

УДК 544.2

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Н. А. Атамась^{1,2}, Д. А. Гаврюшенко¹, В. Ю. Бардик^{1,2}, Т.В. Клещенок¹, М. Лазаренко¹,
Г. П. Таранюк², А.В. Мирошниченко², Ю. Герхард²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет,
²Киевский медицинский университет

В работе методом молекулярной динамики с помощью программного пакета DL_POLY_4.05 исследовано влияние температуры на структурно-динамические характеристики воды при температурах $T = (300 \div 318) \text{K}$. Рассчитаны и проанализированы энергетические, структурно-динамические характеристики воды и на их основе построены модельные представления о локальной структуре и механизмах диффузии в ней.

Ключевые слова: молекулярная динамика, вода, температура, энергетические и структурно-динамические характеристики воды, модели диффузии.

1. Введение

Разносторонние знания о причинах и особенностях физико-химических свойств воды и водных систем, особенно в физиологическом интервале температур $T = (315 \div 320) \text{K}$, крайне важны для физики, химии и биологии, и поэтому она продолжает оставаться предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований в течение последних десятилетий [1-5]. Одной из уникальных особенностей воды в жидком состоянии является весьма нестабильное состояние сетки водородных связей в ней, которое определяется разрывами, переформированием, установлением или потерей перколяционных свойств за счет процессов, происходящих в пикосекундном временном интервале [6,7]. Эти свойства водородных связей находят свое отражение в многочисленных аномалиях физико-химических параметров воды при изменении температуры. К ним прежде всего следует отнести те, что нашли свое отражение в особенностях поведения различных термодинамических и кинетических характеристик воды. Причиной такого аномального поведения, по мнению авторов работ [8-10], являются структурные преобразования в воде. Внести понимание в этот вопрос помогает использование молекулярного моделирования, которое позволяет проанализировать процессы взаимодействия молекул воды на микроуровне и дает возможность получить корректное объяснение поведения макро-характеристик водных систем. Учитывая, что вода является основной жидкостью, обеспечивающей жизнедеятельность человеческого организма, изучение особенностей влияния температуры на ее структурно-динамические характеристики в физиологическом интервале температур $T = (315 \div 320) \text{K}$ представляется интересной и перспективной задачей. Поэтому в данной работе основное внимание сосредоточено на изучении структурных преобразований в воде и особенностях движения систем из молекул воды при этих температурах.

2. Модель и детали компьютерного эксперимента

При проведении исследований полагалось, что межмолекулярное взаимодействие в воде при $T = (315 \div 320) \text{K}$ описывается суммой кулоновского и Леннард-Джонсовского

взаимодействий [11]. При этом молекулы воды представляются Леннард-Джонсовскими частицами, взаимодействие между которыми описывается с помощью SPC/E - потенциалов [13]. При проведении расчетов предполагалось, что все атомы молекулы воды имеют размер, электрический заряд, а межатомные расстояния не являются упругими. Метод молекулярной динамики реализовывался с помощью модифицированного программного пакета DL_POLY_4.05[14] с временным шагом 2фс. Объем элементарной ячейки отвечал экспериментальным значениям плотности воды при определенной температуре. Стабилизация системы в NVT ансамбле проводилась с помощью термостата Беренсена [15]. Дальнедействующее электростатическое взаимодействие учитывалось использованием суммирования по Эвальду [16]. Для определения энергетических характеристик проводилось несколько серий независимых расчетов с шагом 200фс, 160фс и 80фс. Все радиальные функции распределения (РДФ) получены с шагом расчетов 200фс. Все исследования проводились для систем, которые состояли из 256 молекул воды в интервале температур $T = (315 \div 318)$ К.

