

УДК 532.74

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ  
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО****А.В. Теплухин**

*Институт математических проблем биологии РАН, Пущино*  
E-mail: tepl@impb.psn.ru

*Статья поступила 28 марта 2013 г.*

Методом Монте-Карло с использованием параллельных вычислений выполнены расчеты термодинамических характеристик воды (плотность, теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения, статическая диэлектрическая проницаемость) в широком диапазоне температур (от 70 до 530 К) при постоянном (атмосферном) давлении. Проведены четыре группы вычислительных экспериментов, каждая для своей модели молекулы воды: TIP3P (Jorgensen et al., 1983), SPC/E (Berendsen et al., 1987), TIP4P/2005 (Abascal&Vega, 2005) и TIP5P-E (Rick, 2004). Для модели TIP4P/2005 был выполнен дополнительный расчет с применением метода реплик (обмен температур). Сопоставление рассчитанных характеристик воды с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о том, что использование модели TIP4P/2005 может обеспечить высокую степень реалистичности результатов компьютерного моделирования воды и водных растворов.

**Ключевые слова:** вода, моделирование, Монте-Карло,  $NpT$ , параллельные вычисления, REMC.

**ВВЕДЕНИЕ**

Многообразие природных явлений окружающего нас мира является следствием уникального сочетания физико-химических свойств воды [ 1 ], приобретаемых ею вследствие формирования трехмерной тетраэдрической сети межмолекулярных водородных связей. В связи с этим знание принципов пространственной организации этой сети является ключом к пониманию строения и свойств конденсированных фаз воды. Современная картина исследований в этой области представлена в работе [ 2 ]. Изучение воды ведется уже многие десятилетия с использованием широкого спектра экспериментальных методов и теоретических подходов. Компьютерное моделирование [ 3 ] позволяет не только рассчитывать различные термодинамические характеристики воды в широчайшем диапазоне температур и давлений, но и получать детальную информацию о ее строении на молекулярном уровне.

Макроскопические характеристики жидкостей (плотность, теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения, диэлектрическая проницаемость и др.) можно рассчитать по флуктуационным формулам статистической физики (см. [ 4 ], §112), используя генерируемую методом Монте-Карло [ 3 ] представительную выборку мгновенных конфигураций соответствующей "микросистемы" (компьютерной модели).

Качество данных, получаемых в ходе компьютерных (*in silico*) экспериментов, напрямую зависит от типа молекулярных моделей, применяемых в расчетах. Основная задача данной работы — выяснить, сколь сильно различаются свойства настоящей воды и ее "компьютерных реализаций".

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделируемая система содержит 1775 молекул воды в ячейке кубической формы с периодическими граничными условиями при постоянном (атмосферном, 101325 Па) давлении и температуре. Конкретные значения температур охватывают диапазон 70—530 К с шагом в 10 град. При изобарно-изотермическом моделировании (канонический  $NpT$ -ансамбль [ 3 ]) объем системы становится еще одной переменной, определяющей (в совокупности с координатами частиц) мгновенную конфигурацию системы. Новые значения объема "разыгрываются" на основе метрополисовской выборки [ 3 ] каждую 20-ю итерацию цикла по всем молекулам системы. Величину максимального изменения длины ребра элементарной ячейки моделируемой системы при "испытании" пробного значения объема можно оценить по формуле

$$\Delta L = 0,05 \cdot \sqrt{\frac{T}{L}} + 0,0001 \text{ \AA},$$

а величины максимального смещения (в  $\text{\AA}$ ) и поворота (в радианах) молекулы воды за одну итерацию по формуле

$$\Delta x = \Delta \alpha = 0,0072 \cdot \sqrt{T} + 0,0001.$$

Здесь  $T$  — абсолютная температура;  $L$  — средняя длина ребра элементарной ячейки модели (в  $\text{\AA}$ ), соответствующая равновесному значению плотности моделируемой жидкости при данной температуре.

Если расстояние между двумя силовыми центрами ( $i$  и  $j$ ), принадлежащими разным молекулам, не превосходит  $R_c = 14 \text{ \AA}$ , то энергия их ван-дер-ваальсовых взаимодействий вычисляется по формуле

$$E_{\text{vdw}}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] - 4\epsilon[(\sigma/R_c)^{12} - (\sigma/R_c)^6],$$

где  $r$  — расстояние между силовыми центрами. В свою очередь, энергия электростатических взаимодействий этих силовых центров рассчитывается согласно методу обобщенного реактивного поля [ 5 ] по формуле

$$E_e(r) = (q_i \cdot q_j) \cdot [1/r - 12/(5R_c) + 4r^2/R_c^3 - 3r^3/R_c^4 + 2r^5/(5R_c^6)].$$

Если  $r > R_c$ , взаимодействие между силовыми центрами не учитывается (обнуляется). Параметры  $\epsilon$ ,  $\sigma$  и парциальные заряды на силовых центрах ( $q_i$  и  $q_j$ ) взяты из работ [ 6—9 ]. Были проведены 4 группы вычислительных экспериментов, каждая для своей модели молекулы воды: TIP3P [ 6 ], SPC/E [ 7 ], TIP4P/2005 [ 8 ] и TIP5P-E [ 9 ]. В расчетах термодинамических характеристик воды использовали оригинальную авторскую программу [ 10 ], выполняющую параллельные вычисления на 64 процессорных ядрах.

Начальные конфигурации молекул для всех групп экспериментов готовили по одной и той же схеме. Сначала с использованием равномерно распределенных случайных чисел назначали координаты молекул для системы, моделируемой при температуре 290 К. Затем, для достижения термодинамического равновесия, с этой системой выполняли 10 миллионов итераций процедуры Монте-Карло с каждой из ее 1775 молекул воды (далее — МК-итерации). Получение очередной системы выполнялось "рекуррентно": копируем предыдущую систему в новую директорию, увеличиваем ее температуру на 10 градусов, выполняем 5 миллионов МК-итераций. Низкотемпературные системы создавали аналогично из 290-градусной, но с более длительными (не менее 25 миллионов МК-итераций) периодами релаксации после каждого понижения температуры на 10 градусов. Для расчета термодинамических характеристик высокотемпературных (с 290 К) систем выполняли по 100—70, а для низкотемпературных — от 250 до 450 миллионов МК-итераций. Особенно длительных расчетов потребовали системы вблизи "температуры сингулярности" [ 11 ] переохлажденной воды (у каждой модели — свое значение, см. далее).

