

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ВОДЫ В ПАКЕТЕ GROMACS

И.В. Булдашев, А.А. Мирзоев

Проведены молекулярно-динамическое моделирование температурных зависимостей коэффициента самодиффузии воды вблизи критической области при помощи пакета Gromacs с использованием трехточечного межчастичного SPC-потенциала и сравнение результатов моделирования с опытными данными. Показано, что выбранная методика позволяет обеспечить хорошее согласие результатов моделирования с данными других авторов и эксперимента. Показано, что температурная зависимость коэффициента самодиффузии в критической области одинаково хорошо аппроксимируется как кривыми типа Аррениуса, так и уравнением Коэна–Турнбулла.

Ключевые слова: диффузия, вода, Gromacs, потенциал SPC, молекулярно-динамическое моделирование.

Вода имеет ключевое значение во многих физических процессах, поэтому изучение ее свойств является важной научной задачей на протяжении многих лет. И хотя к настоящему времени по данной тематике проведено множество исследований [1, 2], некоторые вопросы все еще остаются без ответа [3]. В частности, до сих пор не закончено изучение структурных свойств воды в критической области, поэтому эта область не затрагивается во многих обзорах [4]. Целью настоящей работы является определение границ применимости потенциала SPC при моделировании поведения воды в широком температурном диапазоне критических состояний в пакете Gromacs (рис. 1). Исследуемая область выбрана с учетом возможного применения в технике, например, паросиловых установках и ВВЭР (Водородной энергетический реактор). Gromacs – многофункциональный пакет, использующий метод молекулярной динамики для систем, состоящих из большого числа частиц, в состав которого входит большая база полуэмпирических парных межчастичных потенциалов для наиболее часто используемых веществ.

В работе проведено моделирование системы, состоящей из 216 молекул воды с использованием трехточечного потенциала, называемого в текущей литературе SPC [5], с периодическими граничными условиями. Модельный SPC-потенциал представляет молекулу воды в виде трех точечных зарядов: двух с зарядом $q_1 = 0,41e$ (атомы водорода) и одного с $q_2 = -0,81e$ (атом кислорода), для которого кроме электростатического потенциала добавлен потенциал типа Леннарда–Джонса ($\sigma = 3,016 \text{ \AA}$, энергия $\varepsilon = 15,319 \text{ кДж/моль}$). Приближенный характер SPC-потенциала несколько искажает равновесные параметры одиночной молекулы. В молекуле воды угол между O–H связями и их длина составляют соответственно $\theta = 104,52^\circ$ и $l_1 = 0,9584 \text{ \AA}$ против $\theta = 109,47^\circ$ и $l = 1 \text{ \AA}$ в модели SPC.

Стартовая конфигурация для моделирования задавалась следующим образом: координаты атомов были равномерно распре-

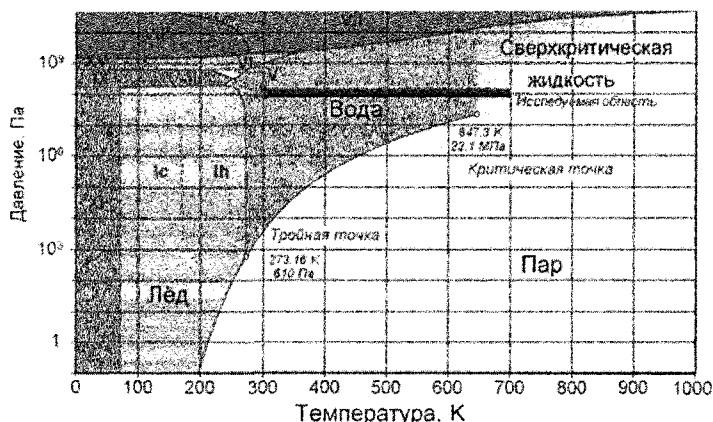


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды, жирной линией отмечена исследуемая область

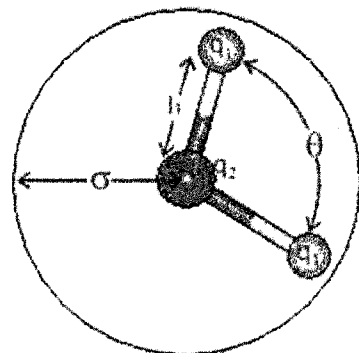


Рис. 2. Схема модели воды потенциала SPC

делены по кубической ячейке, а их начальные скорости инициализировались с помощью встроенного в пакет генератора случайных чисел, и удовлетворяли распределению Максвелла. Временной шаг моделирования был выбран равным 0,002 пс [6], а так как число шагов 20 000, то полное время моделирования составило 40 пс [7]. Тестовые прогоны показали, что для установления равновесия требуется не более 2 пс. Для моделирования системы в NPT-ансамбле использовались термостат и баростат Берендсена [8], обеспечивающие сходимость температуры и давления системы к установленным значениям T_0 и P_0 в соответствии с динамическими уравнениями:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}, \quad \frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p},$$

где τ_p , τ – константы времени, являющиеся входными параметрами программы моделирования.

