

P12-2013-119

Д. А. Халанский<sup>1,2</sup>, Е. С. Попова<sup>1,2</sup>, П. П. Гладышев<sup>1</sup>,  
Э. Б. Душанов<sup>2</sup>, Х. Т. Холмуродов<sup>1,2,\*</sup>

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
МИКРОСТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ  
СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Направлено в «Журнал физической химии»

---

<sup>1</sup> Международный университет природы, общества и человека «Дубна»,  
Дубна, Россия

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

\* E-mail: mirzo@jinr.ru

## Концентрационная зависимость микроструктурных свойств систем электролитов

В настоящей работе с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования были исследованы четыре системы электролитов —  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ , рассматриваемые как бинарная смесь воды, катионов и анионов соответственно. Для двух из четырех моделей электролитов, а именно  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ , были изменены параметры межмолекулярного взаимодействия для моделирования возможности образования гидратных оболочек вокруг ионов. Показано, что варьирование параметров потенциала оказывает сильное влияние на динамические и структурные характеристики систем электролитов.

МД-моделирование осуществлялось в температурном диапазоне от 300 до 600 К с шагом в 50 К. Моделирование всех систем ( $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ;  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ;  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ) проводилось при трех концентрационных соотношениях вода–электролит по молекулам — 50:50 (16 моль/кг), 33:66 (8 моль/кг) и 4:96 (1 моль/кг).

Расчет энергии активации диффузии электролитов выполнен на основе закона Аррениуса с построением графиков температурной зависимости коэффициента диффузии для четырех моделей электролитов. Наблюдаемые свойства диффузии для систем электролитов хорошо коррелируют с данными энергетического и структурного радиального распределения.

Работа выполнена в Лаборатории радиационной биологии ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2013

## Concentration Dependence of Microstructure Properties of Electrolytic Systems

A novel data obtained in the present work deals with the parameterization strategies and adjustment of the ionic force fields of the alkali cations and halide anions. In the present work, using molecular dynamics (MD) simulation technique, we have investigated four electrolytic systems —  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  and  $\text{KCl-H}_2\text{O}$  — as binary mixtures of water and cations and anions, respectively. For two of the four electrolytes, namely for the  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  models, the intermolecular interaction parameters were varied, to simulate the possibilities of formation of various ionic shells during the interaction with water.

It is demonstrated that the variation of the potential parameters induces a strong effect on the dynamical and structural characteristics of the electrolyte systems. The MD simulations were performed in the temperature range of 300 to 600 K with step of 50 K. The MD simulations for all electrolyte models ( $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ;  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ;  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ) were also realized on different molar fractions of electrolytes with regard to the concentration of water solvent, — 50:50 (16 mol/kg), 33:66 (8 mol/kg) and 4:96 (1 mol/kg).

The diffusion activation energies were calculated on the basis of Arrhenius equation, thereby constructing the temperature dependence graphs of diffusion coefficient for all four electrolyte systems. The observed diffusion properties of the electrolyte systems were found to correlate well with the energetical and structural radial distribution data.

The investigation has been performed at the Laboratory of Radiation Biology, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Ионные эффекты важны для понимания огромного числа явлений в биологии, химии и физике. Растворы электролитов играют важную роль во многих отраслях промышленности, а также в химических и природных процессах. Физиологические флюиды также включают в себя различные ионы, и биологическую активность биомолекул нельзя рассматривать без учета их взаимодействий и реакций с этими ионами. Таким образом, растворы электролитов представляют большой научный интерес [1–5].

При изучении растворов электролитов и визуализации их структурных, равновесных и динамических свойств нельзя не упомянуть метод вычислительного моделирования, удобный при применении к микроскопическим системам на уровне атомов [1]. Одним из современных аспектов в изучении систем электролитов является метод молекулярной динамики (МД); с помощью этого метода можно рассчитать электростатические дальнедействующие взаимодействия в растворах электролитов на молекулярном уровне. В связи с этим стоит упомянуть такие быстрые и эффективные алгоритмы, как метод суммирования по Эвальду PME (Particle-Mesh Ewald — метод Эвальда «частица–сетка»), FMM (Fast Multipole Method — быстрый мультипольный метод) и т. д. При этом континуальные (неявные) модели растворителя могут использоваться в качестве альтернативного способа, так как они значительно сокращают вычислительные ресурсы и время.

В этом отношении уточнение ионных силовых полей для электролитических и водных растворов является сложной задачей, и новые подходы для моделирования сильных электростатических взаимодействий в ионных системах, окруженных водой или другими растворителями, всегда востребованы и актуальны. В то же время только варьирование или повторная параметризация различных ионных или молекулярных силовых полей при моделировании может обеспечить эффективность теоретических алгоритмов. В частности, для щелочных катионов и галогенид-анионов в литературе указаны различные значения параметров даже для одного иона. Аналогичная ситуация для ионов, которым присущи дополнительные условия: например, при рассмотрении бинарного водного раствора, содержащего растворитель, катионы, анионы и т. д. [2].

Биологические структуры зависят от баланса нековалентных взаимодействий, например, когда они вступают во взаимодействие с ионами или между собой. В работе [3] рассмотрено молекулярное моделирование с количественно точными моделями, в которых предполагается, что в ряду  $K^+ < Na^+ < Li^+$  увеличивается сродство с карбоксилат-ионами, что ведет к образованию слабого растворителя с общими электронными парами.

Используя ограниченный метод молекулярного моделирования, в работе [4] автор исследует системы LiCl и NaCl в воде с точки зрения электроотрицательности и метода уравнивания. При моделировании использовалась гибкая модель воды АВЕЕМ-7Р [29], на основе которой был смоделирован потенциал ион-водных взаимодействий. Также в работе были изучены средние силы и потенциал средней силы (ПСС) для LiCl и NaCl в воде, распределение заряда и структурные и динамические свойства контактных ионных пар. Например, сольватно разделенная ионная пара в водном растворе LiCl более устойчива, чем контактная, что связано с гибкостью и флуктуацией зарядов молекул воды. Вычисленный ПСС для NaCl в воде показывает, что контактная и разделенная растворителем ионные пары являются сравнительно устойчивыми [4].

