

Водородные связи и локальное упорядочение молекул в воде

Теплухин А.В.

ИМПБ РАН – филиал ИПМ РАН им. М.В. Келдыша

tepl@impb.ru

Методом Монте-Карло рассчитаны структурные и энергетические характеристики модели воды большого размера (33666 молекул воды SPC/E) при атмосферном давлении и температуре 290 К. Основное внимание отведено структурной интерпретации значений локальной плотности воды в слоях, удаленных от ее молекул на 3–5 Å. Анализ распределения расстояний между молекулами воды, соединенными цепочкой из двух и более водородных связей, указывает на то, что основную долю молекул, заполняющих область между первым и вторым пиком функции радиального распределения атомов кислорода, дают вторые и, в меньшей степени, третьи соседи по цепочке связей.

Ключевые слова: вода, Монте-Карло, структура, моделирование.

Hydrogen Bonds and Local Ordering of Water Molecules

Teplukhin A.V.

IMPB RAS – Branch of KIAM RAS

The Monte Carlo method has been used to calculate structural and energetic characteristics for a large-size water model (33666 SPC/E water molecules) under atmospheric pressure at room temperature. The work focuses on structural interpretation of local densities of water at the distances of about 3–5 Å from its molecules. The distribution of the distances between water molecules connected by chains of two or more hydrogen bonds indicates that the molecules between the first and second peaks of the radial distribution function are mainly second and, to a lesser extent, third neighbors along the chain of bonds.

Key words: water, Monte Carlo, structure, simulation.

1. Введение

Структура любой атомно-молекулярной системы определяется, как и все остальные свойства, соотношением потенциальной энергии взаимодействия ее частей и их кинетической энергии или, выражаясь более точно, гамильтонианом этой системы. В простейших случаях, когда взаимодействия изотропные и короткодействующие (сильное отталкивание на расстояниях порядка размера атома, быстро сменяющееся слабым притяжением), пространственная организация частиц жидкости вполне соответствует статистико-геометрическим закономерностям упаковок стальных шариков [1].

Конденсированные фазы воды [2] являются наиболее известными представителями особой группы веществ, у которых межмолекулярные силы направляются водородными связями [3]. В случае воды именно это приводит не к плотной упаковке, а к разреженной тетраэдрически координированной структуре [1]. Остальные виды взаимодействий,

несмотря на то, что они значительно слабее водородных связей, не только дают заметный вклад в величину термодинамических характеристик воды, но и существенно влияют на ориентационные корреляции ее молекул.

Ясное представление о том, какой была бы вода при отсутствии водородных связей между молекулами, дает ее ближайший химический гомолог – сероводород. Радиальная функция распределения (РФР) атомов серы в жидком H₂S [4] имеет вид, типичный для простых неассоциированных жидкостей (аргон, метан). В то же время данные по дифракции нейтронов (для D₂S) [5, 6], указывают лишь на слабые признаки существования ориентационных корреляций. В целом следует отметить, что на графиках распределений, полученных в работах [4–6], какие-либо особенности, характерные для тетраэдрической координации ближайших соседей, не проявились.

Ориентационное разупорядочение при плотной упаковке (у каждой молекулы – 12 соседей) сохраняется и в твердом сероводороде (фазы I и II)

вплоть до очень низких температур [7]. Как показал анализ данных по дифракции нейтронов [7], структура полностью упорядоченной низкотемпературной фазы D_2S (III) поддерживается не водородными связями, как во льдах, а плотной упаковкой и диполь-дипольными взаимодействиями. Косвенным подтверждением этому служит то, что расстояние между соседними атомами серы, образующими контакт с участием атома дейтерия, как в водородной связи, оказывается больше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (4 \AA против 3.7 \AA). Следует отметить, что с ростом давления роль водородных связей в структурообразовании сероводорода становится заметнее [8].

Дипольные взаимодействия молекул сероводорода, напротив, настолько велики, что в низкотемпературной фазе III формируется структура антиферроэлектрического типа с альтернированием направления поляризации у соседних бимолекулярных слоев [7]. Аналогичные явления возникают как артефакт в компьютерном моделировании воды [9], если применять для ускорения расчетов сферическое обрезание электростатического потенциала молекул по принципу все или ничего. Этот пример с усилившимся в результате выбора неадекватной модели дипольным взаимодействием ярко демонстрирует последствия нарушения баланса сил, формирующих структуру воды.