Моделирование проводилось при постоянном давлении и температуре (в т. н. NPT-ансамбле), в диапазоне изменений давления P от 500 бар до 3000 бар и температуры T от 300 К до 700 К. Число молекул N сохранялось постоянным и равным 216, что как показано в работе [9] является достаточным для получения результатов с погрешностью не хуже 5%. Дополнительные моделирования с 820 молекулами подтвердили, что погрешность действительно лежит в этих пределах. По усредненным данным определялись величины объема, давления и температуры, а также парная корреляционная функция $g(r)$. Отклонение средних величин давления и температуры от заданных баростатом и термостатом лежит в пределах 6%. Коэффициент самодиффузии вычислялся по формуле

$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\tau}$, где $\langle \Delta r^2 \rangle$ – средний квадрат полного смещения молекулы воды за время τ . Использовался метод наименьших квадратов при его определении. Полученные при моделировании результаты сопоставлялись с экспериментальными данными работ [7, 10].

Сравнение результатов моделирования температурной зависимости коэффициента самодиффузии D воды с данными эксперимента (рис. 3) показало, что в области

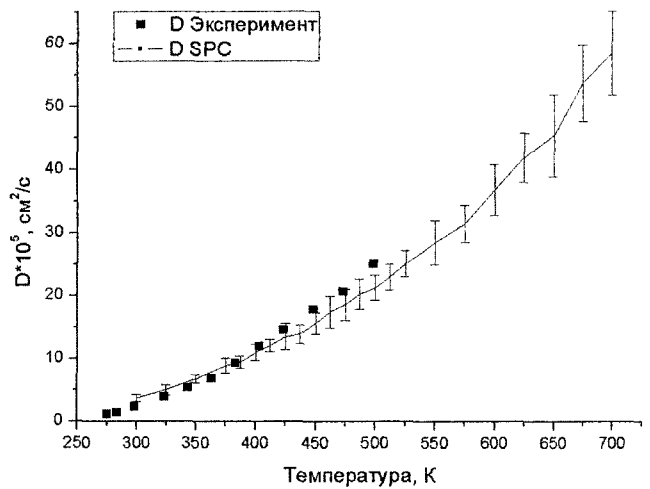


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования температурной зависимости коэффициента самодиффузии воды с данными эксперимента [10] при $P = 1000$ бар

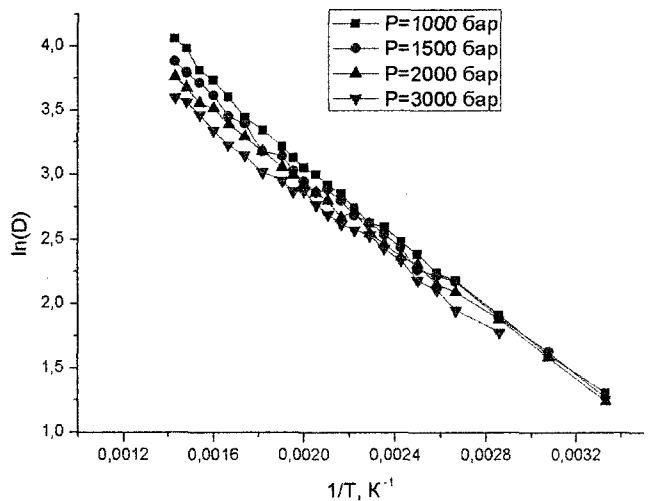


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента диффузии воды в координатах

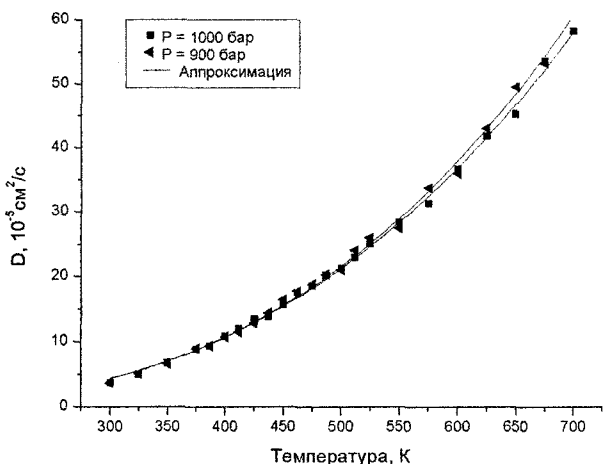


Рис. 5. Аппроксимация температурной зависимости коэффициента диффузии

температур 300–450 К расхождение находится в пределах расчетной погрешности, однако в области более высоких температур моделирование несколько занижает величину D .

