

Г.Г.Маленков

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Природа с красоты своей
Покрова снять не позволяет,
И ты с машинами не вынудишь у ней,
Чего твой дух не угадает

В.С. Соловьев

*Вольный перевод из «Фауста» И.В.Гете
(сцена I)*

Компьютерное моделирование является, по существу, третьим, наряду с теорией и экспериментом, научным способом познания природы. Недаром компьютерное моделирование называют иногда компьютерным (или численным) экспериментом. Словосочетание «численный эксперимент» говорит о том, что для его реализации не обязательно использование компьютеров. Истоки численных экспериментов уходят в золотой век механики, в XVIII век, век Эйлера и Лагранжа. Но, конечно, моделирование систем, состоящих из большого числа сложно взаимодействующих друг с другом молекул, невозможно без применения электронных вычислительных машин. Бурное развитие вычислительной техники во второй половине XX и в начале XXI веков обусловило прогресс методов машинного моделирования. Сейчас возможно исследовать такие системы и ставить перед компьютерным экспериментом такие вопросы, о каких нельзя было и думать еще каких-нибудь 15-20 лет тому назад. В то время только немногие исследовательские группы, имевшие доступ к тогдашним суперкомпьютерам (менее мощным, чем современные персональные компьютеры), могли исследовать более-менее сложные системы. Теперь компьютерные эксперименты стали рутинным методом и любая лаборатория, которая хочет их использовать, может себе это позволить. Здесь будет рассказано о развитии методов компьютерного моделирования молекулярных систем в Институте физической химии РАН

Ранний этап применения методов численного эксперимента

Начало использования методов компьютерного эксперимента для решения задач физической химии в нашем Институте связано с деятельностью Аллана Георгиевича Гривцова. Размышлять о возможности использования ЭВМ для решения задачи о движении молекул и о том, что таким образом можно исследовать жидкости, А.Г.Гривцов начал еще будучи студентом физического факультета МГУ, который он закончил в 1965 году. Эти размышления вылились в четкую программу исследований после знакомства А.Г.Гривцова с известным математиком Э.Э.Шнолем. В феврале – марте 1966 года на семинарах в Институте прикладной математики (ИПМ), где работал в то время Э.Э.Шноль, А.Г.Гривцов выступил с докладами. При обсуждении этих докладов и были конкретизированы идеи о возможности проведения численных экспериментов для исследования динамики и структуры жидкости. В то время ни А.Г.Гривцов, ни Э.Э.Шноль еще не знали, что идея моделирования динамики молекулярных систем была сформулирована Олдером и Вайнрайтом [1] в 1957 году.

Вскоре А.Г.Гривцов разыскал эту и другие ранние работы по молекулярной динамике. Стало ясно, что развитие и применение этого метода в мировой науке находятся еще в зачаточном состоянии. А.Г.Гривцов, и Э.Э.Шноль начали создавать методологические осно-

вы метода, разрабатывать алгоритмы, писать первые компьютерные программы и проводить первые численные эксперименты (численные эксперименты динамического типа, ЧЭДТ, как любил говорить А.Г.Гривцов). Через год они уже могли написать в отчете ИПМ, названном «О численном моделировании движения молекул в жидкости»: «Приводятся результаты расчетов двумерного движения 50-100 молекул, в том числе данные о структурировании (упорядочивании) жидкости вблизи отражающей стенки». А.Г.Гривцов в то время был сотрудником Института фотосинтеза. Вскоре, в 1967 году, он перешел в Институт физической химии АН СССР, где продолжил свои работы по моделированию движения молекул и пропаганду возможностей метода среди физхимиков. В ИФХ был организован кабинет математических методов исследования, возглавленный А.Г.Гривцовым и вошедший в состав сектора физических методов исследований (руководитель М.П.Глазунов). В 1973 А.Г.Гривцов защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук под названием «Численные эксперименты по моделированию движения молекул».

Научная и научно-организационная деятельность А.Г.Гривцова и начальный этап развития метода молекулярной динамики подробно освещены в посвященной ему монографии [2]. См. главы этой книги: «А.Г.Гривцов и молекулярная динамика – начало» и «Численные эксперименты с движущимися молекулами» (автор обеих Э.Э.Шноль), а также главу «Методика численных экспериментов и динамика микрогетерогенных систем», составленную Ю.К.Товбиным. В эту главу были включены основные публикации А.Г.Гривцова, в том числе тексты многочисленных труднодоступных препринтов. Поэтому здесь мы не будем подробно обсуждать полученные в этот период результаты, а упомянем только наиболее, на наш взгляд, важные.

Структурирование жидкости вблизи плоской поверхности, адсорбция на ней и конденсация плотного газа в щелевидной микропоре

Моделирование динамики леннард-джонсовой жидкости вблизи плоской отражающей стенки показало, что одноатомные молекулы выстраиваются в ряды, образуя кристаллоподобные структуры. Такая «кристаллизация» происходит при температурах, заметно превышающих температуру кристаллизации объемной фазы. При невысоких средних плотностях и низких температурах происходит конденсация леннард-джонсова флюида в центральных областях микропоры, а плотность вблизи отражающих стенок уменьшается. При замене отражающих стенок на притягивающие (потенциал Леннарда-Джонса) на стенках адсорбируется два слоя молекул, далее при приближении к центру микропоры плотность уменьшается и снова возрастает в центре. Зависимость среднего квадрата смещения атомов в адсорбционном слое от времени говорит о том, что этот слой по динамике молекул в нем близок к жидкости ([2], стр.63-72, [3-5]).

Деформация молекулярного кристалла и эффект Ребиндера

Несколько десятков леннард-джонсовых частиц помещались в прямоугольный ящик. При определенных условиях в ходе проведения ЧЭДТ частицы в ящике образовывали монокристалл. Частицы взаимодействовали со стенками ящика (потенциал Ми «9-12»). Одна пара противоположных стенок раздвигалась с постоянной скоростью, т.е. кристалл растягивался. Удалось определить модуль Юнга модельного кристалла – $4 \cdot 10^{10}$ дин/см², что вполне разумно. При больших деформациях резко возрастает количество дефектов в кристалле, а температура (кинетическая энергия) системы падает. Для выяснения молекулярного механизма эффекта Ребиндера – адсорбционного понижения прочности в модельном кристалле была создана полость, в которую помещали атомы, слабее взаимодействующие друг с другом и с атомами, образующими кристалл, чем эти последние взаимодействовали друг с другом. При растяжении такой системы оказалось, что кинетическая энергия примесных атомов падает сильнее, чем атомов основного компонента. Происходит совместная кристаллизация атомов примеси и основного вещества, что может являться одной из причин повышения хрупкости системы, так как кристаллические ряды из разнородных атомов препятствуют «залечиванию» несовершенств кристалла при помощи пластического течения ([2], стр.74-78, [6-9]).

Динамика полимерных молекул

Моделирование динамики изолированной цепочки [10-13] позволило построить распределение ее длин, совпавшее с предсказаниями теории. Было найдено, что кинетическая энергия концевых звеньев выше, чем внутренних («эффект горячих концов»). При закреплении одного из концов цепочки средняя ее длина уменьшается.

Повышенная подвижность концевых звеньев наблюдается и в системе олигомерные цепочки – растворитель. Подвижность характеризовалась в данном случае коэффициентами самодиффузии. Эти коэффициенты убывают в ряду молекулы растворителя – концевые звенья – внутренние звенья [13].

Динамика кристалла полиэтилена

При изучении зависимости давления на грани ячейки кристаллического полиэтилена от растяжения кристалла вдоль оси a выяснилось, что давление на грань, перпендикулярную оси x (цепочки идут вдоль оси z), для кристалла с дефектом (группа CH_3 или атом Cl) всегда больше, чем у бездефектного кристалла ([2], стр. 94-100). Эффективный модуль упругости бездефектного кристалла составляет $6 \cdot 10^9$ Н/м², а у кристалла с дефектом – $4,7 \cdot 10^9$ Н/м² [14]. Распределение торсионных углов в бездефектных молекулах унимодально, в молекулах с дефектами – бимодально. Коэффициенты вращательной диффузии в молекулах с дефектами меньше, чем в молекулах без дефектов [15].

Научно-организационная и просветительская деятельность А.Г.Гривцова

А.Г.Гривцов был не только оригинально мыслящий ученый, сформулировавший и решивший много интересных научных задач. Он был неутомимый пропагандист применения методов компьютерного моделирования в различных областях науки. Им было организовано пять Всесоюзных семинаров по применению математических методов для исследования полимеров и биополимеров. Первый состоялся в ИФХ в 1978 году, остальные в Пущино – в 1979, 1981, 1983 и 1985 годах. А.Г.Гривцов старался привлечь к работе в семинарах ученых, работающих в разных областях естествознания, причем не только немногих в то время специалистов по компьютерному моделированию, но и чистых математиков, физиков-теоретиков и даже экспериментаторов. Он стремился находить новые сферы приложения методов компьютерного моделирования, заинтересовать этими методами как можно больше исследователей. Чтобы участники семинаров были лучше подготовлены к обсуждению докладов, легче воспринимали материал и более активно участвовали в дискуссиях, А.Г.Гривцов просил основных докладчиков подготовить препринты, своевременное опубликование которых было возможно только благодаря его активности и энергии. Препринты содержали, конечно, гораздо больше подробностей, чем можно было донести до слушателей в устном докладе.

Эти препринты могли служить полезным руководством по тем или иным проблемам математического моделирования полимеров и биополимеров. В процессе общения участников семинаров друг с другом родилось немало новых идей, создавались неформальных коллективы, начинались оригинальные исследования.

