

ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕРАХ КОМПЬЮТЕРНОЙ ВОДЫ

А.В. Боровков¹, Н.А. Абакумова², Д.Л. Гурина¹, В.Е. Петренко¹

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

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: водородная связь; время жизни водородной связи; компьютерное моделирование воды.

Аннотация: Проведен анализ понятия времени жизни водородной связи в компьютерном эксперименте. Показано, что различные определения времени жизни водородной связи характеризуют определенные этапы в микродинамическом поведении жидкости. Рассчитаны времена жизни и «нежизни» водородной связи в воде с использованием модельных потенциалов TIP4P и TIP4P-HB, их сопоставление позволило выявить ряд особенностей механизма структурных перестроек ближайшего окружения.

Проблеме описания в компьютерном эксперименте структуры и динамики сетки водородных связей в воде посвящено большое количество исследований. Один из наиболее популярных численных методов – классическая молекулярная динамика (МД). Известно, что результат моделирования зависит не только от методики расчета и технических возможностей, во многом он определяется выбором потенциальной функции межчастичного взаимодействия. Регулярно публикуются работы, в которых проводится сравнительный анализ модельных потенциалов, их достоинств и недостатков при расчете микро- и макросвойств воды [1–3]. Несмотря на увеличение в последние годы компьютерных ресурсов, позволяющих выполнять расчеты со сложными, многопараметрическими потенциальными функциями, в том числе *ab initio*, предпочтение по-прежнему отдается эмпирическим моделям. При этом широко используются как классические потенциалы: SPC/E, ST2, TIP4P, так и новые, созданные на их основе. Авторы адаптируют потенциальные функции для наилучшего достижения стоящей перед ними задачи. Как правило, потенциалы нового поколения параметризуются для расчетов в широком диапазоне параметров состояния. Так, возник ряд жестких потенциалов, предназначенных для моделирования структурных и термодинамических свойств воды: TIP4P-2005 [4], TIP4P-Ew [5], TIP5P [6], TIP4P/ice [7]. Для расчетов диэлектрических, структурных и транспортных свойств были разработаны поляризуемые модели SCPDP [8], GCPM [9], АМОЕВА [10].

Нами была предложена модель TIP4P-HB, в потенциальную функцию которой введено дополнительное слагаемое, учитывающее в явном виде вклад неэлектростатических взаимодействий ОН в энергию водородной связи [11]. Это позво-

лило провести детальную параметризацию по функциям радиального распределения (ФРР) и получить потенциал, более близко, чем какой-либо известный из литературы, воспроизводящий экспериментальные ФРР [12]. Позднее потенциал модели TIP4P-НВ хорошо зарекомендовал себя при моделировании структуры и динамики водородных связей (ВС) в воде при нормальных условиях [13, 14], а также был адаптирован и успешно применен в расчетах в сверхкритической области [15–18].

Структура компьютерной воды при моделировании всегда зависит от потенциальной функции. Каждый потенциал по-своему реализует сетку ВС, динамику изменения ВС и динамику ближайшего окружения. Многие исследователи проводили расчет структурно-динамических характеристик ВС в воде, используя различные потенциалы взаимодействия [13, 14, 19–25]. Принципиальных качественных расхождений не наблюдалось, но в количественных оценках были различия. И это очень существенно, поскольку, как показывает анализ, даже незначительные количественные расхождения в структурно-динамических характеристиках ВС могут принципиально изменить общую картину водородного связывания в компьютерной воде. Так, явный учет в потенциале TIP4P-НВ специфических взаимодействий ОН приводит к дополнительной стабилизации тетраэдрической координации молекул, по сравнению с другими потенциалами: при том, что среднее число ВС на молекулу остается таким же, доля частиц с четырьмя ВС и время пребывания молекул в 4-связанном состоянии становятся больше [13, 14].

