

УДК 538.91

АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ВОДЫ

© 2022 г. В. П. Волошин^{а,*}, Ю. И. Наберухин^а^аИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: voloshin@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 18.01.2022 г.

Методом молекулярной динамики рассчитаны автокорреляционные функции поступательной и вращательной скорости жестких молекул воды с разными потенциалами межатомного взаимодействия. Для всех функций построены спектральные распределения. Поступательные спектры каждой модели имеют максимумы на характерных частотах 46 и 260 см⁻¹, вращательные на 533 и 900 см⁻¹. Однако слабая корреляция поступательного и вращательного движений приводит к проявлению характерных поступательных частот также и на вращательных спектрах.

Ключевые слова: автокорреляционные функции поступательной и вращательной скорости, молекулярная динамика воды

DOI: 10.31857/S0044453722070354

Помимо общих закономерностей статистической теории жидкого состояния, подробно изложенных в книге Г.А. Мартынова [1], имеется много характеристик коллективного движения молекул, предложенных в теории жидкости [2–4], которые сейчас можно рассчитывать методом молекулярной динамики для различных модельных систем. Это дает возможность выяснять тонкие особенности структуры и динамики, характерные для разных типов жидкостей. “Простейшей, но наиболее важной” [4] из таких характеристик можно считать автокорреляционную функцию скорости выбранной частицы, $v(t)$, которая задается формулой $ACFV(t) = \langle v(0)v(t) \rangle$. Угловые скобки означают здесь усреднение по всем частицам. Эту функцию, АКФС (ACFV), невозможно измерить в реальном эксперименте, но она легко рассчитывается методом молекулярной динамики (МД). Со времени первого расчета АКФС в модели жидкого аргона [5] опубликовано несчетное количество статей, в которых использовалась АКФС для описания свойств коллективного движения молекул в чистых жидкостях разного типа, а также молекул воды в гидратных оболочках биологических систем (укажем только на недавние статьи [6, 7], в которых можно найти множество ссылок на такие работы). Основоположники метода молекулярной динамики Олдер и Вэйнрайт уже в одной из первых работ [8] установили, что далекий хвост АКФС жидкости твердых сфер спадает не по экспоненте, как естественно было

предполагать, а по степенному закону $ACFV(t) = At^{-3/2}$. Только потом теоретики установили, что этот закон является общим для “простых” жидкостей. Позже была обнаружена группа жидкостей с асимптотой вида $ACFV(t) = -At^{-5/2}$ [7, 9]. К таким жидкостям принадлежит и вода [7], что обнаруживает еще одну ее аномалию, выделяющую воду из ряда простых жидкостей. Мы в работе [10] подтвердили это аномальное свойство воды. В данной статье мы не занимаемся обсуждением физической сущности явлений, обуславливающих эти свойства, а хотим только подчеркнуть, что исследование конкретного вида АКФС позволяет увидеть много интересных особенностей динамики жидкостей.

Целью же данной работы является тщательный расчет автокорреляционной функции скорости воды для трех популярных моделей потенциала взаимодействия. При этом мы исследовали не асимптоту, а ее главную часть при малых временах в пределах нескольких пикосекунд. Впервые АКФС воды была рассчитана в работе [11], но с большим интервалом между сравниваемыми скоростями. Отличительная особенность нашего расчета заключается в использовании скоростей на каждом МД-шаге. Это позволило описать АКФС максимально подробно, не упуская даже самые короткоживущие корреляции. Кроме того, мы проследили функцию до 20 пс, т.е. до времен, заметно превышающих все предполагаемые временные корреляции в жидкой воде. Кроме корреляции

ляторов поступательной скорости, мы также исследовали автокорреляторы *вращательной* скорости молекул. Все полученные автокорреляционные функции мы подвергли спектральному анализу с помощью дискретного преобразования Фурье. Все это оказывается полезным для интерпретации наблюдаемых деталей в полученном материале.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использованы молекулярно-динамические модели воды, приготовленные с помощью пакета молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [12]. Каждая модель содержит 8000 молекул в кубическом боксе с периодическими граничными условиями. Рассматривались модели с потенциалами взаимодействия молекул TIP4P/2005 [13], TIP3P/E [14] и SPC/E [15], шаг моделирования 2 фс, давление 1 бар, температура 300 К. Предварительная релаксация длилась не менее 1 нс, длительность основного моделирования составляла от 0.2 до 2 нс, во время которого после каждого МД-шага сохранялись текущие координаты и скорости, то есть для каждой модели было записано от 100 тысяч до 1 миллиона мгновенных положений и скоростей атомов.

Автокорреляторы поступательных скоростей атомов кислорода молекул воды рассчитывались как зависимости средних скалярных произведений скоростей этих атомов от времени между сравниваемыми конфигурациями. Поскольку шаг по времени составлял всего лишь 2 фс, мы получили автокорреляционные функции максимальной детализации.

Вычисление угловых скоростей выполнялось при помощи алгебры кватернионов по методике, подробно изложенной нами в работе [16]. Вращение молекулы описывается кватернионом, который содержит в явном виде вектор оси вращения и угол поворота вокруг этой оси. Вначале для каждой молекулы в каждой мгновенной МД-конфигурации мы определяли кватернион ее текущей ориентации. Сравнивая ориентации молекулы в соседних конфигурациях, мы находили ось и угол вращения, совершенного этой молекулой на МД-шаге, разделяющем сравниваемые конфигурации. В результате мы получили векторы угловой скорости каждой молекулы воды на каждом МД-шаге основного моделирования. Автокоррелятор угловых скоростей молекул воды представлял собой среднее скалярное произведение векторов угловых скоростей молекул как функцию от времени между МД-шагами.

С помощью дискретного Фурье-преобразования полученных автокорреляционных функций мы рассчитали их спектры. Чтобы избежать искажений, связанных с обрывом преобразуемой

функции, мы проводили расчет вплоть до 20 пс, где их значения уменьшаются более чем в 10000 раз. Сравнение спектров автокорреляторов поступательного движения кислорода в модели TIP4P/2005 длительностью 5, 20 и 50 пс показало, что первый из них очень слабо отличается от второго, тогда как последний практически совпадает с ним. Обращаем внимание, что все использованные нами модели воды жесткие, не описывающие внутримолекулярные колебания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны результаты наших МД-расчетов автокорреляционных функций *поступательной* скорости воды и их спектров для трех моделей TIP4P/2005, SPC/E и TIP3P/E при $T = 300$ К и $P = 1$ бар. Тщательное усреднение позволило получить очень гладкие распределения, шум на которых заметен только при сильном увеличении (см. врезку на рис. 1б). Автокоррелятор поступательной скорости в воде отличается от такой функции в жидком аргоне, где он, плавно уменьшаясь, пересекает ось абсцисс примерно при $t = 0.25$ пс и потом, пройдя через минимум в отрицательной области при $t \sim 0.4$ пс, приближается к нулю [5, 10]. В воде же такое поведение функции модулируется квазипериодическим процессом. Амплитуда осцилляций наибольшая в модели TIP4P/2005 и наименьшая в модели TIP3P/E (рис. 1а). Эти осцилляции обусловлены, очевидно, затухающими колебательными движениями молекулы воды в сетке водородных связей.

В спектрах автокоррелятора (рис. 1б) в модели TIP4P/2005 наблюдаются два резких максимума на частотах 46 см^{-1} (1.38 пс^{-1}) и 260 см^{-1} (7.8 пс^{-1}), но в других моделях второй максимум на $\sim 260 \text{ см}^{-1}$ размыт, превращаясь в плечо, так же как в модели TIP4P при высоких температурах.

На рис. 2 показаны автокорреляционные функции *вращательной* скорости молекул воды для трех моделей. Осцилляции у этих автокорреляторов выражены более отчетливо, чем у автокорреляторов поступательных скоростей (на рис. 1а), и легко увидеть, что при $t > 0.1$ пс их период составляет 0.036 пс. Эти особенности автокоррелятора вращательной скорости еще лучше проявляются в спектрах (рис. 2б). Здесь мы видим широкую полосу с двумя резкими максимумами на частотах 533 см^{-1} (16 пс^{-1}) и 900 см^{-1} (27 пс^{-1}). Все эти свойства обсуждаемого автокоррелятора сохраняются в трех моделях воды.

Важно отметить, что в спектре автокоррелятора *вращательной* скорости кроме широкой интенсивной вращательной полосы наблюдается очень слабое плечо на частоте около 40 см^{-1} , оно особенно хорошо видно на врезке на рис. 2б. Это не что иное, как проявление первого максимума