Понимание транспортных свойств электролитов в водном растворе является еще одной важной задачей. Транспорт электролитов — центральная проблема для многих электрокинетических явлений, особенно для биологических и синтетических наносистем. При разных условиях транспортные свойства, проявляющиеся в ходе МД-моделирования электролита, с использованием схожих алгоритмов и условий для описания сложных систем показывают очень интересные результаты. Из полученных данных [5] видно, что с использованием стандартных параметров моделирования, применяющихся к сложным системам, проводимость электролита KCl достаточно хорошо воспроизводима.

Структурные и динамические свойства гидратации  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  в воде при условиях окружающей среды были также изучены с помощью метода молекулярной динамики [6]. В работе показаны различия в гидратации трех щелочных ионов; результаты очень близки к экспериментальным данным. Геометрически четко определена структура гидратации ионов  $Li^+$  и  $Na^+$ ; для первого это тетраэдрическая искаженная тригональная бипирамида, для второго — квадратная пирамидальная структура. Что же касается иона  $K^+$ , то его гидратация более гибкая, что затрудняет определение геометрии [7].

Цель настоящей работы — изучить поведение систем электролитов, растворенных в воде при различных концентрациях и температурах. Пространственная структура электролита рассматривалась в тесной корреляции с характером ионных взаимодействий. Ионы (катионы и анионы с одинаковым валентным зарядом) могут образовывать устойчивую пару, если их размеры будут соизмеримы. В частности, корреляция ионной пары играет важную

роль при взаимодействии с водой, в процессе формирования гибкой гидратной оболочки. Образование таких ионных пар может существенно повлиять на термодинамическую устойчивость белков в растворах щелочных солей, физиологически присутствующих в человеческом организме.

Авторами данной работы было проведено несколько вычислительных экспериментов с использованием метода молекулярной динамики для сравнения и оценки термодинамических характеристик жидких электролитов. Для оценки динамических и структурных особенностей, таких как коэффициенты диффузии и энергия активации отдельных ионов, были смоделированы четыре системы электролитов ( $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ). Расчет энергии активации диффузии ионов электролитов выполнен на основе закона Аррениуса с построением зависимости коэффициента диффузии от температуры в интервале от 300 до 600 К с шагом в 50 К. Для двух из четырех моделей ( $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ) производилась переоценка всех физических и структурных значений посредством уточнения параметров силового поля; параметры силового поля были исправлены с учетом возможности описания гидратных оболочек вокруг ионов.

Отметим, что методом молекулярной динамики растворы электролитов исследовались и другими авторами. Авторы работы [8] исследовали щелочные и галогенидные ионы для изучения абсорбционных свойств на границе воздух/вода, используя новые неполяризуемые силовые поля. С помощью классического молекулярного моделирования с поляризуемыми моделями потенциала авторы работы [9] количественно определили эффекты влияния концентрации  $\text{KCl}$  на электростатические поверхностные потенциалы для воды на границе пар/жидкость. Следует также отметить, что в этой работе были впервые рассчитаны поверхностные потенциалы для растворов электролитов [9]. В работе [10] рассчитано с помощью молекулярного моделирования методом Монте-Карло равновесие в системе «твердое вещество – раствор» для  $\text{NaCl}$  и  $\text{KF}$ . Кроме того, авторы определили химические потенциалы растворенного вещества в растворе и в твердом состоянии. Авторы работы [11] установили точность нового обобщенного пузырькового метода Фурье в вычислении свободной энергии или потенциалов средней силы. Используя этот метод, они изучили зависимость потенциалов средней силы  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$  в широком диапазоне концентраций, включая значимые с физиологической точки зрения. В [12] были изучены новые молекулярные модели, основанные на поляризуемых взаимодействиях, для более глубокого понимания поверхностных свойств водных электролитных систем. Модели были параметризованы для получения свободной энергии гидратации и изменения активности с концентрацией в соответствии с экспериментом. Исследованы системы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaI}$ , уточнено поведение анионов на границе воздух/вода по сравнению с другими разработанными поляризуемыми моделями. В работе [13] вычислена зависимость концентрации от химического потенциала воды в растворе  $\text{NaCl}$

вплоть до высоких концентраций растворенного вещества с использованием модели воды SPC/E и силового поля Young–Cheatham [28] для электролита. Химический потенциал воды был рассчитан с помощью осмотического алгоритма Монте-Карло при варьировании числа молекул воды и постоянном количестве растворенного вещества. Авторы проверили согласованность данных по химическому потенциалу воды с вычисленными ранее результатами OEMC для химического потенциала NaCl двумя разными способами с помощью уравнения Гиббса–Дюгема. Подвижности ионов щелочных металлов и ионов галогенидов были вычислены в работах [14, 15] в разбавленных растворах с помощью метода молекулярной динамики при использовании модели SPC/E для воды при 25 °C. Метод молекулярной динамики для водных растворов NaCl в каноническом ансамбле использован в работе [16] в обычных и суперкритических условиях, чтобы определить влияние гидратной структуры на термодинамику ассоциации ионных пар.

В то же время следует отметить, что именно в настоящей работе в отличие от известных в литературе результатов, изложенных выше, впервые производится вычисление энергий активации диффузии исследуемых электролитов. При этом получена прямая зависимость диффузионных свойств даже от малых изменений параметров взаимодействия потенциала Леннарда-Джонса (ЛД; Lennard-Jones, LJ potential).

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**1.1. Начальная конфигурация, топология молекулярного поля.** В настоящей работе нами были смоделированы несколько систем электролитов (HCl, LiCl, NaCl и KCl) с водой при разных концентрациях соли. На рис. 1 отражена конфигурация системы NaCl–H<sub>2</sub>O. Моделирование проходило при трех разных соотношениях электролит–вода: 50:50 (16 моль/кг), 33:66 (8 моль/кг) и 4:96 (1 моль/кг). Таким образом, плотность растворов электролитов варьировалась в интервале  $\rho = 0,5–1,4$  г/см<sup>3</sup>. Соответствующий размер и параметры Эвальда моделируемых систем приведены в табл. 1.

