

**РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН ЖИЗНИ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ.
РЕЗУЛЬТАТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ДИНАМИКИ И ДИНАМИКИ КАРА–ПАРРИНЕЛЛО**

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

*ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», г. Иваново (1);
кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2); ver@isc-ras.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гатаповой

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

Аннотация: Проведен расчет времени жизни водородной связи в воде при $T = 298$ К, $P = 0,1$ МПа в рамках классической молекулярной динамики с использованием восьми различных потенциалов парного взаимодействия и молекулярной динамики Кара–Паринелло. Сопоставлены между собой результаты, полученные при различных методиках вычисления времени жизни водородной связи, показано, что они могут отличаться друг от друга в несколько раз. Выявлена зависимость рассчитываемого в численном эксперименте времени жизни водородной связи от способа его определения.

Для исследования водородных связей (ВС) воды при различных условиях широко используются методы компьютерного эксперимента. С их помощью можно получить детальную информацию о динамике ВС, в первую очередь о времени их жизни – характеристике, которая может быть лишь косвенно оценена из данных физического эксперимента. Прямого способа получить времена жизни ВС экспериментальным путем не существует. Проблема заключается в том, что все экспериментальные методы очень чувствительны ко времени присутствия, а для такой системы, как вода, время присутствия намного превышает время жизни ВС. Тем не менее, существует ряд непрямых методов оценки времени жизни ВС. Его сопоставляют с экспериментальными данными о временах релаксации различных физических свойств воды, например, с временами вращательной релаксации (по данным разных авторов, 0,6 пс [1]; 2,1 пс [2]), с временами релаксации переориентации дипольного момента молекулы воды (8,1 пс [3]) или с временами колебательной релаксации (0,74 пс [4]).

С момента возникновения первого метода численного моделирования динамического типа – классической молекулярной динамики (МД), предпринимались попытки провести прямой расчет времени жизни ВС в воде. Начиная с середины 80-х гг. XX столетия, регулярно проводится его вычисление для чистой воды, смесей и растворов как при стандартных условиях, так и в самом широком диапазоне параметров состояния, от близких к точке замерзания до сверхкритических

[5–11]. К началу XXI века был разработан ряд методик определения времени жизни ВС [5–7, 9–11], совершенствовавшихся по мере развития компьютерных технологий. Позднее эти методики нашли применение в вычислительном эксперименте нового поколения, интенсивно развивающемся в настоящее время, – квантовой молекулярной динамике [10, 12, 13].

Разброс полученных разными авторами значений среднего времени жизни ВС в воде при стандартных условиях очень велик. Некоторые результаты отличаются друг от друга во много раз: например, в работе [9] два разных метода расчета (при остальных равноценных условиях) дали среднее время жизни ВС, равное 1,60 и 5,01 пс, а в работе [10] было получено 10,1 пс. Подобное расхождение обусловлено многими причинами: выбором методики и условий проведения численного эксперимента, модельного потенциала, критерия ВС. В данной работе мы ставим перед собой задачу выявить общие тенденции: как меняется рассчитанное в численном эксперименте время жизни ВС в зависимости от способа его вычисления.

Существует несколько определений времени жизни ВС, принципиальное различие между которыми сводится к тому, какое событие означает собой разрыв ВС. Если расценивать как разрыв первое же нарушение критерия ВС, то такое определение будет соответствовать непрерывному (Continuous) времени жизни ВС $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ [5]. Однако нарушение критерия не обязательно сопровождается разрывом ВС, оно может быть следствием либрационных движений двух частиц, которые, отдаляясь друг от друга, остаются соединенными ВС. Такое нарушение, как правило, кратковременно, и его часто называют ложным разрывом [8], но определение непрерывного времени жизни ВС такие разрывы учитывает, и поэтому $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ (0,05–0,54 пс по оценкам разных авторов) изначально занижено и не соответствует истинной продолжительности существования ВС. Более реалистичное представление о ней дает определение прерывающегося (Intermittent) времени жизни ВС $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ [5], согласно которому разрывом ВС между двумя молекулами считается лишь нарушение критерия, при котором одна из них образует новую ВС с третьей частицей. Нарушения критерия, не сопровождающиеся образованием новой связи, во внимание не принимаются. Их длительность, в соответствии с определением $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$, не ограничена: если по истечении такого периода критерий между данной парой частиц вновь начинает выполняться, отсчет времени жизни ВС продолжается. Но существуют и варианты, когда ограничение накладывается: например, допустимым считается период нарушения критерия, не превышающий $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ [6] или 1 пс [8]. Авторы [6] назвали время жизни ВС, соответствующее такому определению, ограниченным (Restricted) – $\tau_{\text{НВ}}^{\text{R}}$.