Существует альтернативный безактивационный подход к рассмотрению процессов диффузии в жидкости. Для многих из них зависимость коэффициента самодиффузии D в широком диапазоне температур описывается уравнением Аррениуса, которое при учете приложенного давления, имеет вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D + PV_D}{RT}\right) \quad [11], \text{ где } D_0 -$$

постоянная слабо зависящая от температуры, E_D – молярная энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, V_D – так называемый активационный объем. Зависимость $\ln(D)$ при высоком давлении, как видно из рис. 4, ведет себя прямо пропорционально $1/T$ в диапазоне от 300 К до 700 К. Это позволяет нам выделить активационные параметры:

$$E_{DP} = -\left[\frac{\partial \ln(D)}{\partial \ln(1/T)}\right]_P R \text{ и } V_D = -RT \left[\frac{\partial \ln(D)}{\partial P}\right]_T.$$

Результаты расчета указанных величин приведены в табл. 1. Для сравнения там же приведены определенные экспериментально значения энергии активации при постоянном объеме E_{DV} , которые определяются аналогично и согласно [10] слабо отличаются от величин E_{DP} . Результаты сравнения показывают, что найденные при моделировании энергии активации находятся в неплохом согласии с данными эксперимента. При увеличении температуры, при постоянной плотности, энергия активации убывает, а при увеличении плотности, при постоянной температуре, – увеличивается. Расхождение значений энергии активации при моделировании и эксперименте, не выходит за границы допустимой погрешности, и возникает в первую очередь из-за отличий в определении E_{DP} и E_{DV} . Активационный объем V_D меняется следующим образом: при $T = 700$ К – от 9,6 см³/моль при 2,5 кбар до 33,7 см³/моль при 0,95 кбар, при $T = 600$ К – от 6,2 см³/моль при 2,5 кбар до 14,8 см³/моль при 0,95 кбар, что согласуется с экспериментальными данными [10].

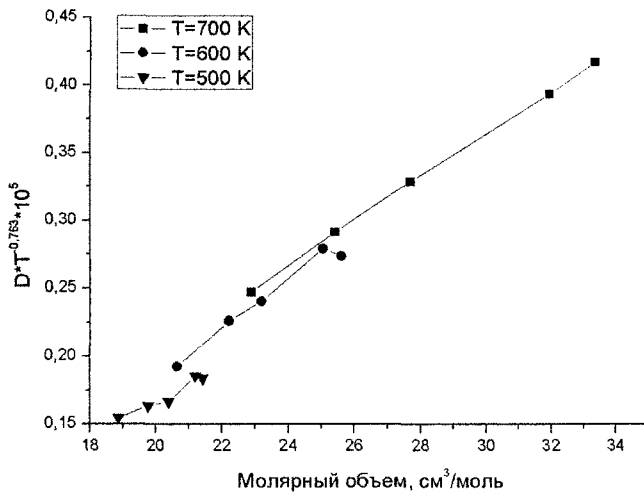


Рис. 6. Зависимость $DT^{-0,763}$ от молярного объема, построенная по данным МД-моделирования

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений энергии активации

Моделирование			Эксперимент		
ρ , кг/м ³	T , К	E_{DP} , кДж/моль	ρ , кг/м ³	T , К	E_{DV} , кДж/моль
928	425	11,5	940	423	12,2
964	387	10,7	9,6	383	14,3
955	425	11,9	940	423	12,2
987	387	11,7	980	383	13,6
1016	350	11,4	1020	343	14,1
977	425	10,6	980	423	7,9
1007	387	10,1	1000	383	11,8

Существует еще одна точка зрения на природу диффузии, согласно которой основную роль играют не активационные процессы, а случайное перераспределение свободного пространства внутри жидкости [13]. При такой трактовке зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления имеет вид [10, 13]

$$D = A(P)T^{1/2} \exp\left(-\frac{B(P)}{T - T_0(P)}\right).$$

Как видно из рис. 5, указанная зависимость также прекрасно описывает температурное поведение коэффициента диффузии воды в исследуемом диапазоне состояний, как и уравнение Аррениуса. Получаемые при такой подгонке значения коэффициентов A , B , T_0 приведены в табл. 2 для ряда значений давления.

