 1, *a*). Те же данные показаны на рис. 1, *б* по HLC модели с длиной интервала 0,082 пс. Применение этой процедуры позволяет сжать информацию примерно в 40 раз (шаг разностной схемы 0,002 пс) и посмотреть динамику молекулярных процессов на больших временах.

При взаимодействии молекул воды нижняя граница геометрического критерия водородной связи $R_{0...0}$ составляет примерно 2,7 Å. Выберем это значение в качестве толщины концентрических сферических слоев, границы которых на рис. 2 отмечены окружностями, а за ноль принят центр масс кластера. Пунктиром показаны водородные связи между молекулами, рассчитанные по геометрическому критерию (см. выше). Средний объем, который занимает одна молекула воды в объемной фазе воды плотностью 1 г/см³, составляет 30 Å³. В таблице приведено теоретическое количество молекул в каждом слое кластера из 216 молекул, рассчитанное из отношения объема слоя к среднему объему одной молекулы воды (30 Å³), при этом последний слой (N_5) оказывается незаполненным.

На рис. 3 изображена динамика числа (HLC модель представления данных) молекул в выделенных слоях за время 40 пс. Для сопоставления поведения молекул в разных слоях кластера

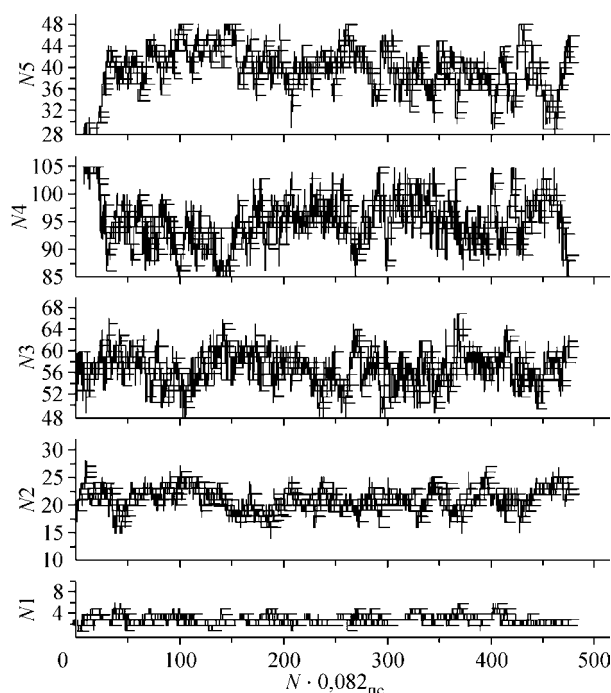


Рис. 3. Динамика числа молекул $N1, N2, N3, N4, N5$ в слоях № 1—5 кластера

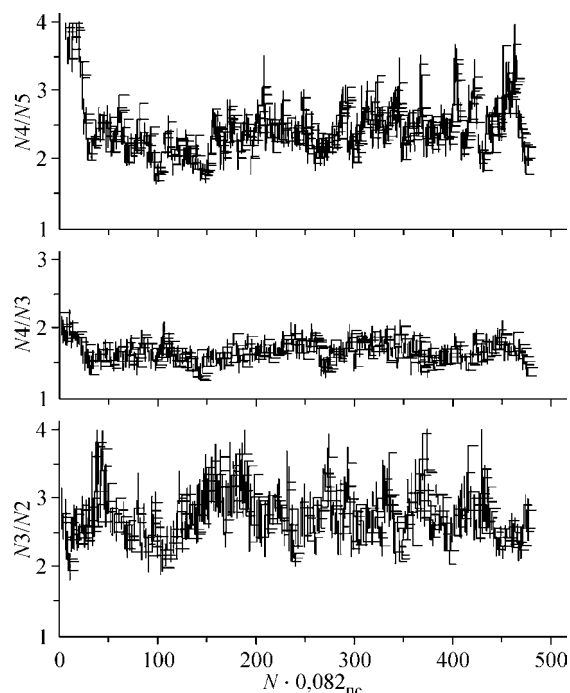


Рис. 4. Динамика отношения числа молекул в соседних слоях кластера

Рассчитанное количество молекул в каждом слое кластера из 216 молекул

N	Граница слоя, Å	Объем слоя, Å ³	Число молекул в слое $V/(30 \text{ Å}^3)$	Принадлежность
$N1$	2,7	83	3	Объем
$N2$	5,4	577	19	»
$N3$	8,1	1567	52	»
$N4$	10,8	3051	102	Поверхность
$N5$	13,5	5030	41 (остаток)	»

количество молекул ($N1, N2, N3, N4, N5$), отложенное по оси ординат, приведено к одному масштабу. Особенностью графика является согласованное поведение молекул в слоях с числом молекул $N3$ и $N4$, что подтверждается при построении динамики отношения числа молекул в соседних слоях кластера, соответственно $N3/N2, N4/N3$ и $N4/N5$ (рис. 4). Характер динамики числа молекул в слоях $N3$ и $N4$ указывает, что слои формируют целостную структуру толщиной 5,4 Å.