В разное время были предложены различные подходы к расчету времени жизни ВС из данных численного эксперимента: из вероятности [11], из «карт жизни» отдельных молекул [7], из распределений времени жизни ВС [8]. Широко распространены методы вычисления времени жизни ВС непосредственно из автокорреляционной функции (АКФ) $C_{\text{НВ}}(t)$ параметра существования ВС между молекулами i и j $S_{ij}(t)$ [11], 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 критерий ВС между молекулами i и j выполнялся в начальный момент времени, выполняется в текущий момент времени t , и дли-

тельность периодов нарушения критерия на временном отрезке от 0 до t не превысила заранее определенной величины t^* ; в противном случае $S_{ij}(t) = 0$. Промежуточные нарушения критерия ВС, если их продолжительность не превышала t^* , игнорируются. В зависимости от значения t^* получают различные АКФ существования и, соответственно, различные времена жизни ВС. При $t^* = 0$ результатом будут АКФ непрерывного существования ВС $C_{\text{НВ}}^{\text{C}}(t)$ и короткое время жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, при $t^* = \infty$ – АКФ прерывающегося существования ВС $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$ и продолжительное время жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$.

В способах получения времени жизни ВС из АКФ также нет единообразия. Автор [5], впервые введший определение короткого и продолжительного времени жизни ВС и рассчитавший соответствующие АКФ, оценивал $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ и $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ как интервалы времени, за которые $C_{\text{НВ}}^{\text{C}}(t)$ и $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$ уменьшатся в 2 раза по сравнению со своими значениями в начальный момент наблюдения. Ряд авторов аппроксимирует АКФ асимптотически спадающими экспоненциальными зависимостями, из которых на больших временах можно получить времена жизни ВС $\tau_{\text{НВ}}$ [5, 6, 14]

$$C_{\text{НВ}}(t) \approx \exp(-t/\tau_{\text{НВ}}). \quad (2)$$

Один из самых распространенных методов – интегрирование АКФ [8, 12, 15]

$$\tau_{\text{НВ}} = \int_0^{\infty} C_{\text{НВ}}(t) dt. \quad (3)$$

Так же для получения времени жизни ВС используют метод реакционного потока, предложенный в работах А. Лузар и Д. Чандлера [9]. Они рассматривали процесс образования/разрыва ВС по аналогии с химической реакцией и применили к его описанию уравнение кинетики первого порядка

$$\frac{dC_{\text{НВ}}(t)}{dt} = -kC_{\text{НВ}}(t) + k'N_{\text{НВ}}(t), \quad (4)$$

где функция $N_{\text{НВ}}(t)$ определяет вероятность того, что две молекулы при $t = 0$ были соединены ВС (удовлетворяли критерию ВС), а в момент времени t критерий ВС между ними нарушен, но при этом их разделяет расстояние меньше, чем $3,5 \text{ \AA}$; k и k' – константы скорости разрыва и образования ВС соответственно.

Рассчитанные в МД эксперименте зависимости $dC_{\text{НВ}}(t)/dt$, $C_{\text{НВ}}(t)$ и $N_{\text{НВ}}(t)$ обрабатывают методом наименьших квадратов, в результате чего получают значения констант скорости k и k' , при которых достигается выполнение соотношения (4). Из константы скорости прямого процесса определяется время жизни ВС [9, 10, 12, 13, 16]

$$\tau_{\text{НВ}} = 1/k. \quad (5)$$

В настоящее время расчет времени жизни ВС из АКФ (1) проводится в рамках стандартных программных пакетов. Как правило, $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ получают одним стандартным способом – интегрированием (3) АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{C}}(t)$, тогда как для определения $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ из $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$ существуют три варианта: либо аппроксимация экспонентой (2), либо интегрирование (3), либо метод реакционного потока (4), (5). При этом расхождения между результатами зачастую очень велики, и в них можно проследить ряд закономерностей.

Объекты и методы исследования. Мы сопоставили среднее время жизни ВС в воде при $T = 298,15$ К, $P = 0,1$ МПа, рассчитанное из АКФ параметра существования ВС (1) при помощи стандартных методик (2) – (5). Моделирование проведено методом МД в программном пакете GROMACS версии 4.5.4 [17] с использованием восьми различных модельных потенциалов. Одинаковые условия проведения численного эксперимента позволили исключить влияние на $\tau_{\text{НВ}}$ таких факторов, как выбор критерия ВС и различия в деталях моделирования (размер ансамбля, граничные условия и т.д.) и выявить таким образом закономерности, связанные исключительно с выбором модельного потенциала и методики расчета.