Статистическая погрешность рассчитанных характеристик оказалась, за исключением нескольких случаев, в пределах 5 % от их величин. Однако достоверность результатов может быть гарантирована только после изучения соответствующих автокорреляционных функций [ 12 ], если частные средние по последовательным подмножествам выборки окажутся незави-

Значения температур, использованные при моделировании воды в обобщенном ансамбле

$n, \text{п/п}$	$T, \text{К}$	$n, \text{п/п}$	$T, \text{К}$	$n, \text{п/п}$	$T, \text{К}$	$n, \text{п/п}$	$T, \text{К}$	$n, \text{п/п}$	$T, \text{К}$	$n, \text{п/п}$	$T, \text{К}$
1	71,11	19	108,46	37	159,65	55	218,39	73	276,62	91	361,14
2	72,80	20	111,04	38	162,77	56	221,21	74	280,76	92	366,59
3	74,54	21	113,67	39	165,92	57	224,00	75	284,95	93	372,13
4	76,31	22	116,35	40	169,10	58	226,78	76	289,20	94	377,78
5	78,12	23	119,06	41	172,31	59	229,56	77	293,51	95	383,53
6	79,98	24	121,78	42	175,56	60	232,36	78	297,88	96	389,38
7	81,87	25	124,54	43	178,85	61	235,19	79	302,32	97	395,36
8	83,82	26	127,31	44	182,17	62	238,06	80	306,82	98	401,44
9	85,81	27	130,12	45	185,53	63	241,00	81	311,38	99	407,65
10	87,84	28	132,94	46	188,92	64	244,02	82	316,01	100	413,99
11	89,92	29	135,80	47	192,35	65	247,14	83	320,71	101	420,46
12	92,05	30	138,68	48	195,79	66	250,38	84	325,49	102	427,07
13	94,24	31	141,59	49	199,22	67	253,74	85	330,34	103	433,83
14	96,47	32	144,53	50	202,62	68	257,23	86	335,26	104	440,73
15	98,76	33	147,49	51	205,99	69	260,87	87	340,27	105	447,79
16	101,10	34	150,49	52	209,32	70	264,64	88	345,36	106	455,02
17	103,49	35	153,51	53	212,50	71	268,54	89	350,53	107	462,42
18	105,95	36	156,57	54	215,52	72	272,54	90	355,79	108	470,00

симыми случайными величинами. Так, по данным работы [13], сходимость флуктуаций дипольного момента моделируемой водной системы к стационарному значению резко замедляется уже при температурах ниже 300 К. В наихудшем случае, типичном для переохлажденных жидкостей, моделируемая система может оказаться "запертой" на все время выполнения компьютерного эксперимента в каком-нибудь, волей случая выбранном, метастабильном состоянии. С практической точки зрения, наиболее наглядное представление о точности, достигнутой в расчетах подобного рода, дает величина разброса точек на графиках температурных зависимостей.

Для контроля надежности расчетов был проведен отдельный "компьютерный эксперимент" с моделью TIP4P/2005 в рамках концепции обобщенных ансамблей [14], позволяющей моделируемой системе достаточно быстро перемещаться в конфигурационном пространстве, успешно преодолевая энергетические барьеры. Для этого одновременный расчет нескольких экземпляров изучаемой системы в изобарно-изотермическом режиме при атмосферном давлении выполняется таким образом, чтобы они могли обмениваться температурами [15]. На этот раз температурный диапазон занял от 71 до 470 К (108 температурных "точек" с неравномерным шагом шкалы, см. таблицу). Параллельные вычисления с использованием модифицированного варианта авторской программы велись на 6912 процессорных ядрах (по 64 на 108 экземпляров модели).

Исходные молекулярные конфигурации всех экземпляров генерировались независимо с использованием равномерно распределенных случайных чисел. Для достижения термодинамического равновесия в обобщенном  $NpT$ -ансамбле было выполнено 150 миллионов МК-итераций с каждой молекулой воды. Температурную шкалу (т.е. разницу температур у соседних по шкале экземпляров) настраивали в ходе начального этапа релаксации так, чтобы средняя вероятность температурных обменов поддерживалась на уровне 0,2 независимо от значения температуры. Попытку обмена температурами выполняли каждые 10 тысяч МК-итераций для всех четных или (поочередно) нечетных пар соседних температурных "точек"  $i$  и  $j = i + 1$  с вероятностью [15]:

$$P_{exchij} = \min \left( 1, \exp \left[ \left( \frac{1}{RT_i} - \frac{1}{RT_j} \right) \cdot (H_i - H_j) \right] \right).$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $H$  — энтальпия (без учета кинетической энергии молекул) экземпляра с температурой  $T_i$  или  $T_j$ .

Совершая обмены, все экземпляры моделируемой системы осуществляют случайное блуждание на конечном множестве значений температур (см. таблицу). В процессе подъема к самым верхним ступеням "температурной лестницы" молекулярные системы полностью "забывают" о своих конфигурациях, в которых они находились перед началом "восхождения". Для получения надежных данных достаточно, чтобы в течение "компьютерного эксперимента" каждая система прошла несколько раз по всей температурной шкале. Выборки мгновенных значений энтальпии, объема и  $\chi_{yz}$ -компонент дипольного момента изучаемой системы, требуемых для расчета термодинамических характеристик воды, получены в ходе выполнения 300 миллионов МК-итераций одновременно во всех "точках" температурной шкалы.

Все расчеты выполнены на суперкомпьютере "Ломоносов" в МГУ, Москва\*.

#### РАСЧЕТЫ ДЛЯ КАНОНИЧЕСКОГО $NpT$ -АНСАМБЛЯ

Результаты расчета зависимости плотности воды от температуры представлены на рис. 1 вместе с экспериментальными данными для воды и льда Ih. Несмотря на серьезные количественные различия, можно отметить наличие двух экстремумов на всех графиках и "область консенсуса" в диапазоне физиологических температур. Модели TIP3P и TIP5P-E слишком быстро теряют плотность при высоких температурах. Для низких температур все модели, за исключением TIP4P/2005, предсказывают слишком высокие значения плотности аморфной фазы воды. Модель TIP4P/2005 занимает особое положение, демонстрируя очень хорошее соответствие экспериментальным данным.

