

ДИНАМИКА СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ И АМОРФНОМ ЛЬДЕ

Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань,
ул. Кремлевская, 18, Россия
khrm@mail.ru*

DYNAMICS OF THE HYDROGEN-BOND NETWORK IN WATER AND AMORPHOUS ICE

R.M. Khusnutdinov, A.V. Mokshin

*Kazan Federal University,
Russia, 420008, Kazan, Kremlevskaya Str., 18,
khrm@mail.ru*

В данной работе с помощью компьютерного моделирования исследуется динамика сетки водородных связей (ВС) воды и аморфного льда. На основе геометрического критерия водородной связи выполнена оценка непрерывного времени жизни ВС в зависимости от температуры по координациям молекул. Установлено, что среднее время существования ВС существенно зависит от координации молекул. При этом изменение координации характеризуется признаками активационного процесса.

In this work the dynamics of the hydrogen-bond (HB) network of water and amorphous ice is studied via molecular dynamics simulations. The temperature dependence of the continuous HB lifetime on the coordination of the molecules has been estimated on the basis of the geometric criterion of the hydrogen bond. It has been found that the average lifetime of HB depends significantly on the coordination of the molecules. Meanwhile the coordination change is specified by activation dynamics criteria.

Введение

Вода является одним из самых распространенных соединений на Земле. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, многие свойства этой уникальной жидкости остаются не выясненными до сих пор. Аномальные свойства воды, главным образом, обуславливаются геометрией ее молекулы и особенностями внутри- и межмолекулярного взаимодействия [1,2]. Особую роль здесь играют, так называемые, водородные связи (ВС). Для описание и идентификации структуры водородной связи в молекулярно-динамических исследованиях используются различные критерии водородных связей. Условно их можно разделить на две группы: энергетические [3] и геометрические [4-6]. В работе [7] был предложен комбинированный критерий водородной связи, объединяющий критерии энергетического и геометрического параметра ВС. В работе [8] был предложен динамический критерий ВС. Динамический критерий водородной связи определяется выполнением двух условий — геометрического (пространственного) и динамического (временного) критериев водородной связности: 1) $RO...O < 3.3 \text{ \AA}$, $RO...H < 2.6 \text{ \AA}$ и 2) эти соотношения сохраняются в течение времени $t > 0.082 \text{ пс}$ [8]. Таким образом, чтобы судить о наличии или отсутствии водородной связи между молекулами в молекулярно-динамическом (МД) эксперименте в момент времени t , необходимо знать историю взаимодействия молекул на временном отрезке $t - 0.082 \text{ пс}$ и $t + 0.082 \text{ пс}$. Несмотря на большое разнообразие критериев ВС в МД исследованиях, а также отсутствие прямых экспериментальных методов определения

времени жизни ВС, до сих пор нет единого представления о динамике сетки водородных связей.

Детали моделирования

Моделирование воды было выполнено в изобарическом-изотермическом (NpT-) ансамбле при давлении $p=1.0$ атм для широкой области значений температуры. Исследуемая система состояла из 4096 молекул, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами осуществлялось через модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия Tip4p/2005 [9]. Интегрирование уравнений движений частиц выполнялось с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом 2.0 фс. Для поддержания системы в состоянии термодинамического равновесия был применен термостат и баростат Нозе-Гувера. Аморфная фаза была получена из жидкого состояния при температуре $T=350$ К быстрым охлаждением, минуя кристаллизацию системы. Скорость охлаждения составила $\gamma=10^{12}$ К/сек.