Рассматривался NVT-ансамбль из 1728 молекул воды. Интегрирование уравнений движения проводилось с помощью алгоритма leap-frog с использованием периодических граничных условий, термостата и баростата Берендсена. Электростатические взаимодействия учитывались с помощью PME-алгоритма. Время выхода системы на равновесие составляло 100 пс, продолжительность моделирования после достижения состояния равновесия – до 500 пс с шагом в 1 фс. Использовался геометрический критерий ВС: $R_{\text{OO}} \leq 3,3$ Å; $\angle \text{HOO} \leq 30^\circ$. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Так же выполнено моделирование воды при стандартных условиях методом молекулярной динамики Кара–Паринелло (КПМД) [18] в рамках пакета программ CPMD [19] для системы из 32 молекул с использованием периодических граничных условий. Время моделирования составило 10 пс. Для описания электронно-взаимодействий применялись псевдопотенциалы Вандербиля с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP, для разложения волновой функции электрона – плоские волны с энергией обрезания 75 Ry. Фиктивная масса электрона была выбрана равной 600 а.е., шаг интегрирования – 4 а.е. Первоначальное уравнивание системы выполнялось методом классической МД в течение 1 нс. Критерий ВС использовался тот же, что и в методе классической МД.

Таблица 1

Времена жизни ВС в воде при стандартных условиях, рассчитанные из полученных в МД эксперименте АКФ с использованием разных методов

Модель	Время жизни			
	продолжительное $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$, пс			короткое $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, пс
	Аппроксимация экспонентой (2)	Интегрирование (3)	Метод реакционного потока (4), (5)	Интегрирование (3)
SPC	2,39	3,04	1,50	0,23
SPC-F	4,87	5,59	2,62	0,32
SPC2	4,07	4,87	2,28	0,30
SPC2-F	8,85	9,21	4,06	0,47
TIP3P	1,71	2,24	1,18	0,18
TIP4P	3,00	3,70	1,78	0,25
TIP4P-F	5,90	6,61	3,06	0,34
TIP5P	3,93	4,67	2,39	0,18

Из полученных АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{C}}(t)$ интегрированием (3) рассчитано непрерывное время жизни ВС $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}} = 1,6$ пс. Поскольку длительность моделирования была невелика, строить АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$ не имело смысла. При попытке оценить $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ из «карт жизни» отдельных молекул аналогично методике [7] было получено 9,8 пс. Это значение почти равно времени моделирования и, следовательно, не является корректным. Поэтому, анализируя $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$, рассчитанные методом КПМД, мы вынуждены опираться на данные других авторов (табл. 2).

Обсуждение результатов. В таблице 1 сопоставлены значения $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ и $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$, полученные для 5 жестких и 3 гибких моделей воды. Можно видеть, что времена жизни ВС для модели TIP3P существенно меньше, чем для остальных потенциалов. Это связано с тем, что в данной модели более слабые межмолекулярные взаимодействия. В частности, она, в отличие от прочих, не воспроизводит пик в области 4,5 Å на функции радиального распределения кислород-водород [22]. TIP5P также дает небольшое $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, но при этом ее значения $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ лежат в том же

Таблица 2

Времена жизни ВС в воде при стандартных условиях, полученные методом КПМД

Источник	Критерий ВС	$\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$, пс	$\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, пс
Наш расчет	$R_{\text{OO}} \leq 3,3 \text{ \AA}, \angle \text{HOO} \leq 30^\circ$		1,60 ¹
[10]	$R_{\text{OO}} \leq 3,5 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,45 \text{ \AA}, \varphi \leq 30^\circ$	10,1 ²	–
	$R_{\text{OO}} \leq 3,2 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,4 \text{ \AA}$	9,1 ²	
	$R_{\text{OO}} \leq 3,1 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,27 \text{ \AA}$	8,3 ²	
[12]	$R_{\text{OO}} \leq 3,5 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,45 \text{ \AA}, \varphi \leq 45^\circ$		1,84 ¹ 1,76 ³
[13]	$R_{\text{OO}} \leq 3,5 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,45 \text{ \AA}, \varphi \leq 30^\circ$	6,98 ²	–
	$R_{\text{OO}} \leq 3,1 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,27 \text{ \AA}$		
[20]	$R_{\text{OO}} \leq 3,5 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,45 \text{ \AA}, \varphi \leq 30^\circ$		1,50 ¹
[21]	$R_{\text{OO}} \leq 3,5 \text{ \AA}, R_{\text{OH}} \leq 2,45 \text{ \AA}, \varphi \leq 30^\circ$	4,9 ⁴	0,88 ⁵
	$R_{\text{OO}} \leq 3,5 \text{ \AA}^6$	5,1 ⁴	2,57 ⁵

