

И. П. Анашкин, Н. Р. Христолюбов, А. В. Клинов

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О ЛИНИИ ZENO

Ключевые слова: межмолекулярное взаимодействие, вода, линия Zeno.

Были рассчитаны PVT свойства воды с использованием различных моделей взаимодействия: SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005, TIP4P/Ew, PPC. По рассчитанным изотермам было определено положение линий Zeno для каждой из моделей. Лучшее описание экспериментальной линии Zeno показывает модель TIP4P/2005.

Keywords: intermolecular interaction, water, Zeno line.

PVT properties were calculated using different models of water: SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005, TIP4P/Ew, PPC. The Zeno lines positions were determined by the calculated isotherms for each of the models. The best description of the experimental Zeno line shows TIP4P/2005.

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].

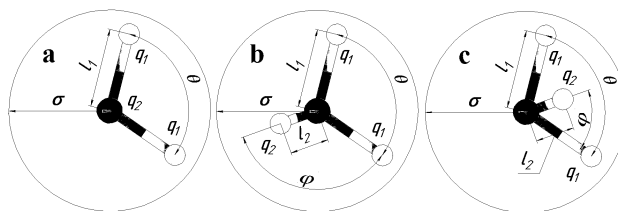


Рис. 1 - Схема расположения центров взаимодействия различных моделей межмолекулярного взаимодействия воды

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	c	3,16435	0,680946
TIP4P/2005	c	3,1589	0,7749

Таблица 2 – Геометрические параметры моделей межмолекулярного взаимодействия

Модель	l_1 Å	l_2 Å	q_1 (e)	q_2 (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].

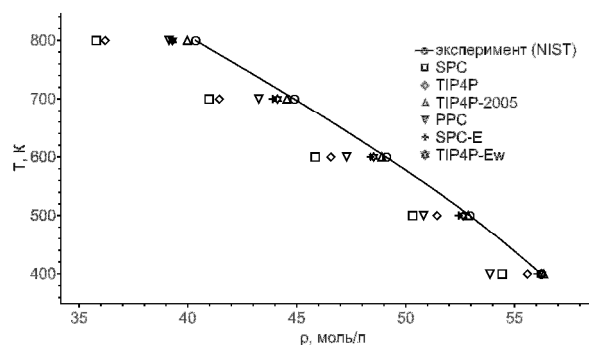


Рис. 2 – Сравнение линий Zeno для различных моделей воды с экспериментальными значениями

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.

Литература

1. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2, 926 (1983)
2. P.G. Kusalik, I.M. Svishchev, *Science*, **265**, 5176, 1219–1221 (1994)
3. M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **112**, 20, 8910 (2000)

4. H.W. Horn, W.C. Swope, J.W. Pitera, J.D. Madura, T.J. Dick, G.L. Hura, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **120**, 20, 9665 (2004)
5. J.L.F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **123**, 23, 234505 (2005)
6. J.L.F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **122**, 23, 234511 (2005)
7. D. Ben-Amotz, D.R. Herschbach, *Isr. J. Chem.*, **30**, 59–68 (1990)
8. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Журнал Физической Химии*, **87**, 11, 1805–1813 (2013)
9. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **20**, 11–15 (2011)
10. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 11, 84–85 (2012)
11. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Г.С. Дьяконов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 18–23 (2010)
12. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Е.И. Кульментьева, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 17, 7–9 (2013)
13. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Е.И. Кульментьева, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 17, 12–13 (2013)
14. S. Pronk, S. Pall, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M.R. Shirts, J.C. Smith, P.M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, E. Lindahl, *Bioinformatics*, **29**, 7, 845–854 (2013)
15. <http://www.gromacs.org/>
16. T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 12, 10089 (1993)
17. U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L.G. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 19, 8577 (1995)
18. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1989, 385 p.
19. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
20. C. Vega, J.L.F. Abascal, M.M. Conde, J.L. Aragones, *Faraday Discuss.*, **141**, 251 (2009)

© **И. П. Анашкин** – программист, каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, anashkin.ivan@gmail.com;
Н. Р. Христолюбов – магистрант каф. общей химической технологии, nikryd@mail.ru; **А. В. Клинов** – д-р техн. наук, проф.,
 зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru.