

УДК 544.272+532.74

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ЖИДКОЙ ВОДЫ

И. Н. Свистунов, А. С. Колокол, И. В. Пышин, А. Л. Шимкевич  
НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва

Проведено молекулярно-динамическое исследование воды при нормальных условиях с использованием трех компьютерных моделей: трехточечной SPCE, четырехточечной TIP4PEW и пятиточечной TIP5PEW. Для каждой модели жидкой воды получены и верифицированы известными экспериментальными данными парные функции радиального распределения частиц, исследованы мгновенные снимки молекулярных конфигураций водородных связей в молекулярно-динамической ячейке, определено среднее число водородных связей на молекулу воды.

*Ключевые слова:* молекулярная динамика, жидкая вода, компьютерные модели, функция радиального распределения, водородная связь.

### Введение

Изучению жидкой воды посвящено много научных публикаций. Современное состояние проблемы структуры и динамики этого замечательного вещества подробно изложено во многих обзорах [1–3]. Существует множество моделей воды, причем выбор модели зависит от поставленной цели исследования. Ни одна из них не позволяет в полной мере интерпретировать известные экспериментальные данные, выражающие аномальные свойства воды [4, 5], т. е. не является абсолютно предпочтительной. И хотя наметившееся развитие метода описания взаимодействия молекул воды "из первых принципов" дает основание надеяться на создание в скором будущем адекватной модели воды, в настоящее время наиболее распространенными остаются трехточечная SPCE [6], четырехточечная TIP4PEW [7] и пятиточечная TIP5PEW [8] модели.

В данной работе представлены результаты моделирования жидкой воды методом классической молекулярной динамики в рамках сравнительного анализа этих моделей. Рассчитаны и верифицированы экспериментальными данными функции радиального распределения (ФРР) частиц каждой модели воды. Обсуждается техника минимизации статического давления системы в каждой модели воды для уточнения размера молекулярно-динамической (МД) ячейки. Идентифицированы водородные связи молекул воды

с помощью общепринятого геометрического критерия.

### МД-модель

МД-моделирование воды проводилось с помощью программного комплекса MOLDFY [9] в рамках микроканонического NVE-ансамбля. МД-ячейка с периодическими граничными условиями для каждой модели состояла из 10 000 молекул воды. Структурные характеристики рассчитывались через 40 пс после выхода системы в состояние термодинамического равновесия. Каждая модель исследовалась в интервале 40–100 пс с временным шагом моделирования 1 фс.

Параметры парного потенциала молекул воды, состоящего из потенциала Леннарда–Джонса

$$U(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right]$$

и классического кулоновского потенциала, представлены в табл. 1. Силы дальнедействующего кулоновского потенциала рассчитывались методом суммирования по Эвальду [10].

На рис. 1 схематически показаны МД-модели, используемые в данной работе, с соответствующими обозначениями. Значения представленных на рисунке расстояний и угловых параметров также указаны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры компьютерных моделей воды

Параметр	SPCE	TIP4PEW	TIP5PEW
$R_{OH}, \text{Å}$	1,0	0,957	0,957
$\angle HOH, ^\circ$	109,47	104,52	104,52
$\varepsilon, \text{ккал/моль}$	0,622	0,651	0,712
$\delta, \text{Å}$	3,166	3,164	3,097
$q_O$	-0,848	—	—
$q_H$	+0,424	+0,524	+0,241
$q_M$	—	-1,048	—
$q_L$	—	—	-0,241
$R_{OM}, \text{Å}$	—	0,125	—
$R_{OL}, \text{Å}$	—	—	0,7
$\angle LOL, ^\circ$	—	—	109,47