Для моделирования межмолекулярных взаимодействий был использован потенциал ЛД, который обычно применяется для описания вандерваальсовых (ВДВ; Van der Waals, VDW) взаимодействий в жидкостях. Электростатические и ЛД-потенциалы имеют вид

$$U = \sum_{ij} \left[ 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right], \quad (1)$$

где  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  — параметры вандерваальсовых взаимодействий  $i$ - и  $j$ -атомов;  $r_{ij}$  — межатомные расстояния;  $q_i$ ,  $q_j$  — частичные атомные заряды.  $\varepsilon_{ij}$  —

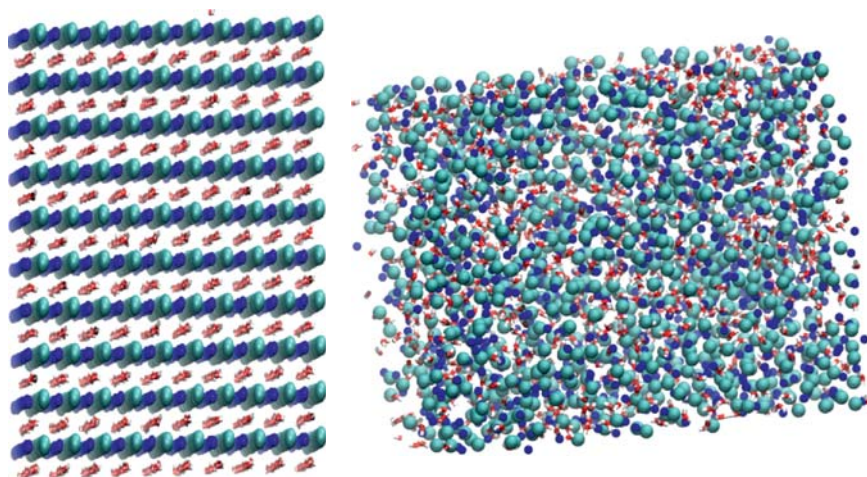


Рис. 1. Начальная (слева) и конечная (справа) конфигурации для системы NaCl–H<sub>2</sub>O. Ионы Na<sup>+</sup> обозначены синими, Cl<sup>-</sup> — голубыми, кислород и водород молекулы воды — красными и белыми сферами

**Таблица 1. Геометрические параметры и молекулярный состав изученных систем электролитов**

Размер системы электролит–вода	X, Å	Y, Å	Z, Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Параметр Эвальда ( $k_1, k_2, k_3$ )
(HCl) <sub>2500</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2500</sub>	55,0	45,0	45,0	0,81	22, 22, 30
(LiCl) <sub>2500</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2500</sub>	55,0	45,0	45,0	0,90	22, 22, 30
(NaCl) <sub>2500</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2500</sub>	55,0	45,0	45,0	1,14	22, 22, 30
(KCl) <sub>2500</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2500</sub>	55,0	45,0	45,0	1,38	22, 22, 30
(HCl) <sub>1728</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3456</sub>	55,0	45,0	45,0	0,51	22, 22, 30
(LiCl) <sub>1728</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3456</sub>	55,0	45,0	45,0	0,58	22, 22, 30
(NaCl) <sub>1728</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3456</sub>	55,0	45,0	45,0	0,74	22, 22, 30
(KCl) <sub>1728</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3456</sub>	55,0	45,0	45,0	0,90	22, 22, 30
(HCl) <sub>432</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10368</sub>	49,2	49,2	48,9	0,98	22, 22, 30
(LiCl) <sub>432</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10368</sub>	48,6	48,6	48,6	1,03	22, 22, 30
(NaCl) <sub>432</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10368</sub>	48,0	48,0	48,0	1,12	22, 22, 30
(NaCl) <sub>432</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10368</sub>	49,2	49,2	48,9	1,05	22, 22, 30
(KCl) <sub>432</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10368</sub>	49,2	49,2	48,9	1,10	22, 22, 30

глубина потенциальной ямы,  $\sigma_{ij}$  — расстояние, на котором уравниваются силы отталкивания и притяжения между атомами. Параметры взаимодействия различных атомов определены с помощью правила смешения

Лоренца–Бертло (Lorentz–Berthelot mixing rule):

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (2)$$

Параметры потенциала Леннард-Джонса и частичные заряды атомов для всех атомов электролитов представлены в табл. 2. Следует отметить, что для двух из четырех моделей электролитов (HCl–H<sub>2</sub>O и NaCl–H<sub>2</sub>O) параметры потенциала Леннард-Джонса варьировались, чтобы было возможно учесть образование гидратной оболочки вокруг ионов вследствие взаимодействия с водой. В табл. 2 два варианта возможных величин  $\sigma_{ij}$  и  $\varepsilon_{ij}$  обозначены как вар. 1 и вар. 2. Видно, что изменение ионных параметров потенциала сильно влияет на динамические и структурные характеристики систем электролитов. В настоящей работе была использована модель SPC для воды [21–23]. Длина и углы связи в молекуле воды не были фиксированы (unconstrained).

**Таблица 2. Параметры потенциала ЛД и частные заряды атомов для всех систем электролитов**

Ион	Параметр		
	$\varepsilon$ , ккал/моль	$\sigma$ , Å	$q$ ,  e
H <sup>+</sup> (вар. 1)	0,020	1,800	+1,00
H <sup>+</sup> (вар. 2)	0,017	2,810	+1,00
Li <sup>+</sup>	0,119	2,000	+1,00
Na <sup>+</sup> (вар. 1)	0,130	2,350	+1,00
Na <sup>+</sup> (вар. 2)	0,076	2,450	+1,00
K <sup>+</sup>	0,324	3,130	+1,00
Cl <sup>-</sup>	0,100	4,450	-1,00
OW <sup>-</sup>	0,156	3,166	-0,82

**1.2. Ансамбль, алгоритм интегрирования, силовые поля.** В нашей работе был использован программный пакет DL\_POLY 2.20, на котором основана классическая молекулярная динамика [25]. В ходе моделирования применялось интегрирование Верле (Verle algorithm) и термостат Нозэ–Хувера (Nose–Hoover thermostat) в сочетании с ансамблем NVT при  $T = 300$  К. Шаг интегрирования динамических уравнений движения — 1 фс. Алгоритм на основе метода Гаусса–Зейделя применялся с точки зрения повторения данных для ограничения жестких и других химических связей [23, 24]. Метод суммирования по Эвальду (Ewald summation) использовался для расчета действующих электростатических сил с автоматическим параметром оптимизации  $f = 1,0 \cdot 10^{-4}$  и параметром сходимости  $0,24375 \text{ \AA}^{-1}$ .