А.Г.Гривцов всегда уделял большое внимание строгости и корректности применения методов компьютерного моделирования или «имитации», как любил он говорить. Дело в том, что в англоязычной литературе эта деятельность обычно называется «computer simulation». Русский эквивалент «симуляция» вызывает негативные ассоциации, поэтому А.Г.Гривцов предпочитал говорить об имитации или численных экспериментах. Обычно употребляемый термин «моделирование» слишком широк и недостаточно конкретен.

Вопросы методологии численных экспериментов всегда подробно и глубоко обсуждались на семинарах по применению математических методов для исследования полимеров и биополимеров (часто этим вопросам посвящались специальные вечерние заседания). Обсуждались эти вопросы и на организованном А.Г.Гривцовым семинаре по компьютерным методам исследования молекулярных систем, «отпочковавшемся» от семинаров по теории полимеров, основанных И.М.Лифшицем. А.Г.Гривцову принадлежит, на взгляд пишущего эти строки, лучшее в мире, самое строгое, четкое и ясное изложение принципов метода молекулярной динамики. Такое изложение можно найти, в частности, в соответствующей главе в книге [16] (см. также [2], стр. 18-63). В кратком виде эти принципы излагаются и в других его публикациях. Например, в написанной им вступительной части обзорной статьи [17]. Эта статья опубликована среди материалов совещания по динамике биополимеров, состоявшегося в 1982 в Пущино. В организации и проведении этого совещания А.Г. Гривцов принял самое деятельное участие.

От кабинета к лаборатории

В 1980 году пишущий эти строки был приглашен А.Г.Гривцовым в кабинет математических методов исследований в ИФХ. К этому времени он уже имел десятилетний опыт изучения водных систем с помощью метода Монте-Карло (первая публикация [18]). Согласно иерархии методов численного эксперимента, предложенной А.Г.Гривцовым ([2], стр. 57-

59), методы Монте-Карло (МК) наиболее отдалены от метода молекулярной динамики, который А.Г.Гривцов предпочитал называть численным экспериментом динамического типа (ЧЭДТ). Поскольку в практике работ лаборатории математического моделирования из всей иерархии методов, неоднократно обсуждавшихся А.Г.Гривцовым в устных выступлениях и публикациях, использовались только крайние члены – ЧЭДТ и МК, не будем говорить обо всей иерархии и только кратко охарактеризуем эти два метода. Метод ЧЭДТ заключается в решении классических уравнений движения взаимодействующих друг с другом частиц (атомов, молекул). Единственной гипотезой, лежащей за пределами законов классической механики, является вид зависимости силы, действующей между частицами, от расстояния. Эти зависимости обычно описываются сравнительно простыми формулами. Вид этих формул и значения параметров в них определяются из теоретических, в том числе квантово-химических расчетов и из экспериментальных данных. Результатом ЧЭДТ являются траектории всех составляющих систему частиц. Поскольку моделируемая система при этом не обменивается энергией со средой, полученные результаты относятся к микроканоническому ансамблю (постоянными являются полная энергия, объем и число частиц). Впрочем, как читатель уже видел, ряд систем моделировался в условиях изменения объема, например, при изучении деформации кристалла. В классическом методе МК, использующем процедуру, предложенную Метрополисом и др. [19], генерируется набор конфигураций, образующих канонический ансамбль, т.е. их энергии распределены по Больцману. В простейшем варианте, используемом в наших работах, генерировался NVT ансамбль (постоянные число частиц, объем и температура). Если в ЧЭДТ легко и непринужденно получается информация о динамических свойствах (например, об амплитуде и частоте колебаний атомов, о коэффициентах диффузии), то методом МК такой информации получить нельзя. Зато проще рассчитываются термодинамические свойства системы. Что касается информации о взаимном расположении составляющих систему частиц, т.е. о ее структуре, то оба этих подхода эквивалентны.

В начале 80-х годов кабинет располагал двумя вычислительными машинами М-220. Он, как и другие подразделения сектора физических методов, наряду с проведением собственных исследований, выполнял заказы лабораторий Института на проведение различных работ, требующих расчетов на ЭВМ. Количество таких заказов все возрастало, расширялся и фронт собственных исследований, выполняемых сотрудниками кабинета. Была приобретена ЭВМ ЕС-1045, а кабинет преобразован в лабораторию математического моделирования физико-химических процессов. Заведующим стал А.Г.Гривцов.

Работы лаборатории до начала 90-х годов

Продолжались исследования динамики полимерных систем в тесном сотрудничестве с ИХФ (там эти работы выполнял бывший аспирант А.Г.Гривцова М.А.Мазо) и НИВЦ (ныне Институт математических проблем РАН в Пущино, группа бывшего дипломника А.Г.Гривцова Н.К.Балабаева) [20,21]. Появилось и новое направление исследований, выполнявшихся в сотрудничестве с этими же коллективами.

Двумерное стеклование

При исследовании двумерной системы, состоящей из частиц двух сортов (масса более крупных частиц вдвое превышает массу более мелких), выяснилось, что ее охлаждение не приводит к образованию упорядоченной кристаллоподобной структуры ([2], стр.100-104). При температурах, когда диффузионное движение еще не прекратилось полностью, не наблюдается корреляции между средним квадратом смещения частиц и их свободным объемом [22]. Обнаружено коллективное вихреобразное движение частиц. Было проведено изучение сдвиговой деформации застеклованной системы. Эта деформация моделировалась внешней силой, приложенной к частицам, находящимся в контакте с жесткими стенками, ограничивающими систему. К частицам, находящимся у противоположных стенок, прикладывались силы, равные по величине и противоположные по направлению. Зависимость сдвиговой нагрузки σ от сдвиговой деформации γ зависит от условий проведения численного эксперимента (варьировалась зависимость σ от времени). В разных опытах резкий скачок производной $d\gamma/d\sigma$, означающий переход к пластическому течению, происходит при разных значениях γ и σ , но всегда в один и тот же момент времени, примерно через 7 пс после включения внешней силы. Такое поведение можно объяснить тем, что σ превосходит предел текучести, хотя много меньше силы межмолекулярного взаимодействия. Переход в пластическое течение связан с неустойчивостью коллективных движений. Предел текучести, возможно, является пределом устойчивости системы вихреподобных колебаний [23-24]

Концепция собственных структур

Результатом численного эксперимента (как динамического, так и статистического, т.е. проведенного методом Монте-Карло) является получение списков координат атомов исследуемой системы. Это поставило вопрос о создании единой концепции структуры конденсированных фаз вещества — кристаллов, жидкостей, аморфных тел — на атомном уровне. Но информация о структуре кристаллов получается в результате длительных дифракционных экспериментов и представляет собой список симметрически независимых координат атомов в элементарной ячейке и закон размножения этих координат (пространственная группа и параметры элементарной ячейки). Этот список является результатом усреднения положений атомов по времени и по всем элементарным ячейкам исследуемого кристалла. Если рассматривать мгновенные структуры кристалла (а это стало возможным благодаря численному эксперименту), то мы увидим, что они не обладают фундаментальными свойствами кристаллов — симметрией и периодичностью. Только усредненные, идеализированные структуры кристаллов обладают этими свойствами. Было естественно предположить, что при рассмотрении подобных идеализированных структур некристаллических систем (жидкостей, аморфных тел) также будет проще выявить некие фундаментальные принципы их организации, чем при рассмотрении мгновенных структур — сырого материала численных экспериментов. Впервые идея о необходимости рассмотрения двух уровней структур жидкостей была высказана И.З.Фишером [25]. Эйзенберг и Кауцман в своей известной монографии [26] предложили называть мгновенные структуры I-, а идеализированные V-структурами. Последний термин предполагает, что эти структуры получаются путем усреднения по колебаниям (vibrations). В ту докомпьютерную эпоху все эти рассуждения не могли не быть умозрительными построениями. Когда исследователи, проводящие компьютерные эксперименты, получили в свои руки списки координат, стало ясно, что усреднение достаточно представительного набора этих координат в случае жидкости не может привести к физически осмысленной структуре. Было бы логично идеализированной структурой, соответствующей данной мгновенной конфигурации, считать структуру, соответствующую ближайшему локальному минимуму в конфигурационном пространстве [27]. Стиллингджер и Вебер искали такой минимум путем зануления скоростей в ходе молекулярно-динамического численного эксперимента [28,29], автор этой статьи — при помощи резкого понижения температуры в ходе моделирования методом Монте-Карло (при этом сильно уменьшив шаг максимального смещения и поворота молекул). Такие «охлажденные» структуры было предложено называть F-структурами [30,31] (от «frozen», замороженные). Оказалось, что процедура получения F-структур требует заметно меньше затрат машинного времени, чем метод Стиллингджера-Вебера, что в те времена было весьма актуально. Автор этих строк называл области в конфигурационном пространстве, соответствующие одной F-структуре, областями Стиллингджера-Вебера [30,31]. В литературе этот термин не прижился. За этими областями закрепилось словосочетание «inherent structure basin» (бассейн собственных структур). В 80-е годы проблему собственных структур автор интенсивно обсуждал с Ю.И.Наберухиным, предложившим много плодотворных идей и оригинальную классификацию собственных структур [32]. См. также [33] и более поздние публикации [34,35].