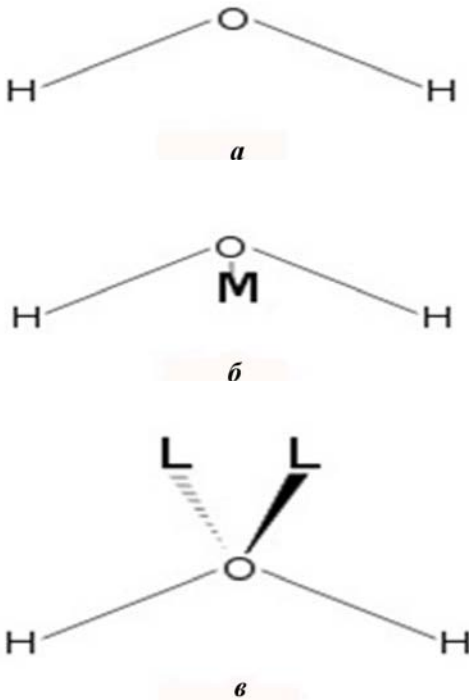


Рис. 1. Трехточечная (а), четырехточечная (б) и пятиточечная (в) модели молекулы воды

Для генерации начальной конфигурации молекул воды использовался метод косо́го старта [11], который располагает частицы в МД-ячейке не упорядоченно, но достаточно регулярно, чтобы уменьшить разброс центров масс молекул. Их начальные скорости генерировались по распределению Максвелла—Больцмана при 298 К.

Флуктуации статического давления

На рис. 2 представлен типичный график флуктуаций температуры модели воды в зависимости от времени. Видно, что после 20 пс темпе-

ратура флуктуирует около некоторого значения. Таким образом, можно утверждать, что система достигла термодинамического равновесия.

Для наглядности удобно построить распределение значений температуры и аппроксимировать его методом Гауса. Так, на рис. 3 показаны аппроксимации распределения значений температуры для модели воды SPCE при разных значениях плотности. Видно, что при плотности, равной  $1 \text{ г/см}^3$ , температура наиболее часто принимает значение, равное 298 К, что соответствует среднему значению и начальным условиям моделирования.

Помимо отслеживания температуры необходимо принимать во внимание и давление системы. Для изучения характера и оценки масштабов флуктуаций давления в системе были построены графики распределения значений статического давления в SPCE-модели воды, аппроксимированные методом Гаусса (рис. 4). Видно, что при значении плотности, равной  $1 \text{ г/см}^3$ , среднее зна-

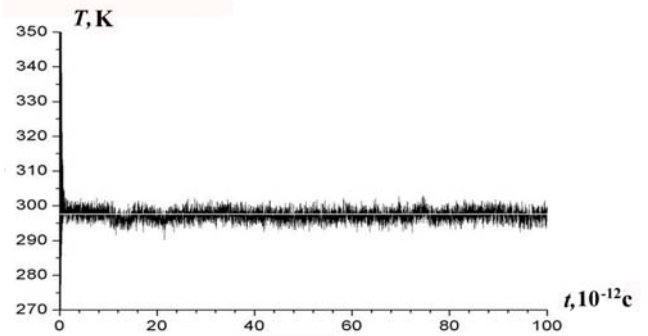


Рис. 2. Флуктуации температуры в SPCE-модели воды в зависимости от времени (светлая линия соответствует среднему значению температуры)

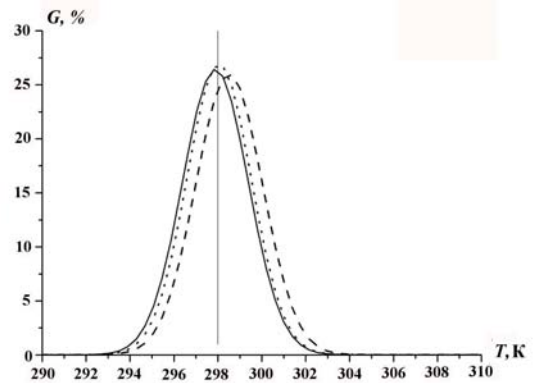


Рис. 3. Аппроксимация по Гауссу распределения значений температуры в SPCE-модели воды при различной плотности: ---  $\rho = 0,995 \text{ г/см}^3$ ; —  $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$ ; ...  $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$