МОЖНО ЛИ РАЗЛИЧИТЬ В МД ЭКСПЕРИМЕНТЕ ПОВЕРХНОСТЬ КЛАСТЕРА?

Общий характер движения молекул в кластере очень сложен. Для примера на рис. 5 приведена динамика расстояния четырех молекул от центра масс кластера (HLC модель представления данных). Одна молекула находилась внутри кластера все время эксперимента (см. рис. 5, а). Другая молекула сначала двигалась внутри кластера, затем вышла на поверхность (см. рис. 5, б). Третья молекула двигалась на поверхности кластера и ушла внутрь кластера (см. рис. 5, в), четвертая молекула двигалась на поверхности кластера (см. рис. 5, г) почти все время МД эксперимента. Аналогичные графики получены для всех 216 молекул кластера.

Преобразуем неструктурированный массив данных к виду, удобному для ранговой обработки. Временные ряды расстояний всех 216 молекул от центра масс кластера за время 40 пс были помещены в один файл, при этом размер статистической совокупности составил почти 103 000 строк. Для значений максимальных удалений молекул от центра масс кластера (high)

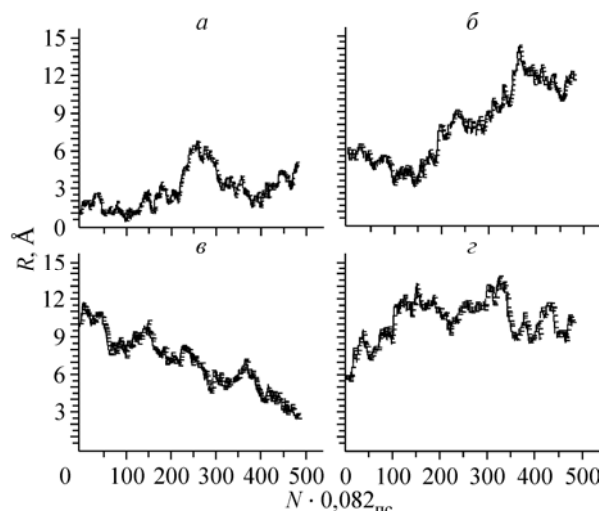


Рис. 5. Несколько примеров поведения молекул воды в кластере за время МД эксперимента

на интервалах 0,082 пс построено ранговое распределение (рис. 6). Оно является аналогом функции распределения вероятностей [5, 6]. На рис. 6 хорошо выделены три области с границами на оси ординат примерно 8 и 11 Å. Для интерпретации границ вернемся к схеме разбиения кластера на условные слои толщиной 2,7 Å (см. рис. 2). Область от 8 до 11 Å соответствует последнему слою кластера со средним объемом 30 \AA^3 , занимаемым одной молекулой. Область $>11 \text{ \AA}$ — это слой, в котором объем, занимаемый одной молекулой воды, намного

больше 30 \AA^3 . Таким образом, применение рангового распределения для обработки статистической совокупности позволяет ввести критерий выхода молекулы на поверхность кластера. По оценке из рангового распределения (см. рис. 6) это происходит при удалении молекулы на расстояние более 8,1 Å от центра масс кластера.

Ранговое распределение позволяет оценить среднее время нахождения молекулы в объеме кластера за время 40 пс $\langle T_{\text{объем}} \rangle = (40\,000 \times 0,082 \text{ пс} / 216) \approx 15,2 \text{ пс}$ (40 000 — число интервалов длиной 0,082 пс, когда молекула находилась в объеме, см. рис. 6). Доля времени, которое в среднем молекула находилась в объеме кластера за 40 пс МД эксперимента, составила $(15,2 \text{ пс} / 40 \text{ пс}) \approx 0,38$. Посмотрим, как усреднение по времени согласуется с усреднением по пространству. Согласно таблице доля объемных молекул в кластере составляет $(3+19+52)/216 \approx 0,34$, что хорошо согласуется с предыдущей оценкой.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ВОДНОМ КЛАСТЕРЕ

Если выделен критерий (8,1 Å), отделяющий объемные и поверхностные молекулы (см. рис. 6 и таблицу), то можно оценить подвижность молекул в объеме и на поверхности кластера. Вычислим коэффициенты самодиффузии молекул в объеме и на поверхности кластера

по формуле Эйнштейна $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x(t)^2 \rangle}{2t}$. Среднее число молекул в объеме кластера из 216 молекул составляет 73. Среднее число молекул на поверхности 143 (см. рис. 2 и таблицу). На рис. 7 показано ранговое распределение отклонений молекул кластера за время эксперимента