Еще в конце XIX века было предложено объяснение известных на то время аномальных свойств воды с помощью модели, в которой вода представляет собой смесь (насыщенный раствор) двух типов молекул [10]. Благодаря простоте и результативности, подход, изложенный в этой статье Рентгена, оставил заметный след [11] в развитии представлений о строении воды, проявляясь в той или иной форме в виде моделей, составленных из двух, трех и более компонентов. Только через сорок с лишним лет Бернал и Фаулер, имея в своем распоряжении данные о геометрии молекулы воды и строении её электронных облаков, а также информацию о расположении атомов кислорода в кристалле льда Ih [12], смогли выдвинуть ключевую в понимании структуры воды концепцию тетраэдрической координации её молекул [13]. Веским аргументом, подтверждающим правоту этих выводов, стали РФР молекул воды, полученные на основе экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей [14, 15].

Отсутствие нулевых значений РФР в области первого минимума является одной из характерных особенностей строения веществ в жидком состоянии. Уже на первых графиках РФР, построенных на основе экспериментальных данных [14, 15], была хорошо видна высокая заселенность интервала между первым и вторым пиком, а также сильная асимметрия первого пика. Все это говорит о том, что в отличие от твердых тел (в том числе некристаллических), структура локального

окружения молекул в воде может варьировать в очень широких пределах, как по геометрическим характеристикам, так и по координационным числам. Следует отметить, что РФР допускают вполне разумную структурную интерпретацию на основе очень многих моделей¹. Именно поэтому получение достоверных данных о РФР является задачей исключительной важности. Тем не менее, некоторые ключевые вопросы, например, о положении и высоте первого пика, а также о наличии или отсутствии «тонкой структуры» РФР в зоне между 3 и 5 \AA , до сих пор остаются открытыми [16–20].

К настоящему времени опубликовано большое число статей (см. обзоры [21–24]), в которых структура и свойства воды рассматриваются с самых разных точек зрения. К сожалению, феноменологический характер используемых моделей, а также слишком узкая их специализация (например, под задачи спектроскопии) и применение подгончных параметров серьезно препятствуют достижению консенсуса в этой области исследований [25]. В сложившейся ситуации трудно найти альтернативу более строгому подходу в рамках классической статистической физики, использующему математические модели на атомно-молекулярном уровне описания. Так, уже первые исследования, выполненные с помощью компьютерного моделирования, дали обширный объем сведений о термодинамических и структурных характеристиках воды [26].

Тем не менее, несмотря на определенные успехи в понимании закономерностей локального упорядочения молекул воды в радиальном направлении, картина распределения по угловым переменным из-за отсутствия экспериментальных данных до сих пор остается неясной даже в общих чертах. В этой ситуации исследования, проводимые с помощью компьютерного моделирования, приобретают особую ценность. Так, секторальная декомпозиция функций распределения в направлениях к граням икосаэдра, охватывающего молекулу воды, показала сильную анизотропию взаимного расположения молекул [26]. Предпринятые позже расчеты [27, 28] выявили повышенную, по сравнению со средним значением в слое на удалении 3.3–4 \AA , вероятность появления ближайших соседей у молекулы воды с направлений, противоположных ее водородным связям. Данные, представленные в статьях [29, 30], указывают на важность роли таких соседей в формировании структуры воды и ее переохлажденных аморфных фаз при высоком давлении.

К сожалению, во всех этих работах рассматривались модели небольшого размера (как

¹ Типичная с математической точки зрения ситуация, складывающаяся в процессе решения обратных задач при нехватке информации.

правило, 256 молекул воды). Это могло неблагоприятно сказаться на надежности выводов, несмотря на применение совершенных методов учета межмолекулярных взаимодействий, поскольку масштаб изучаемых эффектов сопоставим с периодом граничных условий, налагавшихся на основную ячейку моделируемых систем. Целью настоящей работы является изучение роли молекул, соединенных цепочкой из двух и более водородных связей, в формировании структуры ближайших координационных оболочек молекулы воды в моделях большого размера.

2. Методика расчетов

Моделирование воды при атмосферном ($1.013 \cdot 10^5$ н/м²) давлении и температуре 290 К выполнялось методом Монте-Карло (процедура Метрополиса и др. [31] для NpT -ансамбля [32]). Изучаемая система содержала 33666 молекул воды SPC/E [33] и занимала элементарную ячейку кубической формы с периодическими граничными условиями (длина ребра куба $\cong 100$ Å, совокупность образов основной ячейки окружена идеальной проводящей средой, см. [32, § 5.5.2]). Столь большой размер модели необходим для учета длинноволновых пространственных флуктуаций плотности.

Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий вычислялась явно только для атомных пар, располагающихся на расстояниях ближе, чем $R_c = 14$ Å друг от друга. Вклад взаимодействий с более далекими атомами учитывался с помощью поправки к полной энергии системы (см. [32, § 2.8]). Расчет энергии электростатических взаимодействий осуществлялся с использованием короткодействующей модификации кулоновского потенциала по формуле:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{12}{5R_c} + \frac{4r^2}{R_c^3} - \frac{3r^3}{R_c^4} + \frac{2r^5}{5R_c^6}, & r \leq R_c, \\ 0, & r > R_c \end{cases}$$

впервые опубликованной в работе [34] в более компактной форме записи. Как показано в статье [35], результаты, получаемые на основе этой методики, находятся в очень хорошем согласии с данными экспериментальных измерений и расчетов с помощью потенциала Эвальда.

Для достижения термодинамического равновесия было выполнено 10 миллионов циклов процедуры Метрополиса по всем молекулам воды. Для расчета структурных и энергетических характеристик генерировалась цепь Маркова, соответствующая 100 миллионам испытаний с каждой молекулой воды. Попытку изменить объем основной ячейки делали через каждые 20 циклов по молекулам воды. Моделирование проводилось на суперкомпьютере «Ломоносов» (МГУ, г. Москва, URL: <http://parallel.ru/cluster>) с помощью параллельных вычислений на 400 процессорных

ядрах с применением пространственной декомпозиции (8 доменов) [36]. Для расчетов использована компьютерная программа, написанная автором статьи.

Расчет структурных характеристик выполнялся по выборке мгновенных конфигураций, представленной ста тысячами вариантов положений окружающих молекул относительно каждой из 33666 молекул системы. В частности, для каждой молекулы воды проводился поиск партнеров по водородной связи с использованием термодинамически мотивированного геометрического критерия (ТМГК). ТМГК [37] представляет собой модификацию простого геометрического критерия ($R_{OO} \leq 3.2$ Å, $R_{HO} \leq R_{HOmax} = 2.4$ Å), в которой косвенно, через полиномиальную зависимость R_{HOmax} от R_{OO} , учитывается энергия взаимодействия молекул воды. При этом определялись пары молекул соединенные простой (без циклов) цепочкой из двух, трех, четырех и пяти H-связей.

3. Пространственные корреляции и водородные связи

В отличие от простых жидкостей, у которых ближнее упорядочение частиц возникает как результат плотной нерегулярной упаковки, в формировании локальной структуры воды основную роль играют межмолекулярные взаимодействия, направляемые водородными связями. По этой причине именно структурные модели, учитывающие особенности взаимного расположения соседних молекул, позволяют дать ясные и физически осмысленные интерпретации «аномальным» свойствам воды.

Так, предложенная в работе [13], схема тетраэдрического расположения ближайших соседей в первой координационной оболочке молекулы воды, позволила дать реалистичные количественные оценки значениям термодинамических [13] и диэлектрических [38] характеристик воды. В то же время для объяснения причин их аномальной температурной зависимости потребовалась дополнительная информация о пространственном расположении молекул воды во второй координационной оболочке. Для ее получения в работе [13] была использована структурная аналогия между строением силикатной группы кремнезема и тетраэдрической координацией молекул H₂O во льду Ih [12]. Действуя в духе идеи Рентгена [10], авторы [13] предложили модель, где место абстрактных «двух типов молекул воды» заняли вполне конкретные «три главные формы их расположения», предписывающие, соответственно, три различных значения для радиуса второй координационной оболочки.

Вопрос том, как эти «формы» сопряжены друг с другом, авторы [13] оставили открытым, отметив, что с повышением температуры происходит

непрерывное превращение одной формы в другую, так что жидкость все время остается однородной и имеет нерегулярную четырехкоординированную структуру. Тем не менее «трехструктурная» модель [13] оказалась настолько удобной для интерпретации температурной зависимости кривых, получаемых экспериментальными методами (спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей и др.), что дожила до наших дней в виде квазикристаллических «айсбергов» или «кластеров», плавающих в море нормальной неассоциированной жидкости.

Следующий шаг был сделан в работе [39], где проблема сопряжения структурных форм была сведена к задаче о сопряжении молекул, а именно к выбору такой модели межмолекулярного взаимодействия, которая даст возможность рассчитать структурные, термодинамические и диэлектрические характеристики воды методами статистической физики. В качестве основного структурного элемента, допускающего тетраэдрическую координацию молекул и позволяющего снизить сложность и объем математических выкладок до разумного минимума, были выбраны цепочки из четырех молекул воды, соединенных последовательно водородными связями. Сделав ряд предположений, упрощающих формулы статистических интегралов, Попл [39] получил аналитические выражения для второго и четвертого моментов распределений расстояний между первой и третьей, а также первой и четвертой молекулами.