¹ Из АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{C}}(t)$, интегрирование (3).

² Из АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$, метод реакционного потока (4), (5) на интервале 0...12 пс.

³ Из АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$, метод реакционного потока (4), (5) на интервале 0...2 пс.

⁴ Из АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{I}}(t)$, аппроксимация экспонентой (2).

⁵ Из АКФ $C_{\text{НВ}}^{\text{C}}(t)$, аппроксимация экспонентой (2).

⁶ При таком критерии ВС, по словам авторов [21], учитывается только структурная релаксация ВС, связанная с поступательным движением.

диапазоне, что и у других жестких потенциалов: введение сложной пятицентровой геометрии модельной молекулы приводит к учащению нарушений критерия ВС, но не влияет на скорость общего порядка перестройки водородносвязанных структур. При учете гибкости $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ и $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$ увеличиваются, в среднем, в 1,5 раза. Допущение валентных колебаний приводит к стабилизации сетки водородных связей в моделируемой системе. Время $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ можно считать пропорциональным характеристическому времени молекулярных либраций, а $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$ – поступательного движения молекул. Соотношение между ними индивидуально для каждого потенциала: например, для TIP5P $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}/\tau_{\text{HB}}^{\text{C}} = 26$ ($\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, рассчитанное методом интегрирования АКФ), а для SPC $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}/\tau_{\text{HB}}^{\text{C}} \approx 13$.

Сравнение $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, полученных разными методами, показывает следующее. Во всех случаях $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, вычисленные прямым интегрированием АКФ (3), больше, чем оцененные при аппроксимации АКФ экспонентой (2). Времена жизни ВС, рассчитанные по методу реакционного потока (4), (5), примерно в 2 раза меньше определенных интегрированием АКФ (3). В работе А. Лузар [9] расхождение еще более велико: метод реакционного потока дал $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 1,6$ пс, а интегрирование АКФ – $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 4,8$ пс (модель SPC), но причина этого не объяснена. Авторы работы [16], проводя расчет времени жизни ВС в воде по методу реакционного потока, делали следующее: вычисляли корреляционные функции $C_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)$, $dC_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)/dt$, $N_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)$ на интервале $0 \dots 12$ пс, а обработку их проводили отдельно на интервалах $0 \dots 2$ и $2 \dots 12$ пс, получая, в соответствии с уравнением (4), два набора констант: k_{short} , k'_{short} и k_{long} , k'_{long} . При таком разделении значение $\tau_{\text{short}} = 1/k_{\text{short}}$ оказалось близко к $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$, полученному непосредственным интегрированием АКФ $C_{\text{HB}}^{\text{C}}(t)$, а величина $\tau_{\text{long}} = 1/k_{\text{long}}$ составила 3,4 пс (модель SPC2).

В более ранней работе А. Чандра и соавторы, обрабатывая корреляционные функции на всем интервале $0 \dots 12$ пс, получили $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 1/k = 2,4$ пс. Таким образом, τ_{long} более близко к общепризнанным значениям продолжительного времени жизни ВС, чем $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, вычисленное строго по методике [9]. Отсюда можно заключить, что при обработке АКФ $C_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)$ по методу реакционного потока разрывы ВС, происходящие в течение первых 2 пс, дают значительно больший вклад в результирующую величину $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, чем при расчете каким-либо другим методом, и этот факт необходимо учитывать при интерпретации результатов.

По данным табл. 1, классическая МД дает (за исключением явно выпадающего из общей тенденции потенциала SPC2-F) $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}} = 0,18 \dots 0,34$ пс, $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 1,71 \dots 5,90$ пс при аппроксимации $C_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)$ экспонентой, $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 3,04 \dots 6,61$ пс при прямом интегрировании $C_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)$ и $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 1,18 \dots 3,06$ пс при обработке $C_{\text{HB}}^{\text{I}}(t)$ по методу реакционного потока. Эти значения намного ниже тех, которые получены в вычислениях КПМД.

