

УДК 532.74

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ВОДЫ© 2009 В.П. Волошин¹, Ю.И. Наберухин^{1, 2*}¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 16 мая 2008 г.

Рассмотрены различные виды функций распределения времени жизни водородных связей, которые привлекались для описания динамики разрыва и образования этих связей в компьютерном эксперименте, и установлены соотношения между ними. Описаны процедуры расчета этих функций методом молекулярной динамики и представлены результаты, полученные для модели воды из 3456 молекул при 310 К. В наиболее часто используемых в литературе видах распределения превалирует пик короткоживущих "ложных" Н-связей, обусловленный кратковременными нарушениями критериев водородной связи при динамических межмолекулярных колебаниях молекул. Предложено специальное распределение, видимо, не использовавшееся ранее, в котором наряду с ними проявляются и долгоживущие связи, время жизни которых определяется не динамическими, а *истинными*, или *случайными*, разрывами водородной связи. Предлагается прием исключения динамических эффектов и выявления истинных разрывов Н-связи; это позволило оценить среднее время жизни "истинных" Н-связей, которое оказалось более 3 пс.

Ключевые слова: компьютерное моделирование воды, водородные связи, время жизни водородной связи.

ВВЕДЕНИЕ

Водородные связи между молекулами в жидкой воде не могут жить долго, иначе нельзя было бы понять, почему текучесть воды мало отличается от таковой в жидкостях без водородных связей, например, бензоле. Косвенную информацию о времени жизни Н-связи можно получить из экспериментальных данных о времени релаксации различных физических свойств воды. Так, время релаксации переориентации дипольного момента воды составляет при комнатной температуре примерно 10 пс [1, 2]. Среднее время жизни водородной связи должно примерно соответствовать этому значению, ибо переориентация невозможна без разрыва по крайней мере одной Н-связи. Однако экспериментальные методы не могут дать информацию о детальной динамике водородных связей. Ее можно получить только путем компьютерного моделирования, используя метод молекулярной динамики.

Уже простой просмотр "историй жизни" молекул воды этим методом показывает большое разнообразие времен существования водородных связей ([3], с. 229), причем отдельные связи могут жить несколько десятков пикосекунд. Количественный анализ динамики разрыва и образования Н-связей должен описать статистические закономерности, наблюдаемые в больших ансамблях водородных связей. Стиллинджер [4] предложил для этого анализа использовать обычный в статистической физике язык корреляционных функций. В компьютерном моделировании этот язык был впервые использован Рапапортом [5]. С тех пор опубликовано уже более

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

30 статей [6—34], посвященных изучению закономерностей разрыва водородных связей методом молекулярной динамики как в воде, так и в других системах с водородными связями [12, 14] при разных термодинамических условиях. Кроме корреляционных функций в них использовали различного типа функции распределения, более адекватные задаче. К сожалению, зачастую невозможно понять, какую именно функцию использовали те или иные авторы, поскольку определения использованных функций и процедуры их расчета описываются недостаточно ясно. А. Лузар [19] попыталась установить соотношения между различными видами функций распределения, однако ее анализ неполон и недостаточен.

В данной статье мы пытаемся восполнить и расширить результаты аналитической части работы Лузар. В ней даются точные определения различным функциям распределения вероятностей, описывающих динамику разрыва и образования водородных связей, и устанавливаются соотношения между ними; описаны процедуры расчета этих функций в компьютерном эксперименте и представлены результаты их расчета для одной модели воды.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Как известно, в компьютерном эксперименте задается полный потенциал взаимодействия между молекулами, в котором водородная связь не выделена. Поэтому приходится вводить дополнительные критерии, показывающие, между какими молекулами существует водородная связь. Простейшим критерием является геометрический. Будем считать, что молекулы воды образуют Н-связь, если расстояние между их атомами кислорода не превышает некоторого граничного значения: $R_{OO} < R_{OO}^*$. Этот критерий можно уточнять, ограничивая расстояние между атомами кислорода и водорода соседних молекул ($R_{OH} < R_{OH}^*$) и величины различных углов в водородном мостике [1, 34, 35]. Например, в наших расчетах, результаты которых будут показаны ниже, мы использовали границы $R_{OO}^* = 3,3$ и $R_{OH}^* = 2,45$ Å, но на углы не накладывали ограничений. Существуют и другие, более изощренные критерии [29, 34], но все они вводят условную границу в пространстве тех или иных параметров, разделяющую Н-связанные и не Н-связанные пары молекул.

Наличие фиксированной границы в критериях Н-связи создает принципиальную трудность для различения разных ситуаций существования водородных связей в компьютерном эксперименте. При любом положении границы в жидкой и аморфной воде заметная доля пар молекул в течение достаточно длительного времени имеет характеристики, близкие к граничным. Образуют такие пары молекул Н-связь или нет, однозначно определить невозможно. Пусть мы интересуемся Н-связью между некоторыми молекулами *A* и *B*. Из-за межмолекулярных колебаний (трансляционных и либрационных) расстояние между ними (квази)периодически изменяется. Эти колебания — с периодом около 100 фс — хорошо видны на рис. 1 (аналогичные картинки можно найти в [3, 22—24]).

В процессе колебаний расстояние R_{OO} может иногда "случайно", на время 10—20 фс, выйти за границу критерия водородной связи (см. рис. 1 вблизи $t = 2$ пс). При этом никакого сбоя в форме колебания не наблюдается, и небольшим увеличением границы R_{OO}^* можно было бы устранить такие "разрывы". Поэтому нужно считать, что молекулы *A* и *B* на самом деле продолжают быть Н-связанными. Однако компьютер — в соответствии с геометрическим критерием — будет констатировать разрыв водородной связи. Это — первая ситуация, которую можно назвать *ложным разрывом* Н-связи. При этом между ложными разрывами могут появляться короткоживущие Н-связи, которые будем называть *виртуальными* водородными связями.