Гидратация фрагментов нуклеиновых кислот

Система нуклеиновые кислоты — вода моделировалась методом Монте-Карло. Работы проводились совместно с группой В.И.Полтева (Институт биофизики, ныне — Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино). Была предложена единая система атом-атомных потенциальных функций, описывающих взаимодействия молекул воды друг с другом и с атомами нуклеиновых кислот [36]. Была исследована гидратация отдельных оснований, их комплементарных пар и спиралевидных стопок комплементарных пар [36-42]. Пуриновые основания были метилированы по N7, пиримидиновые — по N1. При комнатных температурах модули полных потенциальных энергий систем основания — вода образуют ряд $C > G > U > A$. При рассмотрении F-структур U и A меняются местами. Ряд по энергии взаимодействия молекул воды с основаниями иной: $G > C > A > U$. Полученные результаты показали, что гуанин сильнее взаимодействует с молекулами воды, чем остальные основания, но он и «портит» воду сильнее. При моделировании систем комплементарные пары оснований — вода, выяснилось, что пара GC, в соответствии с общепринятым мнением, сильнее взаимодействует с водой. С другой стороны эта пара сильнее и на большем расстоянии, чем пара AU, «портит» воду [38,39]. Здесь, видимо, ключ к объяснению парадокса, широко обсуждавшегося в 80-е годы: почему, несмотря на то, что пара GC сильнее гидратирована, в полимере поли(AT) связанной незамерзающей воды больше, чем в поли(GC)

[43]. При моделировании гидратации стопок комплементарных пар выводы о различии в энергии гидратации пар AU и GC и об их влиянии на воду подтверждаются, причем это различие более ярко выражено, чем для изолированных пар. Исследована топология сеток водородных связей вода-вода и функциональные группы оснований-вода. Молекула воды с большей вероятностью образует водородные связи одновременно с двумя функциональными группами, если расстояние между ними лежит в пределах 4-5 Å. Таких расстояний между функциональными группами больше, если пары оснований в стопке расположены так, как в А-форме ДНК, чем так, как в В-форме. Соответственно, и молекул воды, одновременно гидратирующих две функциональных группы в гидратной оболочке А-подобной стопки, больше. Это наблюдение позволяет утверждать, что принцип экономии воды, предложенный Зэнгером, Хантером и Кеннард [44] для гидратации фосфатных групп, может быть распространен и на гидратацию оснований [41,42].

Молекулы воды в щелевидной поре активного угля

Исследование проводилось методом Монте-Карло. Температура системы было 300 К. Модель микропоры представляла собою два параллельных фрагмента слоя из структуры графита, содержащих по 96 атомов углерода. В некоторых численных экспериментах фрагменты графитовых слоев содержали карбонильные группы. Зависимость средней потенциальной энергии одной молекулы воды от расстояния от одной из стенок имеет один минимум, если расстояние между стенками микропоры меньше 7 Å. В более широких щелях эта зависимость имеет два минимума, отстоящих от ближайшей стенки на 3,3 Å. Высота барьера между минимумами и расстояние между ними линейно растет с увеличением ширины щели. Молекулы воды, находящиеся вблизи стенок, обращены преимущественно атомами водорода в сторону стенок [45,46].

При моделировании системы при помощи метода Монте-Карло невозможно определить ее динамические характеристики. Но коэффициент поперечной диффузии для молекул в щели может быть оценен по формуле, предложенное А.Г.Гривцовым и др. [47]:

$$D = (kT)^{3/2} / (\sqrt{m} \langle F^2 \rangle),$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, m — масса молекулы, F — средняя сила, действующая на молекулу в направлении, диффузия вдоль которого нас интересует. При известном потенциале сила легко рассчитывается и усредняется в методе Монте-Карло, так как выражается простой аналитической формулой. Зависимость коэффициента диффузии одной молекулы воды от ширины щели проходит через максимум при 8,2 Å. Высота потенциального барьера для щели такой ширины составляет кТ. Если между графитовыми фрагментами находится шесть молекул воды, то они образуют кластер. Коэффициент самодиффузии молекул в таком кластере заметно меньше, чем у одиночных молекул. В случае шести молекул в щели максимум коэффициента диффузии выражен гораздо резче и приходится на 7 Å. Наблюдается второй размытый максимум при ширине около 10 Å. В микропору помещался также кластер из 19 молекул воды. При увеличении ширины щели до 9,2 Å число водородных связей монотонно растет с шириной щели. Дальнейшее увеличение ширины не влияет на число водородных связей. В узких щелях (<8,5 Å) водородные связи препятствуют оптимальной ориентации молекул. В более широких щелях эти связи способствуют локализации молекул вблизи углеродной поверхности [46] (см. также [49]). Если в графитовом слое присутствуют карбонильные группы, то они образуют водородные связи с молекулами воды, что приводит к уменьшению числа связей вода-вода.

Моделирование воды и противоионов в полостях цеолитов

Методом Монте-Карло моделировалась система цеолит типа А — ионы Na^+ или K^+ — вода. [49,50]. Независимая ячейка содержала 24 атома Si и Al (эти атомы не различались, им был приписан заряд +1 и средние для атомов этих двух элементов параметры потенциалов взаимодействия), 48 атомов O (заряд -0,75), 12 обменных катионов (Na^+ или K^+) и одну крупную α -полость, в которую помещалось от 0 до 24 молекул воды. Разность средней потенциальной энергии системы, содержащей молекулы воды, и системы без молекул воды при заполнениях три и меньше молекулы на полость более отрицательна для натриевой формы цеолита, чем для калиевой. Если в полости содержится четыре и более молекулы, эта разность более отрицательна для калиевой формы. Такая инверсия избирательности цеолита связана с тем, что энергия взаимодействия воды с каркасом цеолита почти не зависит от заполнения в случае калиевой формы и сильно уменьшается по абсолютной величине

не при увеличении заполнения от двух до четырех молекул воды на полость в случае натриевой формы. Распределение энергии взаимодействия молекул воды с каркасом при больших заполнениях бимодально для натриевой и унимодально для калиевой формы. При всех заполнениях молекулы воды почти никогда не образуют водородных связей друг с другом. При заполнениях меньше 22 молекулы на полость нет молекул воды, не связанных хотя бы с одним катионом. Впоследствии было проведено исследование кальциевой формы цеолита А, показавшее, что зависимость его свойств от степени заполнения больше напоминает натриевую, чем калиевую форму [51].

Гидратация ионов

Применение концепции F-структур к кластерам, образованным ионами Na^+ или K^+ и молекулами воды, позволило продемонстрировать, что существует очень небольшое число типов структур первой гидратной сферы. [30,52]. Найдено только две структуры гидратной оболочки Na^+ : с координационным числом (КЧ) 6 (почти правильный октаэдр) и 7 (одна из вершин октаэдра «расщепилась» на две). Для K^+ найдено три структуры с КЧ 6, 7 и 8. Октаэдр вокруг K^+ менее правильный, чем вокруг Na^+ . Расстояния между ионом и атомом кислорода молекул воды увеличивается с ростом КЧ. В октаэдре $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ оно составляет 2,41 Å, а в комплексе $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_7$ – 2,51 Å. Среди F-структур кластеров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ наинизшей энергией обладают (а, следовательно, и чаще всего образуются) кластеры с КЧ=6. Соответственно для кластеров $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n$ наиболее вероятны кластеры с КЧ=7. В работах [30,52] приводятся данные для кластеров с $n \leq 15$. Полученные в них выводы подтверждаются и для более крупных кластеров [35].

Работы лаборатории 1991–2005 годов по компьютерному моделированию молекулярных систем

В январе 1991 года скончался А.Г.Гривцов. В последние годы жизни он помимо активного участия в работах по моделированию динамики полимеров и стекол занимался усовершенствованием алгоритма моделирования динамики систем, содержащих молекулы воды с жесткими связями. Компьютерные программы, использующие этот алгоритм, до сих пор используются в работах лаборатории. А.Г.Гривцов инициировал работы по моделированию динамики водных кластеров и принимал активное участие в них ([2], стр. 78-87), [53, 54]. Эти работы, в том числе по динамическому критерию водородных связей, были продолжены в годы, последовавшие за его кончиной, когда лабораторию возглавил автор этой статьи.

Критерии и времена жизни водородных связей

Геометрический и динамический критерии. При моделировании систем, содержащих молекулы, способные участвовать в водородных связях, очень важно знать, какие именно атомы участвуют в этих связях. В работах большинства зарубежных исследователей, начиная с пионерских работ Рахмана и Стиллинджера [55], при моделировании жидкой воды использовался энергетический критерий. Считалось, что между молекулами существует водородная связь, если энергия их взаимодействия превышает по модулю величину v_{HB} . Эта величина выбиралась из интуитивных соображений или произвольно. В наших работах использовался геометрический критерий [27,31]. Принималось, что водородной связью соединены молекулы воды, расстояние между атомами кислорода которых меньше величины $R_{\text{OO}}^{\text{max}}$, а одно из расстояний между атомами кислорода водорода (принадлежащих разным молекулам) меньше $R_{\text{OH}}^{\text{max}}$. Иногда вместо величины $R_{\text{OH}}^{\text{max}}$ использовался угол $\text{O-H}\dots\text{O}$ α_{min} . Значения этих параметров выбирались на основе данных о конфигурациях водородных связей в структурах кристаллов. Но структуры кристаллов – это идеализированные собственные структуры. Недаром Ю.И.Наберухин с некоторой категоричностью утверждал, что водородная связь может быть определена только для собственных структур [32]. В наших работах по моделированию гидратации ДНК [38-42] и в [31] принималось, что $R_{\text{OO}}^{\text{max}}=3,2$ Å, а $R_{\text{OH}}^{\text{max}}=2,4$ Å. При моделировании водных кластеров [52] использовался более «мягкий» критерий $R_{\text{OO}}^{\text{max}}=3,3$, $R_{\text{OH}}^{\text{max}}=2,6$ Å. Д.Л.Тытик тщательно проанализировал ранговые распределения расстояний $\text{O}\dots\text{O}$ и $\text{O}\dots\text{H}$ в микрокапле воды из 216 молекул [56] (рис. 1). Распределения были найдены из мгновенных конфигураций, полученных в ходе молекулярно-динамического моделирования, проведенного с использованием потенциальных функций, предложенных в [36]. Положение перегибов на кривых говорят в пользу более «мягких» геометрических критериев. Заодно был получен и энергетический критерий для этой модели взаимодействия: $v_{\text{HB}} = -2,5$ ккал/моль.