3. Результаты и их обсуждение

Межмолекулярные силы в воде, действующие на ближайшее водное окружение, определяют образование водородных связей и размер водных кластеров, а также их движение. Увеличение температуры водной системы приводит к изменению межмолекулярных взаимодействий, и следовательно к разрыву водородных связей между ближайшими молекулами воды, перестройке структуры кластеров. В работах [17-19] установлена четкая корреляция между значением внутренней энергии воды и структурой кластеров, преобладающих в ней. Согласно полученным нами данным при $T=300$ К энергия межмолекулярного взаимодействия составляет $\langle E_{\text{сум}} \rangle = -19,3$ Ккал/моль и учитывая выводы авторов работ [17-18] можно утверждать, что при $T=300$ К в воде преобладают кластеры, состоящие из трех молекул воды, которые могут образовывать цепочные системы, а ее структура может быть описана в рамках «льдоподобной» модели [17]. Увеличение температуры воды до $T=318$ К приводит к увеличению значения $\langle E_{\text{сум}} \rangle = -18,5$ Ккал/моль, что соответствует увеличению до шести числа молекул воды в кластерах [17], преобладающих в структуре воды при этой температуре.

Следовательно, изменение энергии межмолекулярных взаимодействий с изменением температуры системы приводит к изменению локальной структуры воды, образованию «новых» структурных образований. Взаимодействия «новых» водных систем с «льдоподобной» водой являются «тормозящими» по отношению к первичной двигательной активности «льдоподобных кластеров» и ведет к снижению упорядоченности сетки водородных связей в воде [20]. При этом межмолекулярное взаимодействие между молекулами воды ослабевает, что и приводит к последующему изменению структуры кластеров воды и их неупорядоченности. Неупорядоченные «новые» водные кластеры уменьшают роль межмолекулярных водородных связей в системе, а их разрывы и перестройка приводят к образованию «свободных» молекул воды, которые могут взаимодействовать с другими молекулами или кластерами, что влияет на характер диффузии молекул воды.

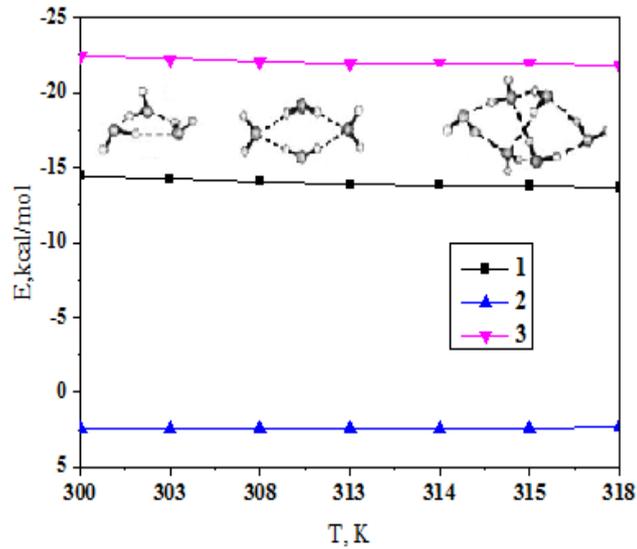


Рис.1. Температурная зависимость средней энергии межмолекулярных взаимодействий воды $\langle E_{СУМ} \rangle$ (1), ее Ван дер Вальсовской $\langle E_{ВлВ} \rangle$ (2) и кулоновской $\langle E_{кул} \rangle$ (3) составляющих.

Все эти процессы приводят к изменению локальной структуры воды и ее характеристик, одной из которых является локальная упорядоченность, которая характеризуется параметром Вендта-Абрахама:

$$R^{WA} = \frac{g_{XY}(r)_{min}}{g_{XY}(r)_{max}}, \quad (1)$$

где для радиальных функций распределения (РФР) $g_{xy}(r)_{min}$ и $g_{xy}(r)_{max}$ определяются положения первых минимумов и максимумов РФР (рис.2). Для РФР $g_{OH}(r)$, которая характеризует вероятность установления и длину водородных связей между соседними молекулами воды, значения параметра Вендта-Абрахама составляет $R^{WA} \sim 0.31$ при $T=300K$ и $R^{WA} \sim 0.35$ при $T=318K$.