Для электролита и молекулы воды параметры силового поля выбирались из базы данных DL\_FIELD [25], которые, в свою очередь, взяты из базы



данных пакета CHARMM [26]. Для молекул электролита параметры потенциала, представленные в табл. 2, вар. 1 и вар. 2, относятся к работам [26] и [6] соответственно. Детальное описание потенциала и топологии силового поля (химические, угловые параметры связи, атомные заряды и т. д.) моделей электролитов можно найти в работах [6, 7, 17–25]. МД-моделирование осуществлялось в диапазоне температур от 300 до 600 К с шагом в 50 К.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В настоящей работе методом молекулярного моделирования были получены наносекундные траектории и найдены релаксированные конфигурации для многочастичных ансамблей, отражающих свойства систем электролитов. Для каждой из четырех моделей ( $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ) моделирование осуществлялось в диапазоне температур от 300 до 600 К. Для двух из четырех моделей электролитов ( $\text{HCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ) параметры потенциала ЛД варьировались в ходе МД-моделирования. Были получены структурные функции радиального распределения (ФРП) и диффузионные энергии активации (в ккал/моль) для трех концентраций электролита в воде — 50:50 (16 моль/кг), 33:66 (8 моль/кг) и 4:96 (1 моль/кг). Концентрация 50:50 (16 моль/кг) означает 16 моль ионов электролита на 1 кг растворителя (воды), 33:66 (8 моль/кг) означает 8 моль ионов электролита на 1 кг растворителя, 4:96 (1 моль/кг) означает 1 моль ионов электролита на 1 кг растворителя. Другими словами, в случае концентрации 50:50 1 ионная пара (скажем,  $\text{NaCl}$ ) окружена 1 молекулой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) воды; в случае с концентрацией 33:66 — 1 ионная пара окружена 2 молекулами воды; при концентрации 4:96 — 1 ионная пара окружена 24 молекулами воды. Концентрации 8 моль/кг и, тем более, 16 моль/кг мы считаем гипотетическими и рассматриваем их только для сравнения.

**2.1. Расчет коэффициентов диффузии и энергии активации.** В настоящей работе представлены и проанализированы результаты МД-моделирования для коэффициента самодиффузии  $D$  электролитов и молекул воды. На рис. 3 (слева) показаны графики коэффициентов самодиффузии для концентрации 50:50 по молекулам. Видно, что с уменьшением температуры наблюдается уменьшение коэффициента диффузии. Возможно, это можно объяснить образованием водородных связей при низких температурах. Поведение графиков диффузии подчиняется ряду  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$  при низких температурах и ряду  $\text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  при повышенных. Похожая ситуация наблюдается для иона  $\text{Cl}^-$ . Однако для воды поведение кривой диффузии подчиняется ряду  $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+$  в зависимости от температуры, т. е. вода ведет себя более подвижно в системах  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ , что сравнительно меньше, чем для систем  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ . При комнатной

температуре коэффициенты диффузии для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  одинаковы, но больше, чем для ионов\*  $\text{Li}^+$  и  $\text{H}^+$ .

Кроме того, было рассмотрено уменьшение интенсивности ионных взаимодействий и увеличение эффективного диаметра ионов. Стоит отметить, что изменение параметров потенциала Леннард-Джонса, как показано на рис. 2 ([6, 17–27]), часто использовалось в МД-моделировании жидкостей и жидких фаз, включая системы электролитов.

На рис. 3 (справа) можно увидеть график диффузии при измененных параметрах взаимодействия  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Параметры потенциала Леннард-Джонса  $\varepsilon$

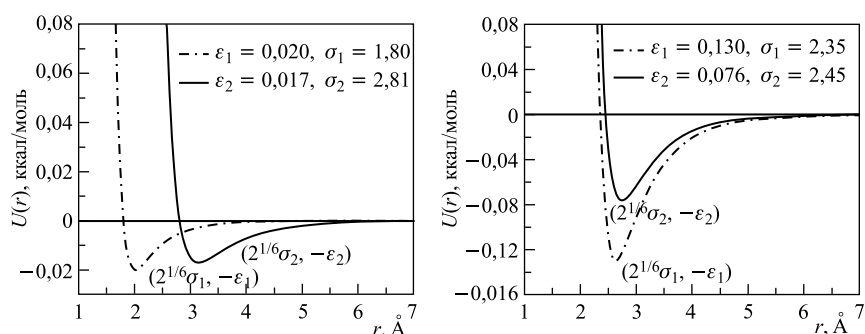


Рис. 2. Измененные параметры взаимодействия для систем  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  (слева) и  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  (справа)

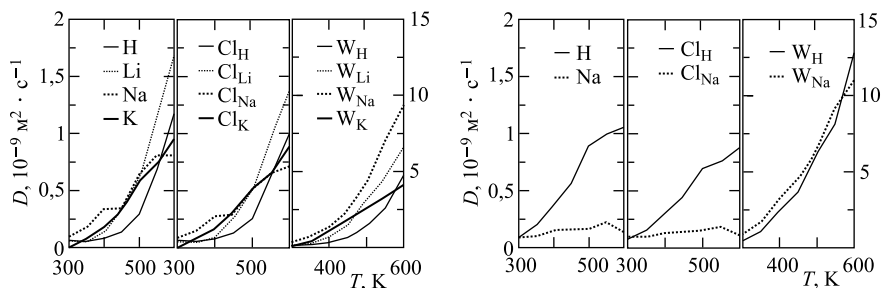


Рис. 3. Коэффициенты самодиффузии при концентрации 50:50 по молекулам (16 моль/кг) как функция температуры. Слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

\*Отметим, что понятие «протон» в данном контексте следует воспринимать условно, даже если протон присоединяется к какому-либо основанию, в данном случае к молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  в форме иона гидрония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Из-за быстрого перемещения протона между молекулами (например, мобильность протона в воде) описание протона требует большой аккуратности. Так что обозначение  $\text{H}^+$  необходимо принимать как положительно заряженный водородный атом.

и  $\sigma$  варьировались для двух моделей электролитов  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ . Из рис. 3 (справа) видно, что даже незначительное изменение параметров взаимодействия может существенно изменить поведение кривых диффузии для ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Так, для  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  коэффициенты диффузии резко уменьшаются и далее не изменяются в зависимости от температуры. В то же время диффузия воды для  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  заметно увеличивается и поведение кривой диффузии подчиняется ряду  $\text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$  в зависимости от температуры.

На рис. 4 (слева) и 5 (слева) показаны кривые коэффициента самодиффузии при концентрациях 33:66 и 4:96 по молекулам соответственно. Как и ожидалось, уменьшение концентрации электролита приводит к увеличению коэффициента самодиффузии  $D$  (можно сравнить с кривыми при концентрациях 50:50 по молекулам). А изменение параметров потенциала Леннарда-Джонса приводит к описанному ранее эффекту (рис. 3 (справа)). Как видно

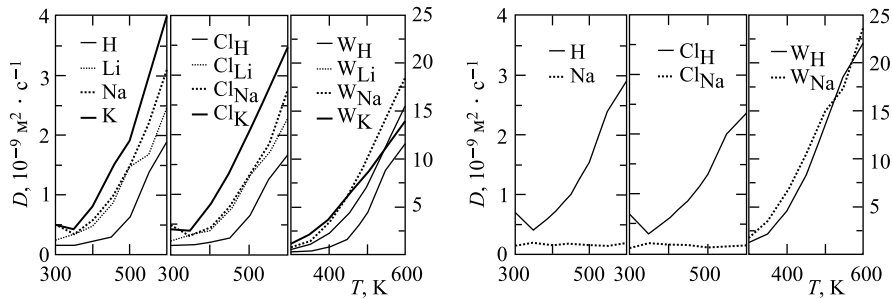


Рис. 4. Коэффициенты самодиффузии при концентрации 33:66 по молекулам (8 моль/кг) как функция температуры. Слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

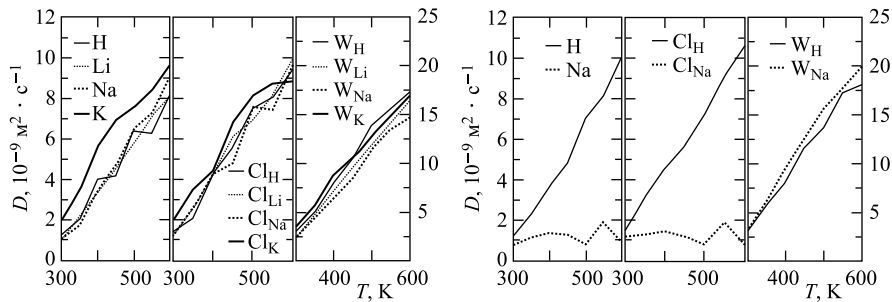


Рис. 5. Коэффициенты самодиффузии при концентрации 4:96 по молекулам (1 моль/кг) как функция температуры. Слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

из рис. 4 (справа) и 5 (справа), поведение диффузии ионов  $H^+$ ,  $Na^+$  и  $Cl^-$  для систем электролитов  $HCl-H_2O$  и  $NaCl-H_2O$  существенно изменяется с ростом диффузии воды. Диффузионная способность для  $Na^+$  и  $Cl^-$  резко уменьшается с температурой и затем остается неизменной.

На основе полученных результатов (рис. 3–5) можно оценить энергию активации диффузии для всех ионов. Известно, что в широком интервале температур коэффициент самодиффузии представляет собой уравнение Аррениуса [21], которое имеет вид

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент самодиффузии ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К),  $T$  — температура (К). Энергию активации можно вычислить по графику зависимости

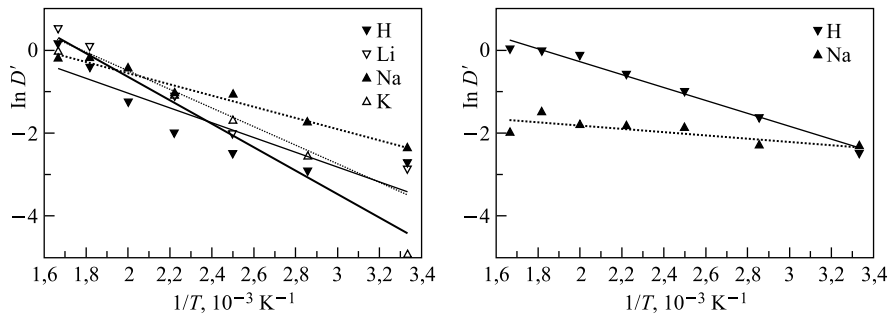


Рис. 6. Зависимость  $\ln D$  от  $f(1/T)$  для концентрации 50:50 (16 моль/кг): слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

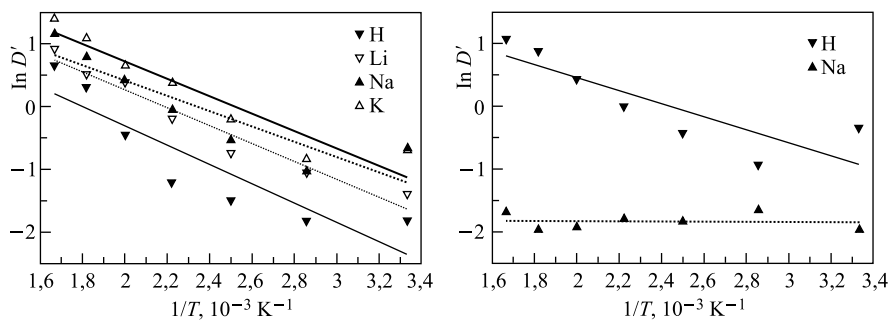


Рис. 7. Зависимость  $\ln D$  от  $f(1/T)$  для концентрации 33:66 (8 моль/кг): слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

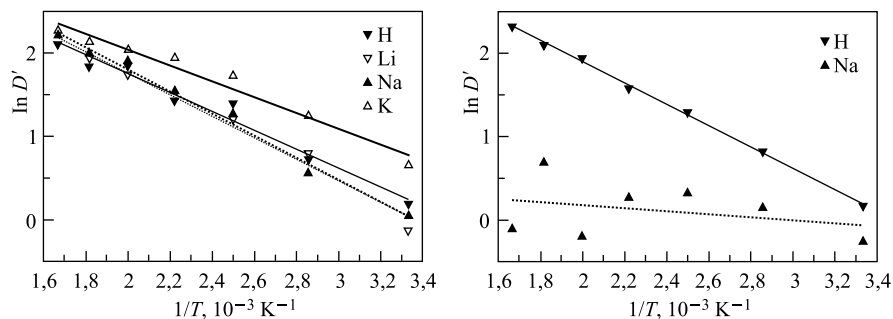


Рис. 8. Зависимость  $\ln D'$  от  $f(1/T)$  для концентрации 4:96 (1 моль/кг): слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

Таблица 3. Энергия активации  $E$  (ккал/моль), рассчитанная по уравнению Аррениуса при разных концентрациях электролита по отношению к воде (1 моль/кг означает 1 моль ионов электролита на 1 кг растворителя и т. д.)

Электролит	Ион					
	$E(H^+)$	$E(Li^+)$	$E(Na^+)$	$E(K^+)$	$E(Cl^-)$	$E(OW^-)$
50:50 (16 моль/кг) концентрация						
HCl (вар. 1)	3,56				3,37	3,97
HCl (вар. 2)	3,11				3,04	3,86
LiCl		4,46			4,38	4,62
NaCl (вар. 1)			2,68		2,68	4,00
NaCl (вар. 2)			0,77		0,57	3,05
KCl				5,28	5,32	4,64
33:66 (8 моль/кг) концентрация						
HCl (вар. 1)	3,05				2,98	4,66
HCl (вар. 2)	2,06				1,91	3,69
LiCl		2,83			2,85	4,14
NaCl (вар. 1)			3,62		2,31	3,89
NaCl (вар. 2)			0,03		0,02	3,16
KCl				2,74	2,84	3,05
4:96 (1 моль/кг) концентрация						
HCl (вар. 1)	2,25				2,39	2,19
HCl (вар. 2)	2,54				2,23	2,19
LiCl		2,56			2,50	2,27
NaCl (вар. 1)			2,63		2,34	2,25
NaCl (вар. 2)			0,05		0,21	2,19
KCl				1,88	1,89	1,89

$\ln D \sim f(1/T)$  через угол наклона ( $\text{tg } \alpha = \Delta Y / \Delta X$ ):

$$E = RT \text{tg } \alpha. \quad (4)$$

На рис. 6–8 (слева) показаны графики зависимости коэффициентов диффузии от температуры в логарифмическом масштабе для всех исследуемых концентраций. Такая же зависимость наблюдается для двух систем электролитов с измененными параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$  (рис. 6–8 (справа)).

Используя эти графики, авторы настоящей работы рассчитали энергию активации ( $E$ ) для всех систем электролитов (табл. 3). Анализируя полученные зависимости, можно прийти к выводу, что для концентраций 50:50 и 33:66 по молекулам диффузионная способность иона  $\text{Na}^+$  является наибольшей среди всех исследуемых ионов, однако при концентрации 4:96 по молекулам наибольшую подвижность проявляет ион  $\text{K}^+$ . Даже незначительное изменение параметров потенциала  $\varepsilon$  и  $\sigma$  приводит к существенным изменениям кривых диффузии и энергии активации (рис. 3–5 (справа) и рис. 6–8 (справа)) при всех исследуемых концентрациях. Можно увидеть, что способность диффузии для ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  резко уменьшается даже при незначительном увеличении эффективного диаметра иона  $\sigma$ .

**2.2. Формирование структуры.** Структура жидкостей обычно описывается функцией радиального распределения (ФРР)  $g(r)$ . Наиболее значимы и интересны ФРР для такого набора атомов, как  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+) - \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+) - \text{OW}$  и  $\text{OW} - \text{Cl}^-$ . Ниже приведены результаты ФРР, полученные в ходе МД-моделирования четырех моделей электролитов при всех изученных концентрациях, а также системы электролитов с измененными параметрами потенциала.

На рис. 9 показано структурное распределение в системе электролит–вода и особенности ФРР для пар атомов  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+) - \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ,

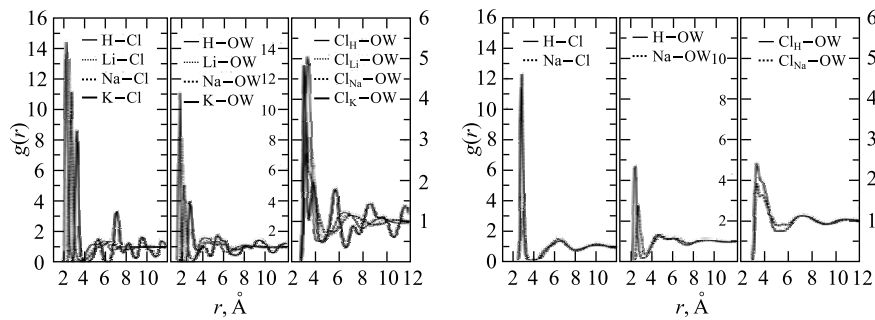


Рис. 9. ФРР  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+) - \text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+) - \text{OW}$  и  $\text{OW} - \text{Cl}^-$  при концентрации 16 моль/кг: слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

$\text{K}^+$ )–OW и OW– $\text{Cl}^-$ . Первый большой пик ФРП соответствует образованию контактной ионной пары, в то время как последующие пики — образованию разделенной ионной пары. Из рис. 9 (слева) видно, что поведение ФРП для пар атомов  $\text{H}^+$ – $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+$ – $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ – $\text{Cl}^-$  указывает на более упорядоченную структуру, чем для  $\text{K}^+$ – $\text{Cl}^-$ .

Первый большой пик на рис. 9 (слева) для пар атомов  $\text{H}^+$ – $\text{Cl}^-$  и  $\text{Li}^+$ – $\text{Cl}^-$  находится на расстоянии  $\sim 2,6$ – $2,7$  Å, а второй пик ФРП для  $\text{Li}^+$ – $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ – $\text{Cl}^-$  слабо выражен и расположен на расстоянии  $\sim 5$  Å. Для пары атомов  $\text{Na}^+$ – $\text{Cl}^-$  первый пик соответствует расстоянию  $\sim 2,81$  Å, второй наблюдается немного дальше чем 5 Å. А для пары атомов  $\text{K}^+$ – $\text{Cl}^-$  первый пик ФРП находится на расстоянии  $\sim 3,34$  Å, а второй — на расстоянии  $\sim 5,36$  Å. Для этих атомов наблюдаются несколько пиков сольватно разделенной ионной пары, которые характерны для плотной кристаллической фазы.

Из рис. 9 (слева) видно, что порядок расположения первых пиков, соответствующих контактной ионной паре, следующий:  $\text{H}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ . На рис. 9 (справа) показано поведение ФРП для  $\text{H}^+$ – $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ – $\text{Cl}^-$  с измененными параметрами потенциала, для которых характерен следующий порядок расположения первых пиков:  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ . Следует обратить особое внимание на поведение графиков для пар атомов  $\text{H}^+$ –OW и  $\text{Na}^+$ –OW, ФРП которых стала менее выражена. Таким образом, изменение параметров потенциала Леннарда-Джонса для ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  приводит к тому, что возникает слабое взаимодействие с кислородом воды, которое изменяет структуру связи между ионами электролитов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )– $\text{Cl}^-$  и ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )–OW (рис. 9 (справа)).

На рис. 10 (слева, справа) и 11 (слева, справа) аналогично показано структурное распределение и особенности ФРП для пар атомов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )– $\text{Cl}^-$ , ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )–OW и OW– $\text{Cl}^-$  при концентрациях системы

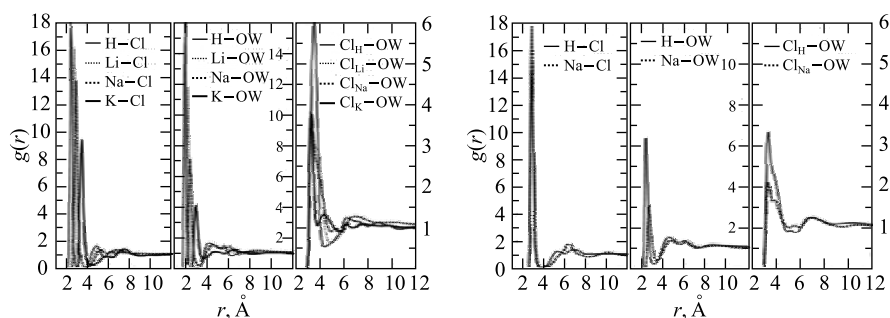


Рис. 10. ФРП ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )– $\text{Cl}^-$ , ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )–OW и OW– $\text{Cl}^-$  при концентрации 8 моль/кг: слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

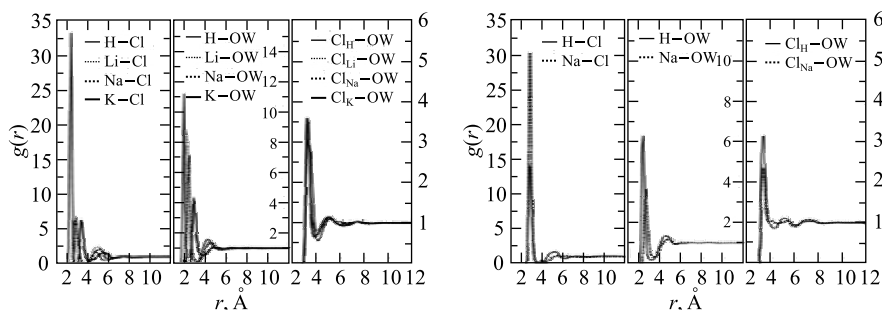


Рис. 11. ФРП  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)-\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)-\text{OW}$  и  $\text{OW}-\text{Cl}^-$  при концентрации 1 моль/кг: слева — параметры силового поля из вар. 1 [26], справа — из вар. 2 [6]

8 и 1 моль/кг соответственно. Поведение ФРП для пар атомов  $\text{Li}^+-\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+-\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$  также указывает на большую упорядоченность, чем для  $\text{K}^+-\text{Cl}^-$ . Расположение первого пика всех пар атомов для ФРП аналогично концентрации 16 моль/кг (рис. 9 (слева, справа)). Однако для пары атомов  $\text{K}^+-\text{Cl}^-$  ФРП при 8 и 1 моль/кг не имеет выраженного второго пика. Высота первых пиков, отвечающих образованию контактных ионных пар, значительно выше, чем при концентрации 16 моль/кг. Расположение первых пиков подчиняется ряду  $\text{H}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  (рис. 10 (слева)). На рис. 10 (справа) представлена ФРП для пар атомов  $\text{H}^+(\text{Cl}^-, \text{OW})$  и  $\text{Na}^+(\text{Cl}^-, \text{OW})$ , параметры потенциала которых были изменены. Для этих двух ионов наблюдается ослабление их взаимодействия с кислородом воды и изменение структуры связывания между  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)-\text{Cl}^-$  и  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)-\text{OW}$  (рис. 10 (справа) и 11 (справа)).

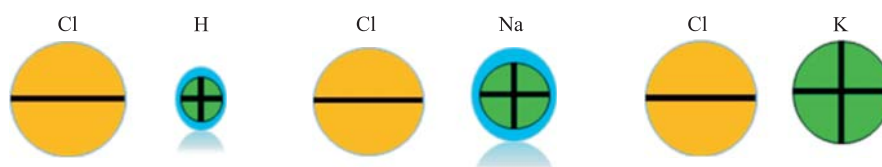
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе метода молекулярной динамики с использованием многоцелевого программного пакета DL\_POLY\_2.20 в настоящей работе были изучены динамические и структурные свойства выбранных систем электролитов при разных концентрациях. Для каждой из четырех систем ( $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ ) построены графики диффузии, функции радиального распределения (ФРП), а также рассчитана энергия активации в диапазоне температур от 300 до 600 К. Для двух моделей электролитов ( $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ) изменены параметры потенциала Леннард-Джонса. Рассмотрены три концентрации электролита по отношению к воде как к растворителю — 50:50 (16 моль/кг), 33:66 (8 моль/кг) и 4:96 (1 моль/кг).