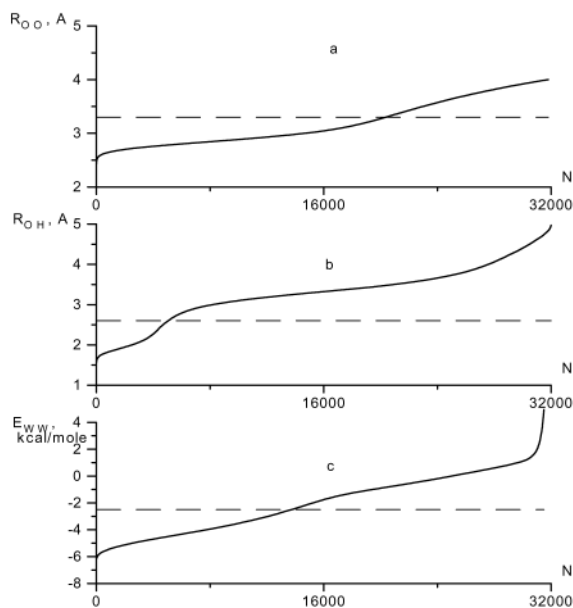


Рис.1. Ранговые распределения длин О...О (а), О...Н (б) и парных энергий взаимодействия (с). Микрокапля (H_2O)₂₁₆, $T=300$ К

Динамический критерий. Если энергетические критерии и некоторые варианты геометрических критериев использовались в работах других исследовательских групп, то динамический критерий был предложен и разработан в наших работах и применялся только в них. В работе [53] (см. также [2]) приводились результаты моделирования динамики малых (14-16 молекул) кластеров воды. Были проанализированы зависимости парных энергий взаимодействия молекул от времени. Эти зависимости представляют собою квазипериодические функции с периодом около 0,1 пс. Было предложено считать, что кратковременные «всплески» энергии (при которых величина энергии иногда становилась даже положительной) не являются разрывами связей, а просто их флуктуациями, когда амплитуда ко-

лебаний энергии заметно превосходит среднее значения. Аналогично, ситуацию, когда парная энергия в течение короткого времени соответствовала энергии водородной связи, предлагалось не считать образованием связи. Таким образом, утверждалось, что для того чтобы делать вывод, о том, соединены ли данные две молекулы водородной связью, надо иметь информацию не только о системе в данный момент времени (т.е. об I-структуре), но и об ее прошлом и будущем. В работах [2] (стр.204-233), [56] анализировались аналогичные временные зависимости не только парных энергий, но и расстояний О...О и О...Н, причем моделировался уже более крупный кластер из 216 молекул (т.е. фактически микрокапля). Однако динамический критерий еще не был облечен в количественную форму. Это стало возможным только после того, как Д.Л.Тытик проанализировал ранговые распределения времен жизни водородных связей (т.е.длительностей эпизодов, когда расстояния О...О и О...Н были короче $R_{\text{OO}}^{\text{max}}$ и $R_{\text{OH}}^{\text{max}}$). Исследовалось также ранговое распределение длительностей эпизодов между двумя разрывами связи, в течение которых данный протон не участвовал в связи (времена «нежизни» водородных связей). Для построения этих распределений при помощи специальной компьютерной программы анализировались временные зависимости расстояний между всеми парами молекул в микрокапле из 216 молекул воды. Оказалось, что на обоих распределениях (времен жизни и «нежизни» водородных связей) имеется перегиб, приходящийся на 0,08 пс [57]. Этот перегиб можно принять за естественную границу между эпизодами, которые можно считать разрывом и возникновением водородных связей или случайными флуктуациями межатомных расстояний. Величина 0,08 пс чуть-чуть меньше среднего периода колебаний атомов кислорода двух молекул воды, соединенных водородной связью (0,1 пс). Пример зависимости расстояния между атомами кислорода неких двух молекул воды

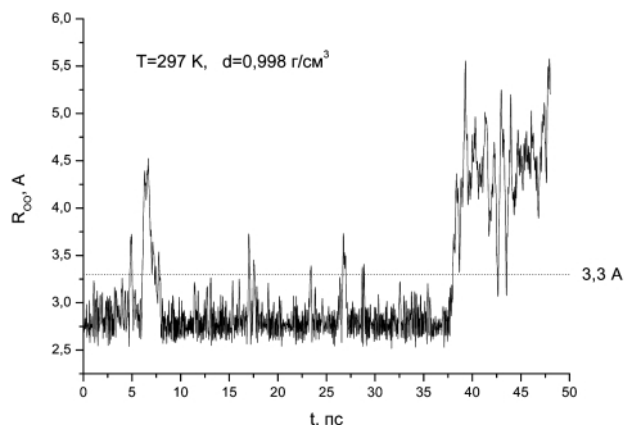


Рис. 2. Зависимость расстояния между атомами кислорода от времени. Моделировалась система из 768 молекул воды в независимой ячейке с периодическими граничными условиями. Температура (T) и плотность (d) указаны на рисунке. Пунктиром показано значение $R_{\text{OO}}^{\text{max}}$. Примерно на 6-ой пикосекунде произошел разрыв связи, длившийся около 0,7 пс, что намного больше величины 0,08 пс, принятой нами за динамический критерий. На 38-ой пс связь снова разорвалась и не восстанавливалась до конца численного эксперимента. Короткие эпизоды на 43-й и 44-й пс были слишком кратковременны, чтобы считать их водородными связями. В районе 5-ой пс связь разорвалась на 0,24 пс, что более чем вдвое превосходит динамический критерий. Длительность некоторых из кратковременных разрывов связи между 8-ой и 38-ой пс немного превышала 0,08 пс, но было бы целесообразно считать, на протяжении всего этого интервала между данными молекулами существовала водородная связь

приведен на рис. 2. Компьютерный эксперимент длился 48 пс. До его начала между этими молекулами существовала водородная связь. Она прерывалась на короткое время несколько раз, пока не разорвалась окончательно на 38-ой пс. Из этих коротких разрывов только эпизод в районе 5 пс определенно можно назвать истинным разрывом (он длился около 0,34 пс). Остальные разрывы скорее следуют считать флуктуациями, хотя длительность некоторых из них и превышает принятый нами критерий. Необходимо отметить, что чем больше амплитуда колебаний расстояния O...O, тем больше период их колебаний. По-видимому, динамический критерий еще нуждается в дальнейшем уточнении. Короткие эпизоды, в течение которых на рис. 2 расстояние O...O было меньше 3,3 Å (на 43-ей и 44-ой пс) были слишком мимолетны, чтобы считать их водородными связями. Среднее время жизни водородной связи в микрокапле, определенное с учетом динамического критерия, составило 1,53 пс. Самая долгоживущая водородная связь в микрокапле существовала 23 пс. 56% водородных связей существовало в течение более 1 пс. В объемной фазе столь подробного исследования времен жизни не проводилось, но водородные связи существовали в ней и более длительное время. Соответственно, и среднее время их жизни должно быть несколько больше.

Типы координации молекул воды и время их жизни.

В работе [31] было предложено координацию молекул воды обозначать символом A_mD_n , где индексы m и n показывают, в каком числе водородных связей данная молекула выступает в качестве акцептора (A_m) и донора (D_n) водородных связей. В этой работе сравнивалась координация молекул в I- и F-структурах жидкой воды. Поскольку моделирование проводилось с помощью метода Монте-Карло, для поиска водородных связей динамический критерий применен быть не мог. Тип координации для ансамбля I-структур определялся при помощи геометрического критерия $R_{OO}^{\max}=3,2$ Å, $R_{OH}^{\max}=2,4$ Å.

В этом ансамбле (300 К, 64 молекулы в независимой ячейке с периодическими граничными условиями) было обнаружено 18 разных типов координации, вероятность которых превышает 0,01%. 44,4% молекул относятся к типу A_2D_2 (два донора, два акцептора – нормальная тетраэдрическая координация). Только 0,016% молекул не участвовало ни в одной водородной связи. 1,73% молекул участвуют в вилочковых (бифуркатных) связях, т.е. в таких, когда один протон образует связи более чем с одним акцептором одновременно. В F-структурах число различных типов координации сократилось до 5, число молекул типа A_2D_2 выросло до 72%, а число бифуркатных связей осталось примерно тем же – 1,6%. Поскольку F-структуры отвечают локальным минимумам потенциальной энергии, сохранение в них бифуркатных связей означает, что эти связи не являются некими переходными состояниями. Об этом же говорит и то, что бифуркатные связи встречаются в кристаллах. Изучение типов координации в I- и F-структурах воды было продолжено в [42]. В статье, помещенной в сборнике, посвященном А.Г.Гривцову [2] (стр. 204-234, см. также [34]), Маленков и Тытик проводят сравнение распределения молекул по типам координации в двух разных F-структурах кластера $(H_2O)_{64}$. Молекул с координацией A_2D_2 в F-структурах кластера, естественно, меньше (около 40%), чем в F-структурах объемной фазы, поскольку молекулы на поверхности кластера участвуют в меньшем числе связей, чем внутри его. В этой статье приводятся также данные о распределении молекул по типам координации в объемной воде разной плотности. При уменьшении плотности от 1 до 0,85 г/см³ сильно возрастает доля молекул A_2D_2 (с 56 до 79%) и уменьшается доля молекул с «неправильной» координацией, в том числе участвующих в бифуркатных связях (с 9,9 до 2,3%). Молекулярно-динамические траектории воды при разных плотностях были получены в Дортмундском университете (Германия) и любезно предоставлены А.Гайгером. Моделирование проводилось при $T=300$ К с использованием потенциала ST2.