Оказалось, что сумма гауссианов, аппроксимирующих распределение расстояний от первой молекулы воды до её ближайшего, а также до второго и третьего соседа по цепочке водородных связей, взятых с надлежащими весовыми коэффициентами (координационные числа), с приемлемой точностью воспроизводит экспериментальные данные о РФР воды при температурах 1.5 °C и 83 °C [15]. Дальнейшее развитие концепция Попла получила в работе [40], где был предложен более строгий подход к расчету РФР воды на основе модели случайной сети.

Используя мощь современных суперкомпьютеров, можно решить эту задачу в общей постановке, учитывая взаимодействие всех молекул моделируемой системы с помощью стандартной процедуры расчета энергии на основе атом-атомных потенциальных функций. В ходе таких расчетов для каждой пары молекул воды требуется определять принадлежность ее к одному из шести классов в зависимости от длины кратчайшей цепочки водородных связей, соединяющих эту пару (см. выше «Методика расчетов», шестой класс образуют пары не принадлежащие ни к одному из первых пяти).

Рассчитанные нами с использованием ТМГК [37] распределения расстояний кислород-кислород для топологических соседей всех шести классов показаны на рисунке 1. Сумма этих кривых есть не

что иное, как g_{oo} (РФР атомов кислорода). Выражаясь иными словами, можно сказать, что рисунок 1 представляет декомпозицию g_{oo} по координационным оболочкам вершин графа водородных связей. На рис. 1 хорошо видно, сколь существенно распределения расстояний до топологических соседей отличаются от колоколообразных кривых распределения Гаусса, применявшихся в работах [39, 40]. Кроме того, из этого рисунка становится ясно, что основной вклад в значения g_{oo} в диапазоне 3.3–4 Å дают вторые и, в меньшей степени, третьи соседи по водородным связям. Аналогичные выводы можно сделать и на основе полученных ранее данных для небольших моделей переохлажденной воды (см. рис. 4 в работе [30]).

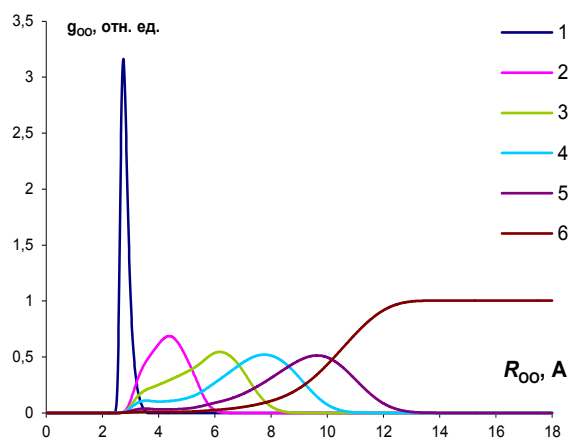


Рис. 1 Распределения расстояний между топологическими соседями.

Как показали наши расчеты, характер взаимодействия головной молекулы цепочки со вторым топологическим соседом резко выделяется из общей тенденции. Только у второго топологического соседа перемещение в область расстояний, удобных для образования водородной связи с головной молекулой, сопровождается значительным ростом потенциальной энергии. Напротив, для молекул остальных классов эта возможность является энергетически выгодной, способствуя обмену молекул в первой координационной сфере.

На рисунке 2 показан гипотетический процесс переключения Н-связи (зеленые линии) с 1-го топологического соседа на третьего по цепочке (цифры на рисунке указывают топологический класс молекулы). Первый сосед выходит из первой координационной сферы, третий – входит в нее, второй сосед остается практически на том же месте. Процесс триггерного типа идет с образованием бифуркатных связей, головная молекула (метка 0) может становиться кратковременно акцептором сразу трех протонов.

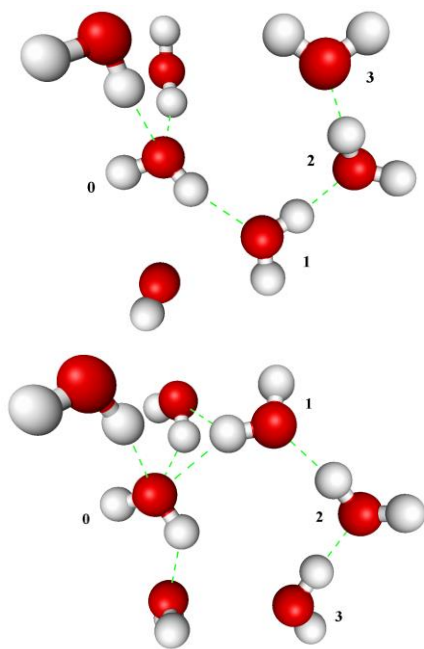


Рис. 2. Переключение водородной связи в цепочке.

