

УДК 519.6

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА КЛАСТЕРОВ ВОДЫ И ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Е. Д. Белега*, Д. Н. Трубников**

Представлено академиком РАН Б.Н. Четверушкиным 14.09.2018 г.

Поступило 24.09.2018 г.

Методом молекулярной динамики проведён анализ динамических характеристик кластеров воды в твёрдой и жидкой фазе. Предложен критерий выбора потенциала взаимодействия, который основан на распределении потенциальной энергии молекул кластера в разных фазах. Показана связь полученных распределений с динамикой и структурой сетки водородных связей кластера.

Ключевые слова: молекулярная динамика, кластеры воды, октамер воды, фазовые превращения, критерии фазы, потенциал взаимодействия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846659-662>

Кластеры как системы конечных размеров обладают характеристиками, отличными от свойств макроскопических тел. Изучение динамических характеристик кластеров позволяет понять, как устроено массивное вещество на молекулярном уровне. Особый интерес вызывают кластеры молекул воды, которые пристально изучаются специалистами разных областей знаний: физики, химии, биологии [1]. Зависимость свойств кластеров воды от числа частиц позволяет установить, как изменяются свойства вещества при переходе от молекул к конденсированному состоянию, при каких размерах кластер начинает проявлять свойства кристалла льда. Метод молекулярной динамики даёт возможность проследить за движением каждой частицы в кластере и получить информацию о его структурных и энергетических свойствах. Для изучения фазовых переходов в кластерах воды используются три типа параметров, которые основываются на изменениях структурных, динамических и термодинамических свойств. Пороговое значение индекса Линдемана [2], который характеризует отклонение среднеквадратичного расстояния между частицами в кластере от равновесного, — популярный критерий фазового перехода, принятый в теории кластеров начиная с 1987 г. [3]. Что же касается критериев фазы (твёрдой или жидкой), то для кластеров воды всё сводилось к описанию более или менее компактных сектор водородных связей и большему или меньшему отклонению молекул воды в кластере от положений равновесия. В связи с этим в недавней работе [4] был

предложен динамический критерий фазы (твёрдой и жидкой) кластера, построенный на распределениях потенциальной энергии молекул воды, а не кластера в целом. Для этого использовалась модель, описывающая динамику октамера воды — наименьшего кластера, претерпевающего фазовый переход [5, 6], с применением потенциала жёсткого типа TIP4P [7]. Следует отметить, что вопрос выбора потенциала взаимодействия между молекулами воды остаётся открытым, так как каждый из потенциалов описывает только часть свойств воды. Среди эмпирических потенциалов взаимодействия наряду с потенциалом TIP4P можно выделить потенциалы жёсткого типа TIP3P [7], TIP5P [8], SPC [9] и SPC/E [10], которые хорошо описывают тетраэдрическую координацию молекул и, следовательно, льдоподобные кластеры. Данная работа посвящена исследованию динамических характеристик октамера воды в зависимости от потенциала взаимодействия методом молекулярной динамики. Цель работы — выбор потенциала, который адекватно описывает свойства кластера в разных фазах на молекулярном уровне.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Пусть кластер состоит из N_a атомов. Обозначим через $\mathbf{r}_i(t)$ — радиус-векторы, через $\mathbf{p}_i(t)$ — векторы импульсов, m_i — массы атомов кластера ($i = 1, 2, \dots, N_a$, $t \in [0, t_0]$, t_0 — время наблюдения за траекторией). Тогда полная энергия системы примет вид

$$H(\mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_{N_a}(t), \mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_{N_a}(t)) = \sum_{i=1}^{N_a} \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_{N_a}(t)), \quad (1)$$