Таблица 1. Типы координации молекул воды в микрокапле воды $(H_2O)_{216}$

Тип координации	Вероятность %	Самое длинное время жизни, пс	Среднее время жизни, пс	Доля времен жизни длиннее 1 пс, %
A_0D_1	0,65	1,84	0,30	4
A_0D_2	0,47	1,07	0,24	0,6
A_1D_0	1,19	2,73	0,31	4,8
A_1D_1	13,78	5,06	0,47	10,9
A_1D_2	19,45	4,89	0,43	8,0
A_1D_3	0,16	0,41	0,16	0
A_2D_0	0,44	1,89	0,22	1,7
A_2D_1	12,43	5,21	0,38	6,7
A_2D_2	43,79	7,35	0,69	21,1
A_2D_3	0,75	0,62	0,19	0
A_2D_4	0,0007	0,13	0,13	0
A_3D_0	0,009	0,33	0,16	0
A_3D_1	0,54	0,79	0,19	0
A_3D_2	6,16	2,23	0,31	1,8
A_3D_3	0,09	0,43	0,16	0
A_4D_1	0,002	0,25	0,24	0
A_4D_2	0,06	0,67	0,18	0
A_4D_3	0,002	0,25	0,2	0

Времена жизни типов координации. Для изучения времен жизни типов координации, как и в случае времен жизни водородных связей, были проанализированы ранговые распределения этих времен, определенных с учетом динамического критерия водородных связей. Для построения ранговых распределений были использованы результаты моделирования динамики микрокапли (H₂O)₂₁₆ [58]. В табл. 1 приведены сведения о вероятностях и временах жизни типов координации.

Из табл. 1 видно — чем чаще встречается тип координации, тем дольше он живет (тем больше как среднее, так и самое долгое из найденных времен жизни). Распределения времен жизни типов координации, как и времен жизни водородных связей, очень широкие. Среднее время жизни данного окружения молекулы в микрокапле при комнатной температуре составляет 0,54 пс. В объемной фазе оно должно быть несколько больше.

Полимерная молекула, адсорбированная на поверхность

Совместно с сотрудниками кафедры физики кристаллов и полимеров физического факультета МГУ различными методами, в том числе методом Монте-Карло, исследовали свойства полимерной цепи из звеньев одного или двух сортов с исключенным объемом, адсорбированную на плоскую поверхность. Для этого применяли решеточную модель полимерной цепи. Характеристики однородной адсорбированной цепи (длины адсорбированных участков, петель и хвостов, критическая энергия адсорбции) были сосчитаны теоретическими методами в среднеполевом приближении на основе представлений полимерной цепи в решетке препятствий [59-61]. Для определения тех же характеристик у сополимера из звеньев двух сортов было проведено моделирование адсорбции полимерной цепи методом Монте-Карло в рамках модифицированной решеточной модели цепи с переменной длиной связи и исключенным объемом [62,63]. Звенья сорта А притягивались к адсорбирующей поверхности, в то время как для звеньев сорта Б это была просто непроницаемая поверхность. Рассматривалось три вида первичной структуры сополимера: (1) случайное распределение звеньев сорта А, но число блоков из звеньев сорта А в цепи может быть любым; (2) распределение со случайной длиной блоков, когда задана доля звеньев сорта А и число блоков из звеньев сорта А и (3) некоторое полученное специальным образом «настроенное на адсорбцию» распределение блоков из звеньев А и звеньев Б по длинам. Оказалось, что критическая энергия адсорбции в третьем случае действительно самая низкая, труднее происходит адсорбция цепей второго типа, а цепи первого типа адсорбируются хуже всех — для них энергия адсорбции самая низкая.

Энергии гидратации молекул и ионов

В 1980-е годы, когда разрабатывалась система потенциальных функций для расчета межмолекулярных взаимодействий в водных системах еще не было возможности провести наиболее прямую и очевидную проверку их адекватности: рассчитать теплоты растворения молекул и ионов и сравнить их с экспериментальными данными. В то время численный эксперимент, требующий расчета монтекарловских цепочек длиной в несколько миллионов конфигураций для систем, содержащих несколько сот молекул, можно было провести лишь в немногих лабораториях мира. В середине 1990-х годов нам представилась возможность провести подобные расчеты, используя компьютеры двух исследовательских групп США. Методом Монте-Карло рассчитывались системы основания нуклеиновых кислот (метилированные урацил, аденин, гуанин, цитозин) — 400 молекул воды с периодическими граничными условиями [64,65]. Для расчета использовались наряду с потенциалами, предложенными в [36] популярные в то время системы потенциальных функций Вайнера-Коллмена [66] и Йоргенсена [67]. Энергии гидратации, рассчитанные как разности потенциальных энергий чистой воды и систем вода — азотистое основание, сравнивались с экспериментальными данными (разностями между теплотой растворения и теплотой сублимации основания). Потенциалы [36] лучше воспроизводят экспериментальные данные. Также можно сказать об энергии гидратации Na⁺ и K⁺ [68]. Предложенные нами потенциалы дают лучшее согласие с экспериментом, чем в работах других авторов.

Расчет сил, обусловленных растворителем

Представление о «силах, обусловленных растворителем» (solvent-induced forces, SIF), было введено супругами М.У.Пальма и М.Б.Пальма-Витторелли и их сотрудниками в качестве обобщения понятия гидрофобных взаимодействий [69,70]. Идея о SIF уходит своими корнями в 30-е годы XX века (краткую историю вопроса см. [71]). В 1993–1994 годах автор участвовал в разработке этой идеи во время пребывания в Институте междисциплинар-

ных приложений физики в Палермо (Италия) [72]. Проводилось молекулярно-динамическое моделирование воды, в которую помещали две неподвижные гидрофобные частицы (атомы неона). Взаимодействия между молекулами во-

ды описывались потенциалом ST2. Независимая периодическая ячейка содержала 729 молекул. На каждом шаге интегрирования рассчитывались силы, действующие на эти частицы со стороны молекул воды. В процессе расчета силы суммировались. Для получения надежных величин SIF необходимо, чтобы длина молекулярно-динамической траектории составляла несколько сотен пс. Силы направлены таким образом, что они стремятся приблизить частицы друг к другу. Силы возрастают с уменьшением расстояния между гидрофобными частицами и достигают максимума вблизи максимума сил, обусловленного вандерваальсовым взаимодействием. Величины SIF в максимуме примерно на порядок превышает величину максимума сил взаимодействия этих частиц в вакууме. Максимум сил наблюдается на больших расстояниях, чем минимум потенциальной энергии (так как силы являются первой производной энергии по расстоянию). При помещении третьей частицы вблизи одной из двух частиц сила, действующая со стороны растворителя на первые две частицы, возрастает в значительно большей степени, чем можно было бы ожидать из правил сложения сил, известных в механике. Хотя, конечно, никто не мог ожидать, что SIF будут подчиняться правилу параллелограмма, огромная неаддитивность этих сил (табл. 2) не является тривиальной. SIF можно рассчитать и другим способом, из распределения вероятности нахождения частиц растворителя в пространстве вокруг фиксированных частиц растворенного вещества. Оба способа дают, естественно, одинаковые результаты.

Таблица 2. Компоненты SIF, действующие на атомы растворителя 1, 2 и 3 [72]

	Расстояние	Атом 1		Атом 2		Атом 3	
		F _{x,1}	F _{y,1}	F _{x,2}	F _{y,2}	F _{x,3}	F _{y,3}
Пара (1,2)	3,47	27	0	27	0	-	-
Пара (2,3)	4,2	-	-	0	9	0	9
Тройка (1,2,3)	-	24	17	37	24	14	7
Неаддитивный Вклад	-	-	17	10	16	14	-

Структурная и динамическая неоднородность воды

Рассмотренные выше широкие распределения времен жизни водородных уже говорят о динамической неоднородности жидкой воды. В ней существует сравнительно небольшое количество комплексов из двух или более молекул, связи между которыми существуют в течение времени, заметно большего, чем среднее время жизни связей. Эти комплексы совершают диффузионное движение как единое целое. За время существования таких комплексов соседние молекулы, окружающие их, успевают много раз смениться. Неоднородность такого рода не может быть выявлена при анализе одной мгновенной конфигурации или не упорядоченного по времени ансамбля I-структур (полученного, например, методом Монте-Карло). Как и в случае динамического критерия водородной связи, для того, чтобы обнаружить подобную неоднородность, необходимо знать прошлое и будущее данной конфигурации.