В данной работе мы исследуем нюансы описания микродинамики ВС модельными потенциалами TIP4P и TIP4P-НВ. Базовой величиной, характеризующей микродинамику ВС, считается время жизни ВС $\tau_{НВ}$. Его нельзя напрямую получить методами физического эксперимента, можно оценить лишь опосредованно, например, по времени переориентации дипольного момента τ_{μ} : поскольку переориентация дипольного момента сопровождается разрывом и образованием новых ВС, то $\tau_{НВ}$ – величина того же порядка, что и τ_{μ} [21, 23]. Что касается расчетов $\tau_{НВ}$ численными методами, то существуют разные способы его вычисления и детали, связанные с выбором парного потенциала и критерия ВС. Но основная проблема заключается в самом определении времени жизни ВС.

В работе [26] впервые были введены два определения времени жизни ВС в компьютерном эксперименте. Короткое или непрерывное (Continuous) время жизни ВС $\tau_{НВ}^C$ длится до первого разрыва, то есть до первого нарушения в данной паре молекул выбранного критерия существования связи. Если связь разорвалась, а потом восстановилась, то она рассматривается как вновь образовавшаяся вне зависимости от длительности периода разрыва Δt . Продолжительное или мерцающее (Intermittent) время жизни ВС $\tau_{НВ}^I$ длится до того момента, пока какая-то из молекул-партнеров не просто разорвет ее, а образует при этом ВС с другой молекулой; при этом промежуточные разрывы, не сопровождающиеся образованием новой связи, не принимаются во внимание, сколько бы они ни длились. Кроме того, некоторые авторы рассматривают так называемое рациональное (Reasonable) время жизни ВС $\tau_{НВ}^R$ – восстановившаяся связь считается образованной заново, если период ее отсутствия Δt превысил некое пороговое значение t^* , определенное из математических [23] или физико-химических [22] соображений. Введение этих ограничений существенно облегчает процедуру расчета, при этом получаемое значение $\tau_{НВ}^R$ почти не отличается от $\tau_{НВ}^I$.

Для расчетов времени жизни ВС разработано несколько подходов [21–23, 26, 27]. Наибольшую популярность в настоящее время приобрел метод, основанный

на построении автокорреляционной функции (АКФ) параметра существования ВС между молекулами i и j $S_{ij}(t)$ [23, 26], которая имеет вид

$$C_{\text{НВ}}(t) = \frac{\langle S_{ij}(0)S_{ij}(t) \rangle}{\langle S_{ij}^2(0) \rangle}, \quad (1)$$

где параметр $S_{ij}(t)=1$, если ВС между молекулами i и j существовала в начальный момент времени, продолжает существовать в данный момент времени t и за истекший период не разрывалась более чем на заранее определенный интервал времени t^* , в противном случае $S_{ij}(t)=0$. Промежуточные разрывы, если их продолжительность не превышала t^* , игнорируются. В зависимости от значения t^* , получают различные времена жизни ВС. Если взять $t^*=0$, то результатом будет короткое время жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ [26], если $t^*=\infty$ – продолжительное время жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ [26].

Иными словами, при построении АКФ для расчета $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ 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 $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ учитывается восстановление любой ВС, вне зависимости от длительности периода отсутствия, при условии, что образующие ее молекулы не вступили в ВС с другим партнером. Вероятность восстановления существовавшей связи очень высока, поэтому $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ на порядок превышает $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$. При расчете $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ 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. Во избежание подобной неопределенности многие авторы предпочитают накладывать ограничения на величину t^* и рассчитывать $\tau_{\text{НВ}}^{\text{R}}$ [22, 23]. В работе [23] в качестве порогового было взято значение $t^*=0,08$ пс, соответствующее точке перегиба на ранговом распределении времен жизни ВС. В работе [22] используется значение $t^*=\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$. В этом случае времена жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{R}}$ оказались близки к соответствующим значениям продолжительного времени жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$. Это показывает, что вероятность восстановления ВС, период отсутствия которой превысил короткое время жизни, очень мала.