Молярную изобарическую теплоемкость рассчитывали по формуле:

$$C_p = \frac{1}{NRT^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) + 3R.$$

Здесь  $N$  — число молекул воды в модели;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $H$  — энтальпия системы (без кинетической энергии молекул, вклад которой учтен во втором члене суммы). Угловые скобки означают термодинамическое усреднение по представительной выборке молекулярных конфигураций. Квантовые эффекты, отвечающие за вымораживание поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы воды, не учитывали. В научных статьях обычно приводится несколько иная формула, вырванная из контекста учебника статистической физики и содержащая в знаменателе дроби константу Больцмана вместо  $R$ . Следует отметить,

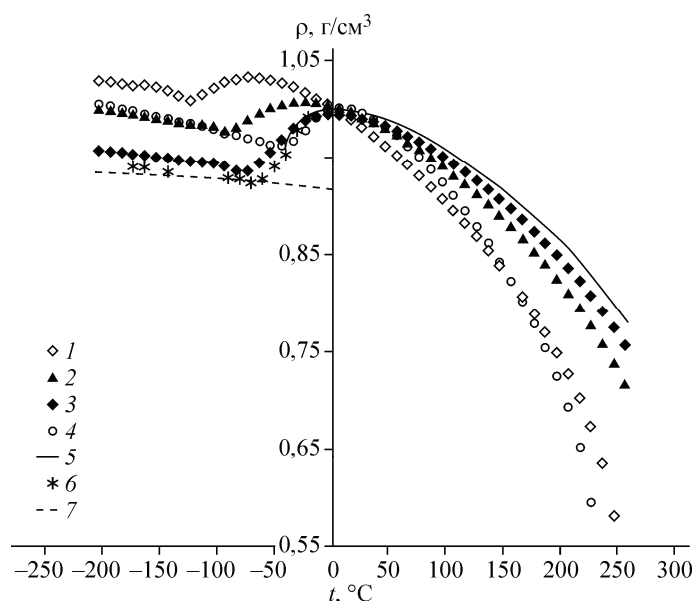


Рис. 1. Плотность воды при различных температурах и атмосферном давлении. 1—4 — расчет для моделей TIP3P, SPC/E, TIP4P/2005 и TIP5P-E соответственно; 5 и 6 — экспериментальные данные для воды [16, 17], 7 — для льда Ih [18]

\* <http://parallel.ru/cluster>

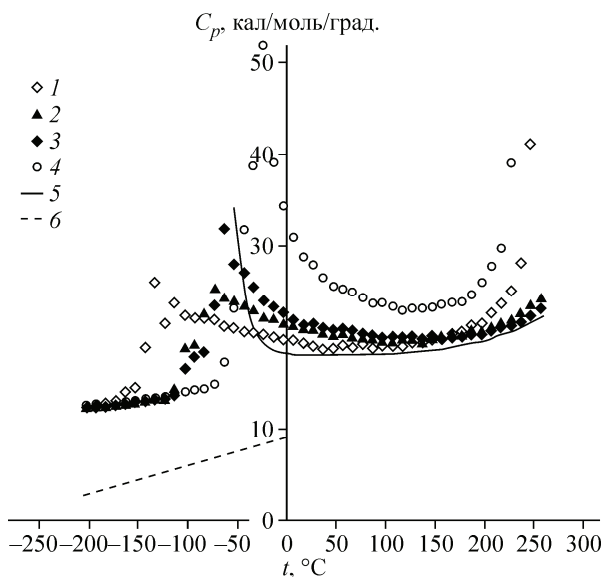


Рис. 2. Молярная теплоемкость воды  $C_p$  при атмосферном давлении.

1–4 — расчет для моделей TIP3P, SPC/E, TIP4P/2005 и TIP5P-E соответственно; 5 и 6 — экспериментальные данные для воды [16] и льда Ih [18]

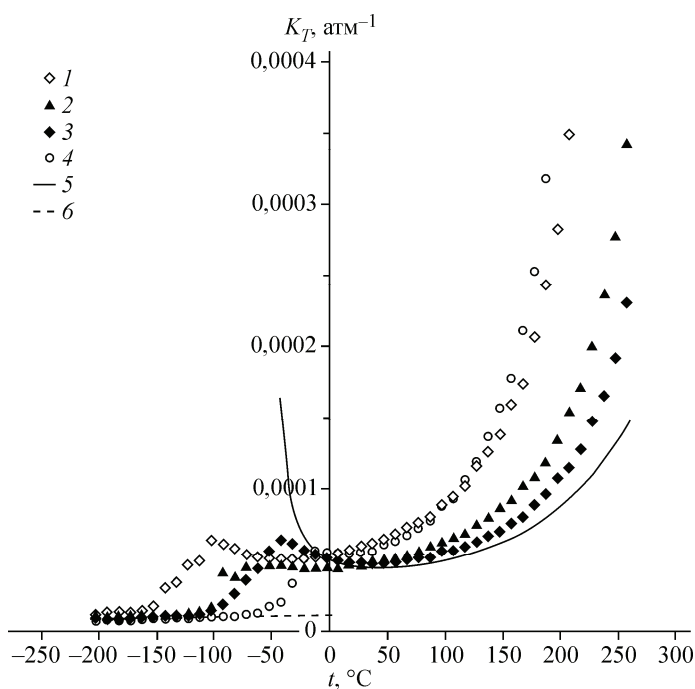
что при моделировании на компьютере потенциальные функции задаются в молярном выражении, поэтому все энергии вычисляются для моля систем, а в формуле для теплоемкости должна стоять константа  $R$ .

На качественном уровне рассмотрения все модели обеспечивают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (рис. 2). Пики теплоемкости на границах зоны устойчивости жидкой фазы четко выражены. Модели TIP3P и TIP5P-E начинают проявлять признаки потери стабильности при перегреве значительно раньше, чем модели SPC/E, TIP4P/2005 и реальная вода. В отличие от остальных моделей, TIP5P-E дает завышенные значения теплоемкости в области физиологических температур. Следует отметить, что при крайне низких температурах значения теплоемкости у всех моделей практически одинаковы, но заметно отличаются от теплоемкости льда Ih. В целом, графики для SPC/E и TIP4P/2005 выглядят более реалистично, чем для TIP3P и TIP5P-E.

Изотермическую сжимаемость рассчитывали по формуле

$$K_T = p_0 \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle}.$$

Здесь  $p_0$  — атмосферное давление 0,1013 МПа (сжимаемость в единицах  $\text{атм}^{-1}$ );  $k_B$  — постоянная Больцмана (в Дж/град.);  $V$  — объем моделируемой системы (в  $\text{м}^3$ );  $T$  — абсолютная температура. Результаты расчетов и экспериментальные данные представлены на рис. 3. Как и прежде, у всех моделей есть общие закономерности температурной зависимости  $K_T$ : максимум в окрестности температуры сингулярности



и минимум в интервале  $-50 \div +50$  °C. Самые большие различия с экспериментом у моделей TIP3P и TIP5P-E, а TIP4P/2005 по-прежнему работает лучше всех. Интересно, что для низкотемпературной аморфной фазы все модели предсказывают близкие значения сжимаемости, практически совпадающие по величине с аналогичной характеристикой гексагонального льда.