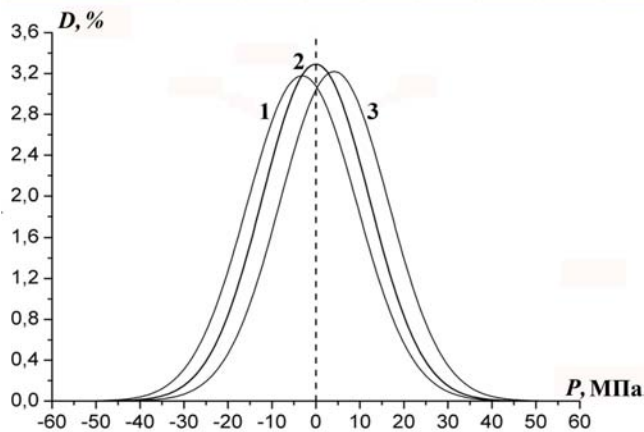


Рис. 4. Аппроксимация по Гауссу распределения значений статического давления в SPCE-модели воды при различной плотности: 1 —  $\rho = 0,995 \text{ г/см}^3$ ; 2 —  $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$ ; 3 —  $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$

чение давления системы составляет 7 МПа, что не соответствует нормальному условию. Поэтому для того, чтобы понизить давление в моделируемой системе, необходимо уменьшить значение плотности. Действительно (см. рис. 4), уменьшение плотности воды на  $0,002 \text{ г/см}^3$  эквивалентно изменению среднего значения статического давления системы на 7 МПа и изменению среднего значения температуры на  $0,3 \text{ К}$  (см. рис. 3). Отсюда можно сделать вывод, что температура в МД-модели, в отличие от давления, не существенно зависит от выбранной плотности.

Таким образом, для адекватного описания модели воды следует отслеживать давление системы и на этом основании определить размер МД-ячейки для каждой модели при заданной температуре.

При среднем значении статического давления воды, близком к нулевому, в численном эксперименте были найдены оптимальные значения плотности для каждой МД-модели. Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Оптимальные значения плотности для разных моделей воды**

Модель	$\rho, \text{ г/см}^3$
SPCE	0,998
TIP4PEW	0,995
TIP5PEW	1,005
Эксперимент [12]	0,997

**Функции радиального распределения**

На рис. 5 представлены ФРР атомов кислорода воды для каждой из моделей в сравнении с экспериментальными данными [13, 14].

Видно, что при использовании модели TIP5PEW  $g_{\text{OO}}(r)$  совпадает с данными дифракционного эксперимента [13], и прежде всего это относится к первому пику ФРР кислорода в молекулах воды. В моделях TIP4PEW и SPCE пики  $g_{\text{OO}}(r)$  имеют одинаковый вид и их амплитуда незначительно превышает амплитуду экспериментального пика [13], который заметно смещен влево от полученного в эксперименте [14]. С этой точки зрения принципиального различия исследуемых моделей нет.

Напротив, на рис. 6, где сравниваются расчетные кислородо-водородные ФРР  $g_{\text{OH}}(r)$  воды и экспериментальные данные [14], первый пик экспериментальной кривой  $g_{\text{OH}}(r)$ , характеризующий водородную связь (наиболее вероятное расстояние между атомами кислорода и водорода соседних молекул), удовлетворительно описывается только моделью TIP5PEW. Второй пик  $g_{\text{OH}}(r)$  в модели TIP5PEW (выражающий корреляцию второго водорода соседней молекулы воды) заметно смещен влево относительно пика экспериментальных данных в отличие от модели SPCE, которая лучше всего описывает этот пик экспериментальной кривой  $g_{\text{OH}}(r)$ .

Сравнивая ФРР атомов водорода (рис. 7), следует отдать предпочтение модели SPCE, при использовании которой получается наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [14].

**Статистика водородных связей**

Результаты исследования водородных связей зависят от выбранных критериев водородной связи, а их существует уже более десятка [15, 16]. Для идентификации водородных связей молекул жидкой воды в данной работе использовался трехпараметрический геометрический критерий, предложенный в [16]. Согласно этому критерию между атомами  $O_i$  и  $H_j$  существует водородная связь, если выполнены три условия:

- 1)  $R_{O_iO_j} \leq R_{\text{O}}$ ;
- 2)  $R_{O_iH_j} \leq R_{\text{OH}}$ ;
- 3)  $\alpha_{H_jO_jO_i} \leq \alpha_0$ .