В работе [28] проведен анализ различных функций распределения времени жизни ВС, рассмотрена проблема недооценки в МД эксперименте истинного времени жизни ВС из-за «ложных разрывов» – случайных нарушений критерия ВС за краткий промежуток времени. Фактически молекулы остаются соединенными ВС, но, поскольку происходит нарушение критерия, программа будет фиксировать разрыв связи. Такие краткие (до 1 пс) динамические разрывы не должны учитываться, их нужно рассматривать как часть полного времени жизни ВС. С этой точки зрения, определение продолжительного времени жизни, безусловно, более оправдано: оно игнорирует ложные разрывы ВС и, следовательно, приближается к истинному времени жизни ВС.

При исследовании динамики водородных связей нельзя ограничиваться только рассмотрением длительности периодов существования ВС. Не менее важны процессы, связанные с нарушениями критерия ВС. Временем «нежизни» ВС $\tau_{\text{non-НВ}}$ между двумя молекулами называют период от ее разрыва до того момента, как она вновь будет образована [28]. Соответственно, с точки зрения определения продолжительного времени жизни ВС, время «нежизни» ВС между моле-

кулами A и B (обозначим его $\tau_{\text{non-HB}}^I(AB)$) – это суммарное время пребывания молекулы A (или B) в водородносвязанном состоянии с другими партнерами (в воде при н.у. доля частиц, не образующих ВС, крайне мала, а время пребывания молекул в несвязанном состоянии настолько кратко, что им можно пренебречь) между двумя последовательными эпизодами существования связи AB

$$\tau_{\text{non-HB}}^I(AB) = \sum_{K \neq B} \tau_{\text{HB}}^I(AK) = \sum_{K \neq A} \tau_{\text{HB}}^I(BK). \quad (2)$$

За время $\tau_{\text{non-HB}}^I(AB)$ молекулы A и B уходят в объем жидкости, перемещаются там и встречаются вновь. Соответственно, величина $\tau_{\text{non-HB}}^I(AB)$ зависит от количества молекул в МД ячейке.

Если оценивать время «нежизни» ВС, исходя из определения короткого времени жизни, то $\tau_{\text{non-HB}}^C$ – это длительность периода нарушения критерия ВС. Нарушение может происходить из-за колебаний ВС, когда связь фактически продолжает существовать, но длина ее на какое-то незначительное время превысит порог, определяемый критерием. Подобные ложные разрывы занижают среднее значение $\tau_{\text{non-HB}}^C$. Однако, если их не принимать во внимание, то мы выйдем из рамок строгого определения короткого времени жизни ВС. Наложение ограничений на длительность разрыва (например, истинным разрывом считается только нарушение критерия ВС на время больше 1 пс, как рекомендовано в [28]) приводит нас к определению «промежуточного» времени жизни ВС. А, как было указано выше, рассчитанное методом МД «промежуточное» время жизни очень близко к продолжительному. Соответственно, то же самое будет наблюдаться и для времени «нежизни».

Молекулярно-динамический эксперимент проведен при $T=300$ К, $P=0,1$ МПа в каноническом NVT-ансамбле, в кубической ячейке, содержащей 216 молекул, с использованием периодических граничных условий, разностной схемы Верле и термостата Берендсена [29]. Длительность моделирования после выхода на равновесие составляла от 200 пс до 1 нс с шагом по времени 2 фс. Существование ВС между парой молекул определялось в соответствии с геометрическим критерием: $R_{\text{OO}} \leq 3,3 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} \leq 2,6 \text{ \AA}$. Согласно ему на интервале наблюдения были построены АКФ существования и несуществования ВС при $t^* = 0$ ($C_{\text{HB}}^C(t)$) и, соответственно, $C_{\text{non-HB}}^C(t)$) и при $t^* = \infty$ ($C_{\text{HB}}^I(t)$ и $C_{\text{non-HB}}^I(t)$). Времена жизни ВС τ_{HB}^C и τ_{HB}^I были рассчитаны при аппроксимации $C_{\text{HB}}^C(t)$ и $C_{\text{HB}}^I(t)$ экспоненциальной зависимостью (2). Аналогичным образом были аппроксимированы $C_{\text{non-HB}}^C(t)$ и $C_{\text{non-HB}}^I(t)$, что позволило получить $\tau_{\text{non-HB}}^C$ и $\tau_{\text{non-HB}}^I$.