Объемный коэффициент теплового расширения воды при постоянном давлении рассчитывали по формуле

$$\alpha_P = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{RT^2 \langle V \rangle}$$

Рис. 3. Изотермическая сжимаемость воды  $K_T$  при атмосферном давлении. Обозначения, как на рис. 2

Рис. 4. Коэффициент теплового расширения воды  $\alpha_p$  при атмосферном давлении. 1–4 — расчет для моделей TIP3P, SPC/E, TIP4P/2005 и TIP5P-E соответственно; 5 и 6 — экспериментальные данные для воды [16, 19], 7 — для льда Ih [18]

(см. пояснения к формуле теплоемкости выше). Результаты расчетов и экспериментальные данные представлены на рис. 4. Видно, что модель TIP4P/2005 с высокой точностью воспроизводит экспериментальные значения. Модели SPC/E и TIP3P делают это значительно хуже, но хотя бы сохраняя геометрическое подобие с экспериментальным графиком. У модели TIP5P-E зависимость  $\alpha_p$  очень круто уходит к высоким значениям, пересекая экспериментальную кривую. В области низких температур все модели стремятся к консенсусу, но при более высокой, чем у льда, величине  $\alpha_p$  и с очень слабой зависимостью от температуры.

Флуктуационная формула [20] для расчета диэлектрической константы воды при использовании подходов на основе метода реактивного поля выглядит после некоторых преобразований следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}(R_c) \rangle}{k_B T R_c^3}.$$

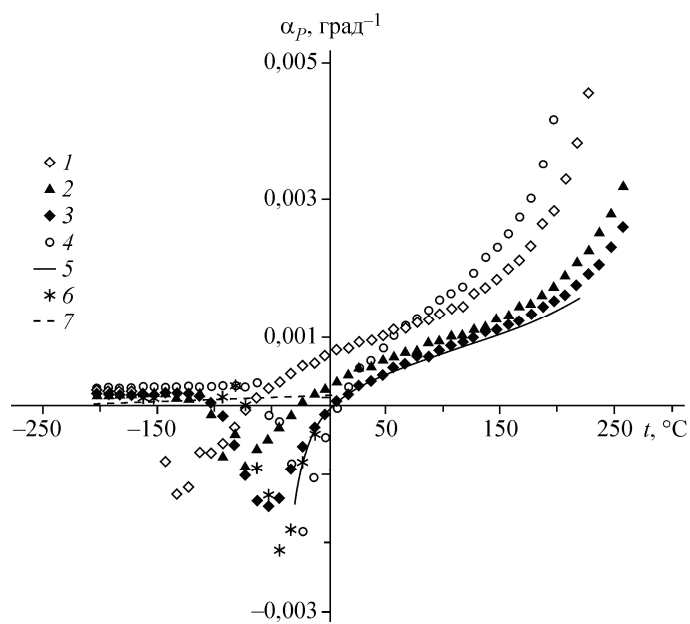
Здесь  $\mathbf{M}$  — вектор дипольного момента моделируемой системы;  $\mathbf{M}(R_c)$  — вектор дипольного момента сферы радиуса  $R_c$ , окружающей молекулу воды, усредненный по всем сферам (у каждой молекулы своя сфера). Если сфера вмещает несколько сотен молекул, флуктуациями их количества внутри сферы можно пренебречь [21] и воспользоваться более простой для расчетов формулой вида

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi \langle \mathbf{M}^2 \rangle}{3k_B T \langle V \rangle}.$$

В этих формулах нет вклада  $\langle \mathbf{M} \rangle^2$ , поскольку при отсутствии внешних полей постоянная поляризация у дипольных жидкостей не наблюдается, но в ходе моделирования эту величину следует контролировать.

На рис. 5 представлены результаты расчета диэлектрической константы воды. На этот раз модель SPC/E показала наилучшие результаты. Модель TIP4P/2005 систематически занижает, а TIP3P, наоборот, систематически завышает величину  $\varepsilon$  для воды. Температурная зависимость  $\varepsilon$  у модели TIP5P-E резко меняет свой характер при переходе в аморфную фазу. При высоких температурах графики TIP3P и TIP5P-E спадают быстрее, чем у воды и моделей SPC/E и TIP4P/2005. В области температуры сингулярности все модели характеризуются сильным разбросом значений  $\varepsilon$ . Увеличение размера выборки в этой ситуации не помогает из-за резкого замедления релаксации и роста флуктуаций вблизи критической температуры [25].

В низкотемпературной области точки снова аккуратно выстраиваются, формируя линии кюри-вейссовского типа. Однако это не означает, что проблема репрезентативности выборок исчезла, просто она приняла скрытую форму. Дело в том, что при температурах ниже температуры сингулярности стандартная процедура метрополисовского типа не может обеспечить околонулевые значения для  $\langle \mathbf{M} \rangle^2$ , лишая нас формальных оснований для использования приведенной выше формулы расчета  $\varepsilon$ . Хуже того, в низкотемпературной области  $\langle \mathbf{M} \rangle^2$  практически со-



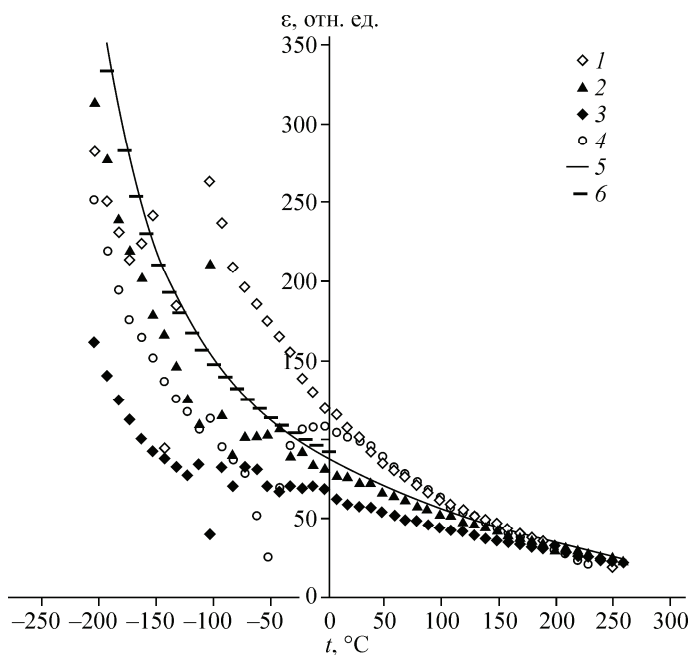


Рис. 5. Диэлектрическая константа воды  $\epsilon$  при атмосферном давлении. 1—4 — расчет для моделей TIP3P, SPC/E, TIP4P/2005 и TIP5P-E соответственно; 5 — экспериментальные данные для воды [22, 23], 6 — для льда Ih [24]

впадает по величине со своим среднеквадратичным значением, поэтому применение формулы

