

Московский Государственный Университет  
им. М.В.Ломоносова

Химический Факультет

**Баранов С.А.**

**Моделирование структуры жидкого  
бензола методом молекулярной  
динамики**

Курсовая работа по физической химии

Научный руководитель:  
к.х.н. Богдан Т.В.

Преподаватель:  
к.х.н. Игнатьева Н.Ю.

Москва, 2002

# Содержание

<b>Введение</b> .....	3
<b>I. Обзор литературы</b> .....	4
1. О понятии структуры жидкости.....	4
1.1. варианты определения структуры жидкости.....	4
1.2. Описание структуры жидкости.....	5
1. Радиальные функции распределения.....	5
2. Усредненные структуры.....	6
3. Структурный ансамбль.....	7
4. Использование потенциальной функции.....	8
2. Методы компьютерного моделирования структуры жидкостей.....	10
2.1. Метод молекулярной динамики.....	13
2.2. Метод Монте-Карло.....	18
3. Исследования структуры жидкого бензола.....	19
3.1. Экспериментальное изучение жидкого бензола.....	19
3.2. Компьютерное моделирование структуры жидкого бензола.....	21
<b>II. Расчетная часть</b> .....	28
1. Уточненная постановка задачи.....	28
2. Построение начального приближения.....	29
2.1. Методика расчетов.....	30
2.2. Изменение параметров потенциалов взаимодействия.....	31
3. Моделирование объемной фазы.....	33
4. Изучение явления ассоциации в бензоле .....	33
<b>III. Обсуждение результатов</b> .....	35
<b>IV. Выводы</b> .....	37
<b>Список литературы</b> .....	38

## Введение.

Надежное определение структуры жидкого вещества является одной из сложнейших задач, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ в этой области. Данная сложность обусловлена тепловым движением молекул в жидкости и приводит к тому, что молекулы постоянно перемещаются, совершая более или менее редкие активированные скачки с преодолением потенциального барьера, разделяющего две возможные области колебаний одной частицы.

Большинство теоретических и экспериментальных работ в области исследования структуры жидкости в качестве результатов представляют радиальные функции распределения (РФР) и на основе их анализа пытаются интерпретировать структуры жидкостей. Но РФР малоинформативны и их сложно интерпретировать, поскольку одной и той же РФР могут соответствовать разные структуры и даже разные жидкости.

В связи с этим, большой интерес представляет проведение численных экспериментов для изучения структуры жидкости и обоснования той или иной ее модели.

Целью нашей работы было исследование структуры жидкости на примере жидкого бензола с помощью метода молекулярной динамики. Жидкость из существенно анизотропных, плоских молекул бензола является особенно интересными объектом численного исследования; с другой стороны, она хорошо описывается с помощью атом-атомных потенциальных функций, т.к. из-за практической неполярности молекул можно пренебречь многочастичными взаимодействиями.

# I. Обзор литературы.

## 1. О понятии структуры жидкости.

### 1.1. Варианты определения структуры жидкости

Детальное рассмотрение структуры жидкости и методы ее описания проводится в обзоре Наберухина Ю.И., который определяет структуру вещества как конкретное расположение в пространстве составляющих его частиц [1].

Для описания структуры кристалла достаточно указать список координат атомов в элементарной ячейке и ее симметрию. Для газа нельзя указать структуру в силу сильной неопределенности в расположении частиц, его составляющих. Жидкость, занимающая промежуточное положение между газом и твердым телом, является наиболее сложным объектом при определении структуры.

Практически все авторы при описании структуры жидкости согласны, как минимум, с двумя утверждениями:

- 1) Структура жидкости не периодична и меняется во времени;
- 2) Она значительно сложнее структуры кристалла и газа.

Существует по крайней мере два подхода к описанию термина «структура жидкости». Часть исследователей рассматривает только ближайшее окружение молекул в жидкости, настаивая на том, что число соседей молекулы и их взаимное расположение в среднем для всех молекул одинаково. Структура, определенная таким образом, называется *локальной структурой* или ближним порядком. Данное понимание основано на весьма распространенном представлении, что закономерности в расположении частиц в жидкости существуют только на малых расстояниях. Другие авторы настаивают на существовании более глубоких закономерностей пространственного расположения молекул в жидкости. Модель, учитывающая закономерности, распространяющиеся на весь объем фазы, получила название *тотальной структуры*.

Исследователи, работающие с тотальной структурой, под структурой жидкости подразумевают нерасторжимое двуединство: наличие списка координат молекул в рассматриваемом объеме жидкости и закон, т.е. принцип организации списка, согласно которому эти молекулы распределены по объему. Под списком понимаются координаты всех частиц, входящих в фазу, рассматриваемого объема жидкости, под законом подразумевается принцип организации списка, перехода от одного списка, описывающего данную структуру, ко второму списку, описывающего ту же структуру. Включение списка координат частиц диктуется природой жидкости: нерегулярностью расположения составляющих ее частиц. При этом следует понимать, что отсутствие периодичности не обозначает отсутствия закономерностей. Так на примере жидкого аргона было показано, что на РФР отчетливо видны осцилляции, то есть закономерные изменения локальной плотности частиц [25].

## 1.2. Описание структуры жидкости.

Существует три подхода к описанию структуры жидкой фазы.

### 1.2.1. Радиальные функции распределения.

Многие исследователи для описания структуры жидкости используют РФР, часто даже отождествляя структуру жидкости с набором РФР.

Смысл РФР можно наглядно показать при определении общего числа частиц  $dN$  в сферическом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от произвольно выбранной частицы:

$$dN = 4\pi n G(r) r^2 dr,$$

где  $G(r)$  – радиальная функция распределения,  $n$  – плотность частиц (среднее число частиц в единице объема) [5].

Описывать структуру жидкости и все ее физические свойства предлагается набором РФР, т.е. набором функций, определяющих вероятность того или иного расположения молекул относительно друг друга. Данный способ описания имеет

очевидное преимущество – РФР получают из дифракционных методов исследования жидкостей. К наиболее существенным их недостаткам, как уже отмечалось во введении, относятся неоднозначность предсказания – одной и той же корреляционной функции могут соответствовать разные расположения молекул и даже разные жидкости [5, 13].

Другой подход к описанию структуры жидкости реализуют те авторы, которые используют списки координат частиц, полученные в результате усреднения расположения атомов во времени:

### 1.2.2. Усредненные структуры.

Понятия усредненных структур часть исследователей относит только к ближайшему окружению (первое определение термина «структура жидкости»).

Для описания жидкости вводятся характерные времена:

$\tau_0$  - период колебания около положения равновесия ( для воды составляет  $\sim 10^{-13}$  с);

$\tau_D$  - так называемое время «оседлой жизни», которое показывает среднее время существования данного локального окружения (для воды вблизи 0°C оно составляет  $\sim 10^{-11}$  с), -

и рассматривают три модельные структуры согласно трем случаям временного усреднения:

а) Мгновенной или I-структурой можно назвать мгновенные конфигурации частиц, т.е. положения частиц, рассматриваемые за времена, много меньшие периода колебаний ( $t \ll \tau_0$ ).

б) Колебательно усредненная структура или V-структура характеризует положения частиц, усредненные за время  $t$ , большее периода межмолекулярных колебаний  $\tau_0$  ( $\tau_0 \ll t \ll \tau_D$ ).

в) Диффузионно усредненная структура или D-структура описывает положения частиц, усредненные за время, много большее времени существования локальных равновесий ( $t \gg \tau_D$ ).

Следует отметить, что данную классификацию структур впервые ввел Фишер [20], а ее применение к структуре воды и терминология были развиты Эйзенбергом и Козманом [21].

### 1.2.3. Структурный ансамбль.

Структуры жидкости I, V, D в понимании Фишера-Эйзенберга-Козмана отвечают усредненным положениям частиц, а не реальным положениям, поэтому рядом исследователей вводится особое понятие «структурный ансамбль» для обозначения объекта структуры, т.е. совокупности тех точек в пространстве, координаты которых перечисляются в списке и закономерности положения которых выражаются законом усредненной структуры данного типа.

При этом каждому виду усредненной структуры должен соответствовать свой ансамбль, или иначе – каждый тип структуры определен на своем ансамбле. Более того, каждый тип структуры должен быть отнесен к определенному моменту времени. Тогда под объектом мгновенной структуры (I-ансамблем) подразумевается совокупность мгновенных положений частиц, т.е. их положений в один и тот же момент времени.

I-структура – это, следовательно, список координат частиц в I-ансамбле плюс закономерности расположения частиц в нем, соответствующие какому-либо моменту времени  $t$ . Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то I-ансамбль есть не что иное, как ансамбль Гиббса.

Объектом V-структуры (V-ансамблем) является совокупность локальных положений равновесия – центров межмолекулярных колебаний. V-структура задает список координат какой-либо реализации локальных положений равновесия и устанавливает закономерности любого такого списка. В этом определении подразумевается, что V-структура относится к определенному моменту времени  $t_1$  (но не к интервалу времени в смысле Фишера-Эйзенберга-Козмана). Понятно, что из-за эргодичности рассматриваемой механической системы, все реализации I- и V-структур в понимании Фишера-Эйзенберга-Козмана уже содержатся в наборе объектов V- и I-ансамблей.

D-ансамбль отсутствует, так как нельзя задать особые положения частиц в объекте данного ансамбля, отличные от уже описанных положений частиц в объектах I-ансамбля.

Отмечается, что в силу эргодичности системы механических систем усреднение по времени полностью эквивалентно усреднению по конфигурациям, и, следовательно, при рассмотрении системы в интервале  $t \gg \tau_D$ , можно получить

РФР, т.е. описание с помощью РФР эквивалентно статистическому описанию на I-ансамбле.

Понятно, что для описания структуры жидкости используют V-структуру, так как она выражает закономерности расположения именно локальных положений равновесий. Наибольший теоретический интерес представляется разработка способов получения V-ансамблей.

При рассмотрении структурных ансамблей важно отметить, что не существует никакой связи между характерным временем эксперимента и типом структуры. Если измеряемое свойство чувствительно к расстояниям между частицами (например, дифракционная картина, сдвиги полос в колебательных спектрах), то оно все равно не может дать информацию о I-структуре, поскольку любое измеряемое в эксперименте свойство усреднено по ансамблю всех частиц вещества и, следовательно, несет сведения только о «D-структуре» [1].

#### 1.2.4. Использование потенциальных функций.

Еще один важный подход к изучению структуры жидкостей был разработан Ф.Стиллинджером и Т.Вебером. Он предполагает наличие у исследователя известной потенциальной функции, достаточно корректно описывающей изучаемую систему. Частицы колеблются в потенциальных ямах около минимумов; если же заставить их занять положения, строго соответствующие этим минимумам, то получится локальный минимум общей потенциальной функции.

Для обозначения конфигураций системы, соответствующих таким локальным минимумам, Стиллинджером и Вебером был введен термин "inherent structure" ("собственная структура"). Нахождение ближайшего к данной конфигурации системы локального минимума потенциальной функции является стандартной, просто реализуемой на компьютере процедурой. Ее применение дает возможность разбить многомерное конфигурационное пространство системы на конечное число областей, соответствующих каким-то определенным локальным минимумам (т.е. собственным структурам). В сформулированных выше терминах усредненных структур собственные структуры соответствуют V-структурам; совокупность собственных структур системы есть ее V-ансамбль [4].



Описанные варианты понятия "структура" являются достаточно четкими, но не наглядными, так как требуют приведения списка координат всех атомов системы. Для действительно реальных, макроскопических объемов вещества это уже становится невозможным. Возможно ли описать структуру, как это делается для кристаллов, при помощи сравнительно небольшой структурной модели – репрезентативной реализации V-ансамбля, отражающей все геометрические закономерности, присущие большому объему, пока не ясно.

## 2. Методы компьютерного моделирования структуры жидкостей.

В основе методов моделирования структуры лежит преобразование какого-то заданного начального приближения с помощью постоянного вычисления потенциальной энергии системы на стадиях такой оптимизации.

По способу вычисления потенциальной энергии методы можно разделить на квантово-механические и классические. В основном квантово-механические методы применяются для расчета структур молекул, причем с увеличением сложности молекулы (например, числа атомов в ней) затраты вычислительных ресурсов резко возрастают. Поэтому проведение расчетов структур квантово-механическими методами даже в настоящее время возможно только для сравнительно небольших молекул.

Для моделирования структур молекулярных агломератов обычно применяют классические методы, основанные на эмпирических потенциалах. Потенциальная энергия системы в рамках классического подхода вычисляется как функция координат атомных ядер, которая может быть задана как аналитически (см. ниже атом-атомные потенциалы), так и в табличном виде (нужные значения получают интерполяцией).

Взаимодействие молекул при аналитическом рассмотрении описывается потенциальной функцией следующего вида:

$$U(x) = U_b + U_v + U_\phi + U_\omega + U_{LJ} + U_{el} + U_{hb}$$

где слагаемые отвечают следующим типам взаимодействий:

$U_b$  - химическим связям;  $U_v$  - валентным углам;  $U_\phi$  - торсионным углам;  
 $U_\omega$  - плоским группам;  $U_{LJ}$  - ван-дер-ваальсовым контактам;  $U_{el}$  - электростатике;  
 $U_{hb}$  - водородным связям.

Часть потенциальной энергии системы, связанная с межмолекулярным взаимодействием, обычно предполагается зависящей от расстояния между парами взаимодействующих молекул, т.е.

$$U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(|x_i - x_j|) + \sum_i \Phi(x_i),$$

где  $U(|x_i - x_j|)$  – потенциал взаимодействия молекул  $i$  и  $j$ ; для Леннард-Джонсовского (Л-Д) флюида  $U(|x_i - x_j|) = 4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6]$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  – параметры,  $r_{ij} = |x_i - x_j|$ ;  $\Phi(x_i)$  – потенциал внешнего поля или потенциал сил адсорбции, действующей на  $i$ -ю частицу.

В случае малополярных жидкостей общим требованием к любым потенциалам, используемым для их описания, является воспроизведение сильного отталкивания на малых расстояниях между атомами и слабого притяжения на больших, т.е. такие потенциалы должны соответствовать (при дифференцировании) силам Ван-дер-Ваальса, считающимся главным «организатором» жидкостей. При увеличении полярности жидкости существенными становятся и кулоновские взаимодействия. Так при использовании потенциального поля AMBER [17] слагаемые имеют следующий вид:

$$U_b = \frac{1}{2} \sum_b K_b (r - b_0)^2,$$

где суммирование проводится по всем химическим связям,  $b_0$  – обозначение для равновесных валентных длин,  $r$  – текущие длины связей,  $K_b$  – соответствующие силовые константы;

$$U_g = \frac{1}{2} \sum_g K_g (\vartheta - \vartheta_0)^2,$$

где  $\vartheta_0$  – равновесные значения углов,  $\vartheta$  – их текущие значения,  $K_g$  – силовые константы

$$U_\Phi = \sum_\Phi K_\Phi [\cos(n\Phi - \delta) + 1],$$

где  $n$  – кратность торсионного барьера,  $\delta$  – сдвиг фазы, константы  $K_\Phi$  определяют высоты потенциальных барьеров двугранных углов  $\Phi$ .

$$U_{el} = \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}},$$

где  $q_i, q_j$  - парциальные заряды на атомах,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды

$$U_{hb} = \sum_{i,j} \left[ \frac{A'}{r_{ij}^{12}} - \frac{B'}{r_{ij}^{10}} \right]$$

$$U_{LJ} = \sum_{i,j} \left[ \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \right]$$

Классические методы подразделяются на статистические и динамические. Статистические методы описываются методом Монте-Карло, где основной объект рассмотрения – это ансамбль, динамические с помощью молекулярной динамики, где основной объект рассмотрения траектория. В обоих случаях те или иные термодинамические величины получают при усреднении: так в методе Монте-Карло производят усреднение по ансамблю, а методе молекулярной динамики по траектории.

Основаниями численных экспериментов с использованием классических потенциалов являются [8]:

1. Предполагается, что для описания движения молекул может быть применена классическая механика.
2. Предполагается, что возможно представление межмолекулярного взаимодействия в форме классических потенциальных сил.
3. Предполагается, что точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического (термодинамического) характера (например, температура). Это предположение носит специфический характер. Оно связано с тем, что из-за ошибок округления, естественного ограничения в количестве знаков числа при использовании ЭВМ, из-за ограниченной точности любого численного метода интегрирования уравнений движения и, что самое главное, из-за сильной неустойчивости уравнений движения получение точных траекторий частиц в численном эксперименте в принципе невозможно.

4. Предполагается, что симметричные функции координат (например, полная кинетическая энергия системы  $E$ ) «почти постоянны» на многообразии  $H=E$  ( $H$  – гамильтониан системы) и что, следовательно, усреднение какой-либо величины по куску этого многообразия практически эквивалентно усреднению по всему многообразию, т.е. эквивалентно микроканоническому усреднению.

5. Предполагается, что среднее по куску поверхности  $H=E$  и среднее по времени от упомянутых выше величин совпадают (эргодическая теория).

## 2.1. Метод молекулярной динамики.

Уравнения движения классической механики системы взаимодействующих частиц имеют вид:

$$\frac{d^2}{dt^2} x_i^{(\alpha)} = - \frac{\partial}{\partial x_i^{(\alpha)}} U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)}),$$

Где  $\alpha = 1 \div 3$ ;  $i = 1, 2, \dots, N$ ;  $x_i^{(\alpha)}$  есть  $\alpha$ -компонента вектора  $x_i$  положения  $i$ -частицы из множества  $N$ ;  $U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)})$  - потенциальная энергия системы. При этом при решении системы уравнений движения получаются траектории атомов, связанные в молекулы.

В тех случаях, когда исследуемая с помощью ЧЭДТ система  $N$  частиц может считаться «типичной» составной частью большой системы (так обычно считают при исследовании жидкостей), уравнение движения следует решать при периодически граничных условиях:

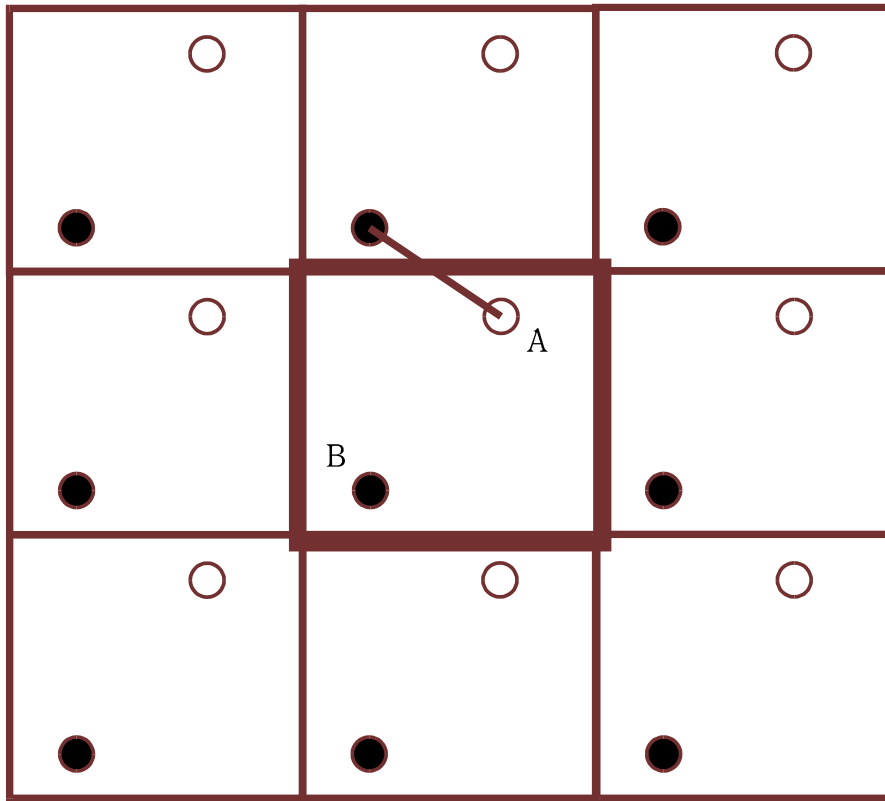
$$x_i = x_i + nL,$$

где  $n = 0, \pm 1, \dots$ , а вектор  $L$  имеет компонентами  $L_x, L_y, L_z$  – стороны прямоугольной части пространства (так называемого ящика), куда заключены рассматриваемые частицы. Очевидно, что введение периодических граничных условий искусственно упорядочивает систему, а именно: частица взаимодействует «сама с собой» и со всеми другими частицами в основном ящике бесконечное

число раз. Поэтому в ЧЭДТ с периодически граничными условиями вместо выше представленного потенциала используют такой, который учитывает лишь взаимодействие между частицами по кратчайшему расстоянию и взаимодействие частицы «сама с собой» исключается:

$$\varphi_{ij} = U_{ij} - U_0,$$

где  $U_{ij}$  – потенциал представленного выше типа, а  $U_0$  – константа, такая, что  $\varphi_{ij}(x_{ij}) = 0$ , если  $|x_{ij}| \geq R$  ( $R$  – принятое максимальное расстояние, на котором учитывается межмолекулярное взаимодействие). Очевидно,  $R \leq \min(L/2)$ ,  $\min(L/2) = \min\{L_x, L_y, L_z\}$ . Разумеется, возможна не только прямоугольная форма ящика. В других случаях, например в задачах адсорбции, периодические граничные условия либо не употребляются вовсе, либо употребляются частично: некоторые грани ящика могут быть непроницаемы и служить источником силы, действующей на частицы в ящике. В случае, когда периодические условия накладываются не по всем координатам, необходимость представленного потенциала остается. Периодические граничные условия позволяют рассматривать сравнительно небольшой "кубик" пространства, в котором расположена изучаемая молекула. Молекулы, расположенные внутри кубика со временем претерпевают конформационные движения и перемещаются в пространстве, причём могут пересечь границы кубика. Суть метода заключается в том, что пространство разбивается на одинаковые кубики, причём предполагается, что содержимое кубиков одинаково и границы кубиков соприкасаются. При пересечении молекулой границы одного кубика, она попадает в другой, но это значит, что в первый кубик с противоположной стороны попадает такая же молекула. При этом моделируется динамика лишь одного такого кубика. Естественно, что размер кубика должен быть достаточно большим для исключения возможности краевых эффектов.



Основная часть ЧЭДТ состоит в решении задачи Коши для системы уравнений движения с начальными условиями:

$$x_i(t) |_{t=t_0} = x_i(t_0),$$

$$\frac{d}{dt} x_i(t) |_{t=t_0} = v_i(t_0).$$

В результате интегрирования системы  $3N$  уравнений движения с теми или иными граничными условиями получаем траектории движения частиц. Эти траектории частиц представляют значительный интерес.

Следует отметить, что для получения траекторий частиц используется численные методы интегрирования, что приводит к необходимости постоянной оценки ошибок, даваемых расчетами. Так для проведения расчетов оказываются важными следующие переменные: шаг интегрирования, общее время интегрирования.

Было показано, что если целью численного эксперимента является изучение каких-либо свойств системы, связанных отдельной фазовой траекторией

соответствующей механической системы, то ЧЭДТ не может проводиться дольше  $10 \tau_0$ . Для определения «температуры» системы требуется наблюдать эволюцию последней не менее  $4 \tau_0$ . Распространенным шагом интегрирования является  $10^{-15}$  с (1 фемтосекунду), его выбирают так, чтобы он был значительно меньше периода колебания около положения равновесия.

Расчет обычно проводят при постоянной температуре. В качестве последней понимают среднюю кинетическую энергию атомов. Применяют различные приемы для поддержания постоянной температуры или различные способы задания термостата. Наиболее популярны два типа термостата – термостат Берендсена и столкновительный термостат.

В термостате Берендсена вводится для всех степеней свободы сила трения, пропорциональная скорости  $F_{\text{тр},i} = -\gamma v_i$ , которая добавляется к правой части уравнений движения. Введение сил трения (или диссипативных сил) – обычный прием в механике для учета рассеяния (диссипации) энергии в тепло при взаимодействии системы со средой. При этом коэффициент трения  $\gamma$  строго положителен и пропорционален вязкости среды. В термостате Берендсена коэффициент трения знакопеременный и выбирается в виде  $\gamma = (m_i/\tau) ((T(t)/T) - 1)$ , где  $\tau$  – характерное время затухания флуктуаций кинетической энергии (обычно порядка 1 пикосекунды),  $T(t)$  – мгновенное значение температуры (средней кинетической энергии),  $T$  – задаваемая температура термостата. Если мгновенное значение температуры оказывается больше, чем заданное значение  $T$ , то коэффициент трения положителен и энергия отбирается от молекулы. Если ситуация обратная, то  $\gamma$  отрицательна и происходит подкачка энергии в молекулярные степени свободы. До недавнего времени термостат Берендсена очень широко использовался при изучении молекулярной динамики белков и пептидов. Однако по мере увеличения производительности компьютеров и переходе к достаточно длинным траекториям (порядка наносекунд) выявилась неприятная особенность этого термостата. Под влиянием термостата Берендсена на достаточно длинных траекториях происходит перекачка энергии от внутренних степеней свободы на поступательное и вращательное движение молекулы как целого. По образному выражению, молекула превращается в стремительно летящий кубик льда. Не вдаваясь сейчас в физические детали, отметим, что если



даже закрепить молекулу, то все равно термостат Берендсена не обеспечивает равномерное распределение энергии по внутренним степеням свободы, как это требуют законы статистической физики.