В таблице представлены времена жизни и «нежизни» ВС, рассчитанные для классического потенциала TIP4P [19] и для TIP4P-HB [13]. Как можно видеть, τ_{HB}^C и $\tau_{\text{non-HB}}^C$ TIP4P-HB больше, чем TIP4P, что свидетельствует о дополнительной стабилизации ближайшего окружения, происходящей в компьютерной воде при непосредственном учете в потенциальной функции вклада специфических взаимодействий OH. Продолжительные времена τ_{HB}^I и $\tau_{\text{non-HB}}^I$, наоборот, меньше у TIP4P-HB. Это говорит о том, что молекулы, разорвав ВС (нарушив критерий), быстрее находят партнера для образования новой связи, чем в случае потенциала TIP4P.

**Времена жизни и «нежизни», пс, водородной связи в воде
для потенциалов TIP4P-НВ и TIP4P**

Времена жизни и «нежизни»	TIP4P-НВ	TIP4P
$\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$	0,460	0,410
$\tau_{\text{нон-НВ}}^{\text{C}}$	0,474	0,422
$\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$	4,080	4,170
$\tau_{\text{нон-НВ}}^{\text{I}}$	29,425	30,070
$\tau_1^{\text{C}}(a_1)$	0,148	0,129
$\tau_1^{\text{C}}(a_2)$	0,127	0,094
$\tau_1^{\text{C}}(d_1)$	0,101	0,103
$\tau_1^{\text{C}}(d_2)$	0,113	0,106
$\sum \tau_1^{\text{C}}$	0,489	0,432

Примечание. Обозначения водородных связей a_1, a_2, d_1, d_2 соответствуют рис. 2.
 $\sum \tau_1^{\text{C}} = \tau_1^{\text{C}}(a_1) + \tau_1^{\text{C}}(a_2) + \tau_1^{\text{C}}(d_1) + \tau_1^{\text{C}}(d_2)$.

Два определения времени жизни ВС описывают, по сути, два этапа структурных перестроек (рис. 1). Существование ВС между молекулами A и B в МД эксперименте – это выполнение критерия ВС для этой пары молекул. Максимально допустимое расстояние между молекулами согласно геометрическому критерию ВС совпадает с радиусом первой координационной сферы. Таким образом, нарушение критерия ВС между A и B означает выход молекулы B из первой координационной сферы A . Соответственно, короткое время жизни ВС – это время пребывания B в первой координационной сфере молекулы A . Однако установлено, что краткое нарушение критерия не означает истинного разрыва ВС [28]: за этот период молекула B в силу межмолекулярных колебаний выходит во вторую координационную сферу молекулы A и возвращается обратно, но ВС все это время фактически продолжает существовать. Когда же происходит истинный разрыв ВС, молекула B покидает не только первую, но и вторую координационную сферу A и находит себе другого партнера для образования ВС. Все эти события происходят, согласно определению, в течение продолжительного времени жизни ВС.

В работе [23] было показано, что $\tau_{\text{НВ}}^{\text{R}}$, полученные при ограничении длительности периода нарушения критерия ВС величиной $t^* = \tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, очень мало отличаются от $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$, рассчитанных при $t^* = \infty$. Это означает, что разрывы ВС на время большее, чем $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, редки. Следовательно, время нахождения молекулы B в первой координационной сфере молекулы A (интервал непрерывного соблюдения критерия ВС, равный $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$) и время, на которое B перемещается во вторую координационную сферу A (нарушение критерия, время «нежизни» ВС $\tau_{\text{нон-НВ}}^{\text{C}}$), должны быть близки друг к другу. Результаты наших расчетов (см. таблицу) подтверждают это.

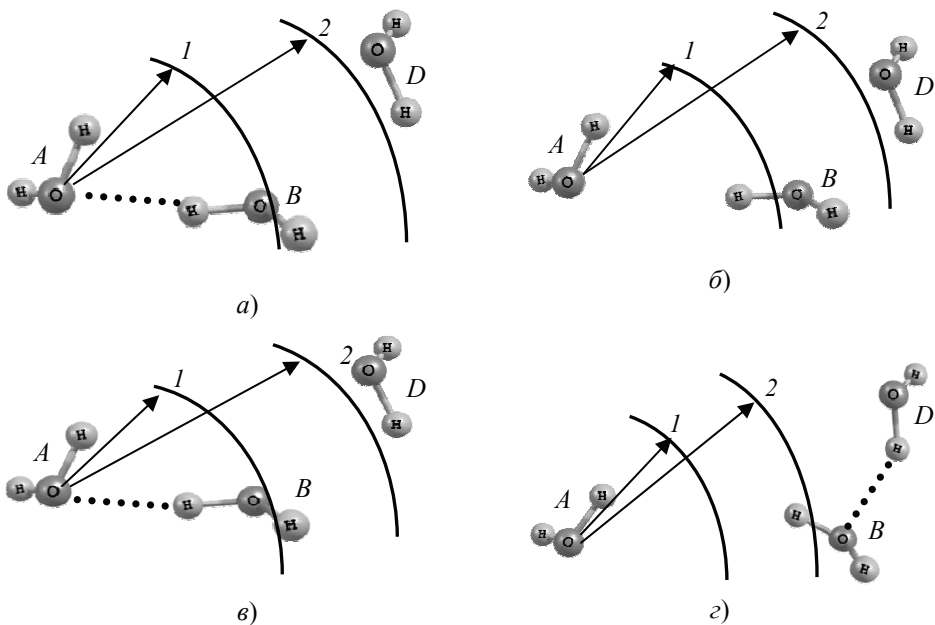


Рис. 1. Этапы структурных перестроек в ближайшем окружении молекулы воды, как иллюстрация к определениям короткого и продолжительного времени жизни водородной связи:

a – взаимное расположение молекул *A* и *B* удовлетворяет критерию ВС – образование ВС между молекулами *A* и *B*; *б* – нарушение критерия ВС между молекулами *A* и *B* – разрыв ВС согласно определению $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ и продолжение существования ВС согласно определению $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$; *в* – молекулы *A* и *B* вновь сближаются на расстояние, определенное критерием ВС – образование новой ВС согласно определению $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ и продолжение существования прежней ВС согласно определению $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$; *з* – нарушение критерия ВС между молекулами *A* и *B*; взаимное расположение молекул *B* и *D* удовлетворяет критерию ВС – разрыв ВС согласно определению как $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$, так и $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$

Короткое и продолжительное времена жизни, получаемые из МД, зависят от выбора шага интегрирования в процедуре расчета траекторий и от интервала наблюдения за исполнением критерия ВС. И эти значения будут определять точность величин $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$, $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$ и $\tau_{\text{non-HB}}^{\text{I}}$. Что касается $\tau_{\text{non-HB}}^{\text{I}}$, то на его величину более значительное влияние оказывает размер ансамбля: чем больше количество молекул в МД ячейке, тем больше партнеров для образования ВС может найти себе частица, и тем меньше вероятность повторной встречи пары молекул после разрыва связи между ними.