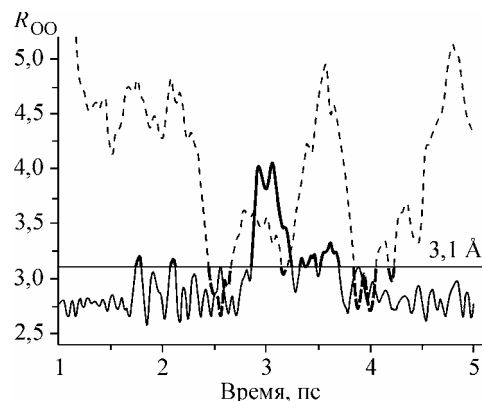


Рис. 1. Типичная картина изменения расстояния R_{OO} молекулы *B* (сплошная линия) и молекулы *C* (штриховая) от молекулы *A*. Толстыми линиями показаны участки траекторий, "случайно" нарушившие критерий водородной связи, принятый здесь как $R_{OO} < 3,1$ Å

Вторая ситуация соответствует случаю, когда другая молекула C , не образующая Н-связь с молекулой A , случайно, в результате диффузионного движения, на короткое время приближается к ней на расстояние $R_{00} < R_{00}^*$ (см. жирную штриховую линию на рис. 1 вблизи $t = 2,5$ и 4 пс). Эту ситуацию можно назвать *ложным образованием* Н-связи (или *ложной Н-связью*). Интервалы существования таких "связей" $A...C$ будут, очевидно, меньше длительности виртуальных связей в первой ситуации.

И наконец, третья ситуация — это *истинный разрыв* водородной связи. Н-связь молекулы A с некоторой молекулой B претерпевает истинный разрыв, если молекулы A и B при этом быстро расходятся на время, заметно превышающее время единичной осцилляции (хотя в дальнейшем они могут вновь соединиться). При этом Н-связь $A...B$, как правило, переключается на Н-связь $A...D$ с какой-то другой молекулой D . На рис. 1 истинному разрыву Н-связи (здесь временному) соответствует ситуация вблизи $t = 3$ пс (молекула D там не показана). Хорошую картинку переключения Н-связей можно увидеть на рис. 4 в работе [22].

Первые две ситуации — ложный разрыв и ложная связь — относятся к поведению фиксированной пары Н-связанных молекул. Оно *динамическое*, хотя и нерегулярное, ибо движение данной пары молекул $A...B$ возмущено тепловыми флуктуациями окружения. Напротив, истинный разрыв связи, т.е. переключение связи $A...B$ на связь $A...D$ в какой-то момент, является *случайным* — в том смысле, что момент переключения не управляется только динамикой связи $A...B$, а является результатом сложных коллективных движений всей системы. Переключение связей в первом приближении можно считать мгновенным, скачкообразным, что и принимается обычно в теоретических моделях динамики воды [40, 41], но детальная молекулярная динамика свидетельствует о "медленных скачках" [1].

Когда говорится о разрыве водородной связи, то имеется в виду, конечно, *истинный разрыв*. Однако в компьютерном эксперименте истинные разрывы вследствие используемых условных критериев Н-связи неизбежно смешиваются с ложными разрывами и ложными связями. От них желательно как-то избавиться. Многие авторы пытались это сделать, но проблема не может до сих пор считаться решенной. Поэтому типичны заявления: "мы хотели бы подчеркнуть, что молекулярно-динамические расчеты могут дать только приблизительные значения времен жизни Н-связи" [16] или: "однозначно определить среднее время жизни Н-связи $\tau_{\text{НВ}}$ трудно из-за быстрых либраций, которые реорганизуют сетку Н-связей, производя разрыв и последующее восстановление Н-связей через краткие интервалы времени" [31]. Мы полагаем, что для решения этой задачи нужно прежде всего выяснить, как проявляются ложные разрывы и ложные связи в разных функциях распределения времен жизни водородных связей.

2. РАЗНЫЕ ТИПЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Наиболее часто рассчитывается автокорреляционная функция $C(t)$, которая есть вероятность того, что Н-связь, существовавшая в момент времени $t = 0$, будет существовать и в последующий момент t [5, 8, 9, 16—19, 21, 25—34]. При этом не принимается во внимание, разрывалась ли данная связь на интервале $[0—t]$ или нет и будет ли она существовать после момента t . Разумеется, такая функция описывает ослабление со временем каких-то корреляций в динамике Н-связей или, как говорят, характеризует "структурную релаксацию Н-связей". Однако она не имеет прямого отношения ко времени жизни водородной связи. Этот коррелятор оказывается полезным для других задач: сравнения скорости убывания корреляций в чистой воде с таковой в поверхностном слое [30], в сольватных оболочках [25, 26, 32] или при разных потенциалах взаимодействия [28].

Если коррелятор $C(t)$ рассчитывать только до момента первого разрыва Н-связи, то получим вероятность выживания Н-связи на интервале времени $[0—t]$. Эту функцию будем называть $C_a(t)$, а вероятность первого разрыва Н-связи спустя время t после того, как мы ее обнаружили в момент $t = 0$, будем обозначать $P_a(t)$ (индекс "a" обозначает *after*). Эти функции связаны очевидными соотношениями:

$$C_a(t) = \int_t^{\infty} P_a(\tau) d\tau, \quad (1)$$

$$P_a(t) = -dC_a(t) / dt. \quad (2)$$

Функцию распределения вероятностей $P_a(t)$ будем считать нормированной к единице.

Самой важной для нашей задачи является функция распределения вероятности полного времени жизни водородной связи $P_t(t)$, которая определяет вероятность того, что обнаруженная в некоторый момент времени Н-связь существовала время t от момента ее появления до момента первого разрыва (индекс "t" означает *total*). Весьма важно осознать, что имеются два варианта определения такого распределения, которые не различаются в литературе. Начнем наши рассуждения с выяснения связи между распределениями $P_a(t)$ и $P_t(t)$. Рассмотрим какую-либо мгновенную конфигурацию нашей системы, т.е. состояние всех ее водородных связей в некоторый момент $t = 0$. Выделим из них связи, полное время существования которых равно определенной величине τ . Вероятность обнаружить такую связь в течение малого интервала времени dt есть $d\tau/\tau$, а вероятность связи иметь время жизни τ есть $P_t(\tau)$. Значение распределения $P_a(t)$ в момент времени t после начального формируется только теми связями, чье полное время жизни τ превышает данное время t — все прочие связи разорвутся раньше. Поэтому

$$P_a(t) = \int_t^{\infty} P_t(\tau) \frac{d\tau}{\tau}.$$

В этом рассуждении распределение $P_t(t)$ имеет смысл доли Н-связей, которые имеют полное время существования t в рассмотренной мгновенной конфигурации — и, следовательно, в любой другой статистически репрезентативной конфигурации. Поэтому такое распределение мы дальше будем обозначать $P_{tc}(t)$ — вероятность полного времени жизни Н-связи в конфигурации. Поэтому будем писать

$$P_a(t) = \int_t^{\infty} P_{tc}(\tau) \frac{d\tau}{\tau}. \quad (3)$$

Отсюда следует

$$P_{tc}(t) = -t(dP_a / dt). \quad (4)$$

По-видимому, никто из авторов [5—34, 42] не представлял распределение времен жизни Н-связей в виде распределения $P_{tc}(t)$. Обычно под распределением этих времен понимают другую функцию (см. [6, 7, 19]). Рассмотрим не набор Н-связей в мгновенной конфигурации, а процесс возникновения и разрыва связей какой-либо пары молекул модели в течение достаточно большого времени, на некоторой траектории. Доля *времени*, занимаемая связями данной длительности t , нормированная на сумму всех времен всех связей — это есть, в силу эргодической теоремы, наше распределение $P_{tc}(t)$, т.е. доля связей с данным полным временем жизни в любой мгновенной конфигурации. Но можно подсчитывать на этой траектории *количество* Н-связей данной длительности t . Тогда получим распределение $P_{tt}(t)$, которое можно назвать вероятностью полного времени жизни Н-связи в траектории. Иными словами, в распределении $P_{tt}(t)$ подсчитывается число пар молекул, которые имели непрерывающуюся Н-связь на интервале времени t , а в распределении $P_{tc}(t)$ — полное время, которое занимали такие пары. Следовательно, имеет место $P_{tc}(t) = BtP_{tt}(t)$. Множитель пропорциональности B определяется условием нормировки: $1 = \int_0^{\infty} P_{tc}(t) dt = B \int_0^{\infty} tP_{tt}(t) dt = B \langle \tau_{tt} \rangle$, т.е. $B = 1 / \langle \tau_{tt} \rangle$. Итак,

$$P_{tt}(t) = \langle \tau_{tt} \rangle P_{tc}(t) / t, \quad (5)$$

где

$$\langle \tau_{tt} \rangle = \int_0^{\infty} tP_{tt}(t) dt. \quad (6)$$

Величина $\langle \tau_{\text{tt}} \rangle$ по смыслу распределения $P_{\text{tt}}(t)$ есть среднее время существования водородной связи: $\langle \tau_{\text{HB}} \rangle = \langle \tau_{\text{tt}} \rangle$.

Кроме этой можно ввести и другие средние временные характеристики:

$$\langle \tau_a \rangle = \int_0^{\infty} t P_a(t) dt, \quad (7)$$

$$\langle \tau_{\text{tc}} \rangle = \int_0^{\infty} t P_{\text{tc}}(t) dt. \quad (8)$$

Подставляя в (8) формулу (4) и интегрируя по частям, получим общее соотношение

$$\langle \tau_{\text{tc}} \rangle = 2 \langle \tau_a \rangle. \quad (9)$$

Среднее $\langle t_a \rangle$ не выражается прямо через среднюю длительность Н-связи $\langle \tau_{\text{HB}} \rangle$. Однако из (3) и (5) следует интересное соотношение

$$P_a(0) = 1 / \langle \tau_{\text{HB}} \rangle. \quad (10)$$

Из (7) и (1), изменяя порядок интегрирования, можно получить также

$$\int_0^{\infty} C_a(t) dt = \langle \tau_a \rangle. \quad (11)$$

Из (4) следует $P_{\text{tc}}(0) = 0$, что и должно быть по смыслу функции $P_{\text{tc}}(t)$. Что касается значения функции $P_{\text{tt}}(t)$ при $t = 0$, то оно не выражается через средние времена. Но зато можно показать, что справедливо

$$\frac{1}{\langle \tau_{\text{HB}} \rangle} P_{\text{tt}}(0) = \frac{P_{\text{tc}}(t)}{t} \Big|_{t=0} = \frac{dP_{\text{tc}}}{dt} \Big|_{t=0} = - \frac{dP_a}{dt} \Big|_{t=0}. \quad (12)$$

Существует и более экзотическое представление распределения $P_{\text{tt}}(t)$, использованное в работах [23, 24]. Это так называемое ранговое распределение. Если всю совокупность значений времен жизни $\{t\}$, рассчитанную для данной модели в компьютере, расположить в ряд в порядке их возрастания, то ранговое распределение — это зависимость значения времени жизни t от ее порядкового номера N в ряду: $t = R(N)$. Пусть максимальный номер в ряду есть N_m и $W = N/N_m$. Тогда зависимость $W(t)$ есть то, что называется в теории вероятностей "функцией распределения вероятности случайной величины t " [36], которая вычисляется по распределению вероятности t , т.е. по $P_{\text{tt}}(t)$:

$$W(t) = P(\xi \leq t) = \int_0^t P_{\text{tt}}(x) dx. \quad (13)$$

Значит, ранговое распределение времен жизни водородной связи есть

$$t = R(N) = W^{-1}(N / N_m). \quad (14)$$

Другие функции распределения типа "корреляционных функций реакционного потока", введенных в [17—19] и рассматривавшихся некоторыми другими авторами [20, 28, 30, 33], мы оставляем в стороне. Они предназначены для интерпретации динамики разрывов Н-связи в терминах теории переходного состояния, и их рассмотрение выходит за рамки задач настоящей работы.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕН СВОБОДНОГО ПРОБЕГА В ГАЗАХ

Задача о распределении времен жизни водородной связи аналогична задаче о распределении времен свободного пробега молекул в газе. Во всех трактатах и учебниках по газокинетической теории всегда обсуждается распределение $P_a(t)$, а распределение $P_{\text{tc}}(t)$ иногда только упоминается; но нигде мы не нашли ни формулы для $P_{\text{tc}}(t)$, ни соотношений (3), (4), связывающих эти два типа распределений. Везде доказывается, что

$$P_a(t) = (1/\tau_0) \exp(-t/\tau_0), \quad (15)$$

где τ_0 — среднее время свободного пробега. Отсюда по нашим формулам (3) и (5) следует:

Рис. 2. Функции распределения времен свободного пробега в газах.

Сплошная линия — $\tau_0 P_a(t) = \tau_0 P_{tt}(t)$, штриховая линия — $\tau_0 P_{tc}(t)$

$$P_{tc}(t) = (t/\tau_0^2)\exp(-t/\tau_0), \quad (16)$$

$$P_{tt}(t) = (1/\tau_0)\exp(-t/\tau_0). \quad (17)$$

Разумеется, $\langle t_{HВ} \rangle = \tau_0$ — см. (6). Функция $P_{tc}(t)$, конечно, в нуле равна нулю и имеет максимум при $t_m = t_0$ (рис. 2).