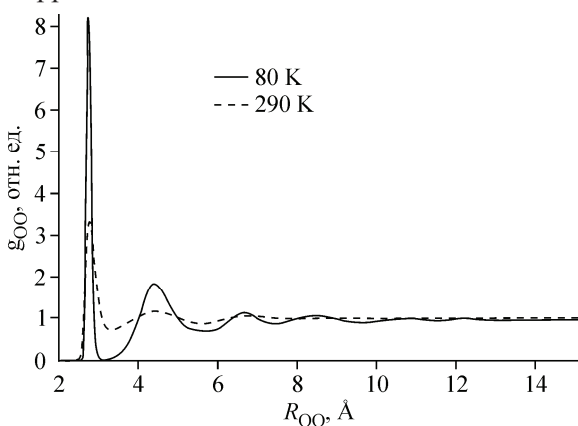
$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{3k_B T \langle V \rangle}$$

даст тривиальный, но неверный результат  $\epsilon \approx 1$ . Оказалось также, что при длительном выполнении МК-итераций в низкотемпературной области не только длина вектора  $\langle M \rangle$ , но и величины его проекций на координатные оси испытывают слабые флуктуации. Молекулы

воды при этом совершают трансляционные и либрационные колебания малой амплитуды вблизи своих положений равновесия, а моделируемые системы представляют собой твердую аморфную фазу "aqua ex machina".

Таким образом, низкотемпературные области рис. 1—5 отражают свойства всего лишь одной конфигурации 1775 молекул воды. В таком случае возникают два вопроса. Первый: почему результаты расчетов в низкотемпературной области выглядят так правдоподобно? Второй: есть ли способ получения статистически значимого ансамбля некоррелированных молекулярных конфигураций, характеризующих аморфную фазу воды?

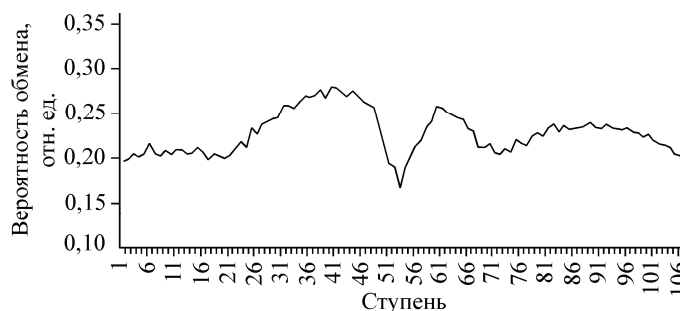
Отыскать ответ на первый вопрос нетрудно. Полученные в результате охлаждения конфигурации оказались в буквальном смысле представительными у всех рассмотренных моделей без исключения. Это вполне возможно, если размер моделируемой системы существенно превышает масштаб пространственных корреляций, а количество МК-итераций достаточно для завершения релаксационных процессов. Судя по величине разброса точек на рис. 5, указанные выше условия не удалось выполнить лишь в области сингулярности. Упомянув пространственные корреляции, нельзя не отметить тот факт, что вплоть до самых низких из рассмотренных в настоящей работе температур радиальные функции распределения атомов воды не претерпевали каких-либо значимых изменений. Например, как видно на рис. 6, с понижением температуры пики  $g_{OO}$  растут, а минимумы между ними становятся глубже так, что становятся заметными корреляции на больших дистанциях.



Ответ на второй вопрос — положительный. В современной статистической физике успешно развиваются методы эффективного сканирования конфигурационного пространства, основанные на моделировании обобщенных ансамблей [14]. В молекулярном моделировании наибольшее распространение получил поход, известный в научной литературе под несколькими

Рис. 6. Радиальные функции распределения  $g_{OO}$  атомов кислорода в воде для модели TIP4P/2005 при температуре 80 и 290 K

Рис. 7. Средние значения вероятностей обменов температурами для экземпляров изучаемой модели, занимающих соседние ступени температурной лестницы. Температуры, соответствующие номерам ступеней, приведены в таблице



не совсем удачными названиями (метод реплик, метод обмена репликами, REMC, REMD, параллельная закалка и т.п.), искажающими саму суть метода или порождающими терминологическую путаницу. Наиболее точным является оригинальное название "метод Монте-Карло, использующий сопряженные по Метрополису цепи Маркова", предложенное в пионерской работе [26]. В следующей части статьи представлены результаты применения этого подхода (см. раздел "Методика моделирования") для расчета термодинамических характеристик воды.

### РАСЧЕТЫ ДЛЯ ОБОБЩЕННОГО $NpT$ -АНСАМБЛЯ

В этой части работы изучали только модель TIP4P/2005 [8]. На стадии предварительных расчетов было рассмотрено несколько вариантов температурной лестницы. В таблице приведен окончательный список значений температуры для 108 ступеней. Число 108 — результат компромисса, достигнутого при разрешении дилеммы "надежность расчетов — мощность суперкомпьютера". Не секрет, что даже у самого надежного оборудования вероятность сбоев резко возрастает с увеличением количества используемых в его составе компонентов. На рис. 7 приведены средние значения вероятностей обменов температурами, осуществлявшихся на этапе расчета термодинамических характеристик воды. Наличие столь ярко выраженного провала значений вероятности обменов над 53-й ступенькой не является следствием какой-либо небрежности в работе автора. Здесь мы встречаем еще один случай, когда маленькая проблема маскирует большую.

Признаки квазинезергодичности композитной марковской цепи появились уже на стадии релаксации обобщенного ансамбля. Температурная лестница как бы распалась на две группы ступеней так, что переходы из одной группы в другую стали крайне редкими. Мельчание ступенек в области сингулярности, рекомендуемое многими авторами, успешно ликвидирует провал на графике вероятностей обменов, но при этом сообщение между областями высоких и низких температур становится еще хуже, поскольку "ловушка" в области температуры сингулярности захватывает большее количество ступеней температурной лестницы, увеличивая тем самым время пребывания в ней. Испробовав различные рецепты борьбы с "сингулярной ловушкой", автор не нашел ничего лучше, чем продолжить расчеты с температурным набором из таблицы. В этих условиях в ловушку одновременно попадают 2 или 3 экземпляра моделируемой системы из 108 со средним временем пребывания в ней  $150 \pm 50$  миллионов МК-итераций.

Масштаб проблемы можно представить с помощью карты на рис. 8. В самом начале расчетов экземпляры моделируемой системы были распределены по температурной лестнице так, чтобы номер ступени совпал с порядковым номером конкретного экземпляра. Предполагалось, что после достаточно большого числа МК-итераций каждый экземпляр многократно побывает на каждой ступени без каких-либо предпочтений к некоторым из них. В действительности оказалось, что вместо равномерно закрашенного квадрата получилась сложная линейчатая картина с отчетливой "блочно-диагональной" структурой. Хорошо видно (темные пятна между 49 и 55-й ступенями), что в ловушке побывала значительная доля экземпляров модели. За все время моделирования было отмечено не более 25 случаев перехода через область температуры сингулярности, причем большая часть их была осуществлена еще на ранних стадиях этапа релаксации. На этапе расчетов термодинамических характеристик воды было отмечено только 5 таких случаев.