Более удобным оказалось использование столкновительного термостата. В этом случае каждый атом молекулы бомбардируют виртуальные частицы, с максвелловским распределением по скоростям, соответствующим заданной температуре  $T$ . задается масса виртуальных частиц (обычно порядка массы молекулы воды) и средняя частота ударов с каждым атомом (обычно порядка 50 – 100 ударов в пикосекунду). Взаимодействие виртуальной частицы с атомом происходит по законам упругих столкновений. Состоянием виртуальной частицы после столкновения не интересуются. Столкновительный термостат более эффективно обеспечивает равномерное распределение энергии по внутримолекулярным степеням свободы особенно на длинных траекториях. Фактически, столкновительный термостат представляет собой виртуальный растворитель, динамика которого не важна для исследователя.

При описании системы молекул, как связанной системы из атомов, поступают двумя способами. Первый способ предусматривает введение потенциальной энергии следующего вида:

$$U(x) = U_b + U_v + U_\phi + U_\omega + U_{LJ} + U_{el} + U_{hb}$$

Второй способ позволяет решать задачу движений молекул при фиксированных связях – «жестких». При этом система уравнений движения должна решаться с учетом уравнений связи. Решение новой системы уравнений можно разбить на два способа:

1) Вводятся некоторые «обобщенные» координаты (в числе, равном числу степеней свободы), и уравнения связи пишутся для этих независимо изменяющихся обобщенных координат. Уравнения связей используются при этом лишь при выборе обобщенных координат и не участвуют явно при составлении уравнений движения.

2) Для описания движения используются декартовы координаты; наличие связей учитываются с помощью множителей Лагранжа. Множители Лагранжа не являются только удобным математическим приемом: они определяют реакции

связей. Эти силы того же порядка, что и силы потенциального взаимодействия между несоседними узлами, задаваемые потенциалами Леннард-Джонса.

Начальное приближение в методе молекулярной динамики, вообще говоря, должно содержать не только координаты атомов  $x_{i,0}$ , но и их скорости  $v_{i,0}$ . Довольно часто скорости задаются нулевыми и устанавливаются в процессе моделирования в соответствии с импульсами, получаемыми частицами в результате действия сил со стороны других частиц [8].

## 2.2. Метод Монте-Карло

В методе Монте-Карло каждая следующая конфигурация системы получается случайным преобразованием предыдущей, например:

$$x_{N+1} = x_N + \Delta \cdot \Theta,$$

где  $x_N$  – координата какого-то атома в N-ой конфигурации системы от начала,  $\Delta$  – максимальное смещение частицы по координате  $x$  за один шаг,  $\Theta \in [-1, 1]$  – случайное число. Процедура может быть аналогично применена и к скоростям частиц. Временного смысла такие изменения не несут, поэтому можно считать, что усреднение нужных параметров совершается по некоторому ансамблю конфигураций. Последние должны выбираться разумным образом: новая конфигурация не должна резко отличаться от предыдущей и, кроме того, должна быть физически разумной. При соблюдении этих условий физически разумной будет и измеряемая в ансамбле величина.

Иными словами, хотя моделируемый ансамбль конфигураций системы может быть, вообще говоря, любым, интерес представляют определенные ансамбли, которым соответствуют свои способы моделирования. Это, прежде всего, ансамбли Гиббса.

Классическим алгоритмом моделирования канонического ансамбля методом Монте-Карло считается алгоритм Метрополиса [9]. В отличие от алгоритма, приведенного выше, в нем роль арбитра, определяющего, принимать или нет конфигурацию, увеличивающую энергию, предоставляется генератору случайных чисел. Фактически происходит сравнение случайного числа  $\eta \in [0, 1]$  с величиной  $\exp(-\Delta E/kT)$ , имеющей смысл вероятности перехода к новой конфигурации. Если  $\eta$

оказывается меньше, то новая конфигурация принимается. Участие в отборе конфигураций заданного извне параметра  $T$  позволяет (после установления в определенном смысле стационарного режима) говорить о температуре ансамбля.

Как видно из описанных алгоритмов, сущность метода Монте-Карло при моделировании ансамблей заключается в построении некоторых репрезентативных (т.е. отражающих свойства целого) частей ансамблей.

Кроме вычисления средних по ансамблю, метод Монте-Карло может быть использован и для поиска минимумов на потенциальной поверхности: вероятность системы выбраться из глубокого минимума меньше, чем из мелкого. Для лучшей локализации можно через определенное число шагов понижать температуру – такая модификация алгоритма Метрополиса получила название "метод модельного отжига" [9].

При проведении моделирования обычно добиваются, чтобы принималась примерно половина всех построенных конфигураций, для чего соответствующим образом настраивают амплитуды координатных смещений.

## 3. Исследование структуры жидкого бензола

### 3.1. Экспериментальное изучение жидкого бензола

Среди многочисленных методов изучения структуры жидкостей наибольшей ценностью обладают прямые методы исследования, такие как дифракционные. Сущность последних заключается в том, что полученную в ходе эксперимента зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния ("структурный фактор"), исправленную с учетом различных систематических ошибок, определенным образом нормируют и применяют к ней преобразование Фурье. Результатом последнего будет атом-атомная корреляционная функция – для простых веществ, и линейная комбинация таких функций, соответствующих расстояниям между различными типами атомов – для сложных веществ:

$$G(r) = \sum_{i,j} a_{ij} g_{ij}(r),$$

где  $i, j$  – типы атомов,  $g_{ij}(r)$  – парные корреляционные функции,  $a_{ij}$  – весовые коэффициенты (определяются соответствующими факторами атомного рассеяния).

Такую комбинацию в литературе называют "взвешенной суммой" (weighted sum) или функцией радиального распределения. Так как отдельные корреляционные функции  $g_{ij}(r)$  более информативны с точки зрения задачи изучения структуры, существует серьезная проблема их выделения из взвешенной суммы [5].

При применении дифракционных методов к жидким углеводородам, к которым относится и бензол, приходится иметь дело с тремя парными корреляционными функциями:

$$G(r) = a_{CC}g_{CC}(r) + a_{CH}g_{CH}(r) + a_{HH}g_{HH}(r).$$

Так как рентгеновские лучи почти не рассеиваются на атомах водорода, вклады  $g_{CH}(r)$  и  $g_{HH}(r)$  во взвешенную сумму невелики. Вследствие этого становится возможным выделить функцию  $g_{CC}(r)$ , что и было сделано Нартеном в работе [6].

В случае нейтронографических экспериментов с жидкими углеводородами из-за очень большого сечения некогерентного рассеяния атома  $^1\text{H}$  (протия) в опытах используют полностью дейтерированные соединения. Из-за равенства факторов атомного рассеяния для углерода и дейтерия функция рассеяния содержит большие вклады от атомов дейтерия.

Первые исследователи жидкого бензола анализ его структуры проводили путем сопоставления данных для жидкой и твердой фаз и основной упор делали на поиск сходства между этими двумя фазами и делали соответствующие выводы о том, что структура жидкого бензола замечательным образом напоминает кристаллический бензол [4, 6, 10, 11], даже были определены параметры элементарной ячейки жидкого бензола.

Для исследования структуры жидкого бензола в работе [6] была применена рентгеновская дифракция. Чтобы упростить интерпретацию результатов экспериментов, СН-группа представлялась единым фрагментом со сферическим распределением электронной плотности вокруг положения, занимаемого атомом углерода; для этого фрагмента (как если бы это был атом) был рассчитан фактор рассеяния. В результате использования этого подхода была получена парная корреляционная функция  $g_{CC}(r)$ . Также в работе [6] проводились расчеты с использованием RISM-модели.

В работе [7] жидкий бензол исследовался методом нейтронографии. Были получены суммы  $G(r)$  для  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_3\text{F}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$ . При этом было экспериментально

показано существование как минимум двух координационных сфер в ближнем окружение молекул бензола. При этом на основании экспериментальных данных предполагалось, что в первой, ближайшей, координационной сфере молекулы располагаются ортогонально, во второй сфере, половина молекул располагается ортогонально, другая параллельно. При анализе кривых РФР был сделан вывод о незначительном влиянии температуры на вид самих кривых [7].

Критический анализ полученных результатов показывает, что дифракционный анализ жидкого бензола не может дать надежной информации о его структуре. Но зато полученные из эксперимента функции, с другой стороны, являются хорошим средством проверки неэмпирических моделей: если рассчитанная для такой модели функция  $G(r)$  или  $g_{CC}(r)$  будет качественно отличаться от экспериментальной, то такую модель в любом случае следует считать неадекватно описывающей структуру жидкости. Иными словами, совпадение этих функций будет необходимым, но все-таки не достаточным условием адекватности модели.

### 3.2. Компьютерное моделирование структуры жидкого бензола.

Появление в арсенале исследователей методов численного эксперимента, в принципе позволяющих получить информацию и о локальных, и о тотальной структуре жидкости, давало основание надеяться на быстрый прогресс в этой области физической химии. Однако результаты работ снова свелись в основном к определению радиальных функций распределения. Анализ работ в основном сводится к следующим вопросам: 1) способы аппроксимации силовых центров и распределение центров масс в молекуле, 2) выбор потенциала, 3) особенности реализации компьютерного эксперимента, 4) получение результата (в основном разнообразные функции радиального распределения) и способы их интерпретации [5].

Первая по времени из обнаруженных нами работ [10] содержит анализ структуры жидкого бензола и некоторых других жидкостей с использованием

RISM-теории. В основе этой теории (Reference Interaction Site Model) лежит предположение, что структура плотной жидкости определяется главным образом формой молекул, т.е. наиболее важными являются отталкивательные члены межмолекулярного потенциала, а остальные взаимодействия играют второстепенную роль.

В таком приближении молекулы можно считать состоящими из твердых жестко связанных сфер с центрами в ядрах атомов; потенциал взаимодействия двух таких молекул (1 и 2) запишется в виде:

$$U(1,2) = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\gamma=1}^m U_{\alpha\gamma}(|\vec{r}_1^\alpha - \vec{r}_2^\gamma|), \text{ где } U_{\alpha\gamma}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{\alpha\gamma} \\ 0, & r \geq \sigma_{\alpha\gamma} \end{cases},$$

где  $\alpha, \gamma$  – номера атомов,  $m$  – число сфер в RISM-молекуле; величина  $\sigma_{\alpha\gamma}$  есть диаметр сферы взаимодействия атомов  $\alpha$  и  $\gamma$ , принимаемый равным полусумме диаметров атомных сфер. Естественно, что этот потенциал может использоваться только в демонстрационных целях. Основой количественных расчетов в рамках RISM-теории служит система интегральных уравнений, решением которых можно получить парные корреляционные функции  $g_{\alpha\gamma}(r)$  для расстояний между центрами сфер типов  $\alpha$  и  $\gamma$ , а также рассчитать структурные факторы – величины, непосредственно измеряемые в экспериментах по рассеянию нейтронов:

$$S(k) = \frac{\sum_{\alpha,\gamma=1}^m b_\alpha b_\gamma \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{i(\vec{k}, (\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\gamma))} \right\rangle}{\sum_{\alpha=1}^m b_\alpha^2}.$$

Здесь  $k$  – волновое число,  $N$  – число молекул в системе;  $b$  – амплитуды когерентного рассеяния нейтронов на ядрах типа  $\alpha$ .

Атомы водорода при построении модели не учитывались, так что RISM-модель молекулы бензола состояла из шести сфер, соответствующих атомам углерода. Величина диаметра такой сферы была подобрана при сравнении результатов расчетов  $S(k)$  для разных ее значений с экспериментальными данными, и составила 3,37 Å (наблюдалось хорошее совпадение). Были рассчитаны парные корреляционные функции  $g_{CC}(r)$  – для расстояний "углерод-углерод" и  $g_{HX}(r)$  – для расстояний между центрами молекул. Интегрированием второй функции по  $r$  с весом  $4\pi r^2$  была получена функция  $n_{HX}(r)$  для числа молекул в сфере радиуса  $r$ ;  $\rho$  – молекулярная плотность (число молекул в Å<sup>3</sup>). У функции  $g_{HX}$  был отмечен четкий

пик в области  $\approx 5,3 \text{ \AA}$ ; на графике функции  $n_{xx}$  это соответствует 4 молекулам. Единственный способ разместить так тесно четыре молекулы – расположить их примерно перпендикулярными друг другу. На основании этих рассуждений авторы делают вывод о существовании тенденции для соседних молекул в жидком бензоле стать попарно перпендикулярными.

Нартен в работе [6] повторил вычисления авторов [10] и подтвердил, что наилучшее совпадение рассчитанного структурного фактора с экспериментальной функцией достигается с диаметром RISM-сферы, равным  $3,4 \text{ \AA}$ . Кроме того, он провел аналогичные расчеты для 12-сферных RISM-молекул, в которых каждая сфера отвечала по положению одному из атомов. Диаметр сферы для водорода был подобран таким же способом, как и в шестисферной модели (при зафиксированном диаметре для углерода, равном  $3,4 \text{ \AA}$ ) и в конечном итоге был принят равным  $2,58 \text{ \AA}$ .

Рассчитанная Нартеном в рамках RISM-теории функция  $g_{CC}(r)$  хорошо согласуется с функцией, полученной им из эксперимента: до  $\sim 5 \text{ \AA}$  согласие качественное, от  $5 \text{ \AA}$  – уже количественное. Также были рассчитаны функции  $g_{CH}(r)$ ,  $g_{HH}(r)$ ,  $g_{XX}(r)$ . На основании вида этих функций были предложены три варианта взаимного расположения молекул, по мнению автора [6], наиболее вероятных для жидкого бензола при нормальных условиях:

1) L-конфигурации: Хотя бы один из атомов водорода одной молекулы контактирует одновременно с парой (C, H) другой молекулы. Такие молекулярные контакты в бензоле получили название "шестереночного зацепления" (six-toothed bevel gear wheels).

2) T-конфигурации: ортогональные контакты молекул бензола.

3) Конфигурации с параллельным расположением молекул (stacked configurations): одна молекула лежит на другой.

Следует отметить, что в рамках RISM-модели авторы [6,10] пришли к выводу о сходстве ближайшего окружения молекулы в кристаллическом и жидком бензоле.

Первой (и наиболее часто цитируемой) работой по структурному исследованию жидкого бензола на основе метода Монте-Карло стала работа Эванса и Уоттса [11]. Как и в [10], молекула бензола представлялась в виде шести центров взаимодействия (sites), соответствовавших СН-группам. В расчетах энергии межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Леннарда-Джонса:

$$U_{12} = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

где величины  $\varepsilon/k$  и  $\sigma$  были выбраны равными соответственно 77 К и 3,5 Å. Центры взаимодействия в модели молекулы расположены по вершинам правильного шестиугольника со стороной 1,756 Å.

Метод Монте-Карло, использованный в [11], был реализован в виде алгоритма Метрополиса. Изменение положения молекулы в очередной итерации метода происходило в результате смещения ее в случайно выбранном направлении и вращения вокруг случайно выбранной оси на случайный угол. Начальным приближением служило кристаллическое расположение молекул в периодическом ящике с размерами, кратными размерам элементарной ячейки кристалла бензола (всего – 108 молекул). Моделирование проводилось для температур 298 К и 328 К. Для перехода системы в "жидкое" состояние сначала происходило ее "плавление" – 100000 итераций при 1000 К, потом следовало "охлаждение" – 50000 итераций при нужной температуре.

В результате моделирования авторами [11] были рассчитаны парные корреляционные функции:  $g_{mm}(r)$  – для расстояний между центрами молекул,  $g_{ss}(r)$  – для расстояний между центрами взаимодействия (СН-группами). Сравнив первую из этих функций с ее аналогом для кристалла (дискретный набор пиков), авторы [11] предположили, что упаковка молекул в жидкости должна напоминать кристаллическую, т.к. каждому максимуму функции  $g_{mm}(r)$  отвечает пик для кристалла. Исключением является максимум около ~4 Å, который, предположительно, соответствует наложению молекул друг на друга (stacked configurations).

Также Эвансом и Уоттсом была предпринята попытка более глубокого анализа структуры: были получены зависимости величин, по смыслу



соответствующих косинусам трех межмолекулярных углов, от расстояния между центрами молекул (угловые парные корреляционные функции).

Эти исследования были продолжены в работе [12], в которой использовалась модель молекулы бензола с центрами взаимодействия, локализованными в ядрах атомов углерода. Авторами [12] были проведены расчеты методом Монте-Карло для девяти пар разных значений параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  потенциала, использованного Эвансом и Уоттсом, в результате чего было получено девять моделей жидкого бензола. В систему входило 125 молекул, молекулярная плотность  $\rho$  составляла  $6,736 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ . Моделирование происходило при стандартной температуре (298 К). Энергия достигала равновесного значения за  $\sim 200000$  шагов. Для каждой из девяти моделей были рассчитаны некоторые термодинамические функции, в том числе и давление. Для модели, сочетающей наиболее разумные значения этих функций (с параметрами потенциала  $\epsilon/k = 87 \text{ К}$ ,  $\sigma = 3,30 \text{ \AA}$ ), были получены парные корреляционные функции (в том числе и ориентационные функции, предложенные в работе [11]), в результате анализа которых авторы предложили более детализированную, чем Эванс и Уоттс, картину строения жидкого бензола. Не вдаваясь здесь в подробности, можно отметить, что до  $\sim 4 \text{ \AA}$ , по их мнению, преобладают параллельные (stacked) ориентации; от 4 до 6  $\text{\AA}$  доминируют Т-контакты; от 6 до 6,3  $\text{\AA}$  – видоизмененные Т-контакты, когда одна из двух молекул может свободно вращаться вокруг оси, соединяющей центры этих молекул; наконец, от 6,3 до 8  $\text{\AA}$  наибольшее распространение опять получают параллельные ориентации. На расстояниях, больших 8  $\text{\AA}$ , ориентационные корреляции становятся трудноуловимыми.

Еще одно численное исследование жидкого бензола методом Монте-Карло было предпринято П.Линсом [13]. Использованный им потенциал был получен из квантово-химических расчетов:

$$U = \sum_i \left[ A \frac{1}{r_i} + B \frac{1}{r_i^4} + C \frac{1}{r_i^6} + D \frac{1}{r_i^9} + E \frac{1}{r_i^{12}} \right];$$

суммирование проводится по всем парам атомов С-С, С-Н и Н-Н (для каждого из этих трех видов употребляется свой набор параметров А, В, С, D, E). Моделирование проводилось в соответствии с алгоритмом Метрополиса при четырех различных температурах (120 К и 258 К – до точки плавления и 308 К, 348

К – после точки плавления бензола). В периодическом ящике находилось 108 молекул; молекулярная плотность составляла  $6\text{-}8 \cdot 10\text{\AA}^{-3}$ . Равновесное состояние достигалось за  $\sim 500000$  шагов при амплитудах смещения  $0,5\text{\AA}$  и смещения  $10^\circ$ . Были вычислены парные корреляционные функции  $g_{CC}(r)$ ,  $g_{CH}(r)$ ,  $g_{HH}(r)$  и структурные факторы (см. выше). Анализ результатов моделирования с помощью ориентационных функций Эванса и Уоттса [11] показал, что на малых расстояниях между молекулами ( $3,6\text{-}4,5\text{\AA}$ ) преимущественной ориентацией является параллельная; с увеличением расстояния с  $4,5\text{\AA}$  до  $8,5\text{\AA}$  увеличивается доля перпендикулярных ориентаций.

П. Линс считал, что широкий максимум около  $5,5\text{\AA}$  и первый минимум около  $7,5\text{\AA}$  - это типичная картина для любой жидкости. Этот максимум соответствует 11,9 молекул. Что хорошо согласуется со структурными характеристиками, вытекающими из принципа плотной упаковки и не дает сколько-нибудь существенной информации [5].

О.Стайнхаузер [14] изучал структуру жидкого бензола при помощи метода молекулярной динамики с потенциалом Леннард-Джонса. Использовались значения параметров  $\epsilon = 0,64\text{ кДж/моль}$ ,  $\sigma = 3,5\text{\AA}$ , введенные Эвансом и Уоттсом. Модели молекул бензола состояли из шести центров с расстоянием между соседними центрами  $1,756\text{\AA}$ . В систему входило 216 молекул; молекулярная плотность составляла  $6,2 \cdot 10\text{\AA}^{-3}$ . Временной шаг составлял  $0,01\text{ пс}$ ; в качестве начального приближения, по-видимому, использовалось кристаллическая структура бензола. На систему были наложены периодические условия. Равновесное состояние достигалось за  $\sim 20\text{ пс}$ . Из средней кинетической энергии молекул была посчитана температура и оказалась равной  $15^\circ\text{C}$ .

Сосчитанная в [14] теплота испарения жидкого бензола ( $29\text{ кДж/моль}$ ) хорошо согласовывалась с экспериментальным значением ( $31\text{ кДж/моль}$ ); хорошее согласование с экспериментальными результатами было достигнуто и для атом-атомной корреляционной функции  $g_{CC}(r)$ . Ввиду невыразительности парных корреляционных функций  $g_{CC}(r)$ ,  $g_{CH}(r)$  и  $g_{HH}(r)$  структурный анализ результатов Стайнхаузера провел с помощью угловых корреляционных функций Эванса и Уоттса [11]. Были выделены наиболее распространенные бимолекулярные

конфигурации, которые в общем совпали с описанными Нартеном [6], в том числе и по соответствующим расстояниям между молекулами.

В работе [7] методом МД с использованием потенциала Вильямса были получены РФР, при анализе которых делается вывод об отсутствии преимущественной ориентации дальше расстояния  $5 \text{ \AA}$ , а на расстояниях до  $4.5 \text{ \AA}$  по всей видимости преобладает параллельная конфигурация, как более хорошо упакованная. Авторами работы [7] вводится структура бензола, где молекулы расположены по отношению друг к другу под углом в  $45^\circ$ . Данная структура рассматривается как промежуточная между двумя уже описанными структурами, при этом отмечается, что она реально наблюдается в бензоле, хотя её вклад и незначителен.

В работе [22], выполненной с применением метода молекулярной динамики и с использованием потенциала Л.-Д., при рассмотрении структуры жидкого бензола выделяют две зоны: в первой координационной сфере, состоящей из четырех молекул, наблюдается параллельное расположение по отношению к центральной молекуле, а с ростом расстояния свыше  $4.7 \text{ \AA}$ , во второй координационной сфере (ей соответствует расположение 8 молекул в следующем порядке: 4 из них расположены перпендикулярно по отношению к центральной, остальные параллельно) и далее - в 1.5 раза чаще перпендикулярное расположения. Тем самым отмечается, что в структуре жидкого бензола нет преимущественной ориентации молекул.

Представленные выводы [22] структуре жидкости не являются неожиданными, поскольку представления о подобии локальной структуры жидкости структуре кристалла неприемлемы. Ведь жидкость имеет многообразные подвижные локальные молекулярные образования, которые существенно отличаются от кристалла, в жидкости существуют более благоприятные условия для обмена энергией и молекулярных перестроек.

## II. Расчетная часть.

### 1. Уточненная постановка задачи.

Как уже и было сказано в введении, целью настоящей работы было исследование структуры жидкого бензола с помощью метода молекулярной динамики.

В качестве модели мы рассматривали такую тотальную структуру жидкого бензола, которая представляет собой микрогетерогенную фазу, состоящую из агломератов, среди которых можно выделить основные три типа: в первом из них все молекулы бензола ортогональны по отношению друг к другу, во втором – параллельны, в третьем – находятся под углом примерно в 45 градусов, и свободных молекул.

Данная модель основана на экспериментальных данных по реелевскому рассеиванию света, которые указывают на существование ассоциатов и анализе кристаллических упаковок молекул, содержащих бензольное кольцо, что позволяет предположить тип ассоциации [16].

Несмотря на многочисленные публикации по исследованию структуры жидкого бензола методом молекулярной динамики [7, 14, 22, 23], никто из авторов не рассматривал ассоциацию молекул в модельной жидкости и было не вполне понятно, способен ли метод молекулярной динамики корректно описывать ассоциацию молекул бензола. Мы предполагали, что придется корректировать параметры атом-атомных потенциалов, используемых в методе МД, поскольку предлагаемые потенциалы [17] обычно параметризованы для воспроизведения свойств либо твердой фазы, либо систем с водородными связями.

Следует отметить, что молекулярно-динамический расчет было необходимо провести на большом количестве молекул (500-1000), что ранее никогда и никем не было сделано, за исключением расчетов больших периодических кластеров бензола методом Монте-Карло [2]. Необходимость расчета системы, состоящей из такого большого числа молекул, обусловлена тем, что ассоциацию можно наблюдать

только в больших системах, как было показано в теоретических работах Наберухина [3].

## 2. Построение начального приближения

Как уже было отмечено выше, перед началом процесса моделирования необходимо построить начальное приближение моделируемой системы. По каким правилам оно может быть построено? Очевидно, что в случае сильного отличия по свойствам от реальной системы потребуются в лучшем случае затратить много машинного времени на переход в устойчивое состояние, соответствующее этой системе, а в худшем случае машинный эксперимент может вообще потерять смысл. Например, если слишком близко разместить атомы, то в результате применения метода молекулярной динамики они удалятся друг от друга на очень большие расстояния. Поэтому выбор начального приближения представляет серьезную проблему, решение которой может потребовать больших усилий, чем проведение самого моделирования. Во всяком случае ясно, что начальное приближение должно воспроизводить моделируемую систему хотя бы на качественном уровне. Под влиянием, в частности, приведенных соображений в качестве начального приближения обычно выбирают конфигурации, близкие к минимумам на потенциальной поверхности системы (собственным структурам по терминологии Стиллинджера и Вебера); в моделировании жидкостей начальным приближением часто служит кристаллическая структура данного вещества.

В качестве начального приближения для жидкой фазы была взята структура кристаллического бензола (Пространственная группа  $P2_1/c$ , число молекул в ячейке  $Z=4$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 7.44\text{Å}$ ,  $b = 9.55\text{Å}$ ,  $c = 6.92\text{Å}$ ), поскольку для начального приближения в методе МД необходимо задать координаты частиц. Таким образом, параметры исходной расчетной ячейки совпадали с параметрами элементарной ячейки кристаллического бензола.

Далее – система была размножена. Так для получения систем, состоящих из 72 молекул, исходную ячейку транслировали 3 раза по X, 2 раза по Y, 3 раза по Z; для получения систем, состоящих из 192 молекул, исходную ячейку транслировали 4 раза по X, 3 раза по Y, 4 раза по Z; для получения систем, состоящих из 576 молекул, исходную ячейку транслировали 6 раз по X, 4 раза по Y, 6 раз по Z; для

получения систем, состоящих из 864 молекул, исходную ячейку транслировали 6 раз по X, 6 раз по Y, 6 раз по Z.

Для систем были введены периодические граничные условия.

## 2.1 Методика расчетов

Расчеты проводились методом молекулярной динамики, реализованном в компьютерной программе Балабаева Н.К [18], с использованием системы потенциальных функций AMBER-91 [17].

В качестве параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия использовали полученные значения оптимальные параметры  $R_0 = 3.9$ ;  $\epsilon_{ps} = 0.08$ . Заряды на атомах приняли равными  $\pm 0.075e$  [24].

В качестве силового поля использовали Amber-91 [17]. При проведении расчета мы использовали широко используемый метод помещения частиц в периодический бокс с последующим их транслированием для моделирования фазы жидкости. В этом методе все атомы представляются в виде упругих шариков, радиус которых совпадает с Ван-дер-ваальсовым (В.-В.). Взаимодействия между молекулами описываются в виде атом-атомных потенциалов. Для описания В.-В. потенциала использовали потенциал Леннарда-Джонса (ЛД) в виде 6-12 (см. лит.обзор).

В процессе релаксации системы на каждом шаге рассчитывается давление внутри системы. Это давление входит в уравнения движения и влияет на изменение размеров расчетной ячейки таким образом, чтобы привести его к заданному ( $P_{ref}$ ). Таким образом, в каждый заданный момент времени мы знаем массу всех частиц в расчетной ячейке (она неизменна в силу периодических граничных условий) и размеры расчетной ячейки ( $A_x, A_y, A_z$ ). Плотность считается по формуле:  $\text{плотность} = 1.67 \times \text{Масса} / \text{Объем}$ , (плотность в г/см<sup>3</sup>; масса в а.е.м; объем в Å<sup>3</sup>). Объем системы менялся во время эксперимента, но при этом граничные условия оставались неизменными. Плотность системы определялась как отношение массы всех частиц к объему, занимаемой системой. Температура системы (вычислялась исходя из средней кинетической энергии) поддерживалась постоянной за счет использования столкновительного термостата на уровне 300К. В этом случае

каждая молекулы бомбардировалась виртуальными частицами с массой водорода с частотой 100 ударов в пикосекунду. Взаимодействие виртуальных частиц происходило по законам упругих столкновений, тем самым было обеспечено равномерное распределение энергии по внутримолекулярным степеням свободы. Следует отметить, что в случае, когда термостат не использовался, происходило самопроизвольное охлаждение системы до 30К. При проведении расчета записывалась траектория движения всех частиц, составляющих систему. Траектория сканировалась на протяжении 50000-100000 шагов с шагом в 0.5 фемптосекунды.

## 2.2. Изменение параметров потенциалов взаимодействия

Предварительно проведенные нами расчеты показали, что система потенциалов AMBER не воспроизводит плотность жидкого бензола, а дает значение близкое к плотности кристаллической фазы, поэтому было необходимо до начала численного эксперимента провести коррекцию параметров потенциала для получения плотности, отвечающей экспериментальной плотности жидкого бензола.

С этой целью были построены системы из 72 и 192 молекул с наложением периодических граничных условий (см. лит.обзор), для которых варьировали параметры потенциала Л.-Д. и величину заряда.

Мы проанализировали влияние величины заряда на значения плотности. Результаты расчетов показали, что значения плотности слабо зависят от величины заряда. С физической точки зрения это говорит о незначительном вкладе кулоновских взаимодействий по сравнению с вкладом В.-В. взаимодействий в случае жидкого бензола (таблица 1).

Изменение величины зарядов на атоме Н и С для воспроизведения плотности бензола (864 молекулы).					
$\epsilon_{ps}$	$R_0^*$	$ Q $	плотность	$U_{(el)}$	$U_{(LJ)}$
0,12	3,70	0,060	0,92	0.0396	-0.3664
0,12	3,70	0,075	0,91	0.0523	-0.3486
0,12	3,70	0,100	0,91	0.0971	-0.3640

Таблица 1.

(\* - Под  $R_0$  здесь и далее подразумевается минимальное расстояние между двумя атомами углерода, равное удвоенному значению Ван-дер-ваальсового радиуса).

Мы приняли значения заряда на атомах водорода  $+0.075e$ , для атомов углерода –  $-0.075e$ , которые были получены в работе [24] на основе экспериментов по измерению квадрупольного момента бензола.

Поскольку изменение параметров кулоновского взаимодействия мало влияет на величину изменения плотности модельной жидкости (таблица 1), более подробно были исследованы параметры Ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Были получены следующие результаты( таблица 2).

Влияния параметров В.-В. Потенциала на величину расчетной плотности жидкого бензола (по данным для систем из 72, 192 и 576 молекул)

$R_0$ Eps	N	3.7	3.9	4.1	
0.06	72	0.86	0.84	0.83	↓↓↓
	192	0.87	0.86	0.83	↓↓↓
0.08	72	0.91	0.88	0.86	↓↓↓
	192	0.92	0.90	0.86	↓↓↓
	576		0.879		
0.1	72	0.97	0.93	0.89	↑↑↑
	192	0.95	0.93	0.89	↑↑↑
0.12	72	1.00	0.96	0.91	↑↑↑
	192	0.99	0.96	0.91	↑↑↑

Таблица 2.

Из таблицы 2 видно, что с при изменении  $R_0$  от 3.7 до 4.1 происходит уменьшение плотности, что, с физической точки зрения, обозначает уменьшение сил притяжения. Также видно, что при изменении eps от 0.06 до 0.012 плотность увеличивается, что, с физической точки зрения, обозначает увеличение сил



притяжения, то есть увеличение и смещение потенциальной ямы в сторону меньших расстояний между молекулами. При в случае продолжения счета и использования в качестве значения параметров  $\epsilon_{rs} = 0.10$  или  $= 0.12$  наблюдается дальнейшее повышение плотности системы. В случае использования оптимальных параметров (они выделены пунктиром на таблице 1) плотность системы доходила до некоторого постоянного значения плотности, вокруг которого наблюдалась незначительная осцилляция плотности.

Было найдено, что оптимальными параметрами потенциала Л.-Д., воспроизводящими физическую плотность бензола, являются:  $R_0 = 3.9$ ;  $\epsilon_{rs} = 0.08$ , которые различаются с параметрами заложенными в Amber-91 ( $R_0 = 3.7$ ;  $\epsilon_{rs} = 0.12$ ).

### 3. Моделирование объемной фазы

Транслированием исходной кристаллографической ячейки по трем направлениям : по X кратно 6 раз; по Y – 4; по Z – 6, – была получена система из 576 молекул бензола размером  $44.64 \times 38.20 \times 41.52$  Å.

После первоначальной релаксации системы, в течение которой визуально наблюдали перемешивание системы, что говорило о нарушении первоначальной кристаллической структуры. Система не более чем через 20 пикосекунд приходила в равновесное состояние, то есть наблюдалось состояние, отвечающее микроканоническому ансамблю.

При проведении численного эксперимента на 576 было показано, что использование потенциала Л.-Д. с найденными оптимальными параметрами приводит к плотности ( $\rho = 0.878$ ), отвечающей реальной плотности жидкого бензола ( $\rho=0.879$ ) [19]. Значение температуры стабилизировалось на уровне 300К примерно через 2 пикосекунды, происходила ее незначительная осцилляция наравне с осцилляцией плотности.

### 4. Изучение явления ассоциации в бензоле

Была получена молекулярнодинамическая траектория, отвечающая равновесному состоянию жидкого бензола при следующих параметрах расчета: шаг – 0,5 фемтосекунды; длина траектории – 100000 шагов (50 пикосекунд); число

молекул – 576; включенный соударительный термостат (100 ударов в пикосекунду виртуальными частицами с массой атома водорода) для поддержания температуры ~300К;  $\epsilon_{ps} = 0.08$ ;  $R_0 = 3.9$ ;  $|Q| = 0.075$ ; для H  $R_0 = 2.750$ ;  $\epsilon_{ps} = 0.038$ .

Анализ полученных траекторий на наличие ассоциатов проводился с помощью специально написанной программы. Данная программа может отслеживать за движением выбранных двух соседних молекул и вычислять на каждом шаге расстояние между ними. По этому изменению этого расстояния можно было судить о наличии или отсутствии согласованного движения между молекулами. Так, если такая корреляция на протяжении некоторого времени наблюдается, то можно говорить о том, что молекулы образуют какой-то ассоциат, и попытаться оценить его время жизни.

Так на рисунке 1 четко видна согласованность движения между двумя произвольно выбранными близкими молекулами:

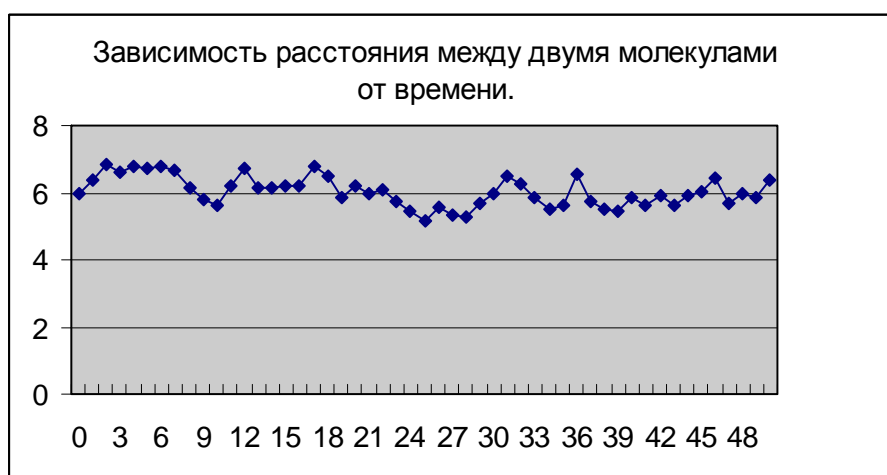
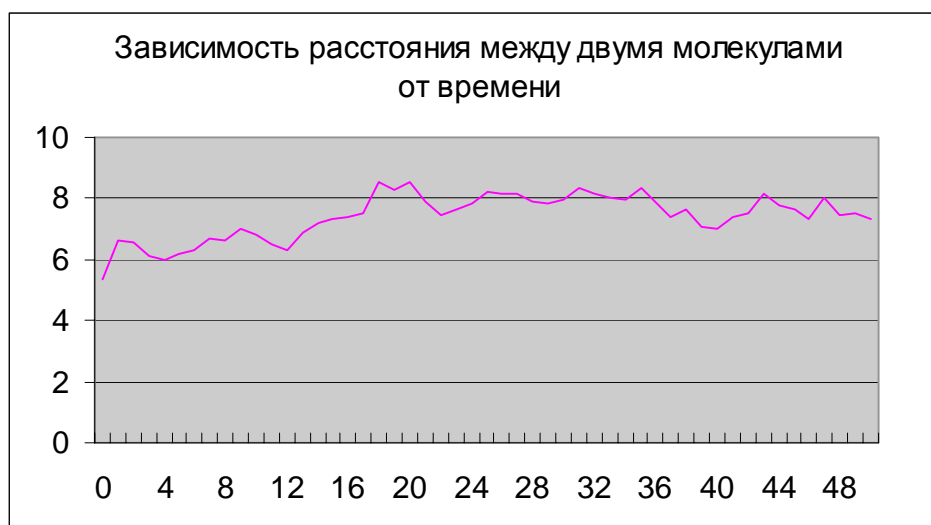


Рисунок 1.

На рисунке 2, наоборот, видно отсутствие согласованного движения между двумя другими близкими молекулами. При чем данные брались из одного численного эксперимента.



### III. Обсуждение результатов

1. При варьировании параметров потенциала Л.-Д. на системах, состоящих из 72 и 192 молекул, были получены оптимальные параметры, с использованием которых и считалась система, состоящая из 576 молекул. При этом были получены удовлетворительные результаты по плотности. Показано, что значение заряда на атомах водорода (углерода) слабо влияет на величину плотности.

2. Получены устойчивые молекулярнодинамические (МД) траектории жидкого бензола (ЖБ).

3. Написана компьютерная программа по обработке МД траекторий

4. В результате проведения численных экспериментов удалось установить два типа движения ближайших молекул: несогласованное и согласованное.

Согласованное движение может свидетельствовать о существовании ассоциатов.

При этом не удалось определить виды присутствующих ассоциатов, время их жизни. Для дальнейшего анализа результатов, полученных в ходе численных экспериментов, следует написать программу, которая позволяла бы определять виды ассоциатов в жидкости, их концентрацию и времена их жизни, что могло бы привести к численному анализу термодинамических величин

5. Анализ случаев согласованного движения двух молекул показал, что через некоторое время согласованность движения пропадает, что можно рассматривать как распад ассоциата, или отрыва молекулы от него. То есть показана принципиальная возможность изучения времен жизни ассоциатов, что в последствии может служить для оценки термодинамических свойств системы.

В рамках изучения явления ассоциации в ЖБ Необходимо провести исследования согласованного движения ассоциатов, состоящих из более чем 2-х молекул, что позволит сделать наша программа и оптимизированные параметры потенциал.

К сожалению, на данном этапе мы ничего не можем сказать о структуре ассоциатов – необходимо провести модификацию программы, чтобы можно было рассмотреть строение ассоциатов.

## IV. ВЫВОДЫ

1. Получены параметры Леннард-Джонсовского потенциала для воспроизводства физических свойств жидкого бензола.
2. Показано, что электростатическое взаимодействие не играет определяющую роль в структуре жидкого бензола, а определяющим является потенциал Ван-дер-Ваальса.
3. Написана компьютерная программа по обработке молекулярнодинамических траекторий.
4. Получены данные, свидетельствующие о наличии согласованного движения молекул в жидком бензоле, что подтверждает возможность существования относительно устойчивых ассоциатов.
5. Доказано, что выбранные параметры Леннард-Джонсовского потенциала не только воспроизводят физическое значение плотности жидкого бензола, но и могут воспроизводить явление ассоциации молекул жидкого бензола.

## Список литературы.

1. Ю.И. Наберухин, Ж. структ. химии, 1981, **22**, № 6, с. 62.
2. П.М. Зоркий, Е.В. Соколов, Ж. физ. химии, 2000, **74**, № 11, с. 1951.
3. В.П. Волошин, Ю.И. Наберухин, Ж. структ. хим., 2000, **41**, № 5, с. 1005.
4. F.H. Stillinger, T.A. Weber, J. Phys. Chem., 1984, 80, № 6, p. 4434.
5. П.М. Зоркий, Л.В. Ланшина. Неопубликованная работа.
6. A.H. Narten, J. Chem. Phys., 1977, 67, № 5, p. 2102.
7. M. Isabel Cabaco, Y. Danten, M. Besnard, Y. Guissani, B. Guillot, J. Chem. Phys. B, 1997, 101, p. 6977.
8. Метод молекулярной динамики в физической химии, под редакцией Ю.К. Товбина, М.: Наука, 1996.
9. X. Гулд, Я. Тобочник, Компьютерное моделирование в физике, М.: Мир, 1990.
10. L.J. Lowden, D. Chandler, J. Chem. Phys, 1974, 61, № 12, p. 5228.
11. D.J. Evans, R.O. Watts, Mol. Phys., 1976, 32, № 1, p. 93.
12. F.S. Adan, A. Banon, J. Santamaria, J. Chem. Phys., 1984, 86, p. 433.
13. P. Linse, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, p. 5425.
14. O. Steinhauser, J. Chem. Phys., 1982, 73, p. 155.
15. B.W. Waal, J. Chem. Phys., 79, № 8, p. 3948.
16. М. И. Шапаронов, Введение в современную теорию растворов, М.: Высшая школа, 1976.
17. <http://www.amber.ucsf.edu/amber/amber.html>
18. <http://lmd.impb.psn.ru/>
19. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин, Краткий химический справочник, Л.: Химия, 1977.
20. И.З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, М.: Физматгиз, 1961.
21. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975.
22. A. Albrecht, J. Chem. Phys., 2000, **113**, № 16, p. 6851.
23. M. Claessens, Mol. Phys., 1983, **50**, № 1, p. 217.
24. M.R. Battaghia, Chem. Phys. Lett., **78**, № 3, p. 421.
25. М.И. Шапаронов, Н.Г. Шленкина, Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., 1971, **12**, с. 398.