

Вода - одно из наиболее важных веществ в природе. Она является неотъемлемой составляющей живых организмов, широко применяется в технологии, что обуславливает необходимость информации о физико-химических свойствах как чистой воды, так и ее растворов. Вода обладает рядом специфических свойств: высокой полярностью, высоким поверхностным натяжением, плотность твердого состояния при атмосферном давлении меньше плотности жидкости, высокая критическая температура и т.д. Данные свойства объясняются наличием водородных связей. Для описания межмолекулярного взаимодействия воды разработано множество моделей. Разнообразие моделей заключается не только в значении параметров модельных потенциалов, но и в количестве и расположении центров взаимодействия. На рисунке 1 представлены схемы расположения центров взаимодействия для наиболее часто используемых моделей межмолекулярного взаимодействия. Три центра взаимодействия (схема а на рисунке 1) используются в моделях TIP3P, SPC, SPC-E [1]. В связи с тем, что атом водорода имеет маленький размер, его ван-дер-ваальсово взаимодействие не учитывается в моделях и большинство моделей описывается одним леннард-джонсовским центром. Молекула воды сильно полярная, поэтому расположение точечных зарядов вносит существенный вклад в межмолекулярное взаимодействие. В трехцентровых моделях заряды располагают на атомах кислорода и водорода. Однако смещение отрицательного заряда с атома кислорода позволяет улучшить описание ряда свойств. Данный подход используется в четырехцентровых моделях. В модели TIP4P и ее модификациях положение заряда смещается в сторону атомов водорода (схема с на рисунке 1), в модели PPC в противоположную (схема b) [2]. В модели TIP5P используется 5 центров взаимодействия [3]. В данной модели отрицательный заряд делят на две равные части и смещают с кислорода в сторону противоположную водородам. Последние работы в области описания межмолекулярного взаимодействия воды направлены на корректировку параметров для улучшения результатов расчетов свойств. Так, можно отметить модификации модели TIP4P: TIP4P/Ew [4], TIP4P/2005 [5], TIP4P/ice [6]. Рис. 1 - Схема расположения центров взаимодействия различных моделей межмолекулярного взаимодействия воды. Разнообразие моделей описания межмолекулярного взаимодействия осложняют окончательный выбор. Поэтому в данной работе было проведено сравнение точности расчета с использованием наиболее широко применяемых моделей: SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005, TIP4P/Ew, PPC. В качестве критерия оценки использовалось соответствие положения рассчитанной и экспериментальной линии Zeno [7]. В таблице 1 представлены параметры потенциала и тип схемы расположения центров взаимодействия, приведенных на рисунке 1. В таблице 2 геометрические характеристики используемых моделей. Таблица 1 - Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия

Модель	Тип	σ , Å	ϵ , кДж/моль
SPC	a	3,166	0,650
SPC/E	a	3,166	0,650
PPC	b	3,234	0,6000
TIP4P	c	3,15365	0,6480

TIP4P/Ew с 3,16435 0,680946 TIP4P/2005 с 3,1589 0,7749 Таблица 2 -

Геометрические параметры моделей межмолекулярного взаимодействия Модель
l1 Å l2 Å q1 (e) q2 (e) θ° ϕ° SPC 1,00 - +0.410 -0.8200 109.47 - SPC/E 1,00 - +0.4238 -
0.8476 109.47 - PPC 0,943 0.06 +0.5170 -1.0340 106.00 127.00 TIP4P 0,9572 0.15
+0.5200 -1.0400 104.52 52.26 TIP4P/Ew 0,9572 0.125 +0.5242 -1.0484 104.52 52.26
TIP4P/2005 0,9572 0.1546 +0.5564 -1.1128 104.52 52.26 В предыдущей работе был
предложен метод определения параметров потенциала межмолекулярного
взаимодействия по линии Zeno и критической температуре [8]. Разработанный
метод применялся для определения параметров потенциала углеводородов [9-
13], поэтому в модель межмолекулярного взаимодействия не включались
кулоновские взаимодействия. Одна из задач, решаемых в данной работе,
заключалась в рассмотрении применимости метода определения потенциала по
линии Zeno для молекул с сильной поляризацией. Определение PVT свойств
проводилось методом молекулярной динамики с использованием пакета gromacs
версии 4.6.5 [14,15]. Расчет проводился в NVT ансамбле, корректировка
температуры проводилась с использованием термостата Ноус-Гувера. Для учета
добавки к энергии за счет обрезания потенциала кулоновского взаимодействия
использовался алгоритм particle mesh Ewald (PME) [16,17]. Радиус обрезания
потенциала Леннард-Джонса равнялся 1,4 нм. Для учета вклада взаимодействия
с частицами на больших расстояниях использовалось приближение, согласно
которому функция радиального распределения на расстояниях больше радиуса
обрезания равна единице [17]. Моделируемые системы состояли из 1000
молекул. Интегрирование производилось с шагом 0,001 пс. При моделировании
плотных состояний при низких температурах система молекул может
значительное время находиться в кристаллическом упорядоченном состоянии. В
связи с этим применялась техника горячего старта. Система моделировалась
при температуре 1000 К в течение 500 пс. Затем температуру снижали до
требуемых значений и повторяли моделирование в течение 500 пс для
установления термодинамического равновесия. Для усреднения
термодинамических величин дальнейшее моделирование проводилось в течении
2000 пс. Для определения точек на линии Zeno были построены изотермы при
различных температурах. Расчет давления производился при плотностях в
диапазоне 30÷60 моль/л с шагом 5 моль/л. Рассчитанные значения давления
аппроксимировались сплайном, на полученной зависимости определялись точки,
в которых коэффициент сжимаемости равен единице. На рисунке 2
представлено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными
[19]. Рис. 2 - Сравнение линий Zeno для различных моделей воды с
экспериментальными значениями Модели SPC и TIP4P хронологически являются
первыми для соответствующих схем расположения центров взаимодействия и
показывают наихудшее описание экспериментальной линии Zeno. Однако
модели с аналогичным расположением силовых центров, но

модифицированными параметрами показывают лучшие результаты. Так, модели SPC/E, TIP4P/Ew, TIP4P/2005 сопоставимы по точности описания линии Zeno. Модель PPC разрабатывалась для описания структурных свойств воды, поэтому показывает значительное отклонение рассчитанных свойств от экспериментальных данных, особенно в жидком состоянии. Наилучшее описание экспериментальной линии Zeno показывает модель TIP4P/2005. В работе [20] было проведено сравнение моделей межмолекулярного взаимодействия для воды по точности описания различных термодинамических и кинетических свойств. Оценка моделей проводилась путем сравнения множества физико-химических величин: коэффициентов диффузии, плотности, вязкости, фазового равновесия. Также как и в данной работе, модель TIP4P/2005 показала наилучшее описание большинства свойств. Проведенные расчеты показывают, что точность описания экспериментальной линии Zeno для различных моделей воды коррелирует с точностью описания других термодинамических и кинетических свойств. Целью дальнейших исследований в данном направлении является нахождение параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия по линии Zeno