4. Заключение

Один из важных выводов, который можно сделать на основе изучения особенностей пространственного распределения локальной плотности воды, это то, что ненулевые значения РФР воды в области первого минимума есть результат попадания в этот диапазон расстояний части молекул, являющихся вторыми, третьими и далее соседями по цепочкам водородных связей. Такой механизм заполнения слоя между первым и вторым пиком РФР более выгоден и с энергетической точки зрения, если в качестве альтернативы рассматривать молекулы с «разорванными» водородными связями.

5. Список литературы

1. Bernal J.D. *Proc. R. Soc. A.* 1964. V. 280. P. 299.
2. Eisenberg D., Kauzmann W. *The structure and properties of water.* N.Y.: Clarendon Press, 1969.
3. Pimentel G.C., McClellan A.L. *The hydrogen bond.* San Francisco: W.H. Freeman & Co, 1960.
4. Andreani C., Petrillo C., Rocca D. *Europhys. Lett.* 1988. V. 5. P. 145.
5. Andreani C., Merlo V., Ricci M.A., Soper A.K. *Mol. Phys.* 1991. V. 73. P. 407.
6. Santoli G., Bruni F., Ricci F.P., et al. *Mol. Phys.* 1999. V. 97. P. 777.
7. Cockcroft J.K., Fitch A.N. *Z. Kristallogr.* 1990. V. 193. P. 1.
8. Loveday J.S., Nelmes R.J., Klotz S., et al. *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 1024.
9. Yonetani Y. *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 406. P. 49.
10. Röntgen W.C. *Ann. Phys.Chem.* 1892. V. 45. P. 91.

11. Наберухин Ю.И. *Ж. структ. химии.* 1992. Т. 33. № 6. С. 5.
12. Barnes W.H. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1929. V. 125. P. 670.
13. Bernal J.D., Fowler R.H. *J. Chem. Phys.* 1933. V. 1. P. 515.
14. Katzoff S. *J. Chem. Phys.* 1934. V. 2. P. 841.
15. Morgan J., Warren B.E. *J. Chem. Phys.* 1938. V. 6. P. 666.
16. Sorenson J.M., Hura G., Glaeser R.M., Head-Gordon T. *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 9149.
17. Fu L., Bienenstock A., Brennan S. *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 234702.
18. Petkov V., Ren Y., Suchomel M. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. P. 155102.
19. Skinner L.B., Benmore C.J., Parise J.B. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. P. 338001.
20. Skinner L.B., Huang C., Schlesinger A., et al. *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. P. 074506.
21. Narten A.H., Levy H.A. *Science.* 1969. V. 165. P. 447.
22. Krindel P., Eliezer I. *Coord. Chem. Rev.* 1971. V. 6. P. 217.
23. Malenkov G. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 283101.
24. Nilsson A., Pettersson L.G.M. *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 8998.
25. Soper A.K. *Pure Appl. Chem.* 2010. V. 82. P. 1855.
26. Rahman A., Stillinger F.H. *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 3336.
27. Svishchev I.M., Kusalik P.G. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 3049.
28. Теплухин А.В. *Ж. структ. химии.* 2008. Т. 49. С. 284.
29. Saitta A.M., Datchi F. *Phys. Rev. E.* 2003. V. 67. P. 020201.
30. Jedlovszky P., Partay L.B., Bartok A.P., et al. *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 244503.
31. Metropolis N.A., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., et al. *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. P. 1087.
32. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids.* N.Y.: Oxford University Press, 1987.
33. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 6269.
34. Hummer G., Soumpasis D.M., Neumann M. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1994. V. 6. P. A141.
35. Теплухин А.В. *Ж. структ. химии.* 2016. Т. 57. С. 1723.
36. Теплухин А.В. *Ж. структ. химии.* 2013. Т. 54. С. 71.
37. Теплухин А.В. *Ж. структ. химии.* 2018. Т. 59. С. 1418.
38. Kirkwood J.G. *J. Chem. Phys.* 1939. V. 7. P. 911.
39. Pople J.A. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1951. V. 205. P. 163.
40. Sceats M.G., Stavola M., Rice S.A. *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 3927.