Учитывая, что увеличение значений параметра Вендта-Абрахама характеризует уменьшение локальной структурной упорядоченности в жидкости, полученные данные подтверждают предположение о уменьшении структурной упорядоченности в воде при увеличении температуры. Аномальное изменение значений РФР для вероятности взаимодействий между атомами кислорода молекул воды $g_{OO}(r)$ и определяет расстояние между ними наблюдается при $T=315K$. Учитывая выводы относительно изменения структуры и упорядоченности систем из молекул воды при увеличении температуры, сделанные выше, можно предположить, что увеличение температуры воды в интервале $T=(300 \div 315)K$ приводит к переформированию локальной структуры воды посредством образования новых структур из молекул воды и систем, состоящих из одной или двух молекул воды. Полученные данные подтверждают модельные представления о кластерной структуре воды [23], которые базируются на допущении, что образование и разрушение кластеров в жидкости происходит постоянно, а молекулы находятся или в компактных структурах или существуют как одиночные мономеры.

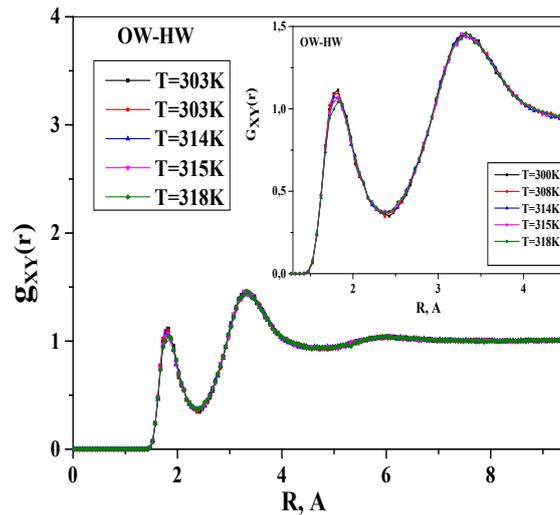


Рис.2. РФР $g_{OH}(r)$ для вероятности взаимодействия между атомами водорода и кислорода при температурах $T = (303\div 318)\text{K}$.

Согласно анализу полученных энергетических и структурных данных, при температурах $T < 315\text{K}$ в воде преобладает «льдоподобная» структура и при увеличении температуры наблюдается переход от преобладающей «льдоструктурной» воды к менее упорядоченной «двуструктурной» или же «многоструктурной» воде [20-22] при $T = 318\text{K}$. В рамках этих моделей структура воды представляется комбинацией различных кластеров и водных систем, которые характеризуют воду при высокой («льдоподобная» структура) и низкой плотности («двуструктурная» или «многоструктурная» вода) [24]. При $T > 318\text{K}$ вода представляет собой смесь систем, в которых преобладают кластеры из трех или шести молекул воды, водные мономеры и димеры. Причем водные системы постоянно преобразуются друг в друга [25]. РФР (рис.2) показывают, что увеличение температуры не приводит к изменению расстояний между молекулами воды и изменению длин водородных связей и не влияют на перколяционные свойства сетки водородных связей между молекулами воды [26-27].

Т.е. увеличение температуры исследуемой водной системы приводит к перестройке сетки водородных связей между молекулами воды и оказывает влияние на изменение структуры и характер движения водных кластеров и систем, что должно найти свое отражение в температурной зависимости коэффициента диффузии воды. Качественно описать характер движения молекул воды позволяет анализ временной зависимости среднеквадратичного отклонения $\langle \langle r^2(t) \rangle \rangle$ (рис. 3).