Мгновенные столкновения молекул в газе могут служить хорошей моделью *истинных* разрывов водородной связи. Тогда время свободного пробега соответствует полному времени существования водородной связи, а мгновенные столкновения — разрыву Н-связи на бесконечно малое время. Доля таких бесконечно малых участков на траектории есть на языке введенных нами функций распределения $P_{tt}(0)$. Но оно же есть просто частота столкновений $1/\tau_0$. Значит, $P_{tt}(0) = 1/\tau_0$ — в полном согласии с (17). Отличие $P_{tt}(0)$ от нуля в воде показывает наличие *истинных* разрывов водородной связи, не обусловленных нарушением искусственных критериев Н-связи, и величина $P_{tt}(0)$ дает меру таким разрывам. Лузар [19] полагает, что $P_{tt}(0) = 0$, с аргументацией: "Большинство связей образуются посредством либрационноподобных движений, которые делают немедленный разрыв маловероятным". Но это рассуждение игнорирует наличие *истинных* ("случайных", "мгновенных") разрывов Н-связей.

Время τ_0 в нашей терминологии — это $\langle \tau_a \rangle$. Тогда, согласно ур. (9), будет $\langle \tau_{tc} \rangle = 2\tau_0$. По поводу соотношения этих двух времен в газокинетической литературе имеются разные суждения. Больцман в классическом трактате [37] повторяет рассуждения Клаузиуса (первооткрывателя формулы (15)), который пытался доказать, что $\langle \tau_{tc} \rangle = \langle \tau_a \rangle$. Однако эта аргументация чисто словесная и маловразумительная. Большинство авторов игнорирует эту проблему, и только в учебнике Штрауфа [38] мы смогли найти правильное соотношение $\langle \tau_{tc} \rangle = 2\tau_0$, но полученное тоже путем словесных рассуждений.

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕН "НЕЖИЗНИ" ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

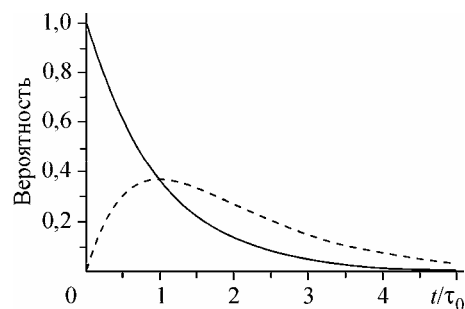
Динамика водородных связей существенно отличается от динамики движения молекул в газе. Свободный пробег молекулы в газе после удара мгновенно сменяется другим свободным пробегом. Если же протон некоторой молекулы воды *A* перестал участвовать в водородной связи с молекулой *B* (мы обозначаем это как разрыв Н-связи), то он через некоторое время снова может вступить с ней в Н-связь. Интервал времени между последовательными образованиями связи *A...B* мы называем временем "нежизни" водородной связи, и распределение времен нежизни обозначаем $P_{nt}(t)$.

5. КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Мы уже упоминали, что зачастую невозможно понять, какую именно функцию распределения рассчитывали авторы работ [5—34]. Чтобы избежать таких двусмысленностей, опишем процедуры расчета использованных распределений в подробностях.

В результате молекулярно-динамического моделирования мы получаем последовательность конфигураций атомов, соответствующих состояниям системы через интервал времени, равный шагу моделирования $\Delta t_{мд}$. Используя какой-либо из критериев определения водородной связи, мы можем рассчитать для каждой такой конфигурации сетку водородных связей, т.е. таблицу, показывающую, с какими молекулами образует Н-связь каждая молекула системы.

Рассмотрим связи, существовавшие в момент времени $t = 0$. Проследим конфигурации после данной, фиксируя момент первого разрыва каждой рассматриваемой связи $t_{after} = t_a$. Распределение полученных значений (нормированное на их число в момент $t = 0$) и есть распределение $P_a(t)$. Аналогичным образом можно проследивать связь от начального момента назад, до



момента ее возникновения $t_{\text{before}} = t_b$ и получить распределение $P_{\text{before}}(t) = P_b(t)$. Для каждой связи ее персональные t_a и t_b , конечно же, вовсе не обязаны быть одинаковыми. Суммирование времен t_a и t_b каждой связи дает нам полное время жизни водородной связи $t_{\text{total}} = t_t$. Понятно, что хорошо усредненные распределения этих времен отличаться друг от друга не будут, т.е. $P_a(t) = P_b(t)$, а сумма их средних значений должна быть равна среднему полному времени жизни: $\langle \tau_t \rangle = \langle \tau_a \rangle + \langle \tau_b \rangle = 2\langle \tau_a \rangle$ — в полном соответствии с (9).

Хотя распределения времен t_a и t_b эквивалентны, распределение их суммы t_t в любом из двух рассмотренных выше представлений существенно отличается от $P_a(t)$. Так, если мы возьмем некоторую конфигурацию, найдем для каждой ее связи t_a и t_b , вычислим ее полное время жизни ($t_t = t_a + t_b$) и построим распределение этих времен, которое затем усредним по достаточному количеству конфигураций (желательно независимых), то мы получим распределение полного времени жизни связей в любой мгновенной конфигурации при данных условиях моделирования $P_{ic}(t)$. При этом время жизни связи, присутствующей в нескольких последовательных конфигурациях, будет учтено пропорционально числу таких конфигураций, т.е. пропорционально ее времени жизни. Это распределение мы называем усредненным по конфигурациям.

Если же мы будем следить за связями в процессе моделирования, фиксируя момент возникновения и разрыва связи и учитывая каждую связь только один раз — в момент ее разрыва (когда становится известным время ее жизни), не обращая внимания на то, к какой именно конфигурации она принадлежит, то, очевидно, мы получим распределение другого вида. Это будет распределение $P_{it}(t)$ — усредненное по траектории.

Второе распределение показывает вероятность для возникшей связи разорваться через время t . Первое — долю связей в сетке водородных связей любой мгновенной конфигурации, полное время жизни которых равно этому времени t . Более наглядно различия этих распределений можно проиллюстрировать на следующем примере. Рассмотрим систему, содержащую только две связи, первая из которых постоянно рвется и восстанавливается вновь, а вторая остается неразорванной. На распределении по траектории для этой системы мы получим высокий пик на времени жизни первой неустойчивой связи и очень низкий на второй, стабильной. В усредненном же по конфигурации распределении $P_{ic}(t)$ пик, соответствующий стабильной связи, окажется выше пика для неустойчивой в той мере, в которой суммарное время существования этой связи больше.

Время "нежизни" водородной связи определяется следующим образом: если в момент времени $t = 0$ связь существует, в момент времени $\Delta t_{\text{мд}}$ (на следующем шагу сравнения) ее нет, и вновь она обнаруживается только в момент времени t , то считается, что время нежизни связи равно $t - \Delta t_{\text{мд}}$. Распределение этих времен нормируется на число разорвавшихся связей на следующем шагу; в этом случае интеграл от нуля до бесконечности будет равен 1. Такое распределение времен жизни $P_{it}(t)$ аналогично распределению полных времен жизни, усредненных по траектории $P_{ic}(t)$. Разорвавшаяся Н-связь между какой-то парой молекул может снова восстановиться через очень длительное время, поскольку даже через бесконечное время существует возможность прежним соседям случайно встретиться.

Приведенные здесь расчеты различных функций распределения сделаны методом молекулярной динамики для модели воды с числом частиц $N = 3456$ при температуре 310 К и плотности 1 г/см³. Потенциал взаимодействия Полтева—Маленкова [39]. Все распределения усредняли по траектории длиной от 500 пс до 1—2 нс. Шаг моделирования $\Delta t_{\text{мд}}$ в большинстве расчетов составлял 1 фс. Данные, полученные с другим шагом, оговариваются особо.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение $P_a(t)$ показано на рис. 3. Его рассчитывали практически все авторы, и все они отмечали его неэкспоненциальный характер с более быстрым спадом при малых временах. У нас распределение выходит на экспоненциальную асимптоту с характерным временем 1480 фс примерно после двух пикосекунд. Отклонение от экспоненты при меньших временах приписывается обычно влиянию либрационных движений. Однако вид распределения $P_a(t)$ очень невыразительный, чтобы можно было получить из него более содержательную информацию.

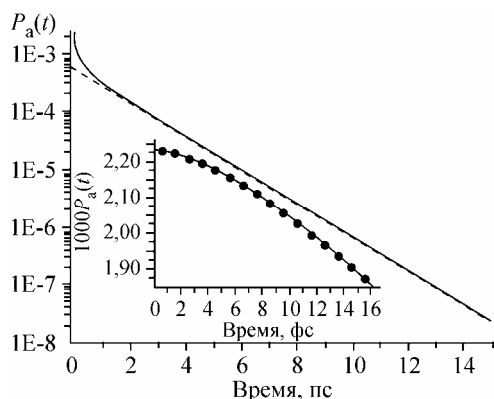


Рис. 3. Распределение $P_a(t)$ — сплошная линия. Штриховая линия — асимптота $P_a(t) = 0,000544 \cdot \exp(-t/1480)$.

На врезке показан участок при малых временах, аппроксимированный полиномом $P_a(t) = 0,00223 - 4,25 \cdot 10^{-6}t + \dots$

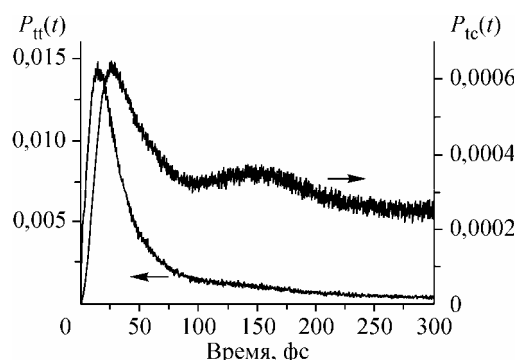


Рис. 4. Сравнение двух типов распределения полного времени жизни водородной связи.

Для $P_{tt}(t)$ ось Y слева, для $P_{tc}(t)$ — справа. Молекулярная динамика с шагом $\Delta t_{\text{мд}} = 0,2$ фс, длина траектории 2 нс. Эти распределения рассчитывались независимо в компьютерном эксперименте; они хорошо пересчитываются друг в друга по формуле (5)

Графики распределения полного времени жизни Н-связей имеют совершенно другой вид (рис. 4 и 5). Усредненное по траектории распределение $P_{tt}(t)$ имеет острый максимум при 13 фс. Функции такого типа рассчитывались в [6, 7, 19]. Но наиболее информативным оказывается распределение полного времени жизни $P_{tc}(t)$, "усредненное по конфигурации". Оно, по-видимому, не строилось ни в одной из просмотренных нами статей [5—34, 42]: ничего похожего на наши картинки для $P_{tc}(t)$ там нельзя найти. В распределении $P_{tc}(t)$ наблюдается три максимума примерно при 30, 150 и 700 фс. Оно выходит на асимптоту, соответствующую экспоненте в $P_a(t)$, примерно на 3 пс (см. рис. 5, б). Вклад этой асимптоты — в согласии с (16) — имеет вид горба с максимумом при $t = 1,48$ пс. Преимущество функции $P_{tc}(t)$ по сравнению с $P_a(t)$ и $P_{tt}(t)$ состоит в том, что она позволяет увидеть в подробностях, что происходит левее этого максимума.

Из рис. 5 хорошо видно, что для заполнения провала левее максимума при $t = 1,48$ пс нужны по крайней мере три распределения с тремя разными временами жизни. Формам этих распределений, принятым нами для аппроксимации на рис. 5, не нужно придавать какого-то особого физического смысла. Однако кое-что из них все же можно извлечь. Первые два пика невозможно натянуть на экспоненту, которая дает слишком большую ширину. Приходится ее умножать на дополнительный линейный член (см. формулу в подписи к рис. 5). Это может косвенно свидетельствовать о том, что эти пики не описывают случайные разрывы Н-связи,

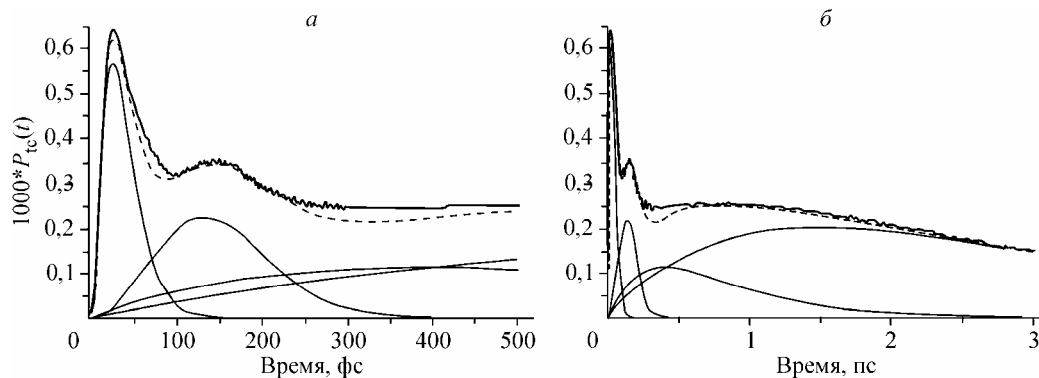


Рис. 5. Распределение полного времени жизни $P_{tc}(t)$: а — на протяжении 500 фс, б — 3 пс. Штриховой линией показана аппроксимация функцией $P_{tc}(t) = 10^{-4}[10,6(t/13)^2 e^{-t/13} + 6(t/133)^2 e^{-(t/133)^2} + 3(t/400)e^{-t/400} + 5,44(t/1480)e^{-t/1480}]$, тонкими линиями — отдельные члены этой функции

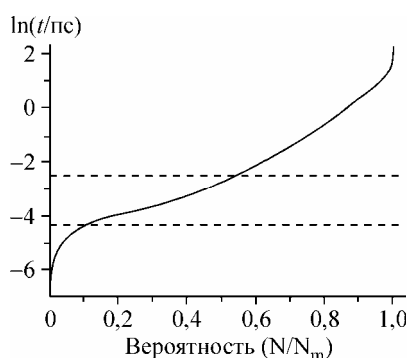


Рис. 6. Ранговое распределение времени жизни. Верхняя штриховая линия показывает положение излома по Тытику [23] при 80 фс. Нижняя штриховая линия соответствует положению максимума распределения $P_{tt}(t)$ при 13 фс (см. рис. 4)

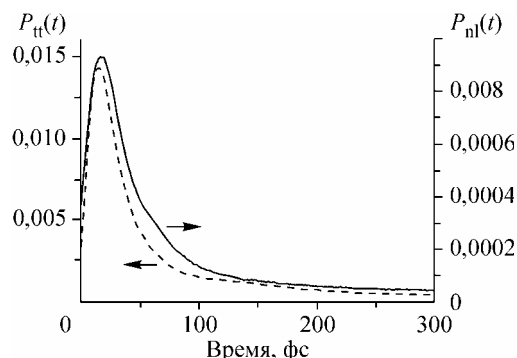


Рис. 7. Распределение времени нежизни $P_{nl}(t)$ — сплошная линия — в сравнении с распределением времени жизни $P_{tt}(t)$ — штриховая линия. Расчитано по траектории 1 пс с шагом в 1 фс

а имеют динамическое происхождение. Мы полагаем, что пик при 13 фс соответствует ложным связям, а пик при 133 фс — виртуальным связям между ложными разрывами (определения см. в разделе 1). Третье распределение можно представить экспонентой со временем 400 фс. Экспоненциальные распределения по идее должны соответствовать истинным разрывам водородной связи. Наличие двух экспонент в аппроксимации не означает, конечно, что в модели имеются водородные связи двух сортов. Оно свидетельствует только о том, что распределение вероятности разрывов нельзя описать одним временем жизни. Но наличие экспоненциальной асимптоты неоспоримо. Это приводит к отличию от нуля производной от $P_a(t)$ при $t = 0$ (см. врезку к рис. 3) и — согласно формуле (12) — к $P_{tt}(0) \neq 0$.

Полученные нами распределения (до всяких аппроксимаций) характеризуются следующими средними характеристиками:

$$\langle \tau_{hb} \rangle \equiv \langle \tau_{tt} \rangle = 450 \text{ фс}; \quad \langle \tau_a \rangle = 1/2 \langle \tau_{tc} \rangle = 1240 \text{ фс}. \quad (18)$$

Если сюда еще прибавить время спада экспоненциальной асимптоты 1480 фс, то мы имеем три каких-то временных характеристики динамики Н-связи. Что же они означают? Пока можно лишь сказать, что они относятся к суммарному процессу существования водородных связей, в котором смешана сложным образом как динамика, так и случайный разрыв. Три разных цифры отражают разные аспекты этого сложного процесса. Чтобы извлечь отсюда информацию об истинных разрывах водородной связи, нужны специальные методы. Один из них мы рассмотрим ниже (см. раздел 7).

На рис. 6 показано ранговое распределение, вычисленное по формулам (12) и (13) из $P_{tt}(t)$. Оно очень похоже на аналогичное распределение для кластера из 216 молекул воды в работе [23]. Мы видим, что положения изломов этой функции, определяемые на глаз, плохо соответствуют особенностям распределения $P_{tt}(t)$; и тем более в ней трудно увидеть все детали, отчетливо проявляющиеся в распределении $P_{tc}(t)$.

Распределение времени нежизни показано на рис. 7. Максимум распределения приходится на 17 фс, а среднее значение времени нежизни составляет около 160 фс. Распределение нормировано на полное число разорвавшихся связей; 64 % связей имеют время нежизни менее 0,5 пс. Следующим 0,5 пс соответствуют еще 7 %. Значение интеграла от нуля до 1 пс составляет 0,71; значит, 29 % связей на протяжении 1 пс уже не восстановились. Часть из них разорвалась окончательно. Другая часть восстановится позже, поскольку даже через бесконечное время существует возможность прежним соседям случайно встретиться. Распределение времен нежизни очень похоже на распределение $P_{tt}(t)$, что уже отмечалось в [19]. Пик при 13 фс в $P_{tt}(t)$ мы отнесли к ложным связям, возникающим при кратковременном приближении третьей молекулы к данной паре $A...B$. Тот факт, что пик распределения времен нежизни расположен примерно в этом же месте, означает, видимо, что приближающаяся молекула несколько раздвигает связь

$A...B$, вытесняя ее за границу критерия Н-связи и тем самым приводя к ситуации ложного разрыва. Так или иначе, но сходство распределений $P_{\text{н}}(t)$ и $P_{\text{н}}(t)$ никоим образом нельзя считать тривиальным.

7. ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕРВАЛА ВРЕМЕНИ МЕЖДУ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ КОНФИГУРАЦИЯМИ

До этого мы подразумевали, что при расчете распределения и определении времени жизни Н-связей используются все конфигурации молекулярно-динамического моделирования. Однако можно использовать только каждую вторую рассчитанную конфигурацию, и тогда получим для того же временного промежутка другую последовательность, содержащую вдвое меньше конфигураций, но с вдвое большим интервалом времени между ними. Таким образом, мы можем приготовить последовательности с любым заданным интервалом времени Δt между конфигурациями. Увеличение интервала между сравниваемыми конфигурациями приведет к тому, что короткоживущие ложные и виртуальные связи будут меньше учитываться в распределениях, поскольку кратковременные разрывы Н-связи могут приходиться именно на те конфигурации, что были пропущены в данной последовательности. Таким образом, для каждого интервала времени между конфигурациями мы получим свое собственное, отличное от других распределение вероятностей и свои значения среднего времени жизни. Расчет распределений с разными интервалами между сравниваемыми конфигурациями неоднократно проводился многими авторами цитированных нами работ [5—34, 42], однако систематически эта процедура не исследовалась.

На рис. 8 изображено распределение полного времени жизни водородных связей $P_{\text{тс}}(t)$ для интервалов между сравниваемыми конфигурациями в 1, 5, 25, 125 и 500 фс. Из рисунка видно, что для последовательностей с малым шагом между конфигурациями (1 и 5 фс) графики практически не отличаются. На обоих хорошо прорисованы все три максимума — примерно при 15, 150 и 700 фс. И только при интервалах, сравнимых с этими временами (25 и 125 фс), распределения начинают заметно отличаться друг от друга. Отметим, что остальные распределения — $P_{\text{н}}(t)$ и $P_{\text{а}}(t)$ — отличаются друг от друга еще меньше, даже при существенном различии интервала времени между конфигурациями.

Рис. 8 показывает, что увеличение интервала между конфигурациями даже до 500 фс не приводит к полному исключению короткоживущих (ложных) связей. Среднее время жизни при этом постепенно увеличивается, но не показывает тенденции к насыщению (рис. 10). Поэтому для получения информации об истинных разрывах Н-связей нужны дополнительные процедуры.

Введем некоторое предельное время допустимой продолжительности разрывов Н-связи t_{break} и будем считать, что временный разрыв связи на период не более чем t_{break} не является истинным разрывом. При подсчете распределений будем считать такую связь неразорванной и учитывать ее наравне с теми, что ни одного разрыва не имели. Распределения $P_{\text{тс}}(t)$ с $t_{\text{break}} = 1$ пс показаны на рис. 9.

Как и следовало ожидать, распределение с восстановлением связи после кратковременного разрыва меньше 1 пс для разных интервалов между сравниваемыми конфигурациями практически одинаково. Даже распределение с наибольшим интервалом в 500 фс отличается от прочих только в первой и второй точках. Ту же устойчивость демонстрирует и среднее время жизни связей с допущенными временными разрывами (рис. 10). Следует отметить, что приведенные на рисунке числа явно заниже-

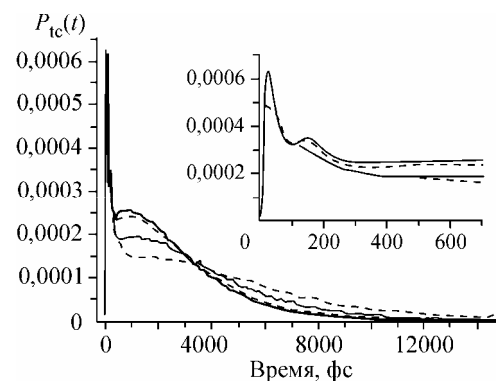


Рис. 8. Распределение $P_{\text{тс}}(t)$, рассчитанное с разными интервалами Δt между сравниваемыми конфигурациями.

Сверху вниз (по максимуму вблизи 1000 фс): $\Delta t = 5$ фс (не отличается от $\Delta t = 1$ фс), 25, 125 и 500 фс. На врезке — начальный участок тех же графиков

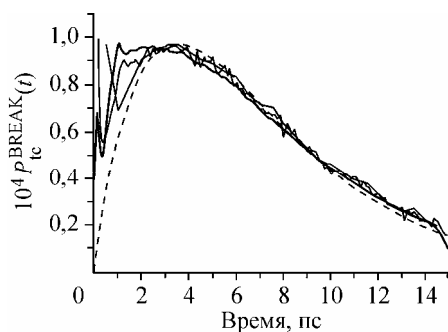


Рис. 9. Распределение $P_{tc}^{\text{break}}(t)$ — при допуске временных разрывов связей не более 1 пс.

Сплошные линии — распределения с интервалами Δt между сравниваемыми конфигурациями 5, 125 и 500 фс. Штриховая линия — экспонента с временем 3,5 пс, т.е. $P_{tc}(t) = 2,64 \cdot 10^{-4} (t/3500)e^{-t/3500}$

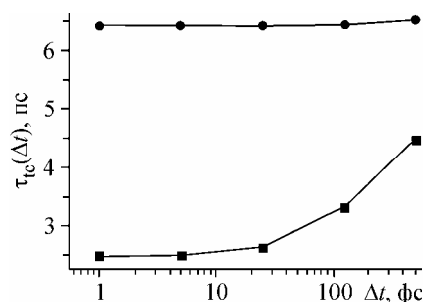


Рис. 10. Зависимость среднего времени жизни водородной связи $\langle \tau_{tc} \rangle$ от интервала между сравниваемыми конфигурациями Δt : внизу — без разрывов, вверху — с допускаемыми разрывами не более 1 пс

ны, так как у достаточно большого количества связей при таком определении времени жизни это время оказалось более 15 фс (распределение еще не опустилось до нуля, см. рис. 9).

Общая форма распределений после 3 пс хорошо описывается формулой (16) для случайных разрывов в газе со временем $\tau_0 = 3,5$ пс (см. рис. 9). Это время близко к среднему времени жизни Н-связи $\langle \tau_{\text{НВ}} \rangle = 1/2 \langle \tau_{tc} \rangle = 3,2$ пс (см. рис. 10). Таким образом, три разных времени, отмеченных в (18), теперь практически становятся равными друг другу. Поэтому нужно думать, что изложенная процедура, нивелирующая вклады ложных разрывов и ложных связей, позволяет приблизиться к выяснению свойств истинных разрывов водородной связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели различные виды функций распределения времени жизни водородной связи и установили соотношения между ними. В распределении полных времен жизни $P_{\text{H}}(t)$, усредненном по траектории, которое предпочитают строить многие авторы, отчетливо виден только один пик при ~ 15 фс. Существенно больше деталей обнаруживает распределение времен жизни, усредненное по конфигурации, $P_{tc}(t)$. Максимумы этого распределения примерно при 15 и 130 фс представляют ложные Н-связи и виртуальные связи, образующиеся между ложными разрывами. Они возникают вследствие кратковременных нарушений критериев водородной связи при динамических межмолекулярных колебаниях молекул. Эти два первых максимума, таким образом, отражают самые неинтересные моменты в динамике Н-связей.