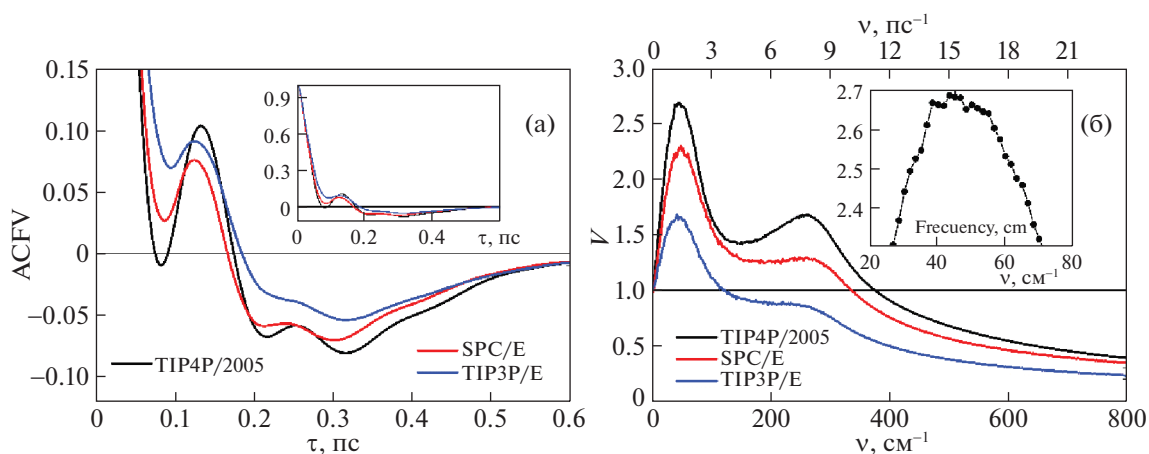


Рис. 1. Автокорреляционные функции поступательной скорости воды в трех ее моделях TIP4P/2005, SPC/E и TIP3P/E (а) и их спектры (б).

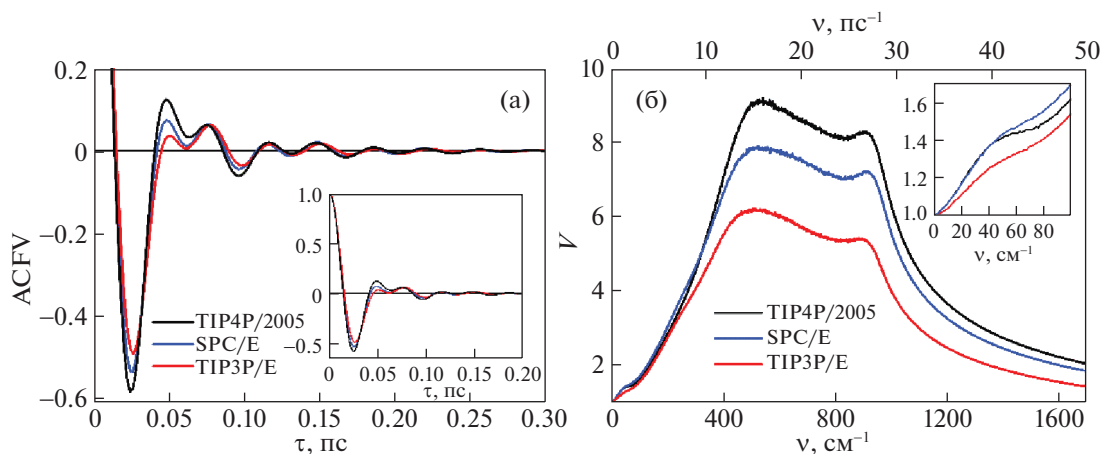


Рис. 2. Автокорреляционная функция вращательной скорости молекул воды в трех моделях TIP4P/2005, SPC/E и TIP3P/E (а) и их спектры (б).

спектра автокоррелятора *поступательной* скорости (рис. 1б). Второй максимум этого спектра на частоте $\sim 260 \text{ см}^{-1}$ также проявляется в спектре автокоррелятора *вращательной* скорости в изменении наклона левого склона полосы. Это демонстрирует наличие слабой корреляции поступательного и вращательного движений. В работе [16] мы предположили, что вращательные движения нередко представляют собой “качание” молекулы на двух наиболее сильных водородных связях, обычно донорных. Наоборот, никаких следов влияния вращательного движения на спектр автокоррелятора *поступательной* скорости не наблюдается: на рис. 1а и рис. 3 спектральные кривые на частотах, больших 400 см^{-1} , совершенно гладкие.

Оба полученных нами спектра объединены на одном рис. 3. Он показывает, что в движениях мо-

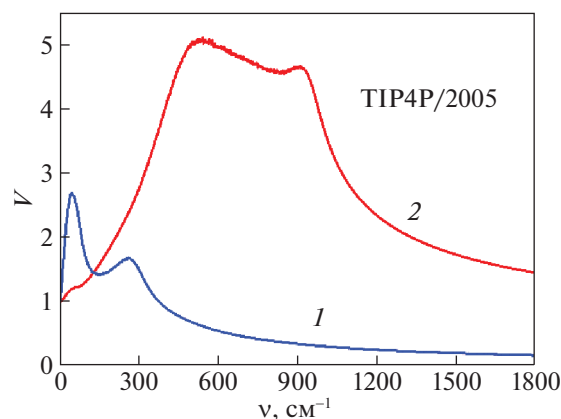


Рис. 3. Спектры автокорреляционных функций поступательной (1) и вращательной скорости (2). Модель TIP4P/2005.