Результаты и выводы

В данной работе для идентификации водородной связи между двумя молекулами был использован геометрический критерий ВС [4]:

$$\begin{cases} R_{O_i O_j} \leq R_{OO}^c, \\ R_{O_i H_j} \leq R_{OH}^c, \\ \alpha_{O_i O_j H_j} \leq \alpha^c. \end{cases} \quad (1)$$

Пороговые значения расстояний соответствовали первым минимумам в парциальных функциях радиального распределения; значение $\alpha^c=30^\circ$. Основной характеристикой, с помощью которой можно оценить динамическое поведение сетки ВС, является ее *среднее время жизни (существования)* [5]. В молекулярно-динамических исследованиях обычно различают два типа времени жизни водородной связи [6] – *непрерывное (continuous)* и *мерцающее (intermittent)*. *Непрерывное (или короткое) время жизни* длится до первого нарушения в данном димере выбранного критерия водородной связи. Если данная связь разорвалась, а потом восстановилась, то она рассматривается как новая вне зависимости от периода разрыва. *Мерцающее (или продолжительное) время жизни* водородной связи длится до тех пор, пока один из участников ВС не найдет себе партнера для образования новой связи. В этом случае промежуточные нарушения критерия существования связи не учитываются вне зависимости от их длительности. В данной работе для исследования динамики водородных связей рассматривалось лишь непрерывное время жизни ВС.

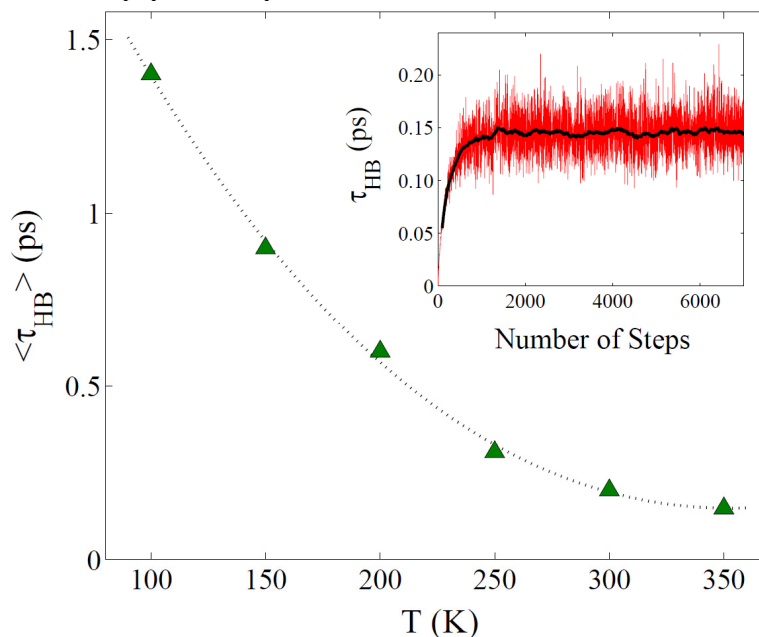


Рис. 1: Температурная зависимость среднего времени жизни водородной связи.
Вставка: Методика определения непрерывного времени жизни ВС при $T=350$ К.

Методика определения среднего времени существования ВС представлена во вставке к рис. 1. Усреднение проводилось по временным итерациям и по 100 независимым выборкам. Отметим, что полученные значения для непрерывного времени жизни ВС имеют хорошее согласие, как с результатами компьютерного моделирования молекулярной динамики воды, полученные в работе [6], так и с экспериментальными данными, которые были рассчитаны на основе анализа спектров деполаризованного молекулярного рассеяния света [10].

Таблица 1: Энергия активации в зависимости от координации молекул.

Координация молекул	$n_{HB} = 1$	$n_{HB} = 2$	$n_{HB} = 3$	$n_{HB} = 4$	$n_{HB} = 5$
Энергия активации A (Дж)	$7.0 \cdot 10^{-22}$	$2.1 \cdot 10^{-21}$	$3.4 \cdot 10^{-21}$	$9.8 \cdot 10^{-21}$	$5.9 \cdot 10^{-21}$

На рис. 1 изображена зависимость непрерывного среднего времени жизни ВС $\langle \tau_{HB} \rangle$ от температуры при значении давления $p=1.0$ атм. Из рисунка видно, что с увеличением температуры среднее время существования ВС монотонно уменьшается по нелинейной зависимости. Для более детального исследования динамики сетки ВС мы выполнили расчет времени жизни ВС в зависимости от координации молекул.