В моделировании времени жизни водородной связи есть еще один нюанс. Молекула воды способна образовать две ВС как донор и две как акцептор водорода. Но время существования одной конкретной ВС (τ_1 , как его обозначает автор [25]) рассматривается редко. В подавляющем большинстве случаев определяемая в МД расчетах величина, называемая временем жизни ВС (коротким, продолжительным, истинным и т. п.), – это время пребывания пары молекул в водородно-связанном состоянии (τ_{mol} в [25]). На протяжении τ_{mol} взаимная ориентация молекул меняется, и они «переключаются» с одной ВС на другую. Мы построили АКФ

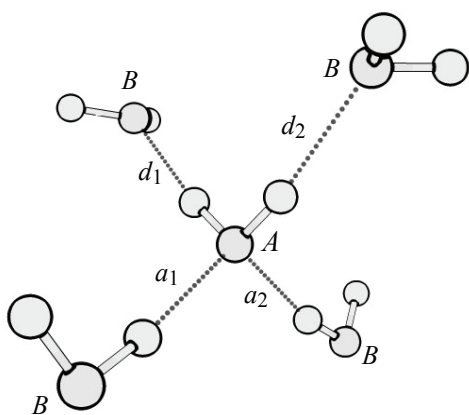


Рис. 2. Способы образования линейной водородной связи между молекулами A и B: связи a_1, a_2 – молекула A является акцептором; d_1, d_2 – донором водорода по отношению к молекуле B

ки в ближайшем окружении происходят по следующему механизму. В течение $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ молекулы A и B, в силу своего вращательного движения, последовательно образуют все четыре возможные водородносвязанные конфигурации по линейному типу. Время, в течение которого между парой молекул существует одновременно две ВС (бифуркатные или циклические), составляет лишь 5–6 % от всего времени нахождения этой пары в водородносвязанном состоянии. То есть, бифуркатные и циклические ВС – лишь кратковременный этап, являющийся переходным состоянием между конфигурациями, связанными линейными ВС [13]. При этом в течение $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ связь через определенный атом водорода после своего разрыва повторно не образуется, и когда молекулы пройдут через все четыре способа образования ВС, B покинет ближайшее окружение A. Если бы молекулы за этот период образовывали ВС через один атом водорода несколько раз, то $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ намного превышало бы $\sum \tau_1^{\text{C}}$. Если же B выходила бы из первой координационной сферы A до того, как они образуют ВС всеми возможными способами, то $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ было бы, наоборот, меньше, чем $\sum \tau_1^{\text{C}}$.

Анализ понятия времени жизни ВС и его расчет в соответствии с разными определениями позволил нам выявить ряд аспектов, характеризующих механизм структурных перестроек ближайшего окружения в компьютерной воде.

В частности, было показано, что влияние потенциальной функции проявляется в абсолютных значениях времени жизни и «нежизни» ВС, а отнюдь не в соотношениях между $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ и $\tau_{\text{ноп-НВ}}^{\text{C}}$, $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ и $\tau_{\text{ноп-НВ}}^{\text{I}}$, $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ и $\sum \tau_1^{\text{C}}$. Следовательно, сделанные нами на основе этих соотношений выводы о том, как происходит перемещение частиц в первой и второй координационных сферах, сопровождающееся разрывом и образованием водородных связей, справедливы для компьютерной воды вне зависимости от выбора модельного потенциала. Таким образом, модельный потенциал определяет скорость процесса структурных перестроек, но не его механизм.

существования (по определению непрерывного времени жизни ВС) каждой из четырех линейных ВС (рис. 2) и провели расчет для потенциалов TIP4P и TIP4P-НВ среднего значения τ_1^{C} для четырех возможных вариантов (см. таблицу). Как можно видеть, $\sum \tau_1^{\text{C}}$ лишь очень незначительно (не более, чем на 5–6 %) превышает величину $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$. Согласно определению, непрерывное время жизни ВС между молекулами A и B – это, по своей сути, время пребывания молекулы B в первой координационной сфере молекулы A. Полученное нами соотношение между значениями $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ и $\sum \tau_1^{\text{C}}$ показывает, что структурные перестройки