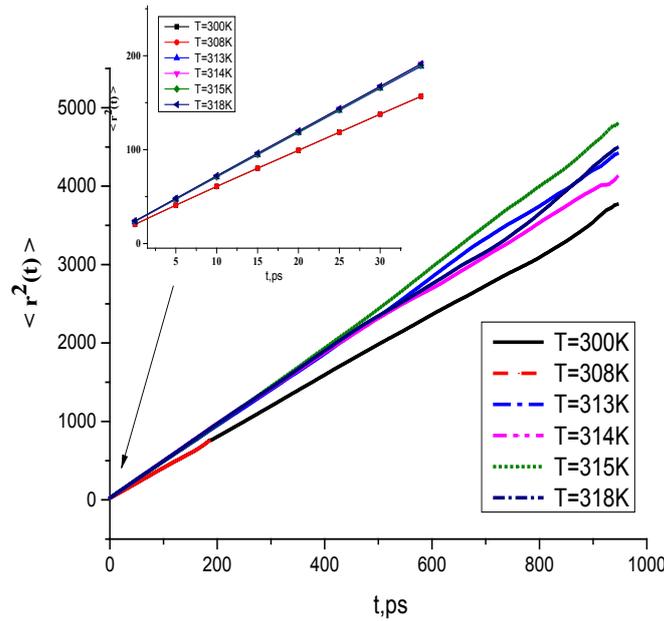


Рис.3. Временная зависимость среднеквадратичного отклонения ($\langle r^2(t) \rangle$) воды при температурах $T= (303\div 318)$ К.

При $t < 50$ пс значение ($\langle r^2(t) \rangle$) для всех температур практически совпадают и диффузия молекул воды может быть описана уравнением Эйнштейна [13]. При $t > 50$ пс функции ($\langle r^2(t) \rangle$) можно разделить на две группы, одну из которых составляют функции ($\langle r^2(t) \rangle$), соответствующие температурам $T < 308$ К, а другую – с $T > 308$ К.

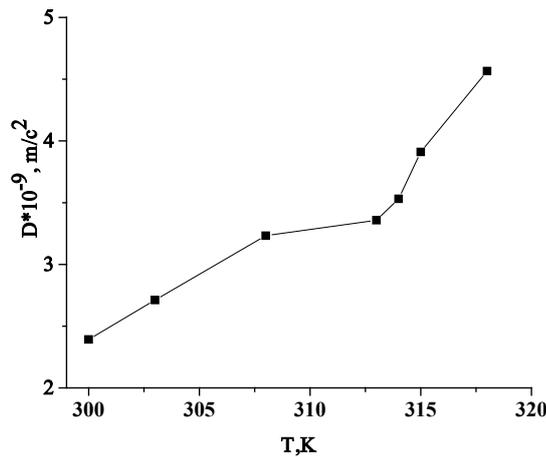


Рис.4. Температурная зависимость коэффициента диффузии D_{H_2O} .

На временах $t > 400$ пс функции ($\langle r^2(t) \rangle$), соответствующие температурам большим чем $T=313$ К, не являются линейными, что свидетельствует о неоднородном характере движения молекул воды и систем из них и можно предположить, что механизмы движения молекул воды на разных временных промежутках при разных температурах могут быть описаны в рамках различных модельных представлений. Начиная с $t \sim 400$ пс наибольшие значения имеют функции ($\langle r^2(t) \rangle$) при $T=315$ К, что свидетельствует о наибольших изменениях в системе при этой системе.

Коэффициент самодиффузии воды D_{H_2O} рассчитывался согласно:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6D_{H_2O}t \quad (2)$$

Представленный график температурной зависимости D_{H_2O} (Рис.4) показывает, что на временах $t < 50$ пс, температурах $T < 308$ К и $T > 318$ К значения D_{H_2O} увеличиваются линейно с увеличением температуры, что свидетельствует об одинаковых механизмах движения молекул воды при этих температурах, которые на малых временах могут быть описаны в рамках теории Френкеля [28]. А именно, движение молекулы воды может быть представлено трансляционными прыжками мономеров воды или групп из молекул воды из одного положения равновесия в другое с соответствующей длиной свободного пробега [29]. В промежутках между прыжками молекулы воды совершают колебания в области локального положения равновесия. При температурах $308 \text{ К} < T < 315 \text{ К}$ температурная зависимость D_{H_2O} не может быть описана линейным законом, что свидетельствует о замедлении движения молекул воды при этих температурах так и об изменении механизма взаимодействий между ними.

Заключение

Полученные методом молекулярной динамики данные о структурно-динамических свойствах воды при $T = (300 \div 318) \text{ К}$ показали, что: при $T < 315 \text{ К}$ в воде преобладает «льдоподобная» структура и ее можно рассматривать как почти однородную систему; при $T > 315 \text{ К}$ структурные свойства воды описываются в рамках «двуструктурной» или «многоструктурной» цепочечной модели, в рамках которой водные системы постоянно преобразуются друг в друга. Анализ температурной зависимости коэффициента диффузии D_{H_2O} на малых временах позволяет утверждать, что при температурах $T < 308 \text{ К}$ и $T > 318 \text{ К}$ движение молекул воды можно представить как трансляционные прыжки молекул воды из одного положения равновесия в другое с соответствующей длиной свободного пробега. В промежутках между прыжками молекулы воды совершают колебания в области локального положения равновесия. При температурах $308 \text{ К} < T < 315 \text{ К}$ фиксируется замедление движения молекул воды, что связано с изменением механизма диффузии за счет изменения характера взаимодействия между молекулами воды.

Литература

1. Wu Y., Tepper H. L., Voth. G. A. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 024503.
2. Eisenberg D., Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water*. Oxford: Oxford University Press, 1969.
3. Sciortino F. Hydrogen bond cooperativity in simulated water: Time dependence analysis of pair interactions. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 2786-2792.
4. Russo J., Tanaka H. Understanding water's anomalies with locally favoured structures. *Nature Comm.*, 2014, 5, 3556.
5. Tatini J., Karttunen M. Water dynamics: Relation between hydrogen bond bifurcations, molecular jumps, local density and hydrophobicity. *Scientific Reports*, 2013, 2, 2991.
6. Laage D., Stirnemann G., Hynes F., Sterpone T. Water jump reorientation: from theoretical prediction to experimental observation. *Accounts Chem. Res.*, 2012, 45, 53.
7. Yan Z., Buldyrev S.V., Stanley H.E. Relation of water anomalies to the excess entropy. *Phys. Rev.*, 2008, E 78, 051201.
8. Mallamacea F., Corsaro C., Stanley E. Possible relation of water structural relaxation to water anomalies. *PNAS*, 2013, 110, 13, 4899-4904.

9. Jagla, E. A. The interpretation of water anomalies in terms of core-softened models. *Brazilian Journal of Physics*, 2004, 34, 1.
10. Wang L., Yang C., Dove M. T., Fomin Yu. D., Brazhkin V. V., and Trachenko K. Direct links between dynamical, thermodynamic, and structural properties of liquids: Modeling results. *Phys. Rev. E*, 2017, 95, 03211.
11. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University, 1989.
12. Forester T. R. *The DL_POLY_4.05*. Oxford: Daresbury Laboratory, 2013.
13. Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 6269.
14. Schlick T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. Interdisciplinary Applied Mathematics, Mathematical Biology. NY: Springer-Verlag, 2002.
15. Xantheas S.S. Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters. *Chem. Phys.* 2000, 258, 225.
16. Xantheas S. S., Burnham C. J. and Harrison R. J. Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 1493.
17. Samios J., Durov V.A. *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*. Netherlands: Springer. 2004.
18. Cho C. H., Urquidi J., Gellene G. I. and Robinson G. W. Mixture model description of the T-, P dependence of the refractive index of water. *Journal of Chem. Phys.*, 2001, 114 3157.
19. Kotera K., Saito T. and Yamanaka, Measurement of positron lifetime to probe the mixed molecular states of liquid water. *Physics Letters A*, 2005, 345, 184.
20. Russo J., Akahane K. and Tanaka H. Water-like anomalies as a function of tetrahedrality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115, E3333
21. Galamba N. Water's structure around hydrophobic solutes and the iceberg model. *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117, 7, 2153.
22. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды. *УФН*, 2006, 176, 833–845.
23. Calamba N., Water's structure around hydrophobic solutes and the iceberg model. *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117, 7, 2153.
24. Shiratani E, Sasai M. Molecular scale precursor of the liquid–liquid phase transition of water. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108, 3264.
25. Shiratani E, Sasai M. Growth and collapse of structural patterns in the hydrogen bond network in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 7671.
26. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. Ленинград: Издательство «Наука», 1975.
27. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме, *УФН*, 2012, 182, 11, 1137.

Article received: 2019-01-18