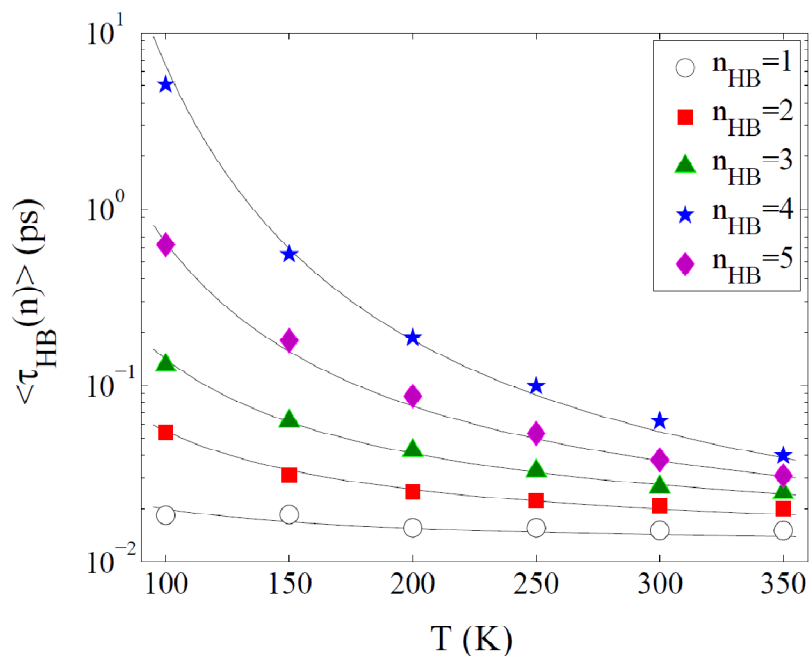


Рис. 2: Температурная зависимость среднего времени жизни водородной связи при различных координациях молекул.

На рис. 2 изображена зависимость непрерывного времени жизни ВС $\langle \tau_{HB}(n) \rangle$ от температуры при различных координациях молекул: маркеры представляют результаты моделирования молекулярной динамики; сплошная линия - результаты подгоночной процедуры на основе соотношения $\tau = \tau_0 \exp(A/k_B T)$. Здесь A - энергия активации, T - температура исследуемой системы. Значения энергии активации в зависимости от координации молекул представлены в таблице 1. Из рисунка видно, что динамика молекулярных образований, состоящих из двух молекул ($n_{HB} = 1$) практически не зависит от температуры, в то время как для систем, состоящих из тримеров ($n_{HB} = 2$) наблюдается слабая температурная зависимость. Интересно отметить, что пятикоординированные молекулярные образования ($n_{HB} = 5$) характеризуются большей энергией активации по сравнению с трехкоординированными водными кластерами ($n_{HB} = 3$). Четырехкоординированные образования (тетраэдры) представляют собой более устойчивые молекулярные кластеры с большими временами существования ВС, характеризующиеся выраженной активационной динамикой. Таким образом, полученные

результаты показывает, что непрерывное время жизни водородной связи существенно зависит от координации молекул, температурная зависимость которой подчиняется динамике активационного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант № 14-02-00335-а). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты были выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета и суперкомпьютере Межведомственного Суперкомпьютерного Центра Российской Академии Наук.

Список литературы:

- [1] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin, *J. Non-Crystalline Solids*, **357**, 1677 (2011).
- [2] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin, *Physica A*, **391**, 2842 (2012).
- [3] F.H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **57**, 1281 (1972).
- [4] D. Swiatla-Wojcik, *Chem. Phys.* **342**, 260 (2007).
- [5] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **126**, 204107 (2007).
- [6] D. C. Rapaport, *Mol. Phys.* **50**, 1151 (1983).
- [7] A.G. Kalinichev, J.D. Bass, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 301 (1994).
- [8] Г.Г.Маленков, Д.Л. Тытик, *Изв. РАН, сер. физ.* **64**, 1469 (2000).
- [9] J.L.F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- [10] O.Conde, J. Teixeira, *J. Physique.* **44**, 525 (1983).