Значение параметра  $\alpha_0$  определяется из экспериментальных данных по рассеянию нейтронов [17], согласно которому водородная связь рвется, если  $\alpha_0$  превышает  $30^\circ$ . Значения  $R_{OO}$  и  $R_{OH}$  обычно оцениваются с помощью парных корреляционных функций  $g_{OO}(r)$  и  $g_{OH}(r)$ , первый пик которых характеризует статистиче-

ские распределения расстояний соседних  $O_i-O_j$  и  $O_i-H_j$  соответственно. Отсюда  $R_{OO}$  и  $R_{OH}$  определяются замыканием первой координационной сферы ФРР, а именно значениями первого минимума функций  $g_{OO}(r)$  и  $g_{OH}(r)$  соответственно. Параметры геометрического критерия представлены в табл. 3.

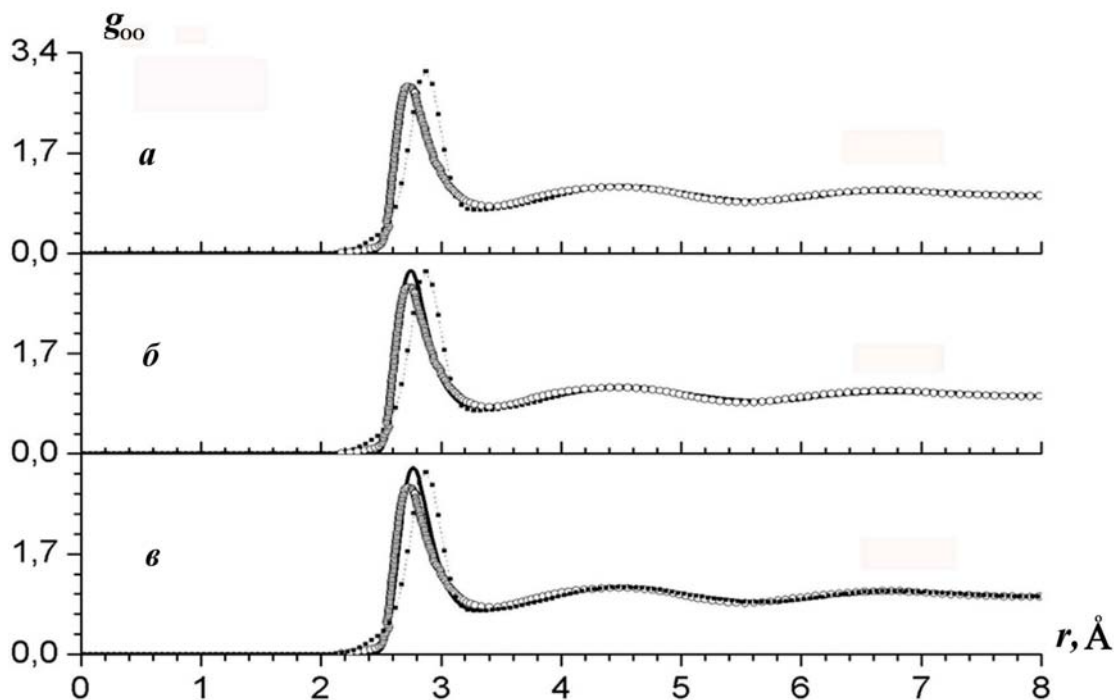


Рис. 5. ФРР кислорода для моделей TIP5PEW (а), SPCE (б), TIP4PEW (в) в сравнении с экспериментальными данными: — — модели;  $\circ\circ$  — эксперимент [13];  $\bullet\bullet\bullet\bullet$  — эксперимент [14]

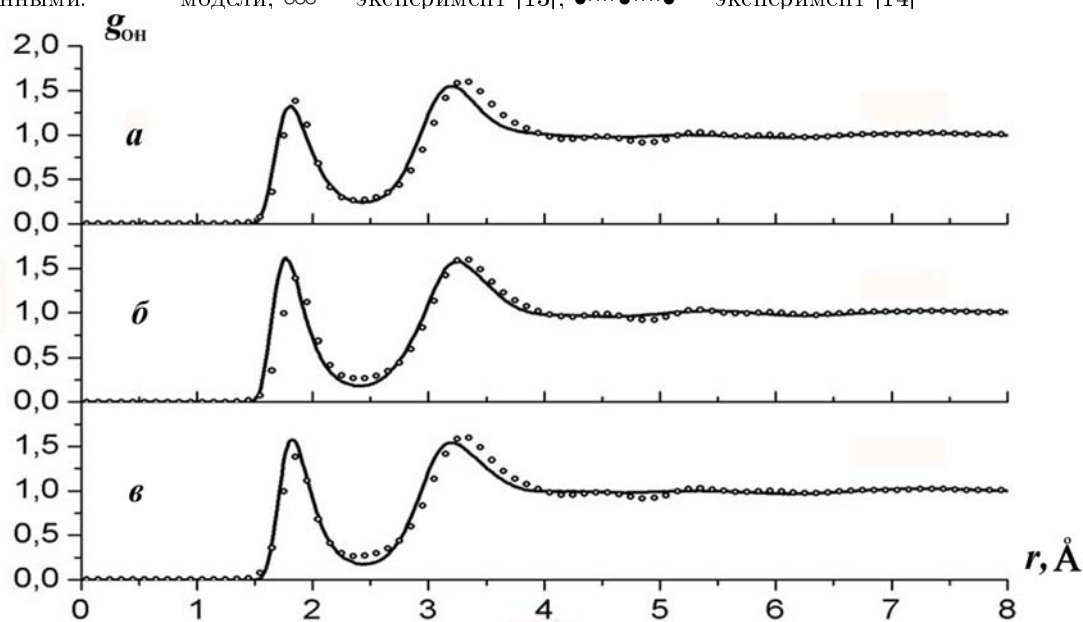


Рис. 6. Кислородо-водородные ФРР для моделей TIP5PEW (а), SPCE (б) и TIP4PEW (в) в сравнении с экспериментальными данными по рассеянию медленных нейтронов: — — модели;  $\circ\circ$  — эксперимент [14]

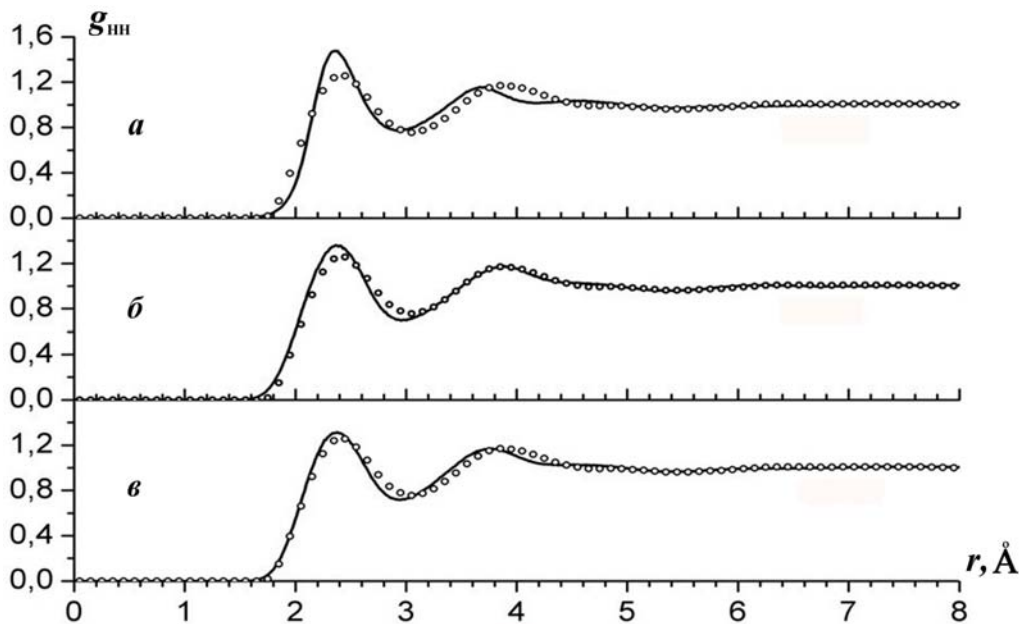


Рис. 7. ФРП водорода для моделей TIP5PEW (а), SPCE (б) и TIP4PEW (в) в сравнении с экспериментальными данными по рассеянию медленных нейтронов: — модели; о о о — эксперимент [14]