Гораздо больший интерес представляют *истинные разрывы* водородной связи, обусловленные не межмолекулярными колебаниями, а "случайным" переключением Н-связи от одной молекулы к другой. Истинным разрывам соответствует третий максимум распределения $P_{tc}(t)$ при ~ 700 фс и дальняя асимптота, которая хорошо описывается экспонентой в распределении $P_a(t)$ и соответствующей ей "горбатой" функцией (16) в распределении $P_{tc}(t)$. Такая асимптота аналогична распределению времен свободного пробега в газах, и мгновенные столкновения в газе, прерывающие свободный пробег, являются хорошей моделью случайных, "мгновенных" разрывов водородной связи. Наличие экспоненциальной асимптоты доказывает существование случайных разрывов Н-связи. Они же определяют отличное от нуля значение $P_{\text{H}}(0)$, которое, в соответствии с (17), есть частота мгновенных разрывов.

Для уменьшения влияния динамических разрывов на распределение времени жизни и выявления тем самым *истинных "случайных" разрывов* мы использовали прием, заключающийся в простом игнорировании кратковременных разрывов связей. Было принято, что временные разрывы связи длительностью менее 1 пс не являются истинными разрывами, а потому время пребывания связи в состоянии такого короткого разрыва рассматривалось как часть ее полного

времени жизни. При подсчете распределений такие "прерывистые" связи учитывали наравне с теми, что ни одного разрыва не имели. Интервал выбранного допустимого разрыва в 1 пс на порядок превышает период либрационных колебаний и в несколько раз меньше ожидаемого среднего времени жизни Н-связей между истинными разрывами. Поэтому разумно ожидать, что в такой процедуре динамические эффекты будут подавлены, что и продемонстрировали приведенные здесь расчеты. Однако такой прием не устраняет влияние либрационных колебаний полностью, и необходимы дальнейшие усилия для разработки методов анализа временной эволюции водородных связей.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S5 – S35.
2. Ellison W.J., Lamkaouchi K., Moreau J.M. // J. Mol. Liq. – 1996. – **68**, N 2/3. – P. 171 – 279.
3. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. Метод молекулярной динамики в физической химии. / Под ред. Ю.К. Товбина. – М.: Наука, 1996. – С. 204 – 234.
4. Stillinger F. // Adv. Chem. Phys. – 1975. – **31**. – P. 1 – 101.
5. Rapaport D.C. // Mol. Phys. – 1983. – **50**. – P. 1151 – 1162.
6. Tanaka H., Nakanishi K., Watanabe N. // J. Chem. Phys. – 1983. – **78**. – P. 2626 – 2634.
7. Geiger A., Mausbach P., Schnitker J. et al. // J. Phys. (Paris). – 1984. – **45**. – P. C7 – C13.
8. Zichi D.A., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. – 1986. – **84**. – P. 2814 – 2826.
9. Belch A.C., Rice S.A. // Ibid. – 1987. – **86**. – P. 5676 – 5682.
10. Sciortino F., Fornili S.L. // Ibid. – 1989. – **90**. – P. 2786 – 2792.
11. Sciortino F., Poole P.H., Stanley H.E., Havlin S. // Phys. Rev. Lett. – 1990. – **64**. – P. 1686 – 1689.
12. Matsumoto M., Gubbins K.E. // J. Chem. Phys. – 1990. – **93**. – P. 1981 – 1991.
13. Ferrario M., Haughney M., McDonald I.R., Klein M.L. // Ibid. – P. 5156 – 5166.
14. Sindzingre P., Klein M.L. // Ibid. – 1992. – **96**. – P. 4681 – 4692.
15. Saito S., Ohmine I. // Ibid. – 1995. – **102**. – P. 3566 – 3579.
16. Marti J., Padro J.A., Guardia E. // Ibid. – 1996. – **105**. – P. 639 – 649.
17. Luzar A., Chandler D. // Nature. – 1996. – **379**. – P. 55 – 57; Phys. Rev. Lett. – 1996. – **76**. – P. 928 – 931.
18. Luzar A. // Chem. Phys. – 2000. – **258**. – P. 267 – 276.
19. Luzar A. // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 10663 – 10675.
20. Starr F.W., Nielsen J.K., Stanley H.E. // Phys. Rev. E. – 1999. – **82**. – P. 2294 – 2297; Ibid. – 2000. – **62**. – P. 579 – 587.
21. Yoshii N., Miura S., Okazaki S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – **72**. – P. 151 – 162.
22. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. – 1996. – **60**, № 9. – С. 85 – 90.
23. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Там же. – 2000. – **64**. – С. 1469 – 1474.
24. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. // J. Mol. Liq. – 1999. – **82**. – P. 27 – 38.
25. Chandra A. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **85**. – P. 768 – 771.
26. Chowdhuri S., Chandra A. // Phys. Rev. E. – 2002. – **66**. – P. 041203.
27. Xu H., Berne B.J. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 11929 – 11932.
28. Xu H., Stern H.A., Berne B.J. // Ibid. – 2002. – **106**. – P. 2054 – 2060.
29. Raiteri P., Laio A., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **93**. – P. 087801.
30. Liu P., Harder E., Berne B.J. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 2949 – 2955.
31. Elola M.D., Ladanyi B.M. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**. – P. 184506/1 – 13.
32. Hanasaki I., Nakatani A. // Ibid. – **124**. – P. 174714/1 – 9.
33. Lee H.-S., Tuckerman M.E. // Ibid. – 2007. – **126**. – P. 164501.
34. Kumar R., Schmidt J.R., Skinner J.L. // Ibid. – P. 204107.
35. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е. Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. / Отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – С. 6 – 106.
36. Крамер Г. Математические методы статистики. – М.: Мир, 1975. – С. 188 – 193.
37. Больцман Л. Лекции по теории газов. – М.: Гостехтеориздат, 1956. – С. 99.
38. Штрауф Е.А. Молекулярная физика. – М.: Гостехтеориздат, 1949.
39. Poltev V.I., Grokhilina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struct. Dyn. – 1984. – **2**. – P. 413 – 429.
40. Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S54 – S64.
41. Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. – 2008. – **137**. – P. 1 – 24.
42. Петренко В.Е., Боровков А.В., Антипова М.Л., Ведь О.В. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 11. – С. 1 – 6.