Структурная неоднородность. Исследование структурной неоднородности проводилось совместно с группой Ю.И.Наберухина (ИХКиГ СО РАН, Новосибирск). В работах [58,73-78] было показано, что существует структурная неоднородность воды, проявляющаяся в неравномерном размещении в пространстве молекул с близкими значениями параметров, характеризующих их локальное окружение. В качестве таких параметров использовались индекс тетраэдричности τ , объем многогранника Вороного ОМВ, потенциальная энергия молекул E_{pot} . Индекс тетраэдричности вычислялся по формуле:

$$\tau = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1+1}^6 (l_i - l_j)^2 / 15 \langle l^2 \rangle,$$

где l_i и l_j – длина ребер тетраэдра, в вершинах которого находятся атомы кислорода четырех молекул, ближайших к данной молекуле воды; $\langle l^2 \rangle$ – средняя длина этих ребер. Величина τ характеризует степень отклонения формы тетраэдра от идеальной (для идеального тетраэдра $\tau=0$), т.е. степень нерегулярности ближайшего окружения молекулы. ОМВ характеризует локальную плотность вокруг данной молекулы. Образно говоря, величина, обратная ОМВ, представляет собой плотность одной молекулы. Многогранники Вороного [79] строились для системы точек, образованной центрами атомов кислорода молекул воды. Для построения многогранников Вороного, расчета их объемов и изучения распределения в пространстве молекул

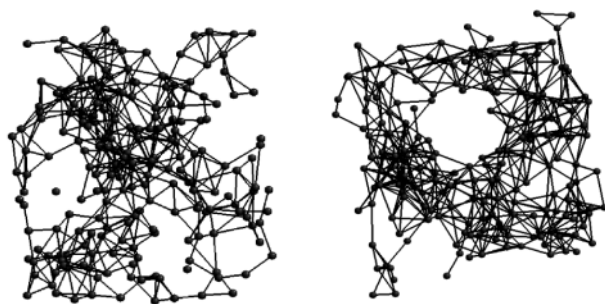


Рис. 3. Неоднородность распределения в пространстве молекул с малыми (слева) и большими (справа) значениями объемов многогранников Вороного. Сильно переохлажденная сжатая вода (модель аморфного льда высокой плотности). $T=102$ К, $d=1,17$ г/см³. 576 молекул в независимой ячейке. Слева: $OMB < 24,5 \text{ \AA}^3$ (212 молекул, 37%); справа: $OMB > 26 \text{ \AA}^3$ (217 молекул, 38%)

с определенными значениями τ , OMB и E_{pot} использовались компьютерные программы, разработанные В.П.Волошиным (ИХКиГ СО РАН, Новосибирск). Если выбрать молекулы с малыми значениями этих параметров, то окажется, что они группируются в разветвленные кластеры, пронизывающие весь объем системы. Аналогичным образом группируются молекулы с большими значениями. Порог перколяции для этих кластеров достигается при разных значениях количества выбранных молекул в зависимости от плотности, температуры системы и того, какой рассматривается параметр. Обычно кластеры сливаются в единую систему, когда отобрано около 30% молекул. Поскольку корреляции между параметрами очень слабая [58, 78], системы кластеров, выявляемые из пространственного распределения молекул, различны для разных параметров. Структурная неоднородность была выявлена при моделировании воды при всех исследованных нами температурах и плотностях. Ее можно наглядно показать разными способами. Например, нарисовать все молекулы, параметры которых попадают в выбранный интервал значений и соединить их с соседями на сетке Делоне (рис. 3). Можно также показать молекулы, обладающие как большими, так и малыми значениями параметра и окрасить их в разные цвета. Можно также разбить все молекулы на два равные класса: к первому относятся молекулы со значениями параметра больше, ко второму – меньше некоторой критической величины (рис. 4). В последнем

Таблица 3. Неравномерность окружения молекул с большими и маленькими значениями объемов многогранников Вороного. Температура 298 К, 768 молекул в независимой ячейке

«Большие» молекулы

Среди ближайших соседей		Среднее по 10 конфигурациям	Случайное распределение
«маленьких»	«больших»	%	%
0	4	10,39	6,25
1	3	28,02	25,0
2	2	34,05	37,5
3	1	21,55	25,0
4	0	5,99	6,25

«Маленькие» молекулы

Среди ближайших соседей		Среднее по 10 конфигурациям	Случайное распределение
«маленьких»	«больших»	%	%
0	4	3,64	6,25
1	3	15,76	25,0
2	2	32,10	37,5
3	1	32,65	25,0
4	0	15,85	6,25

«Маленькие» молекулы – молекулы с $OMB < V_c$, «большие» – с $OMB > V_c$. Величины V_c выбирались таким образом, чтобы количество «маленьких» и «больших» в каждой конфигурации было одинаковым (по 384)

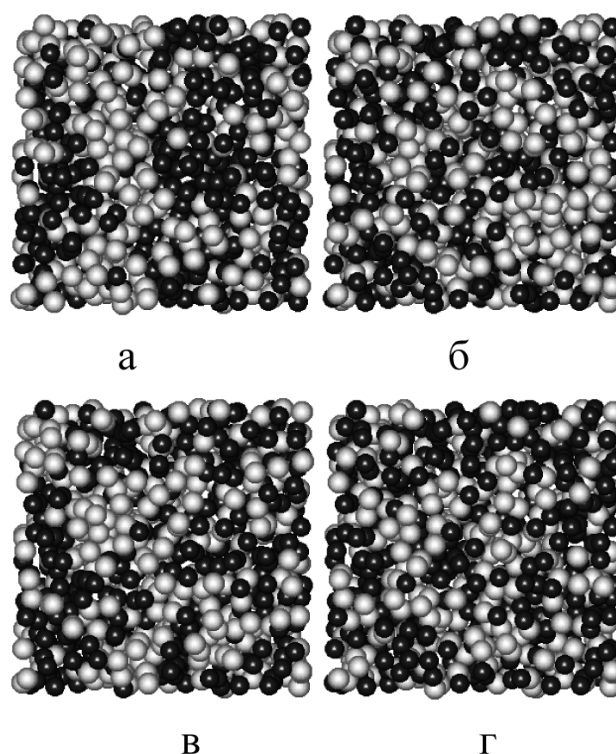


Рис. 4. Размещение в пространстве молекул с малыми (черные шарики) и большими (серые шарики) значениями OMB (а), τ (б) и E_{pot} (в); 50% молекул с малыми и 50% молекул с большими значениями параметров показаны разными цветами. г – черным цветом показаны молекулы с координацией A_2D_2 , серым – остальные молекулы. Все рисунки относятся к одной и той же конфигурации – 768 молекул в независимой ячейке, $d=0,999$ г/см³, $T=297$ К

Поскольку корреляции между параметрами очень слабая [58, 78], системы кластеров, выявляемые из пространственного распределения молекул, различны для разных параметров. Структурная неоднородность была выявлена при моделировании воды при всех исследованных нами температурах и плотностях. Ее можно наглядно показать разными способами. Например, нарисовать все молекулы, параметры которых попадают в выбранный интервал значений и соединить их с соседями на сетке Делоне (рис. 3). Можно также показать молекулы, обладающие как большими, так и малыми значениями параметра и окрасить их в разные цвета. Можно также разбить все молекулы на два равные класса: к первому относятся молекулы со значениями параметра больше, ко второму – меньше некоторой критической величины (рис. 4). В последнем

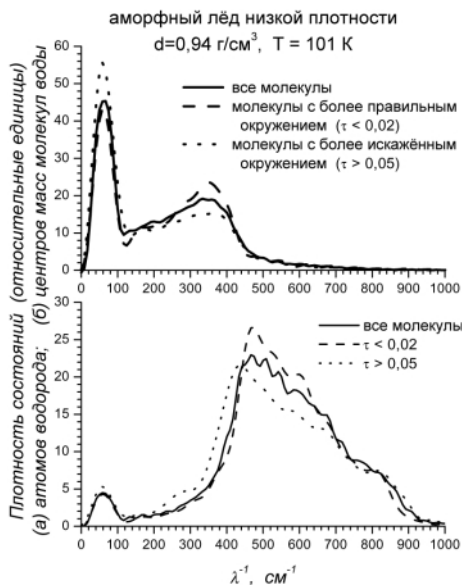


Рис. 5. Зависимость среднего квадрата смещения центра тяжести молекул (R^2) от времени (t) для молекул с разными значениями ОМВ. Вода при нормальных условиях

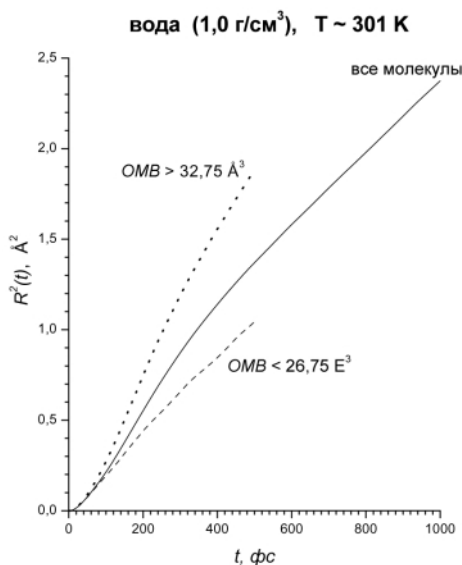


Рис. 6. Плотности состояний колебательных молекул воды с разными значениями индекса тетраэдричности для сильно переохлажденной сжатой воды (модель аморфного льда высокой плотности)

случае группировка молекул, принадлежащих к одному классу, тривиальна: два класса молекул и четыре ближайших соседа. Но вероятность встретить среди соседей молекулу своего класса выше, чем при случайной окраске. Проиллюстрируем это на примере неоднородности размещения в пространстве молекул с большими и малыми значениями ОМВ (табл. 3).

При комнатной температуре и плотности, отвечающей атмосферному давлению, примерно половина молекул относится к типу координации A_2D_2 . Молекулы с такой координацией также имеют тенденцию группироваться друг с другом. Можно ожидать, что динамические свойства молекул будут зависеть от локального окружения.