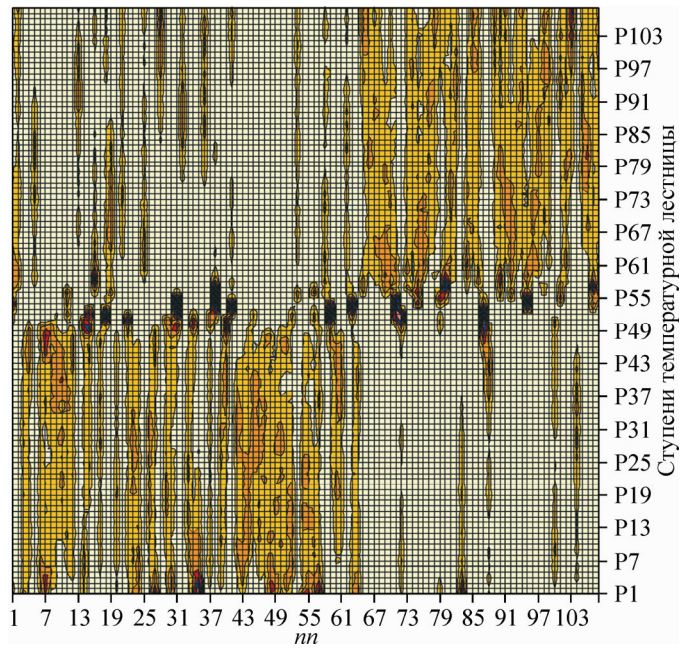


Рис. 8. Распределение экземпляров моделируемой системы по ступеням температурной лестницы.

Значения температур, соответствующие номерам на вертикальной оси, приведены в таблице,  $m$  — порядковые номера экземпляров. Чем темнее цвет, тем большую долю времени моделируемая система провела на этой ступени

На рис. 9 показано, как изменялась температура одного из таких экземпляров моделируемой системы в ходе моделирования. Понадобилось около 65 миллионов МК-итераций, чтобы достичь верхней границы низкотемпературной области, а затем еще 130 миллионов, чтобы пересечь нижнюю границу высокотемпературной зоны. Оказавшись в области высоких температур, наблюдаемый экземпляр успел совершить за оставшееся время 3 тура от нижней границы этой области до самого ее верха (на каждый тур ушло, в среднем, 40 миллионов итераций).

Амплитуда и характер флуктуаций  $x, y, z$ -компонент вектора дипольного момента этой системы, изображенных на рис. 10, весьма убедительно свидетельствуют о масштабах структурных преобразований в воде при разных температурах. Сопоставление графиков на рис. 9 и 10

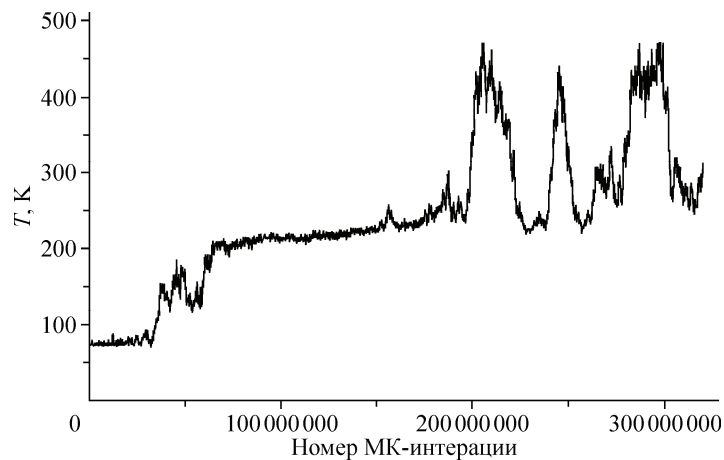


Рис. 9. Изменения температуры одного из экземпляров изучаемой системы в процессе моделирования

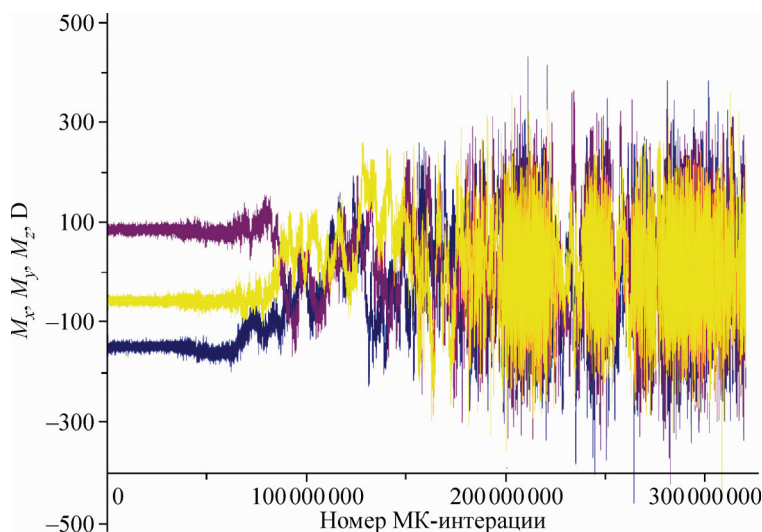


Рис. 10. Эволюции проекций дипольного момента на координатные оси для того же экземпляра моделируемой системы и на том же итерационном участке, как на рис. 9

подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что при моделировании канонического ансамбля в низкотемпературной области молекулярная конфигурация практически не изменяется, а вектор ее дипольного момента производит лишь слабые колебания по амплитуде и направлению. Стоит отметить, что более 20 лет назад нами [27] было предложено использовать название *F*-структура для обозначения совокупности характерных элементов локального упорядочения в низкотемпературных конфигурациях молекул воды.

По мере приближения к температуре сингулярности флуктуации вектора дипольного момента и величин его проекций на координатные оси резко усиливаются, принимая особую — "пачечную" форму (резкие изменения чередуются с участками стабильности). Надежность процедуры усреднения в таком режиме очень низка, поэтому разброс значений диэлектрической постоянной, полученных при моделировании канонического ансамбля в этой области температур, оказался слишком большим.

С выходом в зону высоких температур флуктуации векторы дипольного момента становятся полностью хаотическими, плотно заполняя весь диапазон своих значений. Здесь надежность результатов моделирования для канонического ансамбля может быть очень высокой.