Список литературы

1. 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 (A.M. Kutepov). – М. : Наука, 2003. – 404 с.
2. Chialvo, A.A. Molecular-Based Modeling of Water and Aqueous Solutions at Supercritical Conditions / A.A., Chialvo, P.T. Cummings // *Adv. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 109. – P. 115–205.
3. Guillot, B. A Reappraisal of What We Have Learnt During Three Decades of Computer Simulations on Water / B. Guillot // *J. Mol. Liq.* – 2002. – Vol. 101. – P. 219–260.
4. Vega, C. Vapor-Liquid Equilibria from the Triple Point up to the Critical Point for the New Generation of TIP4P-like Models: TIP4P/Ew, TIP4P/2005, and TIP4P/ice / C. Vega, J.L.F. Abascal // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 125 – P. 034503(1)–034503(9).
5. Development of Improved Four-Site Water Model for Biomolecular Simulations: TIP4P-Ew / H.W. Horn [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120, part 20. – P. 9665–9678.
6. Mahoney, M.W. A Five-Site Model for Liquid Water and the Reproduction of the Density Anomaly by Rigid, Nonpolarizable Potential Functions / M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen // *Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 112, part 20. – P. 8910–8922.
7. Can Simple Models Describe the Phase Diagram of Water / C. Vega [et al.] // *J. Phys.: Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 3283–3388.
8. Chialvo, A.A. Simple Transferable Intermolecular Potential for the Molecular Simulation of Water over Ranges of State Conditions / A.A. Chialvo, P. T. Cummings // *Fluid Phase Eq.* – 1998. – Vol. 150/151. – P. 73–81.
9. From Dimer to Condensed Phases at Extreme Conditions: Accurate Predictions of the Properties of Water by Gaussian Charge Polarizable Model / P. Paricaud [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 244511(1)–244511(14).
10. Ren, P. Polarizable Atomic Multipole Water Model for Molecular Mechanics Simulation / P. Ren, J.W. Ponder // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 5933–5947.
11. Влияние на структуру модельной жидкости учета водородных связей в потенциале парного взаимодействия вода-вода / А.В. Боровков [и др.] // *Журн. структур. химии.* – 2004. – Т. 45, вып. 4. – С. 678–682.
12. Soper, A.K. The Radial Distributions of Water and Ice from 220 to 673 K and Pressures up to 400 MPa / A.K. Soper // *Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 258. – P. 121–137.
13. Топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде по результатам компьютерного моделирования / В.Е. Петренко [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2007. – Т. 81, вып. 11. – С. 1989–1994.
14. Новый парный потенциал для воды. Влияние учета специфических взаимодействий O...H на топологию и динамику сетки водородных связей / В.Е. Петренко [и др.] // *Журн. общ. химии.* – 2007. – Т. 77, вып. 10. – С. 1633–1640.
15. Петренко, В.Е. Молекулярно-динамическое моделирование суб- и сверхкритической воды с новым потенциалом взаимодействия / В.Е. Петренко, М.Л. Антипова, О.В. Ведь // *Журн. физ. химии.* – 2007. – Т. 81, вып. 12. – С. 2237–2244.
16. Влияние параметров состояния на свойства сверхкритической воды. Компьютерное моделирование структуры и динамики сетки водородных связей / О.В. Ведь [и др.] // *Сверхкрит. флюиды: теория и практика.* – 2007. – Т. 2, вып. 2. – С. 55–68.