Отметим также, что в работе [13] была теоретически выведена и подтверждена экспериментально зависимость $D \propto T^n V_m$, где V_m – молярный объем вдоль изотерм в сверхкритической области. Полученные нами результаты моделирования подтверждают указанную зависимость при значении $n = 0,763$ в диапазоне температур 500–700 К (рис. 6).

Таблица 2

Зависимость коэффициентов A, B, T_0 от давления

Давление, кбар	0,8	0,9	1,0	1,5	3
A	2273,3	147,9	94,0	27,0	9,8
B	11196,7	4833,0	4125,3	2487,8	1618,7
T_0	-947,0	-460,7	-398,5	-227,6	-130,4

Таким образом, проведенное нами моделирование самодиффузии в широком температурном диапазоне вдоль нескольких изобар в сверхкритической области состояний, позволяет сделать следующие выводы:

а) потенциал SPC позволяет получать количественно точные значения коэффициента диффузии воды в диапазоне 300–500 К, однако в области более высоких температур приводит к заниженным оценкам указанной величины;

б) температурная зависимость коэффициента самодиффузии воды при различных значениях давления одинаково хорошо аппроксимируется как кривыми типа Аррениуса, так и уравнением Коэна–Турнбулла [13];

в) показано, что предложенная в работе [10] эмпирическая зависимость коэффициента самодиффузии $D \propto T^n V_m$, где V_m – молярный объем, при значении $n = 0,763$ вдоль изотерм в сверхкритической области, выполняется и в исследованном нами диапазоне температур 500–700 К.

Литература

1. Malenkov, G.G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties / G.G. Malenkov // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 283101(35 pp.).
2. Toukan, K. Molecular-dynamics study of atomic motions in water / K. Toukan, A. Rahman // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – P. 2643–2648.
3. Harrington, S. Liquid-Liquid Phase Transition: Evidence from Simulations / S. Harrington, R. Zhang, P.H. Poole *et al.* // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – P. 2409–2412.
4. Саркисов, Г.Н. Структурные модели воды / Г.Н. Саркисов // УФН. – 2006. – Т. 176. – Вып. 8. – С. 833–845.
5. Berendsen, H.J.C. Interaction models for water in relation to protein hydration / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren *et al.* // Intermolecular forces. – Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1981. – P. 331–342.
6. Киселев, М.Г. Влияние отталкивательного взаимодействия на структурные и динамические особенности жидкой воды. Роль молекулярной поляризуемости / М.Г. Киселев, Ю.П. Пуховский, Д.В. Ивлев и др. // Журнал структурной химии. – 1999. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 296–303.
7. Star, F.W. Dynamics of simulated water under pressure / F.W. Star, F. Sciortino, H.E. Stanley // Phys. Rev. E – 1999. – V. 60. – P. 6757–6768.
8. Berendsen, H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, A. DiNola *et al.* // J. of Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 3886–3892.
9. Spoel, D. A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field / D. Spoel, P.J. van Maaren, H.J.C. Berendsen // J. of Chem. Phys. – 1998. – V. 108. – P. 10220–10229.
10. Krynicki, K. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water / K. Krynicki, C.D. Green, D.W. Sawyer // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1978. – V. 66. – P. 199–208.
11. Жирифалько, Л.А. Статистическая физика твердого тела / Л.А. Жирифалько; пер. с англ. А.В. Ведяева, Ю.Г. Рудого. – М.: Мир, 1975. – 382 с.

12. Cohen, M.H. Molecular Transport in Liquids and Glasses / M.H. Cohen, D. Turnbull // J. of Chem. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 1164–1169.

13. Lamb, W.J. Self-diffusion in compressed supercritical water / W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas // J. of Chem. Phys. – 1981. – V. 74. – P. 6875–6880.

Поступила в редакцию 28 декабря 2010 г.

WATER SELF-DIFFUSION COEFFICIENT CALCULATED BY GROMACS SOFTWARE

We performed the molecular dynamics simulation of the temperature dependence of self-diffusion coefficient of water in the supercritical area by means of Gromacs software using three-point interparticle SPC-potential. Simulation results were compared with experimental data. It is shown that the chosen method ensures good agreement of simulation results with those of other authors and experimental data. It is shown that the temperature dependence of the self-diffusion coefficient in the supercritical area is equally well approximated with Arrhenius type curves and the Cohen–Turnbull equation.

Keywords: diffusion, water, Gromacs, SPC potential, molecular dynamic simulation.

Buldashev Ivan Vladimirovich is student, Optics and Spectral Analysis Department, South Ural State University.

Булдашев Иван Владимирович – студент, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: buldashev.ivan@mail.ru

Mirzoev Aleksandr Aminulaevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru