

СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ И МЕТАНОЛЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

О.В. Вель¹, Н.А. Абакумова², М.Л. Антипова¹, В.Е. Петренко¹

*Институт химии растворов РАН, г. Иваново (1);
кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (2)*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: водородные связи; времена жизни водородной связи; межмолекулярные взаимодействия.

Аннотация: Методом классической молекулярной динамики рассчитано среднее время жизни водородных связей в воде и метаноле с использованием различных подходов и разных модельных потенциалов. Показано, что времена жизни водородных связей характеризуют высокую корреляцию движений молекул ближайшего окружения.

Структура и динамические свойства ассоциированных жидкостей, таких как вода и спирты, простейшим из которых является метанол, определяются, главным образом, водородными связями (ВС). Также можно утверждать, что, в определенном смысле, сетка ВС и является структурой таких систем, поэтому изучение сетки ВС неотделимо от исследования жидкостей, характеризующихся ее наличием. В последнее время большая часть публикаций, посвященных компьютерному моделированию этих жидкостей, тем или иным образом связана с изучением сеток водородных связей.

В компьютерном моделировании пара молекул считается связанной, если она удовлетворяет заранее сформулированным требованиям, называемым критериями образования ВС. Известно несколько критериев, с помощью которых стараются отличить пары молекул, образующих водородную связь. Широко используемые определения ВС основаны, либо на геометрическом, либо на энергетическом критериях. В принципе считается, что ВС образуется, если энергия ВС ($E_{ВС}$) больше (алгебраически) некоторой выбранной величины, которая, как правило, изменяется в пределах $-2 \dots -5$ ккал/моль. В случае геометрического критерия выбираются три предельных значения, которые должны удовлетворяться для того, чтобы ВС существовала (рис. 1). В качестве предельных обычно выбирают следующие значения, полученные из анализа дифракционных исследований (рентген и дифракция нейтронов) кристаллогидратов: $R_{OO} = 3,6 \text{ \AA}$ (или $3,3 \text{ \AA}$), $R_{OH} = 2,4 \text{ \AA}$ и $\alpha^* = 30^\circ$. Очень часто в исследованиях ВС используется комбинированный критерий ВС, представляющий собой сочетание энергетического и геометрического.

Если топология характеризует взаимное расположение и ориентацию молекул – иными словами, саму форму сетки ВС, то динамический подход рассматривает длительность происходящих в жидкости процессов: движения и переориентации молекул, разрушения и восстановления связей между ними. В компьютерном эксперименте динамического типа, каким является классическая молекулярная динамика (МД), грань между этими двумя сторонами проявления феномена водородной связи практически стирается, поэтому данный метод позволяет параллельно применять оба подхода. С динамической точки зрения сетку водород-

ных связей начали изучать лишь около двадцати лет назад. Здесь главными характеристиками ВС являются вероятность ее образования и время ее жизни. В подавляющем большинстве случаев под временем жизни водородной связи понимают период, в течение которого в данной паре молекул соблюдается выбранный критерий существования ВС.

Различают два типа времени жизни водородной связи [1]. Непрерывное (continuous) или короткое время τ_{BC}^C , которое длится до первого нарушения в данном димере выбранного критерия существования связи. Если данная связь разорвалась, а потом восстановилась, то она рассматривается как новая, вне зависимости от длительности периода разрыва. Мерцающее (intermittent) или продолжительное время жизни водородной связи τ_{BC}^I длится до тех пор, пока один из участников данной ВС не найдет себе партнера для образования новой связи. В этом случае промежуточные нарушения критерия существования связи не учитываются вне зависимости от их длительности.

На сегодняшний день существует несколько подходов к изучению динамики сетки водородных связей.

В первом и наиболее популярном методе строится автокорреляционная функция (АКФ) следующего вида

$$C(t) = \frac{\sum_{I,J} S_{IJ}(t_0) S_{IJ}(t)}{\sum_{I,J} S_{IJ}^2(t_0)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{BC}}\right), \quad (1)$$

где параметр $S_{IJ}(t) = 1$, если в момент t между молекулами I и J связь существует, в противном случае $S_{IJ}(t) = 0$ [1].

Автор работы [1] показал, что разброс текущих значений функции $C(t)$, обусловленный выбором точки отсчета t_0 , составляет около 3 % в области $C(t) = 0,5$ и достигает 15 % при значениях $C(t) = 0,1$, где становится значительным вклад от статистического шума. Также им была изучена зависимость функции $C(t)$ от значения энергетического параметра и от температуры. Количественных оценок в работе [1] не приводится, однако по графикам, содержащимся в ней, видно, что как при повышении температуры, так и при ужесточении критерия спадание функции $C(t)$ становится более резким, а значит время жизни водородной связи уменьшается. С помощью данного метода были определены диапазоны возможных значений времен жизни ВС как для продолжительного, так и для короткого варианта. Первое из них $\tau_{BC}^I = 1 \dots 10$ пс качественно согласуется со временем дипольной релаксации, а второе имеет величину на два порядка меньше $\tau_{BC}^C = 0,05 \dots 0,3$ пс. Это показывает, что молекула испытывает десятки флуктуаций взаимной ориентации относительно партнера по уже существующей связи, прежде чем образует новую. Аппроксимация АКФ существования ВС одной экспонентой является, по признанию самого автора [1], слишком грубым приближением, оправданным лишь на больших временах. Поэтому он предлагает оценивать «время полураспада ВС» $\tau_{1/2}$, связанное с τ_{BC} соотношением

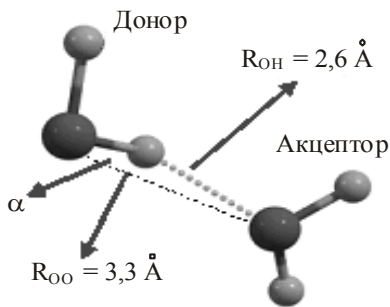


Рис. 1. Схема, поясняющая геометрический критерий образования водородной связи

$$\tau_{1/2} = \frac{\tau_{\text{BC}}}{\ln 2}. \quad (2)$$

АКФ существования ВС были использованы при расчете времени жизни ВС и в работе [2], однако, вместо двоичного параметра $S_{IJ}(t)$ был введен оператор заселенности водородной связи $h(t)$

$$h(t) = \Theta(\varphi^c - \varphi, t)\Theta(r^c - r, t), \quad (3)$$

где Θ – степ-функция Хевисайда. Как видно из формулы (3), для отбора ВС применен геометрический критерий. Критические значения выбраны из следующих соображений: расстояние $r^c = 2,45 \text{ \AA}$ удовлетворительно согласуется со значением $r_{\text{OH}}^{\text{1min}}$ (положение первого минимума функции радиального распределения кислород–водород), а угол $\varphi^c = 30^\circ$ выбран так, чтобы среднее число водородных связей в равновесном ансамбле из N молекул не зависело от значения φ^c . Затем авторы [3] видоизменили формулу (1). Для времен, превышающих время перехода, она имеет вид

$$C(t) = \frac{k(t)}{k(0)} = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4)$$

Как можно видеть, данная формула придает функции $C(t)$ новый смысл – теперь это АКФ констант скоростей образования водородной связи $k(t)$, которые рассчитываются по формуле

$$k(t) = -\frac{1}{\langle N_{\omega i} \rangle} \left\langle \sum_{\omega} \sum_i h_{\omega i}(0) h_{\omega i}(t) \right\rangle. \quad (5)$$

Начальное значение $k(0)$ – это оценка константы скорости, полученная из теории переходного состояния, а отношение $k(t)/k(0)$ описывает отклонение реальной константы от данной оценки. Показано, что благодаря динамическим эффектам теория переходного состояния на порядок переоценивает значения констант скоростей образования связей, а значит, недооценивает времена их жизни.

В работах Г.Г. Маленкова [4, 5] среднее время жизни ВС определяется следующим образом. На основе выбранного критерия для каждой молекулы в ячейке строятся распределения водородных связей по времени их существования на протяжении компьютерного эксперимента. При анализе полученных распределений рассматриваются только те водородные связи, которые образовались после начала моделирования и разорвались до его окончания, что позволило авторам [4, 5] получить интервал значений времен жизни водородных связей $\tau_{\text{BC}} = 6 \pm 2 \text{ пс}$ (в расчетах использовался потенциал Маленкова–Полтева (**МП**)).

В работе [6] F. Sciortino и S.L. Fornili рассматривали зависимость от времени отношения числа ВС в данный момент $N(t)$ к числу ВС в начальный момент $N(0)$

$$F = N(t)/N(0). \quad (6)$$

По истечении небольшого начального периода $t_{\text{beg}} \approx 3 \text{ пс}$ зависимость $\ln F(t)$ выходит на прямую линию, с помощью тангенса угла наклона которой можно определить время жизни водородной связи.

Фактически, аналогичный метод был использован авторами [7] при изучении динамики сетки ВС в метаноле. На каждом шаге моделирования подсчитывалось число связей $N(t_n)$, которые разрушились по истечении ровно n временных шагов.

Если за время наблюдения за системой какая-либо водородная связь успевала разрушиться и восстановиться, то она рассматривалась как образованная заново, вне зависимости от длительности периода разрыва. Таким образом, авторы [7] были сторонниками концепции «непрерывного» времени жизни водородной связи. Затем на основе полученных значений $N(t_n)$ строилась функция вида

$$H(t_m) = \frac{\sum_{n=m}^{\infty} N(t_{n+1})}{\sum_{n=1}^{\infty} N(t_n)}, \quad (7)$$

где $H(t_m)$ представляет собой долю водородных связей, сохранившихся по истечении времени t_m . Среднее время жизни водородной связи оценивали, интегрируя функцию $H(t_m)$

$$\tau_{\text{BC}} = \frac{\Delta t}{2} \sum_0^{\infty} (H(t_n) + H(t_{n+1})). \quad (8)$$

Другой способ расчета времени жизни водородной связи основан на оценке вероятности ее существования (или сохранения) p_{B} . Со временем жизни ВС эта величина связана следующими соотношениями [8, 9]:

$$p_{\text{B}} = \frac{\tau_{\text{BC}}}{\tau_{\text{BC}} + \tau_f}; \quad \frac{\tau_{\text{BC}}}{\tau_f} = \frac{p_{\text{B}}}{1 - p_{\text{B}}}. \quad (9)$$

Авторы [8, 9] предположили, что водородные связи каждой молекулы энергетически равноценны и образуются и разрываются по одной. В рамках модели пяти состояний была получена следующая система дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dp_0}{dt} = -4Ap_0 + Bp_1; \\ \frac{dp_1}{dt} = 4Ap_0 - (B + 3A)p_1; \\ \frac{dp_2}{dt} = 3Ap_1 - 2(A + B)p_2; \\ \frac{dp_3}{dt} = 2(A + B)p_2 - (A + 3B)p_3 + 4Bp_4; \\ \frac{dp_4}{dt} = Ap_3 - 4Bp_4, \end{cases} \quad (10)$$

где p_i – вероятность перехода молекулы в состояние с i сохраненными связями; t – время. Вероятности перехода связаны со средним числом ВС на молекулу n следующим уравнением

$$n(t) = p_1(t) + 2p_2(t) + 3p_3(t) + 4p_4(t) = 4p(t), \quad (11)$$

где p – средняя вероятность образования ВС. Скорость изменения этой величины можно записать, согласно системе (10), в следующем виде

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dp_1}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dp_2}{dt} + \frac{3}{4} \frac{dp_3}{dt} + \frac{dp_4}{dt} \quad (12)$$

и, в то же время, как

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau_{\text{BC}}} + \frac{1-p}{\tau_f}. \quad (13)$$

В результате подстановки скоростей из системы (10) с последующей перегруппировкой получим:

$$A = \frac{1}{\tau_f}; \quad B = \frac{1}{\tau_{BC}}, \quad (14)$$

где τ_{BC} – время жизни связи; τ_f – время ее разрыва [10].

Таким образом, время жизни ВС можно получить, изучая динамику среднего числа ВС в расчете на молекулу

$$\frac{dn_{BC}}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_{BC}} + \frac{1}{\tau_f}\right)n_{BC} + \frac{4}{\tau_f}. \quad (15)$$

Подобный подход использовали М. Matsumoto и К.Е. Gubbins [11] при изучении динамики ВС метанола.