лекул воды имеется четыре характерные частоты: 46, 260, 533 и 900 см^{-1} .

Частоты, подобные найденным нами в автокорреляторах скоростей, уже давно известны в колебательной спектроскопии воды. Они исследованы в спектрах комбинационного рассеяния воды в многочисленных работах Дж. Волрафена (см., в частности [17, 18], и авторский обзор [19]). Волрафен дал и интерпретацию спектров, которая сейчас общепринята (см., например, [20, § 3.2.2]). Низкие частоты соответствуют межмолекулярным колебаниям молекул воды. Частота 170 см^{-1} (у нас 260 см^{-1}) характеризует изменения длин водородных связей, т.е. это заторможенное трансляционное колебание молекулы воды вдоль связи. Частота вблизи 60 см^{-1} — это тоже заторможенное, но деформационное (изгибное) колебание участка сетки водородных связей. Частоты в области 400–900 см^{-1} образуют в спектрах КР широкую полосу с неразрешенной структурой, которую относят к заторможенным вращательным движениям (либрациям) отдельных молекул воды. Таким образом, частоты полос в КР-спектрах включают все четыре найденные нами частоты. Конкретные значения частот, разумеется, несколько отличаются от частот в спектрах автокорреляторов скорости. Ведь наши автокорреляторы описывают движения “в чистом виде”, тогда как спектры КР управляются изменениями поляризуемости молекул в процессе движения.

Полученные нами спектры дают более подробную информацию о межмолекулярных колебаниях в воде по сравнению со спектрами КР. Во-первых, они позволяют полностью разделить поступательные и вращательные движения. Во-вторых, в наших спектрах видно больше деталей. Четыре характерные частоты проявляются в виде отдельных пиков. Особенно интересно появление двух пиков на полосе вращательных движений. Либрации могут относиться не только к движению свободных молекул воды, как это обычно подразумевается, но и к молекулам, включенным в сетку водородных связей. Молекулы с разным количеством и силой водородных связей колеблются с разными частотами, образующими широкую полосу. По нашему мнению, левый пик с частотой 533 см^{-1} формируется молекулами со слабыми водородными связями. Острый пик на частоте 900 см^{-1} относится к выделенному сорту

молекул, все Н-связи которых являются сильными, совершенными. В работе [21] мы назвали такие связи *правильными*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мартинов Г.А.* Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект”, 2011. 328 с.
2. *Egelstaff P.A.* An Introduction to the Liquid State. London: Academic Press, 1967.
3. *Boon J.P., Yip S.* Molecular Hydrodynamics. New York: Dover Publ, 1991. P. 183.
4. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. London: Academic Press, 2008.
5. *Rahman A.* // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. P. 406.
6. *Capponi S., White S.H., Tobias D.J., Heyden M.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 480.
7. *Straube A.V., Kowalik B.G., Netz R.R., Höfling F.* // Commun. Physics. 2020. V. 3. P. 126.
8. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 18.
9. *Williams S.R., Bryant G., Snook I.K., van Meegen W.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 087801.
10. *Наберухин Ю.И., Анিকেенко А.В., Волошин В.П.* // РЭНСИТ. 2021. Т. 13. № 2. С. 149. <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.149>
11. *Balucani U., Brodholtz J.P., Vallauri R. J.* Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 6139.
12. *Plimpton S.J.* // Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1. URL: <http://lammmps.sandia.gov>.
13. *Abascal J.L.F., Vega C.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 234505. <https://doi.org/10.1063/1.2121687>
14. *Price D.J., Brooks C.L.* // Ibid. 2004. V. 121. P. 10096.
15. *Berendsen H.J., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269. <https://doi.org/10.1021/j100308a038>
16. *Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // РЭНСИТ. 2020. Т. 12. № 1. С. 69. <https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.069>
17. *Walrafen G.E., Fisher M.R., Hokmabadi M.S., Yang W.-H.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 6970.
18. *Walrafen G.E.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 2837.
19. *Walrafen G.E.* // Water. A Comprehensive Treatise. V. 1. *Franks F.*, ed.; Plenum: New York. 1972.
20. *Amann-Winkel K., Bellissent-Funel M.-C., Bove L.E., et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2570.
21. *Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 515.