Динамическая неоднородность такого рода действительно была обнаружена [58, 73-75, 77]. Подвижность у молекул с большими значениями τ и ОМВ больше, чем у молекул с малыми значениями этих параметров. Подвижность характеризовалась наклоном зависимости среднего квадрата смещения центра масс молекул от времени (рис. 5). Здесь говорится о наклоне зависимости $\langle R^2 \rangle(t)$, а не о коэффициенте самодиффузии, так как молекулы сохраняют свои значения параметров ОМВ или τ в течение сравнительно короткого времени и их движение не успевает выйти на диффузионный режим [75]. При низкой температуре, когда диффузия замедлена или вообще не происходит, можно говорить о больших амплитудах колебаний молекул с высокими значениями τ и ОМВ [74, 77]. Плотности колебательных состояний центров масс молекул и атомов водорода тоже зависят от τ и ОМВ (рис. 6). Плотность состояний рассчитывалась путем преобразования Фурье соответствующих автокорреляторов скоростей.

Динамика кристаллических модификаций льда

Вода — одно из наиболее полиморфных веществ в природе. Известно 13 кристаллических модификаций и, по крайней мере, три аморфных (см., например, [80]). В большинстве кристаллических модификаций молекулы воды занимают по два кристаллографически различных положения. Поэтому влияние локального окружения молекул на их динамику в случае кристаллов можно исследовать, не разделяя молекулы на классы по величинам τ , ОМВ или других характеристик. Было проведено моделирование динамики льдов II, III, IV, VI, VIII, IX и XII. Число молекул в независимой ячейке составляло несколько сотен (в случае льда IV ячейка содержала 1536 молекул). Ячейка выбиралась прямоугольная (моноклинный лед V, для которого такую ячейку нельзя выбрать, не моделировался) с параметрами, как можно более близкими друг к другу. Размещение молекул в исходной конфигурации соответствовало экспериментально найденным. Межмолекулярные взаимодействия описывались потенциальными функциями, предложенными в [36]. В ходе численного эксперимента структура кристаллов, в том числе система водородных связей, сохранялась. Кристалл сверхплотной модификации лед VII при моделировании с потенциалами [36] оказался неустойчив. Его протоноупорядоченный вариант лед VIII был более устойчив, но моделирование его удалось провести только при очень низких температурах. В протоноупорядоченных льдах II и IX имеется только два кристаллографически различных сорта молекул воды. Их динамические характеристики — амплитуды колебаний и плотности колебательных состояний — различаются [81, 82]. В остальных протоны занимают свои по-

зициями друг к другу. Размещение молекул в исходной конфигурации соответствовало экспериментально найденным. Межмолекулярные взаимодействия описывались потенциальными функциями, предложенными в [36]. В ходе численного эксперимента структура кристаллов, в том числе система водородных связей, сохранялась. Кристалл сверхплотной модификации лед VII при моделировании с потенциалами [36] оказался неустойчив. Его протоноупорядоченный вариант лед VIII был более устойчив, но моделирование его удалось провести только при очень низких температурах. В протоноупорядоченных льдах II и IX имеется только два кристаллографически различных сорта молекул воды. Их динамические характеристики — амплитуды колебаний и плотности колебательных состояний — различаются [81, 82]. В остальных протоны занимают свои по-

зиции с вероятностью, близкой к 50%, т.е. они протоннеупорядочены. Была создана специальная компьютерная программа, размещающая протоны в таких кристаллах таким образом, чтобы не было преимущественной ориентации молекул, т.е., чтобы суммарный дипольный момент независимой ячейки был равен нулю. Во льдах III, IV, VI, и XII атомы кислорода занимают по два кристаллографически различных положения, но молекулы могут иметь разные ориентации. Динамические характеристики молекул, атомы кислорода которых занимают разные позиции, различаются, но не столь резко, как у протоннеупорядоченных модификаций. Особенно наглядно влияние протонного беспорядка на различие динамики кристаллографически неэквивалентных молекул можно показать, сравнивая динамику молекул во льду III и в его протоннеупорядоченной форме — льду IX [83]. Во льду VI молекулы воды образуют две независимые, вставленные одна в другую, сетки водородных связей. Было проведено моделирование одной из этих независимых сеток. Плотность такой структуры составляла 0,7 г/см³. Структура оказалась устойчивой. Амплитуды колебаний молекул в ней были несколько больше, чем во льду VI, но колебательные спектры изолированной и вставленных одна в другую сеток почти не различались.

Твердые растворы инертных газов во льду II и клатратные гидраты

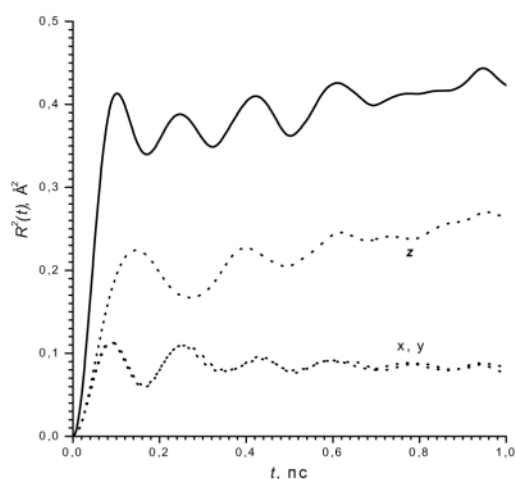


Рис. 7. Зависимость среднего квадрата смещения атомов гелия от времени. Твердый раствор гелия во льду II. Заполнена половина пустот. T ~ 200 К. Сплошная линия — по всем направлениям. Пунктирные линии — вдоль осей x, y, и z. Наклон $R^2(t)$ для смещения вдоль оси z свидетельствует о медленной диффузии гелия в этом направлении [89]

нимают три различные позиции. Динамические характеристики этих молекул немного различаются. Это различие становится менее ярко выраженным при заполнении пустот каркаса атомами аргона. При заполнении уменьшаются амплитуды колебаний молекул воды. Каркас содержит полости двух типов. В малых полостях может разместиться один, в больших — два атома аргона [89].

Гелий растворяется во льду Ih [84,85] и значительно лучше во льду II [86,87]. В последнем случае говорят даже о клатратном гидрате гелия состава (при заполнении всех полостей) $\text{He} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [85]. В работе [88] было высказано предположение о возможности растворения во льду II аргона. Моделирование динамики твердого раствора гелия во льду II показало, что присутствие атомов этого газа сравнительно слабо влияет на динамические характеристики воды [89], что соответствует экспериментальным наблюдениям [90]. При неполном заполнении пустот при температуре около 200 К наблюдается медленная диффузия атомов гелия вдоль оси каналов, образованных пустотами (рис. 7). Диффузия осуществляется путем редких перескоков атомов гелия из пустоты в пустоту. В численном эксперименте атомы аргона не разрушают структуру льда II и не диффундируют в ней при исследованных заполнениях. Присутствие атомов гелия и, особенно, аргона во льду II несколько уменьшает различие в амплитудах колебания молекул воды, занимающих кристаллографически неэквивалентные позиции.

Структура пустого каркаса клатратного гидрата типа II устойчива при моделировании с нашими потенциалами. Молекулы в этом каркасе за-

Заключение

История научных исследований, проводимых в лаборатории математического моделирования, наглядно показывает, как в результате прогресса вычислительной техники возросли возможности компьютерного моделирования молекулярных систем. Если три десятилетия тому назад нужно было обладать большим искусством программирования, чтобы осуществить моделирование системы из нескольких десятков молекул на протяжении десяти пикосекунд, то теперь не составляет труда следить за тысячами молекул в течение сотен и тысяч пикосекунд. Но успех работы, как и раньше, определяется удачной формулировкой вопросов к моделируемой системе.

Литература

1. Alder B.J., Wainwrite T. // J.Chem.Phys. 1957. Vol.27, P.1208.
2. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука. /Под редакцией Ю.К.Товбина 1996, 334 стр.
3. Гривцов А.Г., Тезисы докладов Всесоюзной конференции по проблемам кибернетики. ИМ СО АН СССР. 1969. С.19.
4. Гривцов А.Г. //Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970, С347-348, С352-355.
5. Гривцов А.Г. //Докл. АН СССР. 1970. Т.190. С.868-871.
6. Ющенко В.С., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. //Докл. АН СССР. 1974. Т.215. С.148-151.
7. Ющенко В.С., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. // Там же. Т.219. С162-165.
8. Ющенко В.С., Ергунова Р.М., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. // Алгоритмы и программы. 1975. №3, рег.№П0011392.
9. Гривцов А.Г., Ющенко В.С. // Физико-химическая механика материалов.1976. №1. С.31-34.
10. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч.3. Движение изолированной полимерной цепочки. М., 1972. 38 стр. (Препринт ИПМ АН СССР №4).
11. Гривцов А.Г., Мазо М.А. // Диффузионные явления в полимерах: Тезисы докладов 4-ой Всесоюзной конф. Рига: РПИ, 1981. С.47.
12. Гривцов А.Г. // Тезисы докладов 4-ой Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР. Ч.1. С. 261.
13. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. // Докл. АН СССР. 1975. Т.220. С.1096.
14. Балабаев Н.К., Булатова В.В., Гривцов А.Г. и др. // Математические методы для исследования полимеров: Матер. 2-го Всесоюзного совещания. Пущино: НЦБИ АН СССР. 1982. С.71-81.
15. Мазо М.А., Балабаев Н.К., Луневская Л.В., Гривцов А.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т.277, С.412.
16. Федосеев Д.В., Чужко Р.К., Гривцов А.Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. М.: Наука, 1978. С.60-101.
17. Гривцов А.Г., Маленков Г.Г., Абатуров Л.В. //Молекулярн. биология, 1983. Т.17, №3, стр. 586.
18. Саркисов Г.Н., Маленков Г.Г., Дашевский В.Г. // Журн.структ.химии. 1973. Т.14, С.6.
19. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al.// J.Chem.Phys. 1953. Vol.21. P.1087.
20. Mazo M.A., Oleynik E.F., Balabaev N.K., Lunevskaya L.V., Grivtsov A.G. // Polymer Bull. 1984. Vol. 12. P.303.
21. Mazo M.A., Oleynik E.F., Balabaev N.K., Lunevskaya L.V., Grivtsov A.G. // Physical optics of dynamics phenomena and processes in macromolecular systems. / Ed. B. Sedlacek. Belin; N.Y.: Walter de Greyter, 1985. P.413.
22. Котелянский М.И., Мазо М.А., Гривцов А.Г., Олейник Э.Ф. Молекулярно-динамическое моделирование стеклования и сдвиговой деформации в двумерном стекле. /Препринт ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1988. 26 стр.
23. Котелянский М.И., Мазо М.А., Гривцов А.Г., Олейник Э.Ф. // Расплавы. 1989. №6. С.101.
24. Kotelyansky M.I., Mazo M.A., Oleynik E.F., Grivtsov A.G.// Phys.Status Solidi. 1991. Vol. 166. P.25.

25. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 358 стр.
26. Eisenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Oxford University Press. 1969. 658 p.
27. Маленков Г.Г. //Журн. структ. химии. 1984. Т.25, № 2, С.67.
28. Stillinger F.H., Weber T.A. // J.Phys.Chem. 1983. Vol.87. P.2833.
29. Stillinger F.H., Weber T.A. // J.Chem.Phys. 1984. Vol.80. P.4434.
30. Malenkov G.G. //The Chemical Physics of Solvation. Part A. Chapter 9. / Ed. By R.Doganadze et al. Amsterdam etc.: Elsevier, 1985. P.355-390.
31. Маленков Г.Г., Теплухин А.В., Полтев В.И. //Журн. структ. химии. 1989. Т.30, №4, С.89.
32. Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. //Расплавы. 1987. Т.1. №2, С.71.
33. Наберухин Ю.И. // Структурные модели жидкостей. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1981. 52 стр.
34. G.Malenkov G. // Conference Proceedings of Italian Physical Society, vol.43, Bologna, 1993, ed. M.U.Palma et al., P. 37-41.
35. Naberukhin Yu. Ibid. P.3-6.
36. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomolec.Struct.Dynam. 1984. Vol.2. № 2, P.421.
37. Danilov V.I., Tolokh I.S., Poltev V.I., Malenkov G.G. // FEBS. Letters. 1984. Vol.167, № 2.-P.245.
38. Полтев В.И., Шулюпина Н.В., Теплухин А.В., Маленков Г.Г.// Молекуляр. биология. 1987. Т.21, № 6, С.1600.
39. Teplukhin A.V., .PoltevV.I., Shulyupina N.V., Malenkov G.G.// J. Biomol. Struct. Dyn., 1989. Vol.7, № 1, P.75.
40. Poltev V.I., Teplukhin A.V., Malenkov G.G. // Modelling of molecular structure and properties. 1990. Amsterdam: Elsevier. P.607-616.
41. Теплухин А.В., Полтев В.И., Маленков Г.Г.//Молекулярная Биология 1990. Т.24, № 3, С.832.
42. Poltev V.I., Teplukin A.V., Malenkov G.G. // Int. J. Quant. Chem., 1992. Vol.42, P.1499.
43. Мревлишвили Г.М. //Докл. АН СССР. 1981. т.260. №3. С.761-764.
44. Saenger W., Hunter W.N., Kennard O. // Nature. 1986. V.324. P.385.
45. Маленков Г.Г., Дубинин М.М. // Известия АН СССР. Сер.химическая. 1984. №6. С.1217.
46. Маленков Г.Г., Меркуленко Н.Н.// Известия АН СССР. Сер.химическая, 1988. №8. С.1703.
47. Гривцова Л.А., Гривцов А.Г., Чураев Н.В., Чуйкова Л.Ф. // Коллоидный журнал. 1982. Т.5. С. 969.
48. Маленков Г.Г., Меркуленко Н.Н.// Современные проблемы теории адсорбции. 1995. Москва, РАИМС, Ч.2, С. 276-281.
49. Франк-Каменецкий М.М., Маленков Г.Г. // Докл. АН СССР. 1988. Т.299, № 5, С. 1182.
50. Франк-Каменецкий М.М., Маленков Г.Г. // Известия АН СССР. Сер.химическая. 1989. №8. С.1724-1738.
51. Франк-Каменецкий М.М., Маленков Г.Г. // Журнал структ. химии, 1996. Т.37, №1. С. 88-97.
52. Маленков Г.Г.// Вода в дисперсных системах. Под редакцией Б.В.Дерягина и др. М.: «Химия» 1989, стр.132-147.
53. Маленков Г.Г.,Франк-Каменецкий М.М, Гривцов А.Г. // Журн. структ. химии., Т.28. № 2, С.81.

54. Grivtsov A.G., Tytik D.L., Frank-Kamenetskii M.M. // International Conference on Solution Chemistry. Abstracts of Papers, Jerusalem. 1989. P.102.
55. Rahman A., Stillinger F.H. // J. Chem.Phys. 1971. Vol.55. P.3336.
56. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A.// J.Molec.Liquids, 1999, Vol.82, № 1, P.27.
57. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Известия АН, серия физическая, 2000. Т.64, № 8, С. 1469.
58. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. // J.Molec.Liquids, 2003, Vol.106, № 2-3, pp.179.
59. Желиговская Е.А., Терновский Ф.Ф., Хохлов А.Р. // Теоретич. Математич. Физ. 1988, Т.75. №3. С.451.
60. Khokhlov A.R., Ternovsky F.F., Zheligovskaya E.A. // Physica A. 1990. Vol. 163, № 3, P.747.
61. Khokhlov A.R., Ternovsky F.F., Zheligovskaya E.A. // Macromol. Chem., Theor.Simulation. 1993. Vol.2 . № 2. P.151.
62. Zheligovskaya E.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J.Chem.Phys. 1997. Vol.106. № 20. P.8598.
63. Zheligovskaya E.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Phys.Rev. E. 1999. Vol.59. Vol. 59. № 3. P.3071.
64. Полтев В.И., Гонзалес Э.Х., Теплухин А.В., Маленков Г.Г., Миллер Дж. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 1995, № 7, С. 1381.
65. Poltev V.I., Malenkov G.G., Gonzalez E.J., Teplukhin A.V., Rein J., Shibata M., Miller. J. // J.Biomolec.Struct.Dynam.,1996, Vol. 13, № 4, P. 717.
66. Weiner S.J., Kollman P.A. et al. // J.Comp.Chem. 1986. Vol.7. 230.
67. Jorgensen W.I., Chandrasekar J. et al. // J.Chem.Phys. 1983. Vol.79. P.926.
68. Teplukhin A.V., Malenkov G.G., Poltev V.I. // J.Biomolec. Struct. Dyn. 1998. Vol.16, № 2. P.289.
69. Bruge F., Camalleri M., Fornili S.L., Palma-Vittorelli M.B. // Conference Proceedings of Italian Physical Society, vol.43, Bologna, 1993, ed. M.U.Palma et al., P. 71-74.
70. Fornili S.L., Bruge F // Ibid. P.63-69.
71. Bruge F., Fornili S.L., Palma-Vittorelli M.B. // J.Chem.Phys. 1994. Vol. 101. P. 2401.
72. Bruge F., Fornili S.L., Malenkov G.G., Palma-Vittorelli M.B., Palma M.U. // Chem. Phys. Letters. 1996. Vol. 254. P.283.
73. Наберухин Ю.И., Лучников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А.// Журн. структ. химии. 1997. Т. 38, № 4 С. 718.
74. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.// Там же. 2001, т.42, №5, стр.948-957
75. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Наберухин Ю.И., Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д.И.Менделеева). 2002. Т. XLV, №3, С.31-37.
76. Malenkov G.G. // New kinds of phase transitions: Transformations in disordered substances. /Brazhkin V.V. et al. Eds., Kluwer Academic Publishers, 2002. P.423-435.
77. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.// Журн. структ. химии , 2002, Т.43, № 5, С.844.
78. Malenkov G.G. // Physica A, 2002. Vol.314. № 1-4. P.477.
79. Медведев Н.Н. // Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. 2000. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 209 стр.
80. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии, в печати.

81. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A., Averkiev A.A., Natkaniec I., Smirnov L.S., Bobrowicz-Sarga L., Bragin S.I. // High Pressure Research. 2000, Vol.17. P.273.
82. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Аверкиев А.А. // Журн. структ. химии. 2001. Т.42, №1, С.10.
83. Желиговская Е.А. // Там же. 2003. Т. 44, № 5. С. 897.
84. Kahane A. // Solid State Commun. 1969. Vol.7. P.1055.
85. Намиот А.Ю., Городецкая Л.Е. // Докл. АН СССР. 1970. Т 190, С.604.
86. Londono D., Kuhs W.F., Finney J.L. // Nature. 1988. Vol.332. P.141.
87. Londono D., Finney J., Kuhs W.F. // J.Chem.Phys. 1992. Vol.97. P 547.
88. Маленков Г.Г., Аверкиев А.А., Бобрович-Сарга Л., Брагин С.И., Натканец И., Смирнов Л.С. // Кристаллография. 1999, Т 44, №1. С. 67.
89. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2004, Vol. 48, № 1. P.45.
90. Malenkov G.G., Natkaniec I., Smirnov L.S., Bobrowicz-Sarga L., Bragin S.I. // High Pressure Research, 1999, Vol.16. P.201.