Таблица 3

**Параметры геометрического критерия водородных связей**

Параметр	SPCE	TIP4PEW	TIP5PEW
$R_{OO}, \text{Å}$	3,33	3,37	3,39
$R_{OH}, \text{Å}$	2,41	2,44	2,42
$\alpha_0, ^\circ$	30	30	30

При определении числа водородных связей исключались те, которые обусловлены периодическими граничными условиями в МД-ячейке, статистика водородных связей рассчитывалась исключительно внутри МД-ячейки, т. е. на расстоянии  $R_{OO}$  от граней куба.

Помимо распределения молекул воды по числу их водородных связей, важной характеристикой такой статистики является среднее число связей на молекулу воды. Именно поэтому в табл. 4 для каждой модели приведены также результаты расчета этого параметра. Так как экспериментальное значение среднего числа водородных связей на молекулу составляет 3,58 [17], то согласно табл. 4 при МД-моделировании жидкой воды предпочтение следует отдать модели TIP4PEW по сравнению с моделью TIP5PEW. Кроме того, сравнительно большая доля молекул воды, которые вообще не имеют водородных связей, в модели TIP5PEW также указывает на ее неадекватность для описания структуры жидкой воды.

Для иллюстрации сказанного на рис. 8 показано распределение молекул воды по числу водородных связей в исследуемых моделях. Видно, что модель TIP5PEW хуже всех воспроизводит тетраэдрическую структуру водородных связей.

Для детальной расшифровки водородных связей в табл. 5–7 представлены процентные доли их донорно-акцепторных координаций  $D_nA_m$  в исследуемых моделях. Индексы  $n$  и  $m$  обозначают число доноров и акцепторов соответственно.

Видно, что большинство молекул жидкой воды относятся к типу  $D_2A_2$ , т. е. имеют тетраэдрическую структуру водородных связей, причем доля таких молекул в моделях SPCE и TIP4PEW

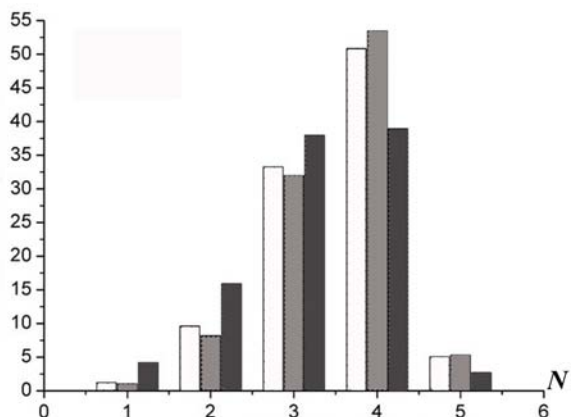


Рис. 8. Распределения процентной доли молекул воды при 298 К по числу водородных связей в моделях: белые столбцы — SPCE; серые — TIP4PEW; темно-серые — TIP5PEW

больше половины, тогда как в модели TIP5PEW она составляет 38 %.

Кроме того, доля молекул жидкой воды, у которых разорвано не более одной из четырех водородных связей, превышает 84, 85 и 76 % соответ-

ственно в моделях SPCE, TIP4PEW и TIP5PEW. Таким образом, модели SPCE и TIP4PEW по всем выходным данным наиболее подходят для описания структуры водородных связей в жидкой воде.

Таблица 4

Статистика водородных связей в компьютерных моделях жидкой воды

Модель	Число молекул в МД-ячейке	Доля молекул с $N$ связями, %						Удельное число связей	
		$N = 0$	$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$	$N = 5$		$N = 6$
SPCE	7318	0,01	1,23	9,59	33,26	50,83	5,04	0,04	3,49
TIP4PEW	7245	0,01	1,01	8,18	31,98	53,46	5,30	0,06	3,54
TIP5PEW	7255	0,34	4,19	15,89	37,93	38,93	2,69	0,03	3,19

Таблица 5

Донорно-акцепторная статистика (в %) водородных связей в компьютерной модели SPCE

SPCE	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$D_0$	0,0	0,9	0,7	0,0
$D_1$	0,3	8,4	12,9	0,7
$D_2$	0,6	20,3	50,1	4,9
$D_3$	0,0	0,0	0,1	0,0

Таблица 6

Донорно-акцепторная статистика (в %) водородных связей в компьютерной модели TIP4PEW

TIP4PEW	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$D_0$	0,0	0,8	0,9	0,0
$D_1$	0,3	6,6	12,2	0,9
$D_2$	0,7	19,8	52,5	5,2
$D_3$	0,0	0,1	0,1	0,0

Таблица 7

Донорно-акцепторная статистика (в %) водородных связей в компьютерной модели TIP5PEW

TIP5PEW	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$D_0$	0,3	2,2	2,1	0,1
$D_1$	2,0	11,5	16,8	0,8
$D_2$	2,3	21,1	38,0	2,6
$D_3$	0,0	0,0	0,0	0,0

### Заключение

В данной статье исследована структура водородных связей молекул жидкой воды при нормальных условиях в компьютерных моделях SPCE, TIP4PEW и TIP5PEW. Оказалось, что большинство молекул в жидкой воде характеризуются дважды донорно-акцепторными водородными связями (тип  $D_2A_2$ ), которые образуют тетраэдрическую структуру, причем доля таких молекул в моделях SPCE и TIP4PEW больше половины, а доля молекул воды, у которых разорвано не более одной из четырех водородных связей, достигает 85 %.

Полученные результаты дают основание надеяться, что дальнейшие исследования молекулярных конфигураций плотной части жидкой воды в моделях SPCE и TIP4PEW окажутся эффективными для идентификации структуры флуктуаций плотности воды как при нормальных условиях, так и в сверхкритическом состоянии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-08-00782-а).

### Список литературы

1. Маленков Г. Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. 5—35.
2. Саркисов Г. Н. Структурные модели воды // УФН. 2006. Т. 176, № 8. С. 833—845.

3. *Clark G. N. I., Carra C. D., Smith J. D. et al.* The structure of ambient water // *Mol. Phys.* 2010. Vol. 108, No 11. P. 1415–1433.
4. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
5. *Наберухин Ю. И.* Загадки воды // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 42–48.
6. *Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P.* The missing term in effective pair potentials // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91, No 24. P. 6269–6271.
7. *Horn H. W., Swope W. C., Pitner J. W. et al.* Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, No 20. P. 9665–9678.
8. *Rick S. W.* A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums // *Ibid.* 2004. Vol. 120, No 13. P. 6085–6093.
9. *Ackland G. J., D’Mellow K., Daraszewicz S. L. et al.* The MOLDY short-range molecular dynamics package // *Comp. Phys. Communications.* 2011. Vol. 182, No 12. P. 2587–2604.
10. *Allen M. P., Tildesley D. J.* *Computer Simulation of Liquids.* Oxford University Press, 1987.
11. *Refson K.* Portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers // *Comp. Phys. Communications.* 2000. Vol. 126, No 3. P. 309–328.
12. *Kell G. S.* Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale // *J. Chem. Eng. Data.* 1975. Vol. 20. P. 97–105.
13. *Hura G., Sorenson J., Glaeser R.M., Head-Gordon T.* A high-quality *x*-ray scattering experiment on liquid water at ambient conditions // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. P. 9140–9148.
14. *Soper A. K., Phillips M. G.* A new determination of the structure at 25 degree-C // *Chem. Phys.* 1986. Vol. 107, No 1. P. 47–60.
15. *Kumar R., Schmidt J. R., Skinner J. L.* Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126. P. 204107.
16. *Swiatla-Wojcik D.* Evaluation of the criteria of hydrogen bonding in highly associated liquids // *Chem. Phys.* 2007. Vol. 342. P. 260–266.
17. *Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A.* Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 C: Revised analysis of new and old diffraction data // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. P. 247–254.

Статья поступила в редакцию 03.05.12.

---