17. Особенности водородного связывания в сверхкритической воде вблизи кривой насыщения / О.В. Ведь [и др.] // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, вып. 10. – С. 1942–1947.
18. Petrenko, V. E. The Mean Lifetimes of H-Bond in Water Supercritical States / V.E. Petrenko, M.L. Antipova // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 83, part. 13. – P. 2243–2248.
19. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water / W.L. Jorgensen [et al.] // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79, part 2. – P. 926–935.
20. Marty, J. Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water Along the Coexistence Curve: Hydrogen Bonds and Vibration Spectra / J. Marty, J.A. Padro, E. Guardia // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105, part 2. – P. 639–649.
21. Luzar, A. Resolving the Hydrogen Bond Dynamics Conundrum / A. Luzar // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113, part. 23. – P. 10663–10675.
22. Маленков, Г.Г. Динамический критерий водородной связи для анализа структуры водных кластеров / Г.Г. Маленков, Д.М. Тытик // Изв. АН, Сер. физ. – 2000. – Т. 64, вып. 8. – С. 1469–1472.
23. Dynamics in Hydrogen Bonded Liquids: Water and Alcohols / E. Guardia [et al.] // J. Mol. Liq. – 2002. – Vol. 96/97. – P. 3–17.
24. Xu, H. Can Water Polarizability be Ignored in Hydrogen Bond Kinetics? / H. Xu, H.A. Stern, B.J. Berne // J. Chem. Phys. B. – 2002. – Vol. 106, part. 8. – P. 2054–2060.
25. Zielkiewicz, J. Structural Properties of Water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P Models of Water / J. Zielkiewicz // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123. – P. 104501(1)–104501(6).
26. Rapaport, D.C. Hydrogen Bonds in Water. Network Organization and Lifetimes / D.C. Rapaport // Mol. Phys. – 1983. – Vol. 50, part 5. – P. 1151–1162.
27. “Microscopic” Model for the Dynamics of Water / D. Bertolini [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 62, part 6. – P. 548–553.
28. Волошин, В.П. Распределение времени жизни водородной связи в компьютерных моделях воды / В.П. Волошин, Ю.И. Наберухин // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, вып. 1. – С. 84–95.
29. Allen, M.P. Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – London : Clarendon Press, 1987. – 387 p.

The Lifetime of the Hydrogen Bond and Molecular Mobility in the First and Second Coordination Spheres of Computer Water

A.V. Borovkov¹, N.A. Abakumova², D.L. Gurina¹, V.E. Petrenko¹

*Institute of Solution Chemistry, Ivanovo (1);
Department of Chemistry, TSTU (2);
chemistry@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: computer modeling of water; hydrogen bond; hydrogen bond lifetime.

Abstract: The paper presents the analysis of the concept of the hydrogen bond lifetime in computer simulations. It is shown that different definitions of the hydrogen bond lifetime characterize certain stages in micro-dynamic behavior of liquid. Lifetimes and “unlife” of hydrogen bond in the water using model potentials TIP4P and TIP4P-HB are calculated; their comparison revealed several features of the structural rearrangement mechanism in the immediate environment.

Lebenszeit der Wasserstoffverbindung und die Molekularbeweglichkeit in den ersten und zweiten Koordinationssphären des Computerwassers

Zusammenfassung: Es ist die Analyse des Begriffes des Lebensdauers der Wasserstoffverbindung im Computerexperiment durchgeführt. Es ist gezeigt, daß verschiedene Bestimmungen des Lebensdauers der Wasserstoffverbindung verschiedene Etappe im mikrodynamischen Benehmens der Flüssigkeit charakterisieren. Es sind die Lebensdauer und "Nichtleben" der Wasserstoffverbindung im Wasser mit der Benutzung der Modellpotentialen TIP4P und TIP4P-HB berechnet. Ihre Vergleichung erlaubte die Reihe der Besonderheiten des Mechanismus der Strukturumgestaltungen der unmittelbaren Umgebung zu zeigen.

Temps de vie du lien hydrogène et mobilité moléculaire dans la première et la deuxième sphères de coordination de l'eau informatique

Résumé: Est effectuée l'analyse de la notion du temps de vie du lien hydrogène dans un expériment informatique. Est montré que de différentes définitions de temps de vie du lien hydrogène caractérisent des étapes définies dans le comportement microdynamique du liquide. Sont calculés les temps de vie et de "ne pas vie" du lien hydrogène dans l'eau avec l'emploi des potentiels modèles TIP4P et TIP4P-HB, leur comparaison a permis de montrer une série des particularités du mécanisme des constructions structurelles de l'environnement le plus proche.

Авторы: *Боровков Андрей Викторович* – аспирант; *Гурина Дарья Леонидовна* – аспирант; *Петренко Валентина Евгеньевна* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории ЯМР-спектрокопии и численных методов исследования жидких систем, Институт химии растворов РАН, г. Иваново; *Абакумова Нина Алексеевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