Анализ флуктуаций вектора дипольного момента у экземпляров моделируемой системы, запертых в низкотемпературной области, показал, что некоторые из этих экземпляров могут радикально изменить свой дипольный момент, а значит и молекулярную конфигурацию, зайдя на некоторое время в зону около температуры сингулярности. Из-за слабой связи с верхней частью температурной лестницы именно этот механизм служит основным поставщиком новых статистически значимых *F*-структур в низкотемпературную область, существенно повышая надежность результатов расчета.

Несмотря на квазинезергодическое поведение композитной цепи Маркова разброс значений характеристик воды, рассчитываемых в обобщенном ансамбле, удалось снизить до приемлемой величины во всем диапазоне рассмотренных температур. На рис. 11 видно, что графики зависимости  $\epsilon$ , рассчитанные с учетом  $\langle \mathbf{M} \rangle^2$  и без него, практически совпадают, при этом расхождение с экспериментальными данными существенно уменьшается. Это свидетельствует о том, что выборка *F*-структур, сформированная в расчетах для обобщенного ансамбля, оказалась вполне представительной.

На рис. 11—15 представлены результаты расчетов как для канонического, так и для обобщенного ансамбля. За исключением низкотемпературной области на графиках  $\epsilon$  и  $K_T$ , а также в области температуры сингулярности для  $C_p$  и  $\alpha_p$ , совпадение данных расчетов для двух типов

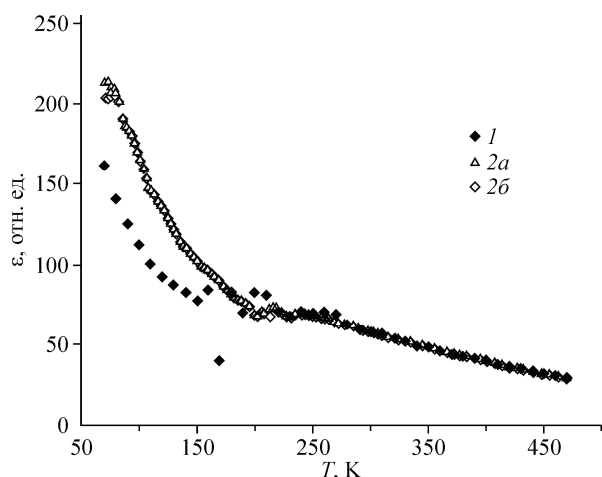


Рис. 11. Диэлектрическая константа воды  $\epsilon$  при атмосферном давлении для модели TIP4P/2005:

1 — данные расчета в каноническом ансамбле; 2a — расчет в обобщенном ансамбле по формуле без учета  $\langle M \rangle^2$ ; 2b — расчет в обобщенном ансамбле с учетом  $\langle M \rangle^2$

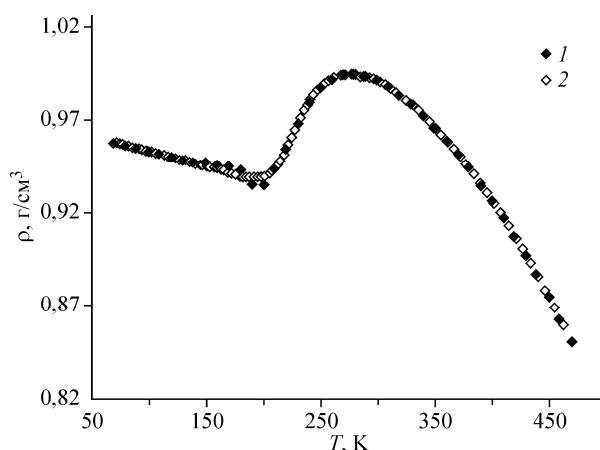


Рис. 12. Плотность воды  $\rho$  для модели TIP4P/2005:

1 — расчет в каноническом ансамбле, 2 — расчет в обобщенном ансамбле

ансамблей просто идеальное. Различия температурных зависимостей, ясно видные на этих рисунках, указывают на то, что одной  $F$ -структуры 1775 молекул недостаточно для оценки термодинамических характеристик воды.

Объяснить расхождения графиков для  $K_T$  (рис. 14) в низкотемпературной области непросто. Дело в том, что при этих температурах менее надежные данные, полученные для канонического ансамбля, отлично укладываются на линию экспериментальных данных для льда Ih (см. рис. 3). Изотермическая сжимаемость определяется величиной флуктуации объема моделируемой системы. Расчет в каноническом ансамбле дает значение флуктуаций только по одной  $F$ -структуре. Относительная величина флуктуаций, являющихся результатом гармонических колебаний объема системы, в этом случае определяется только жесткостью потенциалов и температурой. Фактически лед также может быть охарактеризован одной  $F$ -структурой. Если деформационные потенциалы модели и льда похожи, а температуры равны, следует ожидать совпадения значений сжимаемости. Твердая фаза аморфной воды представлена в обобщенном ансамбле широким спектром  $F$ -структур, характеризующихся значительно большей, чем в случае гармонических колебаний, дисперсией значений объема. Таким образом, значения  $K_T$ , рассчитанные для обобщенного ансамбля, можно считать вполне соответствующими реальности.

Однако причина роста значений сжимаемости с понижением температуры осталась невыясненной. Вид графиков  $\epsilon$  и  $K_T$  (см. рис. 11 и 14) в этой области имеет некоторое сходство с участком, примыкающим справа к температуре сингулярности. Судя по данным рис. 8, экземпляры моделируемой системы, пребывают на пяти нижних ступенях температурной лестницы значительно дольше, чем на более высоких ступенях. Тем не менее в низкотемпературной области графиков  $C_p$  и  $\alpha_p$  (см. рис.

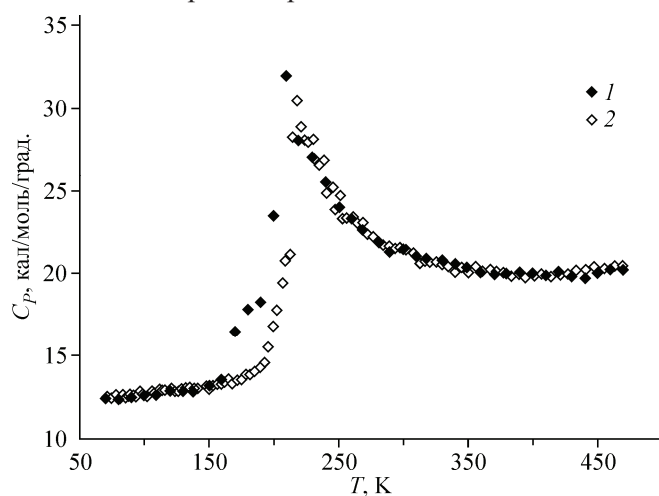


Рис. 13. Молярная теплоемкость воды  $C_p$  для модели TIP4P/2005. Обозначения как на рис. 12