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

*E-mail: edbelega@gmail.com

**E-mail: tdn@phys.chem.msu.ru

где $U(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_{N_a}(t))$ — потенциальная энергия взаимодействия между частицами. Для решения уравнений движения, описываемых гамильтонианом (1), была применена численная схема Верле [11] и RATTLE-алгоритм, который учитывает жёсткие ковалентные связи в кластере [12]. Генерацию начальных состояний методом Монте-Карло можно сформулировать следующим образом: найти такие координаты $\mathbf{r}_i(0)$ и импульсы $\mathbf{p}_i(0)$ частиц, чтобы выполнялись законы сохранения полной энергии (1), полного импульса \mathbf{P}

$$\sum_{i=1}^{N_a} (\mathbf{p}_i(0)) = \mathbf{P}$$

и суммарного момента импульса системы \mathbf{L}

$$\sum_{i=1}^{N_a} [\mathbf{x}_i(0), \mathbf{p}_i(0)] = \mathbf{L}.$$

В данном численном эксперименте предполагается, что кластер находится в системе центра масс и не вращается, поэтому импульс и угловой момент кластера полагаются равными нулю. Следует отметить, что использование микроканонического ансамбля позволяет проследить за движением системы на молекулярном уровне, что может оказаться невозможным в случае канонического подхода к задаче [13].

Для генерации начальных состояний кластера методом Монте-Карло предложен следующий алгоритм:

1. Методом постепенного вымораживания системы производится поиск минимума потенциальной энергии $U(0)$. В результате определяются начальные координаты атомов $\mathbf{r}_i(0)$ и вычисляется начальная кинетическая энергия $E_k(0)$ кластера как $E_k(0) = H - U(0)$.

2. Методом Монте-Карло генерируются векторы начальных импульсов колебательного движения $\mathbf{p}_i(0)$ при условии $\mathbf{P} = 0$, $\mathbf{L} = 0$; и начальная энергия колебаний равна $E_k(0)$.

Для каждого потенциала получена начальная структура октамера воды кубической симметрии S_4 , которая соответствует минимуму полной энергии модели. Существование водородной связи в кластере определялось с помощью геометрического критерия [14]. В численном эксперименте расчётное время траектории достигало 1 нс, шаг интегрирования — 1 фс; при этом отклонение полной энергии системы от начальной не превышало заданного значения в 10^{-3} эВ. Для статистики использовалось 10 траекторий с одной и той же начальной энергией системы.

Порог изомеризации сетки водородных связей фиксировался по индексу Линдемана $\delta(\text{OO})$:

$$\delta(\text{OO}) = \frac{2}{N_m(N_m - 1)} \sum_{i < j}^{N_m} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (2)$$

где r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами кислорода; N_m — число молекул воды в кластере. Считается, что кластер воды претерпевает плавление, если $\delta(\text{OO}) \geq 0,1$ [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для S_4 -октамера воды были получены следующие значения энергии глобального минимума: ТПЗР: $U = -3,05$ эВ; ТП4Р: $U = -3,17$ эВ; ТП5Р: $U = -3,12$ эВ; СПС: $U = -3,15$ эВ; СПС/Е: $U = -3,43$ эВ. Индекс Линдемана, рассчитанный по формуле (2), использовался для выделения области полной энергии системы, которую можно идентифицировать как твёрдую фазу кластера с $\delta(\text{OO}) < 0,1$. Предполагалось, что жидкая фаза кластера соответствует области полной энергии системы, где индекс Линдемана практически не изменяется. График зависимости индекса Линдемана от полной энергии октамера с ТП4Р-потенциалом представлен в более ранней работе [4]. Для других потенциалов, используемых в данной работе, обнаружено, что пороговые энергии изомеризации близки по своему значению. Это может быть объяснено тем фактом, что некубические структуры октамера обладают существенно меньшей энергией связи по сравнению с кубической.

Для каждого из потенциалов рассчитывались усреднённые по траектории распределения потенциальной энергии молекул в кластере. Результаты, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что в твёрдой фазе кластера распределения потенциальной энергии молекул, участвующих в ДАА- (одной донорной и двух акцепторных) и ДДА- (двух донорных и одной акцепторной) связях, существенно различаются при описании взаимодействия между молекулами ТП4Р-потенциалом (рис. 1). Для ТПЗР- и ТП5Р-кластеров разница в распределениях потенциальной энергии молекул с ДАА- и ДДА-связями незначительна (рис. 1). В случае СПС- и СПС/Е-кластеров распределения потенциальной энергии ДАА- и ДДА-молекул оказались идентичными (рис. 2).

В жидкой фазе все молекулы кластера имеют одинаковые характеристики распределения потенциальной энергии вне зависимости от выбранного потен-

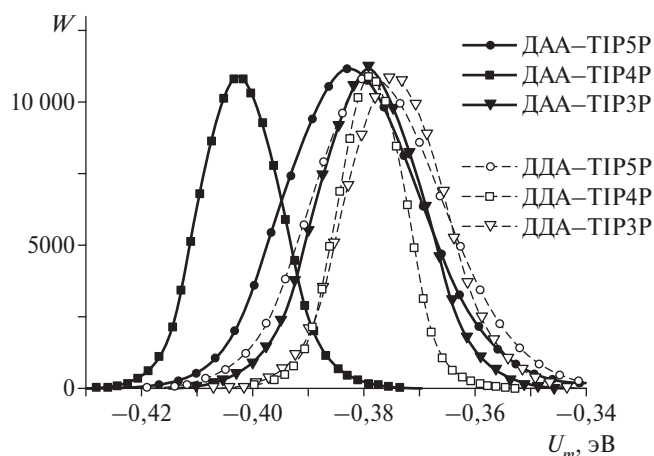


Рис. 1. Твёрдая фаза. Распределение потенциальной энергии (U_m) молекул в кластере с двумя типами водородных связей (ДАА и ДДА) для потенциалов $TIPnP$ ($n = 3-5$).

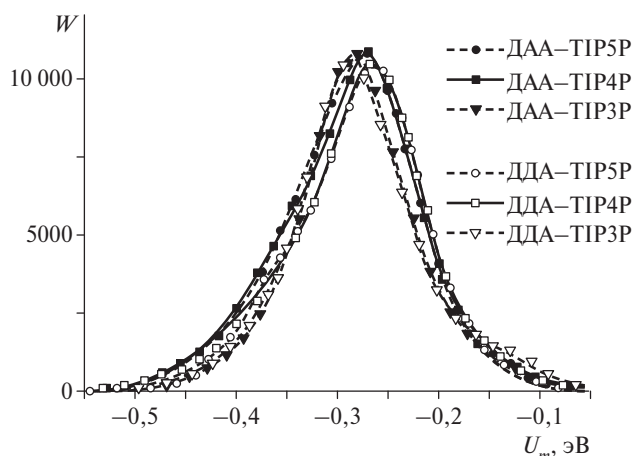


Рис. 3. Жидкая фаза. Распределение потенциальной энергии (U_m) молекул в кластере с двумя типами водородных связей (ДАА и ДДА) для потенциалов $TIPnP$ ($n = 3-5$).

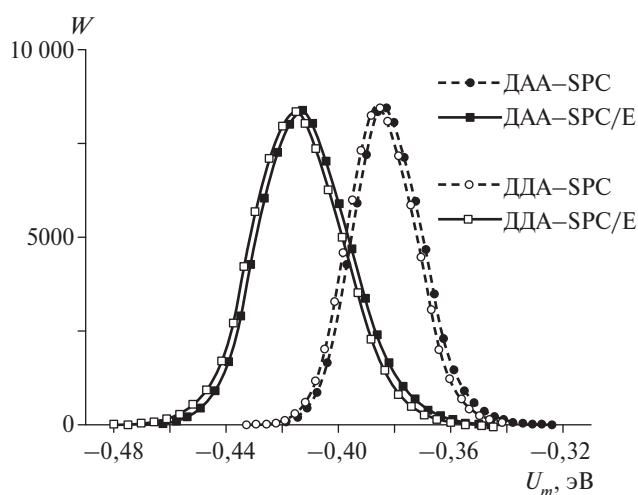


Рис. 2. Твёрдая фаза. Распределение потенциальной энергии (U_m) молекул в кластере с двумя типами водородных связей (ДАА и ДДА) для потенциалов SPC и SPC/E .

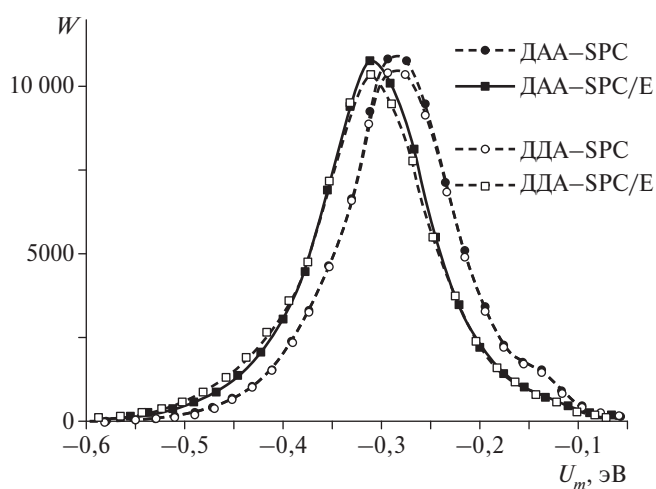


Рис. 4. Жидкая фаза. Распределение потенциальной энергии (U_m) для молекул в кластере с двумя типами водородных связей (ДАА и ДДА) для потенциалов SPC и SPC/E .

циала, что отражено на рис. 3 (для $TIPnP$ -потенциалов) и рис. 4 (для SPC - и SPC/E -потенциалов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическое моделирование динамики частиц в октамере воды позволило получить результаты, которые касаются вопроса выбора потенциала взаимодействия между молекулами. А именно:

1. В твёрдой фазе кластера существенные различия в распределениях потенциальной энергии молекул с ДАА- и ДДА-водородными связями проявляются при использовании $TIP4P$ -потенциала взаимодействия.

2. Использование других потенциалов — $TIP3P$, $TIP5P$, SPC , SPC/E — не позволяет отличить моле-

кулы с разными типами водородных связей. Этот факт даёт возможность выделить потенциал $TIP4P$ как предпочтительный для изучения динамики кластера в твёрдой фазе на молекулярном уровне.

3. При описании динамики кластера в жидкой фазе могут использоваться все рассмотренные в данной работе аналитические потенциалы, так как кластеры демонстрируют близкие динамические характеристики.

4. Данные результаты позволяют расширить динамический критерий фазы воды, предложенный в работе [4], и использовать распределения потенциальной энергии молекул как критерий выбора потенциала для описания динамических особенностей фазы и фазовых переходов в кластерах воды на молекулярном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ludwig R. // Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 1808–1827.
2. Lindemann F.A. // Phys. Z. 1910. V. 11. P. 609–612.
3. Beck T.L., Jellinek J., Berry R.S.J. // Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 545–554.
4. Belega E.D., Elyutin P.V., Trubnikov D.N. // Math. Biol. and Bioinform. 2017. V. 12. № 2. P. 487–495.
5. Tsai C.J., Jordan K.D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3850–3853.
6. Laria D., Rodrigues J., Dellago C., Chandler D. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 2646–2651.
7. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926–935.
8. Mahoney M.W., Jorgensen W.L. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 8910–8922.
9. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J. In: Intermolecular Forces. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
10. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269–6271.
11. Verlet L. // Phys. Rev. 1967. V. 159. № 1. P. 98–103.
12. Swope W.C., Andersen H.C., Berens P.H., Wilson K.R. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 637.
13. Huller A. // Z. Phys. B. 1994. V. 93. P. 401–405.
14. Belega E.D., Trubnikov D.N., Cheremukhin E.A. // J. Struct. Chem. 2015. V. 56. № 1. P. 52–57.
15. Wales D.J., Ohmine I. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 7245–7256.

MOLECULAR DYNAMICS OF WATER CLUSTERS AND INTERACTION POTENTIALS

E. D. Belega, D. N. Trubnikov

Presented by Academician of the RAS B.N. Chetverushkin September 14, 2018

Received September 24, 2018

The molecular dynamics method was used to analyze the dynamic characteristics of water clusters in the solid and liquid phase. A criterion is proposed for choosing the interaction potential, which is based on the distributions of the potential energy of cluster molecules in different phases. The connection of the obtained distributions with the dynamics and structure of the hydrogen bonds' net of the cluster is shown.

Keywords: molecular dynamics, water clusters, water octamer, phase transitions, criterion of phase, interaction potential.