

УДК 532.77+539.6+544.272

Эффективная молекулярно-динамическая модель ионных растворов для крупномасштабных расчётов

В.Е. Зализняк^{1,2}, О.А. Золотов^{1,2}, И.И. Рыжков²

¹Институт математики и фундаментальной информатики,
Сибирский Федеральный Университет, 660041 Красноярск
e-mail: vزالizniak@sfu-kras.ru, ozolot_@mail.ru

²Институт вычислительного моделирования СО РАН, 660036
Академгородок, Красноярск
e-mail: rii@icm.krasn.ru

В статье предлагается модель ионных растворов. Потенциал взаимодействия включает в себя потенциал Леннард-Джонса и усреднённые по углу диполь-дипольное и ион-дипольное взаимодействия. Были получены параметры потенциала Леннард-Джонса для различных ионов. Приводятся результаты расчётов методом молекулярной динамики свойств водных растворов при различных концентрациях солей. Расчитанные значения параметров гидратных оболочек ионов, плотностей растворов и коэффициентов диффузии ионов находятся в хорошем соответствии с теоретическими и экспериментальными данными вплоть до концентрации солей 1 моль/кг. Также в статье представлена вычислительная схема, используемая в расчётах. С вычислительной точки зрения предлагаемая модель более

эффективна по сравнению со стандартными моделями ионных растворов. Модель предназначена для расчёта течений водных растворов солей в различных наноструктурах.

Ключевые слова: ионный раствор, потенциал взаимодействия, молекулярная динамика.

Введение

Системы, включающие в себя растворённые в воде ионы, часто встречаются в электрохимических процессах и технологиях опреснения воды. Растворённые в воде ионы присутствуют в живых организмах в относительно высокой концентрации и их присутствие или отсутствие может влиять на функционирование живых клеток. Структура и динамика гидратных оболочек ионов имеет значительное влияние на химические реакции, включающие ионы металлов в растворе.

Метод молекулярной динамики (МД) широко используется для расчёта свойств водных ионных растворов. Наличие корректного и эффективного потенциала взаимодействия играет важную роль в МД моделировании. Часто используются парные потенциалы. Взаимодействие между ионами описывается суммой двух потенциалов: потенциала Леннард-Джонса и электростатического потенциала, т.е., ионы рассматриваются как заряженные частицы Леннард-Джонса. Для описания молекулы воды обычно используются различные многоузловые модели (e.g., SPC/E [1], TIP3P [2],

ОПС [3], TIP4P/2005 [4], TIP5P [5]). Каждому узлу приписывается частичный заряд, и сумма положительных и отрицательных зарядов равна нулю. Часто предполагается, что взаимное расположение узлов не меняется со временем. Все узлы одной молекулы воды электростатически взаимодействуют с узлами других молекул воды. Взаимодействие между молекулами воды описывается с помощью потенциала Леннард-Джонса. Параметры моделей подбираются таким образом, чтобы они воспроизводили различные свойства воды.

Вычислительные затраты при моделировании ионных растворов увеличиваются с увеличением числа узлов в модели воды. Время расчёта парных взаимодействий приблизительно пропорционально квадрату числа этих узлов. Кроме того, необходимо рассчитывать дальнодействующее взаимодействие между зарядами, для чего обычно используются либо метод частица-частица-частица-сетка (PPPM) [6] или метод PME (particle-mesh Ewald) [7, 8]. Эти методы основаны на быстром преобразовании Фурье и требуют $O(N \log(N))$ операций, где N – число атомов.

С развитием нанотехнологии изучение течения жидкостей в наноструктурах привлекает всё большее внимание. Компьютерное моделирование таких процессов требует очень большого объёма вычислений. В качестве примера можно привести моделирование поведения ионного раствора внутри проводящей нанопоры. Широкое применение используемых в настоящее время моделей ионных растворов для моделирования

использующих нанотехнологии устройств ограничивается доступными вычислительными мощностями, так как моделируемая система должна содержать достаточно большое число молекул воды и ионов ($>10^6$ частиц). Наличие модели ионного раствора, требующей меньшего количества вычислений, позволит эффективно моделировать процессы, протекающие в наноустройствах.

В статье предлагается простая, эффективная с вычислительной точки зрения модель ионного раствора. Упрощение модели взаимодействия приводит к уменьшению числа и сложности вычисляемых межатомных взаимодействий и, следовательно, к уменьшению количества операций.

2. Потенциал взаимодействия

В предлагаемой модели молекулы воды считаются частицами Леннард-Джонса с постоянным дипольным моментом, а ионы считаются заряженными частицами Леннард-Джонса.

2.1 Взаимодействие между молекулами воды

Взаимодействие между молекулами воды зависит от их положения относительно иона. Все молекулы воды и ионы находятся в области S . Введём шаровые области A_j вокруг каждого иона ($j=1, \dots, N_{\text{ions}}$, N_{ions} – число ионов), где напряжённость его электрического поля E_A настолько велика ($E_A \geq 5$ В/нм), что все диполи молекул воды в этой области можно считать

ориентированными «на ион». Пусть θ есть угол между вектором электрического поля иона и вектором дипольного момента молекулы воды. При $E_A \geq 5$ В/нм среднее значение $\cos(\theta)$ больше, чем $0.86 \approx L(pE_A/k_B T)$ при $T = 300$ К, где $L(x)$ – функция Ланжевена, p – величина дипольного момента молекулы воды. Радиус области A_j приблизительно равен 0.548 нм для однозарядных ионов. Оставшаяся часть области S обозначается как $B = S - \sum A_j$.

Рассмотрим ион с координатами $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ и молекулу воды с координатами $\mathbf{r}_n = (x_n, y_n, z_n)$, принадлежащую области A_j . Направление вектора электрического поля иона совпадает с направлением вектора $\pm(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j)$, в зависимости от заряда иона. Положим теперь, что в области A_j ($j=1, \dots, N_{\text{ions}}$) $\cos(\theta)$ для каждой молекулы воды равен 1. Вектор дипольного момента молекулы воды $\mathbf{p}_n = p\mathbf{e}_{n,j}$. Тогда вектор направления $\mathbf{e}_{n,j}$ определяется следующим образом

$$\mathbf{e}_{n,j} = \frac{1}{r_{nj}} \begin{pmatrix} \Delta x_{nj} \\ \Delta y_{nj} \\ \Delta z_{nj} \end{pmatrix} \times \begin{cases} 1 \text{ для аниона,} \\ -1 \text{ для катиона,} \end{cases}$$

$$\Delta x_{nj} = x_n - x_j, \Delta y_{nj} = y_n - y_j, \Delta z_{nj} = z_n - z_j, \quad (1)$$

$$r_{nj} = \left(\Delta x_{nj}^2 + \Delta y_{nj}^2 + \Delta z_{nj}^2 \right)^{1/2}.$$

Рассмотрим молекулу воды n , принадлежащую области A_j и молекулу воды m , принадлежащую области A_i . Энергия взаимодействия между этими молекулами имеет вид

$$U_{\text{ww}}(r) = \varepsilon_{1\text{w}} \left(\frac{d_{\text{w}}}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2\text{w}} \left(\frac{d_{\text{w}}}{r} \right)^6 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{\mathbf{p}_{n,j} \cdot \mathbf{p}_{m,i}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_{n,i} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p}_{m,j} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad r \leq r_{\text{cw}},$$

$$U_{\text{ww}}(r) = 0, \quad r > r_{\text{cw}}.$$
(2)

где $\mathbf{p}_{n,j} = p\mathbf{e}_{n,j}$ и $\mathbf{p}_{m,i} = p\mathbf{e}_{m,i}$ векторы дипольного момента молекул воды, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$, $r = |\mathbf{r}|$ – расстояние между молекулами, $(\varepsilon_{1\text{w}}, \varepsilon_{2\text{w}}, d_{\text{w}})$ – параметры потенциала Леннард-Джонса для воды, r_{cw} – радиус усечения, ε_0 – электрическая постоянная. Для уменьшения количества вычислений векторы направления всех молекул воды, принадлежащих области A_j ($j=1, \dots, N_{\text{ions}}$), пересчитываются через каждые 10 шагов по времени. Характерный шаг по времени составляет несколько фемтосекунд. Поэтому предполагается, что в течение 10 шагов по времени взаимное расположение молекул воды в окрестности ионов меняется незначительно.

Если две молекулы воды принадлежат области B , взаимодействие между ними описывается потенциалом ADDI (Averaged Dipole-Dipole Interaction) [9]

$$U_{\text{ww}}(r) = \varepsilon_{1\text{w}} \left(\frac{d_{\text{w}}}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2\text{w}} \left(\frac{d_{\text{w}}}{r} \right)^6 + \langle U_{\text{dd}}(r) \rangle - \frac{2\alpha_{\text{w}} p^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^6}, \quad r \leq r_{\text{cw}},$$

$$U_{\text{ww}}(r) = 0, \quad r > r_{\text{cw}},$$
(3)

$$\langle U_{\text{dd}}(r) \rangle = k_{\text{B}} T \begin{cases} 0.0965 \cdot x^3 - 0.71 \cdot x^2, & 0 \leq x \leq 1 \\ 0.0907 \cdot x^3 - 0.6925 \cdot x^2 - 0.0175 \cdot x + 0.0058, & 1 < x \leq 3 \end{cases},$$

$$x = \frac{p^2}{4\pi\varepsilon_0 k_{\text{B}} T} \frac{1}{r^3},$$

где α_w – средняя поляризуемость молекулы воды. Выбор потенциала ADDI определяется тем, что эффективность модели ионного раствора в значительной мере зависит от эффективности выбранной модели воды. Потенциал ADDI является односточечным парным потенциалом. Он исключает расчёт вращательного движения молекул воды и расчёт дальнедействующего взаимодействия между зарядами. Всё это приводит к меньшему количеству вычислений по сравнению со стандартными моделями воды.

Если одна из молекул воды принадлежит области B , а другая молекула принадлежит области A_j , то взаимодействие между ними описывается потенциалом

$$U_{ww}(r) = \varepsilon_{1w} \left(\frac{d_w}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2w} \left(\frac{d_w}{r} \right)^6 + c_{ef} \langle U_{dd}(r) \rangle - \frac{2\alpha_w p^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^6}, \quad r \leq r_{cw} \quad (4)$$

$$U_{ww}(r) = 0, \quad r > r_{cw}.$$

Параметр c_{ef} учитывает влияние электрического поля ионов на взаимодействие между фиксированным диполем и свободно вращающимся диполем. Он зависит от концентрации соли:

$$c_{ef} = \begin{cases} 0.47 \cdot \left(\frac{c}{c_0} \right)^2 - 0.465 \left(\frac{c}{c_0} \right) + 0.995, & 0 \leq c \leq c_0 \\ 0, & c > c_0 \end{cases}$$

$$c_0 = 1 \text{ мол / кг.}$$

2.2 Взаимодействие между ионом и молекулой воды

Энергия взаимодействия между зарядом и диполем имеет вид [10]

$$U_{\text{cd}}(r) = -\frac{|q_i|(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{|q_i|p}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos(\varphi), \quad (5)$$

где φ – угол между \mathbf{r} и \mathbf{p} , q_i – заряд иона. Определим среднюю энергию взаимодействия между зарядом и диполем, прибегая к статистическому усреднению энергии по всем ориентациям. При каждом значении r значение $U_{\text{cd}}(r)$ имеет статистический вес $\exp(-\beta U_{\text{cd}}(r))$, где $\beta = 1/k_{\text{B}}T$. В результате получим:

$$\langle U_{\text{cd}}(r) \rangle = -k_{\text{B}}T \left(x \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{\exp(x) - \exp(-x)} - 1 \right), \quad (6)$$

$$x = \frac{|q_i| \cdot p}{4\pi\epsilon_0 k_{\text{B}}T} \frac{1}{r^2}.$$

Это выражение можно аппроксимировать в виде

$$\langle U_{\text{cd}}(r) \rangle \approx \langle U_{\text{cd}}^*(r) \rangle = k_{\text{B}}T \begin{cases} 0.0507 \cdot x^3 - 0.3767 \cdot x^2 + 0.0134 \cdot x, & 0 \leq x \leq 4 \\ -0.0040 \cdot x^2 - 0.8690 \cdot x + 0.6796, & x > 4. \end{cases} \quad (7)$$

Ошибка аппроксимации

$$\left(\frac{\int_0^{10} (\langle U_{\text{cd}}(r) \rangle - \langle U_{\text{cd}}^*(r) \rangle)^2 dx}{\int_0^{10} (\langle U_{\text{cd}}(r) \rangle)^2 dx} \right)^{1/2} = 0.06.$$

Энергия взаимодействия между ионом и молекулой воды включает в себя потенциал Леннард-Джонса и энергию взаимодействия заряд-диполь.

Электрическое поле иона поляризует молекулу воды. Это приводит к появлению у молекулы воды индуцированного дипольного момента. Учитывая также взаимодействие заряд-индуцированный диполь, окончательно получим следующее выражение для энергии взаимодействия иона с молекулой воды

$$U_{wi}(r) = \varepsilon_{1wi} \left(\frac{d_{wi}}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2wi} \left(\frac{d_{wi}}{r} \right)^6 + \langle U_{cd}^*(r) \rangle - \frac{\alpha_w q_i^2}{8\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^4}, \quad r \leq r_{cwi}, \quad (8)$$

$$U_{wi}(r) = 0, \quad r > r_{ciw}.$$

Параметры потенциала Леннард-Джонса для взаимодействия между ионом и молекулой воды определяются по правилу Лоренца-Бертло

$$d_{wi} = \frac{1}{2}(d_w + d_i), \quad \varepsilon_{1wi} = \sqrt{\varepsilon_{1w}\varepsilon_{1i}}, \quad \varepsilon_{2wi} = \sqrt{\varepsilon_{2w}\varepsilon_{2i}}, \quad (9)$$

где

$$\varepsilon_{1i} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1k} \\ \varepsilon_{1a} \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_{2i} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2k} \\ \varepsilon_{2a} \end{pmatrix}, \quad d_i = \begin{pmatrix} d_k \\ d_a \end{pmatrix}.$$

Здесь и далее индекс “а” обозначает анион и индекс “к” обозначает катион.

2.3 Взаимодействие между ионами

Для расчёта энергии электростатического взаимодействия периодических систем часто применяется суммирование Эвальда. В данной модели используется более простой и эффективный метод [11]. Этот метод достаточно точно воспроизводит энергетические и динамические характеристики системы, полученные с помощью суммирования Эвальда.

Потенциал электростатического взаимодействия для пар анион-анион и катион-катион имеет вид

$$U_{el,bb}(r) = \frac{q_b^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{cii}} + \left(\frac{1}{r_{cii}^2} \right) (r - r_{cii}) \right), r \leq r_{cii} \quad (10)$$

$$U_{el,bb}(r) = 0, r > r_{cii},$$

где “b” принимает значение “a” или “k”. В данной модели точность моделирования зависит от выбора радиуса усечения r_{cii} . Этот вопрос обсуждается в работе [11]. В расчётах задавалось значение $r_{cii} = 1.5$ нм.

В растворах образуются анион-катион комплексы, но их концентрация значительно меньше, чем концентрация свободных ионов даже при значительной концентрации солей. Об этом свидетельствуют данные по проводимости растворов. Для того, чтобы ограничить образование излишних анион-катион комплексов, вводится экранирующая функция и взаимодействие между анионом и катионом имеет вид [12]

$$U_{el,ak}(r) = \frac{q_a q_k}{4\pi\epsilon_0} S(r) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{cii}} + \left(\frac{1}{r_{cii}^2} \right) (r - r_{cii}) \right), r \leq r_{cii} \quad (11)$$

$$U_{el,ak}(r) = 0, r > r_{cii},$$

где $S(r)$ – экранирующая функция вида

$$S(r) = \frac{1}{1 + \exp(-\gamma(r - r_0))}. \quad (12)$$

В модели используется $\gamma = 20$ нм⁻¹ и $r_0 = 0.4$ нм. Введение экранирующей функции согласуется с общей идеей, что взаимодействие между электронными облаками не затухает как $1/r$ на близких расстояниях. Поэтому

экранирование может быть необходимо для правильного описания взаимодействия между анионом и катионом. Окончательно энергия взаимодействия ионов имеет вид

$$U_{bc}(r) = \varepsilon_{1bc} \left(\frac{d_{bc}}{r} \right)^{12} - \varepsilon_{2bc} \left(\frac{d_{bc}}{r} \right)^6 + U_{el,bc}(r), \quad (13)$$

$$d_{bc} = \frac{1}{2}(d_b + d_c), \quad \varepsilon_{1bc} = \sqrt{\varepsilon_{1b}\varepsilon_{1c}}, \quad \varepsilon_{2bc} = \sqrt{\varepsilon_{2b}\varepsilon_{2c}},$$

где “b” и “c” принимают значения “a” или “k”.

2.4 Параметры взаимодействия

Параметры потенциала Леннард-Джонса для молекул воды были получены ранее [9]. Параметры потенциала Леннард-Джонса для ионов определяются с использованием параметров гидратных оболочек ионов. Рассмотрим потенциал (8) и введём параметр $a = d_{wi}/r_{peak}$ (r_{peak} – положение первого пика функции радиального распределения ион-молекула воды, см. пункт 4.1). Полагая $\varepsilon_{2i} = \varepsilon_{1i}$ в соотношениях (9), решается задача $f(a, \varepsilon_{1i}) = U_{wi}(r_{peak}) \rightarrow \min$ с ограничениями $0.05 \text{ эВ} < \varepsilon_{1i} < 0.15 \text{ эВ}$, $a > 1$. Полученные параметры взаимодействия представлены в таблице 1. Когда расстояние между частицами превышает радиус усечения, то считается, что частицы не взаимодействуют. В данной модели используются следующие значения радиусов усечения $r_{cw} = 1 \text{ нм}$, $r_{cwi} = 1.5 \text{ нм}$, $r_{cii} = 1.5 \text{ нм}$.

3. Вычислительная схема

Для того, чтобы смоделировать различные водные растворы, соответствующее число ионов и молекул воды помещается в кубическую область объёма L^3 . Моделируются растворы солей LiCl, NaCl, KCl и NaF. Параметры моделируемых систем представлены в таблице 2. Все расчёты проводились с периодическими граничными условиями в рамках изотермического-изобарического (NPT) ансамбля. В каждом случае система приводилась в равновесное состояние в течении 100,000 шагов по времени (250,000 шагов для LiCl) при $P=0.1$ МПа и различных температурах. Далее рассчитывалась динамика системы в течении 0.5 нс и вычислялись различные параметры растворов. В начальный момент времени ионы и молекулы воды равномерно распределялись в кубической области, скорости частиц задавались согласно распределению Максвелла.

Для численного решения уравнений движения использовалась схема, сохраняющая кинетическую энергию системы [19] с дополнительным алгоритмом, который поддерживает давление системы на заданном уровне:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_n^{k+1/2} &= \mathbf{r}_n^k + \frac{1}{2} \tau_k \mathbf{v}_n^k, \\ \mathbf{v}_n^* &= \mathbf{v}_n^k + \frac{\tau_k}{m} F(\mathbf{r}_n^{k+1/2}), \\ \mathbf{r}_n^* &= \mathbf{r}_n^{k+1/2} + \frac{1}{2} \tau_k \mathbf{v}_n^*, \\ n &= 1, \dots, N; k = 0, 1, \dots, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\mathbf{v}_n^{k+1} = \left(1 + a_n^k(\mathbf{v}_n^*)\right) \mathbf{v}_n^*,$$

$$1 + a_n^k(\mathbf{v}_n^k) = \begin{cases} \left(1 + \Delta K(\mathbf{v}^k)/K_n(\mathbf{v}_n^k)\right)^{1/2}, & \text{если } \Delta K(\mathbf{v}^k)/K_n(\mathbf{v}_n^k) > -1, \\ 1, & \text{иначе} \end{cases}$$

$$\mathbf{r}_n^{k+1} = \mathbf{r}_n^* (b_k)^{1/3},$$

$$b_k = \left(1 - c(P_0 - P(t_k))\right)^{1/2},$$

где \mathbf{r}_n – положение частицы, \mathbf{v}_n – скорость частицы, m – масса частицы, τ_k – шаг по времени и $\mathbf{v} = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$. Здесь $\Delta K(\mathbf{v}^k) = (K_0 - K(\mathbf{v}^k))/N$ – разность кинетической энергии на частицу, где $K(\mathbf{v}^k)$ – кинетическая энергия системы, $K_0 = 1.5Nk_B T_0$ – заданная кинетическая энергия системы и $K_n(\mathbf{v}_n^k)$ – кинетическая энергия частицы. Параметр сжимаемости $c = 16020$ (эВ/нм³)⁻¹ используется в алгоритме поддержки давления системы на заданном уровне. Эта вычислительная схема допускает относительно большой шаг по времени. Шаг по времени 5 фс используется в случае растворов NaCl, KCl, NaF и 2 фс в случае раствора LiCl.

Расчёты проводились на высокопроизводительной вычислительной системе с использованием технологии MPI. Система состоит из серверов-лезвий IBM HS21 XM Xeon Quad core E5450 3.0 GHz (использовалось 64 процессора). Усреднение по ансамблю фазовых траекторий не проводилось.

4. Результаты

4.1 Гидратация ионов

На рис. 1 показаны функции распределения $n_{i-w}(r)$ среднего числа молекул воды в окрестности ионов. Функция $n_{i-w}(r)$ определяется как среднее число молекул воды находящихся в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от иона. Эти функции соответствуют концентрации соли 0.22 моль/кг при температуре $T=300$ К. Они могут быть использоваться для вычисления координационных чисел N_{i-w} , которые равны среднему числу молекул воды находящихся внутри сферы радиуса r_{\max} . Величина r_{\max} есть радиус первой гидратной оболочки, который определяется из положения первого локального минимума функции радиального распределения. Координационные числа первой гидратной оболочки и положение первого пика функции радиального распределения представлены в таблице 3.

4.2 Образование пар анион-катион

На рис. 2 представлено среднее интегральное координационное число, которое показывает число ионов Na^+ находящихся на определённых расстояниях от иона Cl^- не превышающих заданное значение. Результаты соответствуют концентрации 1.068 моль/кг при $T=300$ К. При более низкой концентрации ионы Na^+ и Cl^- не сближаются на расстояние меньше, чем 0.4 нм. Эти результаты согласуются с результатами других авторов [23, 24].

4.3 Плотность растворов

Рассчитанные и экспериментальные плотности растворов при различных концентрациях и $T=300$ К, $P=0.1$ МПа представлены в таблице 4. Для сравнения плотности, рассчитанные с помощью потенциала взаимодействия, основанного на модели воды SPC/E, также включены в таблицу. Вычисленные значения плотности находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. При наивысшей концентрации 1.068 моль/кг модель даёт завышенные значения плотности растворов, хотя различие не превышает 4%.

4.4 Зависимость плотности раствора от температуры

Рассчитанные значения плотности раствора NaCl при различных температурах и $P=0.1$ МПа для концентрации соли 0.441 моль/кг показаны на рис. 3. Для сравнения экспериментальные данные также показаны на рисунке. Вычисленные значения плотности находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. Наибольшее отклонение от экспериментальных значений не превышает 0.5 %. Зависимость параметра d_w от температуры представлена в таблице 5.

Зависимость плотности растворов солей от температуры с помощью потенциала взаимодействия основанного на модели воды SPC/E исследовалась в работе [26]. Было найдено, что с увеличением температуры

отклонение результатов расчёта от экспериментальных данных увеличивается. В области температур 300–350 К наибольшее отклонение превышает 1 % при температуре 350 К. Это объясняется тем, что модель SPC/E хорошо описывает свойства воды при температурах близких к 298.15 К.

4.5 Коэффициент диффузии

Коэффициент диффузии ионов вычислялся с помощью формулы Грина–Кубо [27, 28]. Эта формула позволяет выразить коэффициент диффузии ионов через интеграл по времени от автокорреляционной функции скорости:

$$D_{\text{ion}} = \frac{1}{3N_{\text{ion}}} \lim_{t_d \rightarrow \infty} \sum_{m=1}^{N_{\text{ion}}} \int_0^{t_d} \langle \mathbf{v}_m(0) \mathbf{v}_m(t) \rangle dt. \quad (15)$$

При проведении расчётов время t_d в формуле (15) увеличивалось до тех пор, пока значение коэффициента диффузии не переставало меняться в пределах точности расчёта. Вычисленные значения коэффициента диффузии некоторых ионов при $T=300$ К и $P=0.1$ МПа в растворах с концентрацией 0.224 моль/кг представлены в таблице 6. Для сравнения приведены экспериментальные значения коэффициентов диффузии ионов при бесконечно малой концентрации [29]. Результаты показывают, что предложенная модель несколько занижает значения коэффициентов диффузии.

4.6 Вычислительная эффективность

Сравнение эффективности различных алгоритмов используемых в МД расчётах весьма затруднено, так как она зависит от многих факторов. Можно провести только некоторые грубые оценки. Для того, чтобы измерить быстродействие алгоритма, введём время t_c , которое необходимо для расчёта одного шага по времени на одну частицу при использовании одного процессора с тактовой частотой 1 ГГц.

Рассмотрим моделирование раствора NaI [30]. Результаты были получены с помощью пакета МД моделирования CHARMM [31]. Потенциал взаимодействия основывался на модифицированной версии модели воды SPC/Fw [32]. В расчётах использовалась упрощённая вычислительная модель, в которой не учитывалось дальнедействующее взаимодействие между зарядами. Система состояла из 988 молекул воды, 18 Na^+ ионов и 18 I^- ионов. Для интегрирования уравнений движения использовался Метод Верле с шагом по времени 1 фс. Для этой модели $t_c=7.56 \cdot 10^{-5}$ с. Корректная модель должна учитывать дальнедействующее взаимодействие между зарядами. Если использовать, например, метод PME [7, 8], тогда $t_c \rightarrow t_c(1+O(\log(3N)))$, где N – число молекул воды. Применение предложенной модели к этой системе даёт $t_c=5 \cdot 10^{-5}$ с и это время не зависит от числа частиц.

Дополнительно заметим, что быстродействие алгоритма зависит от величины шага по времени при заданном времени моделирования. Типичная

величина шага по времени составляет 1 фс. Предложенный алгоритм допускает относительно большой шаг по времени: так, для моделирования ионных растворов, которые содержат ионы Li^+ , можно использовать шаг по времени 2 фс, а для растворов, которые содержат ионы Na^+ или F^- , можно использовать шаг по времени 5 фс. Растворы, содержащие тяжёлые ионы (растворы KCl и KI) допускают шаг по времени 10 фс.

5. Выводы

В статье предложен новый потенциал взаимодействия для ионных растворов. Для применения этого потенциала были получены параметры потенциала Леннард-Джонса для 3-х катионов (Li^+ , Na^+ , K^+) и 3-х анионов (F^- , Cl^- , I^-). Для демонстрации адекватности модели были вычислены следующие свойства растворов: параметры гидратных оболочек ионов, плотности растворов, коэффициенты диффузии ионов. Вычисленные значения находятся в хорошем соответствии с теоретическими и экспериментальными данными. Предложенная модель взаимодействия является одноточечным парным потенциалом. В дополнение модель исключает расчёт вращательного движения молекул воды и расчёт дальнедействующего взаимодействия между зарядами. Всё это увеличивает быстродействие по сравнению со стандартными моделями растворов. Модель применима при концентрации соли 0 – 1 моль/кг и при заданных параметрах предназначена для моделирования водных растворов солей,

содержащих одновалентные ионы. Дополнительные ограничения связаны с потенциалом для воды, на основе которого была построена модель ионного раствора. Параметризация этого потенциала проводилась в области температур от 300 до 350 К и давлений до 10.1 МПа. Эти ограничения относятся и к модели ионного раствора.

Предложенный потенциал взаимодействия для ионных растворов может быть использован для крупномасштабного моделирования течений жидкости в наноструктурах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 15-19-10017). Расчёты проводились в Центре высокопроизводительных вычислений Сибирского Федерального Университета. Авторы благодарят руководителя Центра Д.А. Кузьмина и системного администратора С.В. Маколова за консультации и сопровождение расчётов.

Литература

- [1] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera and T.P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *J. Chem. Phys.* 91 (1987) 6269-6271.

- [2] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, and M.L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 926-935.
- [3] S. Izadi, R. Anandakrishnan and A.V. Onufriev, Building water models, A different approach, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 3863-3871.
- [4] J.L.F. Abascal and C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 234505.
- [5] M.W. Mahoney and W.L. Jorgensen, A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 8910-8922.
- [6] R.W. Hockney and J.W. Eastwood, *Computer Simulation using Particles*, Taylor and Francis, Bristol PA USA, 1988.
- [7] T.A. Darden, D.M. York and L.G. Pedersen, Particle mesh Ewald: An $Mog(N)$ method for Ewald sums in large systems, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10089.
- [8] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L.G. Pedersen, A smooth particle mesh Ewald method, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 8577-8593.
- [9] V.E. Zalizniak, An Efficient Water Model for Large Scale Molecular Dynamics Simulations, *Journal of Siberian Federal University: Mathematics & Physics*, 8(4) (2015) 487–496.

- [10] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, Amsterdam, 2011, p. 75.
- [11] C.J. Fennell and J.D. Gezelter, Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 234104.
- [12] Y. Luo, W. Jiang, H. Yu, A.D. MacKerell, Jr. and B. Roux, Simulation study of ion pairing in concentrated aqueous salt solutions with a polarizable force field, *Faraday Discuss.* 160 (2013) 135-149
- [13] D.R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Ed., CRC Press, Boca Raton FL, 1994.
- [14] K.J. Miller, Additivity methods in molecular polarizability, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8533.
- [15] C. Pouchan and D.M. Bishop, Static dipole polarizability of the lithium atom, cation, and anion *Phys. Rev. A* 29 (1984)
- [16] G.D Mahan, Van der Waals coefficient between closed shell ions, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 493-497.
- [17] H. Coker, Empirical free-ion polarizabilities of the alkali metal, alkaline earth metal, and halide ions, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2078-2084
- [18] L.X. Dang, J.E. Rice, J. Caldwell, and P.A. Kollman, Ion solvation in polarizable water: molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2481-2486.

- [19] O.A. Zolotov and V.E. Zalizniak, Accurate energy conservation in molecular dynamics simulation, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 4(5) (2013) 657–669. Available from: http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/10/NPCm_45P657.pdf.
- [20] M.L. San-Román, M. Carrillo-Tripp, H. Saint-Martin, J. Hernández-Cobos and I. Ortega-Blake, A theoretical study of the hydration of Li⁺ by Monte Carlo simulations with refined ab initio based model potentials, *Theoretical Chem. Acc.* 115 (2006) 177–189.
- [21] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M.A. Ricci and A.K. Soper, Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 13570-13577.
- [22] J. Boisson, G. Stirnemann, D. Laage and J.T. Hynes, Water reorientation dynamics in the first hydration shells of F⁻ and I⁻, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19895–19901.
- [23] J. P. Brodholt, Molecular dynamics simulations of aqueous NaCl solutions at high pressures and temperatures, *Chemical Geology* 151 (1998) 11–19
- [24] R. Hartkamp and B. Coasne, Structure and transport of aqueous electrolytes: From simple halides to radionuclide ions, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 124508
- [25] J.A. Gates and R.H. Wood, Densities of aqueous solutions of NaCl, MgCl₂, KCl, NaBr, LiCl, and CaCl₂ from 0.05 to 5.0 mol kg⁻¹ and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1) (1985) 44-49

- [26] S. Reiser, M. Horsch and H. Hasse, Temperature Dependence of the Density of Aqueous Alkali Halide Salt Solutions by Experiment and Molecular Simulation. *Journal of Chemical and Engineering Data* 59 (2014) 3434-3448.
- [27] R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume, *Statistical Physics. II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer Series in Solid-State Sciences. vol. 31. 2nd ed., Springer, Berlin, 1991.
- [28] В. Я. Рудяк, А. А. Белкин, Д. А. Иванов, В. В. Егоров, “Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии”, *ТВТ*, **46**:1 (2008), 35–44
- [29] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York, 1997
- [30] J.E. Davis, A. Ozsoy, S. Patel and M. Taufer, Towards large-scale molecular dynamics simulations on graphics processors, in: S. Rajasekaran (Ed.), *Bioinformatics and Computational Biology. Lecture Notes in Bioinformatics V. 5462*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009, pp. 176-186.
- [31] B.R. Brooks, C.L. Brooks III, A.D. Mackerell, L. Nilsson, R.J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A.R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R.W. Pastor, C.B. Post, J.Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R.M. Venable, H.L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D.M. York, and M. Karplus, CHARMM: The Biomolecular simulation Program, *J. Comp. Chem.* 30 (2009) 1545-1615.

[32] Y. Wu, H.L. Tepper and G. Voth, Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024503.

Таблицы

Таблица 1. Параметры взаимодействия, используемые в модели.

	ϵ_1 , эВ	ϵ_2 , эВ	d , нм	p , $e \cdot \text{нм}$	α , 10^{-3} нм^3	q/e
H ₂ O (300 K)	0.156	0.084	0.3151	0.0388 [13]	1.45 [14]	0
Li ⁺	0.1121	0.1121	0.107	0	0.03 [15]	+1
Na ⁺	0.1	0.1	0.18	0	0.148 [16]	+1
K ⁺	0.1	0.1	0.234	0	0.811 [16]	+1
F ⁻	0.1173	0.1173	0.2115	0	1.56 [14]	-1
Cl ⁻	0.1045	0.1045	0.3217	0	3.25 [18]	-1
I ⁻	0.0963	0.0963	0.4073	0	8.1 [17]	-1

Таблица 2. Параметры моделируемых систем. N_w – число молекул воды и N_i – число ионов (анионы + катионы) в кубической области объёма L^3 .

Концентрация, моль/кг	N_w	N_i	L , нм
0.224	7936	64	6
0.441	4032	64	4.8
1.068	1664	64	3.6

Таблица 3. Положения первого пика функции радиального распределения и координационные числа первой гидратной оболочки. Первые строки соответствуют экспериментальным данным (в скобках указано стандартное отклонение). Вторые строки соответствуют результатам, полученным с помощью предложенной модели.

Ион	r_{peak} , нм	r_{max} , нм	N_{i-w}
Li ⁺	0.195-0.197 [20]		3-5 [20]
	0.185	0.235	4
Na ⁺	0.234 (0.014) [21]		5.3 (0.8) [21]
	0.23	0.295	6
K ⁺	0.265 (0.018) [21]		6.0(1.2) [21]
	0.265	0.335	8
F ⁻	0.254 [22]		6.9 [22]
	0.245	0.305	7.2
Cl ⁻	0.316 (0.011) [21]		6.9 (1.0) [21]
	3.1	0.395	11.15
I ⁻	0.363 [22]		6.7 [22]
	0.355	0.455	14

Таблица 4. Плотности растворов при $T=300$ К и $P=0.1$ МПа в кг/м^3 . Первые строки соответствуют экспериментальным данным. Вторые строки соответствуют результатам, полученным с помощью предложенной модели. Третьи строки соответствуют результатам, полученным с помощью потенциала взаимодействия основанного на модели воды SPC/E.

Раствор	0.224, моль/кг	0.441, моль/кг	1.068, моль/кг
LiCl	1002 [25]	1007 [25]	1021 [25]
	1004	1005	1045
		1005 [26]	1016 [30]
NaCl	1007 [25]	1014 [25]	1038 [25]
	1006.5	1011	1064
		1012 [26]	1034 [26]
KCl	1006 [25]	1016 [25]	1043 [25]
	1008	1015	1076
		1015 [26]	1036 [26]

Таблица 5. Зависимость параметра d_w от температуры ($P=0.1$ МПа).

$T, \text{ К}$	300	310	320	330	340	350
$d_w, \text{ нм}$	0.3151	0.3135	0.3132	0.3126	0.31208	0.3115

Таблица 6. Коэффициенты диффузии ионов при $T=300$ К и $P=0.1$ МПа.

Вторая колонка – вычисленные значения при концентрации 0.224 моль/кг.

Третья колонка – значения при бесконечно малой концентрации.

Ион	$D, 10^{-9} \text{ м/с}^2$	$D_0, 10^{-9} \text{ м/с}^2$
Li^+	0.78	1.03
Na^+	1.11	1.33
K^+	1.82	1.96
Cl^-	1.81	2.03

Рисунки

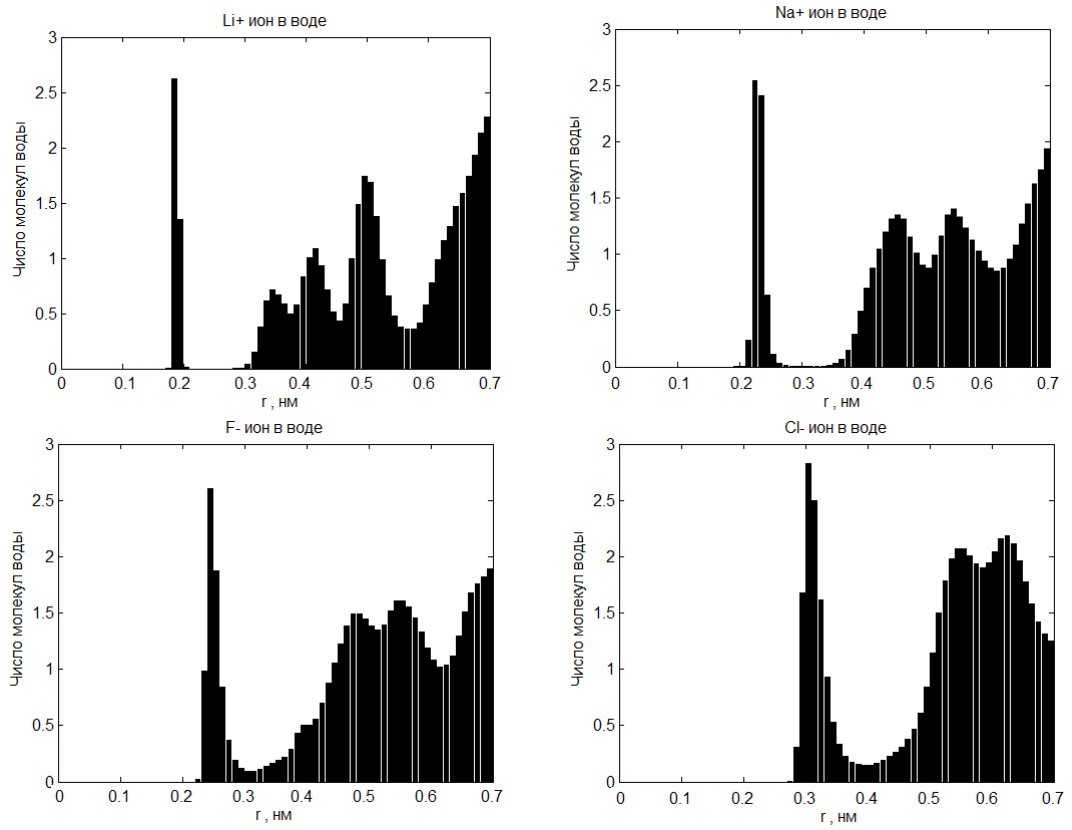


Рис. 1

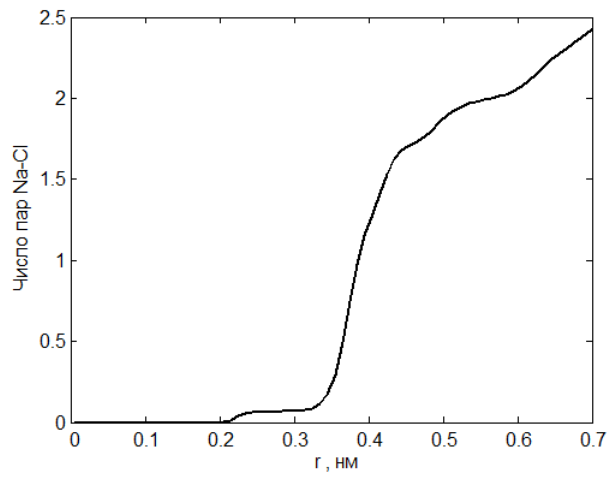


Рис. 2

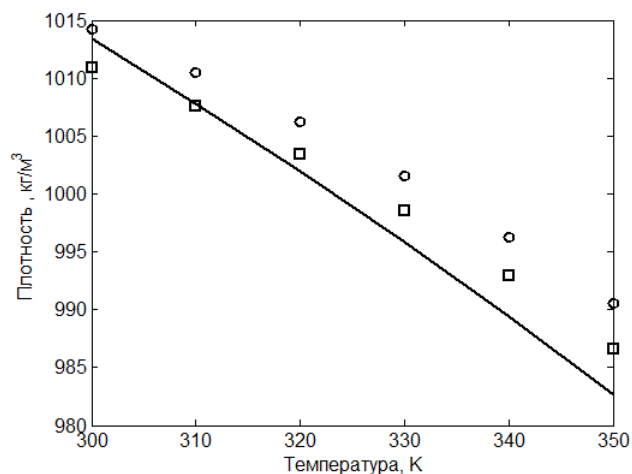


Рис. 3

Подписи к рисункам

Рис. 1 Функции распределения среднего числа молекул воды в окрестности ионов

Рис. 2. Среднее интегральное координационное число для пары Na–Cl

Рис. 3. Зависимость плотности раствора NaCl от температуры; кружки – экспериментальные данные; квадраты - результаты, полученные с помощью предложенной модели; сплошная линия - результаты, полученные с помощью потенциала взаимодействия основанного на модели воды SPC/E