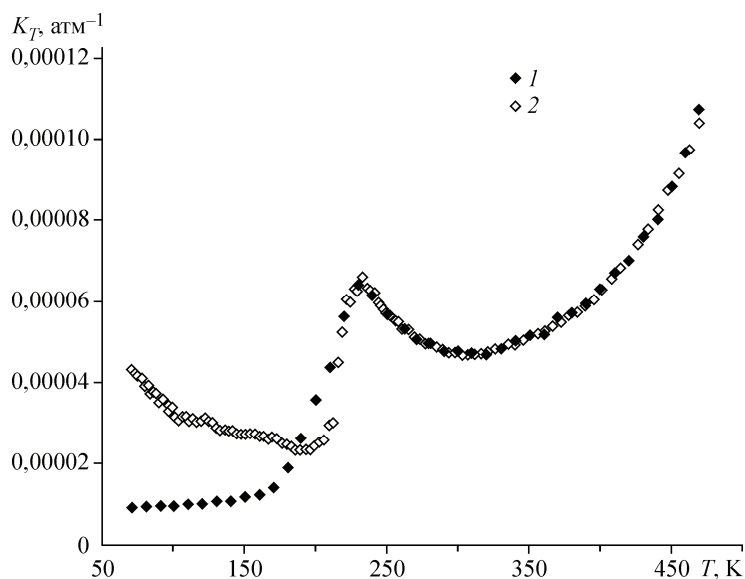


Рис. 14. Изотермическая сжимаемость воды  $K_T$  для модели TIP4P/2005. Обозначения как на рис. 12

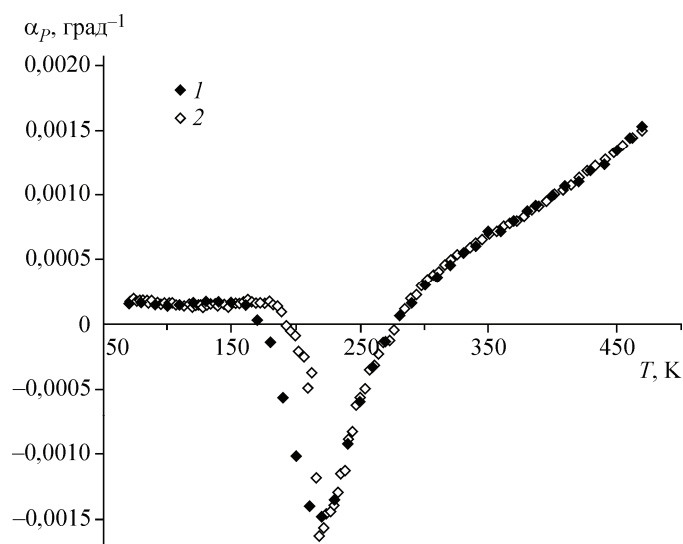


Рис. 15. Коэффициент теплового расширения воды  $\alpha_p$  для модели TIP4P/2005. Обозначения как на рис. 12

13 и 15) никаких особенностей не видно. Вполне возможно, что для этих температур не удалось получить достаточно представительной выборки  $F$ -структур, и поэтому результаты расчетов в этой части температурного диапазона недостаточно надежны, чтобы понять суть явления.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, отметим, что TIP4P/2005 [ 8 ] больше всего подходит для изучения структурных и термодинамических свойств воды и может послужить хорошим прототипом для разработки новых моделей. Для исследования растворов электролитов и биополимеров лучше использовать модель SPC/E [ 7 ], поскольку в этих случаях очень важно обеспечить реалистичность величины диэлектрической постоянной водной среды.

Компьютерное моделирование воды — это не только мощный инструмент познания природы, но и серьезный экзамен, в котором проверяются на прочность самые разные теории, мо-

дели, методы, алгоритмы, программы и ... суперкомпьютеры. Вот и на этот раз Природа смогла сохранить часть своих тайн в неприкосновенности. Но, возможно, уже в ближайшем будущем хотя бы часть их удастся раскрыть методом Монте-Карло на основе алгоритма [ 28 ] для расчета зависимости плотности состояний моделируемой системы от ее энергии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
2. Malenkov G. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 283101.
3. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – N.Y.: Oxford University Press, 1987.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. – М.: Наука, 1976.
5. Hummer G., Soumpasis D.M., Neumann M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – **6**. – P. A141.
6. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // J. Chem. Phys. – 1983. – **79**. – P. 926.
7. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6269.
8. Abascal J.L.F., Vega C. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 234505.
9. Rick S.W. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**. – P. 6085.
10. Теплухин А.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С. 71 – 81.
11. Debenedetti P.G., Stanley H.E. // Phys. Today. – 2003. – **56**. – P. 40.
12. Straatsma T.P., Berendsen H.J.C., Stam A.J. // Molec. Phys. – 1986. – **57**. – P. 89.
13. Mountain R.D., Thirumalai D. // Comput. Phys. Commun. – 1991. – **62**. – P. 352.
14. Okamoto Y. // J. Mol. Graphics Modell. – 2004. – **22**. – P. 425.
15. Okabe T., Kawata M., Okamoto Y., Mikami M. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **335**. – P. 435.
16. Kell G.S. // J. Chem. Eng. Data. – 1975. – **20**. – P. 97.
17. Mallamace F., Branca C. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2007. – **104**. – P. 18387.
18. Feistel R., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – **35**. – P. 1021.
19. Mallamace F. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2009. – **106**. – P. 15097.
20. Perram J.W., Smith E.R. // J. Stat. Phys. – 1987. – **46**. – P. 179.
21. Kusalik P.G., Mandy M.E., Svishchev I.M. // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 7654.
22. Noyel G.A., Jorat L.J., Derriche O., Huck J.R. // IEEE Trans. Electr. Insul. – 1992. – **27**. – P. 1136.
23. Hamelin J., Mehl J.B., Moldover M.R. // Int. J. Thermophys. – 1998. – **19**. – P. 1359.
24. Johari G.P., Whalley E. // J. Chem. Phys. – 1981. – **75**. – P. 1333.
25. Caracciolo S., Pelissetto A., Sokal A. D. // Phys. Rev. Lett. – 1994. – **72**. – P. 179.
26. Geyer C.J. // In Proc. of 23<sup>rd</sup> Symp. on the Interface between Computing Science and Statistics. – Seattle: Interface Foundation North America, 1991. – P. 156.
27. Маленков Г.Г., Теплухин А.В., Полтев В.И. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 4. – С. 89.
28. Wang F., Landau D.P. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – **86**. – P. 2050.