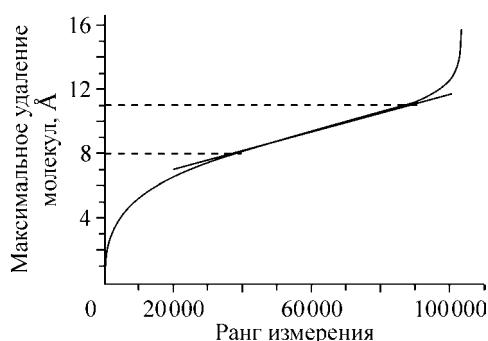


Рис. 6. Ранговое распределение максимального удаления молекул от центра масс кластера за время МД эксперимента (40 пс). Прямыми и пунктирными линиями отмечены особенности функции (смена тенденции)

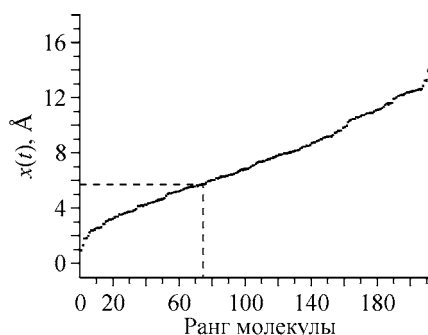


Рис. 7. Ранговое распределение отклонений молекул за время МД эксперимента. Пунктиром отмечено число объемных молекул в кластере из 216 молекул (расчетное значение 73, см. таблицу)

(40 пс). Квадрат среднего отклонения объемных молекул можно вычислить по формуле

$$\overline{\langle x(t)^2 \rangle} \approx \frac{\sum_{i=1}^{73} x_i^2}{73}. \text{ Здесь среднее по времени заменено средним по ансамблю.}$$

Из рангового распределения отклонений молекул (см. рис. 7) возьмем первые 73 члена x_i и найдем для них средний квадрат отклонения молекул. Получим оценку коэффициента самодиффузии объемных молекул кластера снизу:

$$D_{\text{объем}} = (1269 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2) / (2 \cdot 73 \cdot 40 \cdot 10^{-12} \text{ с}) \approx 2,17 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Этот результат согласуется с экспериментальными значениями для коэффициента самодиффузии молекул воды $2,23 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (нейтронный метод) и $2,30 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (ЯМР) [7].

Аналогично, для оценки коэффициента самодиффузии молекул воды на поверхности кластера сверху используем оставшиеся члены ряда (143) из рангового распределения отклонений молекул воды:

$$D_{\text{поверхность}} = (13316 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2) / (2 \cdot 143 \cdot 40 \cdot 10^{-12} \text{ с}) \approx 11,64 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

При расчетах необходимо исключать испарившиеся молекулы, в нашем случае за 40 пс ни одна молекула не испарилась.

ВЫВОДЫ

Использование усреднения по пространственно-временным характеристикам водных систем, к которым относятся длина водородной связи ($2,7 \text{ \AA}$) и нижняя граница времени жизни водородной связи ($0,082 \text{ пс}$) позволяет выделить регулярные молекулярные процессы масштаба нескольких пикосекунд. Движение молекул согласовано в поверхностном слое кластера толщиной $5,4 \text{ \AA}$. Использование ранговых распределений позволяет определить критерий нахождения молекулы в объеме или на поверхности кластера. На основе этих критериев предложен способ расчета коэффициентов переноса, вычисленный коэффициент самодиффузии молекул воды хорошо согласуется с экспериментальными значениями, полученными разными методами.

Эти результаты получены благодаря выбранной модели наблюдения за динамикой молекул в кластере, когда границы наблюдения проставлены с учетом характерных параметров межмолекулярного взаимодействия. Коллективное движение молекул в слоях кластера и между слоями подчиняется распределению Пуассона (см. таблицу).

В заключение автор выражает благодарность В.И. Кузьмину, К.Э. Плохотникову, Г.Г. Маленкову и Ю.И. Наберухину за обсуждение работы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 06-03-32479.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Метод молекулярной динамики в физической химии* / Под ред. Ю.К. Товбина. – М.: Наука, 1996. – С. 204 – 234.
2. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Изв. АН. Сер. физ. – 2000. – **64**, № 8. – С. 1469 – 1474.
3. Тытик Д.Л. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 5. – С. 1050 – 1054.
4. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. // J. Mol. Liq. – 2003. – **106**, N 2-3. – P. 179 – 198.
5. Жирмунский А.В., Кузьмин В.И. Критические уровни в развитии природных систем. – Л.: Наука, 1990.
6. Кузьмин В.И., Галуша Н.А. Равносторонний треугольник в знаниях и технологиях. – М.: АВН, 2006.
7. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев: Наукова Думка, 1991.