Приведенные здесь методики являются прямыми, то есть они лишь констатируют факт образования или разрыва водородной связи, не объясняя причину этого явления. В этом кроются и их достоинства, и их недостатки: с одной стороны, им неважно, какой выбран критерий образования связи, но при этом, если критерий сменить, то результаты для той же системы при тех же условиях будут уже другими. Таким образом, время жизни также становится очень субъективной величиной, что усложняет сопоставление между литературными данными. Один из выходов – пересчитать все цитируемые результаты, используя один критерий образования связи.

Среднее время жизни водородной связи

При расчетах среднего времени жизни водородных связей в воде или метаноле, кроме выбора метода, оказывают весьма существенное влияние еще два момента: выбор потенциальной функции парного взаимодействия и выбор критерия, по которому оценивается существование ВС между молекулами. Это хорошо видно из табл. 1, в которой приведены времена жизни водородных связей в воде и метаноле, полученные в ряде работ с использованием различных методов расчета, критериев ВС и потенциалов взаимодействия.

Как можно видеть, разброс в результатах очень значителен. Он заранее предопределен не только многообразием подходов, способов расчета, но и выбором модельного потенциала и критерием ВС. Мы попытались выявить влияние каждого из этих факторов.

Зависимость времени жизни ВС от метода расчета проиллюстрирована в табл. 2 на примере модели TIP4P.

Из табл. 2 видно, что время жизни ВС значительно зависит от метода расчета. Это вполне закономерно. Для получения оценок времен жизни ВС методом, описанным в работах [8, 9], данные, получаемые в ходе моделирования, необходимо численно дифференцировать по времени, а затем проводить их линейный регрессионный анализ, что проще и удобнее делать с помощью внешней программы. Проведенные нами исследования показали, что данный метод [8, 9] применим для оценки только короткого времени жизни ВС, поскольку при учете восстанавливающихся ВС, их общее число (и среднее на молекулу) колеблется около постоянного значения, и ни о какой линейной корреляции между его значениями и скоростями его изменения говорить не приходится. Если же разрушенную ВС исключать из анализа необратимо, то получаем спадающие функции, что и необ-

Таблица 1

**Короткое (τ_{BC}^C) и продолжительное (τ_{BC}^I) времена жизни
водородных связей в воде и метаноле по литературным данным**

Модель *	Критерий ВС	τ_{BC}^C , пс	τ_{BC}^I , пс	Литература
Вода				
NCC	–	0,03...0,07	–	[12]
MCY	$ E_{BC} \geq 8,37 - 16,74$ кДж/моль	0,05...0,30	1...10	[1]
SPC	$r_{OO} \leq 3,4 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,4 \text{ \AA}$	0,50	3,00	[13, 14]
	$r_{OO} \leq 3,6 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,45 \text{ \AA}$	3,00		[2]
SPC2	$r_{OO} \leq 3,3 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	0,68	–	[15]
	Пространственный критерий	0,76	–	
МП	$r_{OO} \leq 3,3 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	6±2		[4]
		0,01...16,00		[16]
TP4P	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, E_{BC} \geq 14,64$ кДж/моль	0,65	–	[8, 9]
ST2	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, E_{BC} \geq 14,64$ кДж/моль	0,02...0,20	–	[17]
	$ E_{BC} \geq 9,41$ кДж/моль	1,00		[18]
Метанол				
H1	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	1,20	–	[7]
H2	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	2,50	–	
J1	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	0,70	–	
J2	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	1,40	–	
	$r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$	1,50	16,50	[13, 14]
	$r^{c**} \leq 3,8 \text{ \AA}$	10,70		[11]
	$ E_{BC} \geq 12,00$ кДж/моль	11,80		

* Параметры моделей для воды и метанола подробно приведены в [19 – 21].

** r^c – расстояние между центрами масс в молекуле.

Таблица 2

Времена жизни водородных связей в воде для модели TP4P, рассчитанные различными способами. Критерий – геометрический: $r_{OO} \leq 3,3 \text{ \AA}, r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$

Метод расчета по формуле	τ_{BC}^C , пс	τ_{BC}^I , пс
(1)*	0,41	4,17
(6)**	–	5,26
(9)***	0,509	–

* Из АКФ существования ВС [1].

** Через отношение числа ВС в данный момент к числу ВС в начальный момент [6].

*** Через вероятность существования ВС [8, 9].

ходимо в данном методе. В табл. 3 приведены оценки времен жизни для популярных модельных потенциалов для воды, полученные методом Bertolini et al. [8, 9].

Из табл. 3 можно видеть, что полученные данным методом τ_{BC} отличаются от результатов, полученных методом (1) [1] (результаты для соответствующих потенциалов приведены в табл. 4). Проанализировав полученные данные, мы остановились на том, что метод, основанный на построении АКФ существования ВС (1), более информативен, поскольку эти АКФ отражают как состояние сетки ВС в каждый момент моделирования, так и ее изменение со временем. Этот метод мы использовали в дальнейшем.

Мы провели расчет средних времен жизни ВС в воде и метаноле с использованием наиболее популярных модельных потенциалов. Был применен геометрический критерий ВС: для воды $r_{OO} \leq 3,3 \text{ \AA}$, $r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$, для метанола $r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}$, $r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$. Использовался метод АКФ существования ВС по (1). Значения времен жизни рассчитаны интегрированием функций $C(t)$ аналогично [1]. Полученные нами данные, иллюстрирующие влияние выбора потенциальной функции на результаты расчета, представлены в табл. 4.

Во всех случаях (для всех моделей) соотношения между временами жизни ВС сохраняются: продолжительное время на порядок больше короткого и для воды, и для спирта, при этом τ_{BC}^C для спирта – величина того же порядка, что и τ_{BC}^I воды. На наш взгляд, это можно объяснить следующим образом. При построении АКФ для расчета короткого времени жизни допускается только один переход параметра S_{IJ} от единицы к нулю, то есть разорванная связь больше не учитывается, даже если в ходе моделирования она восстанавливается. В случае продолжительного времени жизни учитывается восстановление любой ВС, вне зависимости от

Таблица 3

Времена жизни водородной связи (9)

Модель	SPC	TIP4P	SRWK2	TIPS2	BF	TIP4P-HB*
τ_{BC} , пс	0,952	0,509	1,010	0,435	0,756	0,660

* Вид и параметры модели приведены [22, 23]

Таблица 4

Времена жизни водородных связей в воде и метаноле по результатам расчетов с использованием геометрического критерия $r_{OO} \leq 3,3 \text{ \AA}$, $r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$ – для воды и $r_{OO} \leq 3,5 \text{ \AA}$, $r_{OH} \leq 2,6 \text{ \AA}$ – для метанола

Вода			Метанол		
Модель	τ_{BC}^C , пс	τ_{BC}^I , пс	Модель	τ_{BC}^C , пс	τ_{BC}^I , пс
SPC	0,89	4,84	H1	3,00	15,99
SPC2	0,30	4,20	H2	5,20	24,91
TIP4P	0,41	4,17	J1	1,66	6,96
BF	0,38	4,10	J2	3,69	17,02
SRWK2	0,22	5,08			
TIPS2	0,21	5,45			
TIP4P-HB	0,46	4,08			

длительности периода ее отсутствия. Вероятность восстановления существовавшей связи очень высока, поэтому продолжительное время жизни ВС на порядок превышает короткое. При расчете продолжительного времени жизни существует вероятность (хотя и очень малая) того, что рассматриваемая связь разорвется в начале моделирования, а восстановится в конце, и тогда временем ее жизни будет считаться весь период наблюдения за системой.

При сопоставлении значений средних времен жизни ВС, приведенных в табл. 4, видно, что в отличие от продолжительных, короткие времена жизни ВС для разных потенциалов воды расходятся почти в два раза. Явный учет в потенциальной функции неэлектростатической составляющей энергии образования ВС (потенциал TIP4P-HB) приводит к некоторому снижению продолжительного времени жизни водородной связи и незначительному увеличению короткого времени жизни ВС. Аналогичные расхождения наблюдаются в метаноле. Более того, среди потенциалов для метанола модель H2 дает наибольшее время жизни ВС. К сожалению, нет принципиальной возможности сравнивать рассчитанные времена жизни водородной связи с экспериментальными, чтобы оценить корректность полученных результатов. Дело в том, что не существует определенного способа получения времени жизни ВС экспериментальным путем. Проблема заключается в том, что все экспериментальные методы очень чувствительны ко времени присутствия, а для такой системы как жидкая вода, частицы которой склонны к образованию одновременно нескольких водородных связей, то есть координационных оболочек, время присутствия намного превышает время жизни ВС. Тем не менее, существует ряд непрямых (indirect [24]) методов определения времени жизни, но они дают настолько расходящиеся между собой результаты, что использовать их в качестве опорных нецелесообразно. Например, в работе [25] получено значение 2,1 пс (использовался метод микроволновой спектроскопии), а в работе [26] – 0,6 пс (время жизни ВС оценивалось по спектрам деполяризованного молекулярного рассеяния света).

Таким образом, для дальнейших исследований динамики ВС жидкостей, очевидно надо принять решение относительно того, мерцающая, непрерывная или еще какая-то версия жизни ВС предпочтительнее для описания конкретных экспериментально определяемых величин. Кроме того, пороговое значение энергии в энергетическом и смешанном критерии должно быть заключено в достаточно узкий диапазон с помощью независимых методик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 07-03-00646, и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

1. Rapaport, D.C. Hydrogen bonds in water. Network organization and lifetimes / D.C. Rapaport // Mol. Phys. – 1983. – Vol. 50, part 5. – P. 1151–1162.
2. Luzar, A. Resolving the hydrogen bond dynamics conundrum / A. Luzar // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113, part 23. – P. 10663–10675.
3. Luzar, A. Structure and hydrogen bond dynamics of water dimethylsulfoxide mixtures by computer simulations / A. Luzar, D. Chandler // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, part 10. – P. 8160–8173.
4. Метод молекулярной динамики в физической химии (Method of molecular dynamics in physical chemistry) / под ред. Ю.К. Товбина. – М.: Наука, 1996. – 308 с.
5. Маленков, Г.Г. Динамический критерий водородной связи для анализа структуры водных кластеров / Г.Г. Маленков, Д.М. Тытик // Известия АН. – Сер. Физика. – 2000. – Т. 64, вып. 8. – С. 1469–1472.

6. Sciortino, F. Hydrogen bond cooperativity in simulated water: Time dependence analysis of pair interactions / F. Sciortino, S.L. Fornili // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 90, part 5. – P. 2786–2792.
7. Haughney, M. Molecular dynamics simulation of liquid methanol / M. Haughney, M. Ferrario, I.R. McDonald // *J. Chem. Phys.* – 1987 – Vol. 91, part 19. – P. 4934–4940.
8. A “microscopic” model for the dynamics of water / D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario, G. Sallveti // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 62, part 6. – P. 548–553.
9. Bertolini, D. Diffusion effects of hydrogen bond fluctuations. The long time regime of the translation and rotational diffusion of water / D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 91, part 2. – P. 1179–1190.
10. Hydrogen bond statistics and dynamics in water: Self-diffusion and dielectric relaxation / D. Bertolini, M. Cassettari, M. Ferrario, G. Sallveti // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 81, part 12. – P. 6214–6223.
11. Matsumoto, M. Hydrogen bonding in liquid methanol / M. Matsumoto, K.E. Gubbins // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 9, part 3. – P. 1981–1994.
12. Niesar, U. Preliminary observations on a new water-water potential / U. Niesar, G. Corongiu, M.J. Huang // *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Sym.* – 1989. – Vol. 23. – P. 421–443.
13. Padro, J.A. Hydrogen bonding in liquid alcohols: a computer simulation study / J.A. Padro, L. Saiz, E. Guardia // *J. Mol. Struct.* – 1997. – Vol. 416, part 416. – P. 243–248.
14. Dynamics in hydrogen bonded liquids: water and alcohols / E. Guardia, J. Marti, J.A. Padro and ets. // *J. Mol. Liq.* – 2002. – Vol. 96–97. – P. 3–17.
15. Bergman, D.L. Topological properties of the hydrogen – bond network in liquid water / D.L. Bergman // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 253, part 2/3. – P. 267–282.
16. Malenkov, G.G. Hydrogen bonds in computer – simulated water / G.G. Malenkov, D.L. Tytik, E.A. Zheligovskaya // *J. Mol. Liq.* – 1999. – Vol. 82. – P. 27–38.
17. Structure and dynamics of the hydrogen-bond network in water by computer simulation / A. Geiger, P. Mausbach, J. Schnitker and ets. // *J. Physique.* – 1984. – Vol. 45, part 7. – P. 7 – 30.
18. Sciortino, F. Lifetime of the bond network and gel-like anomalies in supercooled water / F. Sciortino, P.H. Poole, H.E. Stanley // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – Vol. 64, part 14. – P. 1686–1689.
19. Кесслер, Ю.М. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет (*Water: Structure, State, Solvation. Achievements of the Last Years*) / Ю.М. Кесслер, В.Е. Петренко ; под ред. А.М. Кутепова (А.М. Kutepov). – М. : Наука, 2003. – 420 с.
20. Haughney, M. Molecular-Dynamics Simulation / M. Haughney, M. Ferrario, I.R. McDonald // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 91, part 19. – P. 4934 – 4940.
21. Jorgensen, W.L. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols and ethers / W.L. Jorgensen // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103, part 2. – P. 345–340.
22. Petrenko, V.E. Sensivity of model water structure to hydrogen bond included / V.E. Petrenko, M.L. Antipova, A.V. Borovkov // *J. Mol. Liq.* – 2005. – Vol. 120. – P. 19–21.
23. Влияние на структуру модельной жидкости учета водородных связей в потенциале парного взаимодействия вода–вода / А.В. Боровков [и др.] // *Журн. структ. химии.* – 2005. – Том 45, вып. 3. – С. 678 –682.
24. Luzar, A. Water hydrogen–bond dynamics close to hydrophobic and hydrophilic groups / A. Luzar // *Faraday Discuss.* – 1996. – Vol. 103. – P. 29–40.

25. Matubayasi, N. Super and subcritical hydration of nonpolar solutes. Thermodynamics of hydration / N. Matubayasi, M. Nakahara // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112, part 18. – P. 8089–8109.

26. Conde, O. Hydrogen bond dynamics in water studied by depolarized scattering / O. Conde, J. Teixeira // J. Physique. – 1983. – Vol. 44. – P. 525–529.

Average Life Cycle of Hydrogen Links in Water and Methanol Based on Computer Simulation

O.V. Ved¹, N.A. Abakumova², M.L. Antipova¹, V.E. Petrenko¹

*Institute of Chemistry of Solutions of RAS, Ivanovo (1);
Department "Chemistry", TSTU (2)*

Key words and phrases: hydrogen links; intermolecular interactions; life cycle of hydrogen link.

Abstract: By the technique of classical molecular dynamics the average life cycle of hydrogen links in water and methanol is calculated through different approaches and different model potentials. It is shown that life cycle of hydrogen links characterizes high correlation of motion of nearby molecules.

Mittlere Lebensdauer der Wasserstoffverbindungen im Wasser und im Methanol nach den Ergebnissen der Computermodellierung

Zusammenfassung: Von der Methode der klassischen Molekulardynamik ist die mittlere Lebensdauer der Wasserstoffverbindungen im Wasser und im Methanol mit der Nutzung verschiedener Herangehen und verschiedener Modellpotentiale berechnet. Es ist aufgezeigt, dass die Lebensdauer der Wasserstoffverbindungen die hohe Korrelation der Bewegungen der Moleküle der nächsten Umgebung charakterisiert.

Temps de vie moyen des liens d'hydrogène dans l'eau et le carbinol d'après les résultats du modélage d'ordinateur

Résumé: Par la méthode de la dynamique moléculaire classique est calculé le temps de vie moyen des liens d'hydrogène dans l'eau et le carbinol avec l'utilisation de différentes approches et divers potentiels de modélage. Est montré que les temps de vie moyen des liens d'hydrogène caractérisent une haute corrélation des mouvements des molécules de l'environnement le plus proche.