В таблице 2 приведены средние времена жизни ВС, рассчитанные методом КПМД. К сожалению, подобное сопоставление данных, полученных разными ав-

торами при решении разных задач и разных параметрах моделирования, не позволяет выделить какие-либо определенные тенденции и, тем более, получить количественные характеристики зависимости времени жизни ВС от метода расчета. Результаты всех остальных КПМД расчетов, в том числе и наши собственные, превышают МД в несколько раз. Это обусловлено многими факторами, один из которых – размер ансамбля: 32 молекулы в КПМД по сравнению с 1728 в МД.

Заключение. Анализ рассчитанного в численном эксперименте времени жизни водородной связи в воде показывает, что на него влияют в первую очередь, общие параметры моделирования. Для КПМД адаптированы процедуры его определения, в течение 30 лет разрабатываемые в классическом МД эксперименте. Но КПМД показывает, что продолжительность жизни ВС значительно выше, чем по данным МД, диапазон значений которых сам по себе достаточно широк. Соответственно, водородносвязанная структура воды в описании КПМД более стабильна. В силу неоднозначности условий проведения моделирования, сложно судить о реалистичности МД и КПМД моделей сеток ВС, особенно с учетом того, что интенсивно развивающийся метод КПМД оперирует в настоящее время ансамблями очень ограниченного размера.

Сравнение трех методик определения времени жизни ВС из АКФ параметра существования ВС показало, что наиболее точным с математической точки зрения является прямое интегрирование АКФ. Получаемый интервал значений $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 3,04 \dots 6,61$ пс сопоставим с временем $\tau_{\text{HB}} = 6,8$ пс, определенным независимым методом – при усреднении по «картам жизни» индивидуальных молекул [7].

Список литературы

1. Depolarized Reyleigh Scattering and Hydrogen Bonding in Liquid Water / C.J. Montrose [et al.] // J. Chem. Phys. –1974. – Vol. 60, Part 12. – P. 5025–5029.
2. Structure and Dynamics of Water: From Ambient to Supercritical / M. Nakahara [et al.] // J. Mol. Phys. – 2001. – Vol. 90, Part 1. – P. 75–85.
3. Arkhipov, V. Some Peculiarities of Liquid Water Structure / V. Arkhipov, A.Yu. Zavidonov // J. Mol. Liq. – 2003. – Vol. 106, Part 2. – P. 155–166.
4. Mechanism for Vibrational Relaxation in Water Investigated by Femtosecond Infrared Spectroscopy / H.-K. Nienhuys [et al.] // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 111, Part 4. – P. 1494–1500.
5. Rapaport, D.C. Hydrogen Bonds in Water. Network Organization and Lifetimes / D.C. Rapaport // Mol. Phys. – 1983. – Vol. 50, Part 5. – P. 1151–1162.
6. Dynamics in Hydrogen Bonded Liquids: Water and Alcohols / E. Guardia [et al.] // J. Mol. Liq. – 2002. – Vol. 96/97. – P. 3–17.
7. Маленков, Г.Г. Метод молекулярной динамики в физической химии / Г.Г. Маленков. – М. : Наука, 1996. – 334 с.
8. 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.
9. 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.
10. Lee, Y.-S. Dynamical Properties of Liquid Water from Ab Initio Molecular Dynamics Performed in The Complete Basis Set Limit / Y.-S Lee, M.E. Tuckerman // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126, Part 16. – P. 164501(1)–164501(16).

11. Hydrogen Bond Statistics and Dynamics in Water: Self-Diffusion and Dielectric Relaxation / D. Bertolini [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 81, Part 12. – P. 6214–6223.
12. Pratihari, S. A First Principles Molecular Dynamics Study of Lithium Atom Salvation in Binary Liquid Mixture of Water and Ammonia: Structural, Electronic, and Dynamical Properties / S. Pratihari, A. Chandra // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134, Part 2. – P. 024519(1)–024519(8).
13. Kühne, T.D. Static and Dynamical Properties of Liquid Water from First Principles by a Novel Car–Parrinello – like Approach / T.D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello // *J. Chem. Theory Comput.* – 2009. – Vol. 5, Part 5. – P. 235–241.
14. Paul, S. Hydrogen Bond Dynamics at Vapour-Water and Metal-Water Interfaces / S. Paul, A. Chandra // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 386. – P. 218–224.
15. Yoshii, N. Density Fluctuation and Hydrogen-Bonded Clusters in Supercritical Water. A Molecular Dynamics Analysis Using a Polarizable Potential Model / N. Yoshii, S. Miura, S. Okazaki // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1999. – Vol. 72, Part 2. – P. 151–162.
16. Gupta, R. Single Particle and Pair Dynamics in Water-Formic Acid Mixtures Containing Ionic and Neutral Solutes: Nonideality in Dynamical Properties / R. Gupta, A. Chandra // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 128, Part 18. – P. 184506(1)–184506(10).
17. Apol, E. GROMACS 4.5.4 / E. Apol, R. Apostolov, H.J.C. Berendsen. – Sweden, 2001–2010.
18. Car, R. Unified Approach for Molecular Dynamics and density-Functional Theory / R. Car, M. Parrinello // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – Vol. 55, Part 22. – P. 2471–2474.
19. CPMD, MPI für Festkörperforschung and IBM Zurich Research Laboratory / J. Hutter [et al.]. – Stuttgart, 1995–1999.
20. Coudert, F.-X. Dipole Moment, Hydrogen Bonding and IR Spectrum of Confined Water / F.-X. Coudert, R. Vuilleumier, A. Boutin // *Chem. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 7. – P. 2464–2467.
21. Kumar, P. Hydrogen-Bonding Structure and Dynamics of Aqueous Carbonate Species from Car–Parrinello Molecular Dynamics Simulations / P. Kumar, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113, Part 3. – P. 794–802.
22. Petrenko, V.E. Sensitivity 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. 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.

Distribution of Hydrogen Bond Lifetime of Liquid Water. Results of Classical and Molecular Dynamics of Car–Parrinello

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

*Institute of Solution Chemistry named after G.A. Krestov Russian Academy of Sciences,
Ivanovo (1); Department “Chemistry”, TSTU (2);
vep@isc-ras.ru*

Key words and phrases: computer modeling of water; hydrogen bond; lifetime of hydrogen bond; method of Car–Parrinello.

Abstract: The paper presents the calculation of the hydrogen bond lifetime in water at $T = 298$ K, $P = 0,1$ MPa in the framework of classical molecular dynamics using eight different two-body interaction potentials and molecular dynamics of Kar–Parrinello. The results obtained by different methods of calculation of the hydrogen bond lifetime have been compared; it is shown that they can differ by several times. The dependence calculated in numerical simulations of the hydrogen bond lifetime on the method of its determination has been revealed.

Verteilungen der Lebenszeit der Wasserstoffbindungen des Flüssigwassers

Zusammenfassung: Es ist das Berechnen der Lebenszeit der Wasserstoffbindung im Wasser bei $T = 298$ K, $P = 0,1$ MPa in den Rahmen der klassischen molekularen Dynamik mit der Benutzung der 8. verschiedenen Potentiale des Paarzusammenwirkens und der molekularen Dynamik von Kar–Parrinello durchgeführt. Es sind die Ergebnisse, die bei den verschiedenen Methodiken des Berechnens der Lebenszeit der Wasserstoffbindung erhalten wurden, zwischeneinander vergleicht. Es ist gezeigt, dass sie sich voneinander mehrmals unterscheiden können. Es ist die Abhängigkeit der im zahlenmäßigen Experiment berechnenden Lebenszeit der Wasserstoffbindung von der Weise ihrer Bestimmung gezeigt.

Répartitions des temps de vie des liens hydrogéniques de l'eau liquide. Résultats de la dynamique moléculaire classique et de la dynamique Kar–Parrinello

Résumé: Est effectué le calcul du temps de vie des liens hydrogéniques dans l'eau avec $T = 298$ K, $P = 0,1$ MPa dans le cadre de la dynamique moléculaire classique et avec l'emploi de 8 différents potentiels de l'interaction paire et de la dynamique Kar–Parrinello. Sont comparés les résultats obtenus lors de différentes méthodes du calcul du temps de vie du lien hydrogénique, est montré qu'ils peuvent se distinguer l'un de l'autre de plusieurs fois. Est démontrée la dépendance du temps de vie du liens hydrogénique calculé pendant l'expérience numérique du moyen de son définition.

Авторы: *Петренко Валентина Евгеньевна* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «ЯМР-спектрография и численные методы исследования жидких систем», ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», г. Иваново; *Абакумова Нина Алексеевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Гурина Дарья Леонидовна* – аспирант лаборатории «ЯМР-спектрография и численные методы исследования жидких систем», ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», г. Иваново.

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