Результаты МД-моделирования коэффициентов самодиффузии  $D$  для электролитов и молекул воды соответствуют определенному порядку  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$  при низких температурах и  $\text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  — при высоких. Похожая ситуация наблюдается и для иона  $\text{Cl}^-$ . Однако для молекулы воды поведение кривых диффузии с ростом температуры подчиняется следующему ряду:  $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+$ . Из всего вышеописанного можно сделать вывод, что молекулы воды более подвижны в системах  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$  и имеют значительно меньшую подвижность для систем  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ . При комнатной температуре поведение кривых диффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  схоже и коэффициенты диффузии выше, чем для ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{H}^+$ .

Кроме того, были смоделированы системы электролитов, для которых менялись параметры межйонных взаимодействий и эффективный диаметр иона. Такое изменение параметров межатомных взаимодействий (проиллюстрировано с помощью графиков ниже для  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  как голубоватая сфера вокруг иона) широко используется в МД-исследованиях для изучения жидкостей или конденсированных материалов с точки зрения корректировки точности метода. Изменение параметров взаимодействия, возможно, позволяет учитывать образование гибкой гидратной оболочки вокруг иона. Таким образом, создается больше возможностей для определения корреляции и соответствия ионных пар и размеров. Так, ионы — катионы и анионы с одинаковым валентным зарядом — могут образовывать устойчивую пару, если их размеры будут соизмеримы. При формировании биомолекул, например при взаимодействии белков с ионами и водой, образование ионных пар может оказывать существенное влияние на их термодинамическую стабильность. Например, белки в щелочных солях, физиологически присутствующие в организме человека, могут быть представлены в качестве молекулярной цепи, способствующей корреляции ионной пары и т. д.



Основываясь на результатах МД-моделирования систем электролитов, можно сделать вывод о том, что даже небольшое изменение параметров взаимодействия может значительно повлиять на поведение диффузии ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , рассмотренных в настоящей работе при варьирующихся параметрах. Способность диффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  резко уменьшается и после этого не меняется с ростом температуры. В то же время способность диффузии молекул воды увеличивается в системах  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ . На основе

полученных данных по ФРР для всех систем электролитов можно проследить поведение связи для атомов  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)-\text{Cl}^-$ ,  $(\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)-\text{OW}$  и  $\text{OW}-\text{Cl}^-$ , а также упорядоченность структуры. Для всех систем электролитов при трех различных концентрациях электролита и воды — 50:50 (1 ионная пара окружена 1 молекулой воды), 33:66 (1 ионная пара окружена 2 молекулами воды), 4:96 (1 ионная пара окружена 24 молекулами воды) была рассчитана энергия активации; также была доказана корреляция диффузии и структурных свойств ФРР.

Таким образом, системы электролитов, такие как  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ , служат основой для понимания большого количества явлений как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях (в биологии, химии и физике). Результаты исследования в настоящей работе, касающиеся энергетики (энергия активации) и структуры электролитов, можно использовать для исследования многих важных процессов, где присутствуют различные ионы. Главным образом необходимо отметить биомолекулярные взаимодействия и процессы, где моделирование электролитов играет центральную роль в качестве физиологической жидкости и т. д.

**Благодарности.** Данная работа была выполнена в рамках сотрудничества между ОИЯИ, RIKEN (Япония) и Университетом Кейо (Япония). Эта работа выполнена при поддержке JSPS (Japan Society for the Promotion of Science) и РФФИ (Российский фонд фундаментальных исследований), грант № 13-04-92100. МД-моделирование выполнено с помощью компьютерных программ, аппаратных средств и кластеров рабочих станций Центрального информационно-вычислительного центра ОИЯИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Collins K. D.* Sticky Ions in Biological Systems // Proc. National Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 5553–5557.
2. *Baldwin R. L.* How Hofmeister Ion Interactions Affect Protein Stability // Biophys. J. 1996. V. 71. P. 2056–2063.
3. *Cacace M. G., Landau E. M., Ramsden J. J.* The Hofmeister Series: Salt and Solvent Effects on Interfacial Phenomena // Q. Rev. Biophys. 1997. V. 30. P. 241–277.
4. *Kunz W., Lo Nostro P., Ninham B. W.* The Present State of Affairs with Hofmeister Effects. Curr. Opin // Colloid Interface Sci. 2004. V. 9. P. 1–18.
5. *Zhang Y. J., Cremer P. S.* Interactions between Macromolecules and Ions: The Hofmeister Series. Curr. Opin // Chem. Biol. 2006. V. 10. P. 658–663.
6. *Hess B., van der Vegt N. F. A.* Cationic Specific Binding with Protein Surface Charges // PNAS. 2009. V. 106, No. 32. P. 13296–13300.
7. *Joung I. S., Luchko T., Case D. A.* Simple Electrolyte Solutions: Comparison of DRISM and Molecular Dynamics Results for Alkali Halide Solutions // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 044103.

8. *Horinek D. et al.* Specific Ion Adsorption at the Air/Water Interface: The Role of Hydrophobic Salvation // *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 479. P. 173–183.
9. *Wick C.D., Danga L.X.* Simulated Surface Potentials at the Vapor-Water Interface for the KCl Aqueous Electrolyte Solution // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 024706.
10. *Sanz E., Vega C.* Solubility of KF and NaCl in Water by Molecular Simulation // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 014507.
11. *Khavrutskii I. V., Dzubiell J., McCammon J. A.* Computing Accurate Potentials of Mean Force in Electrolyte Solutions with the Generalized Gradient-Augmented Harmonic Fourier Beads Method // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 044106.
12. *Cummings O. T., Wick C. D.* Interfacial Behavior of Simple Inorganic Salts at the Air-Water Interface Investigated with a Polarizable Model with Electrostatic Damping // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 064708.
13. *Moučka F., Nezbeda I., Smith W. R.* Molecular Simulation of Aqueous Electrolytes: Water Chemical Potential Results and Gibbs–Duhem Equation Consistency Tests // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 124505.
14. *Koneshan S. et al.* Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4193–4204.
15. *Rasaiah J. C., Lynden-Bell R. M.* Computer Simulation Studies of the Structure and Dynamics of Ions and Non-polar Solutes in Water // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2001. V. 359. P. 1545–1574.
16. *Yui K., Sakuma M., Funazukuri T.* Molecular Dynamics Simulation on Ion-Pair Association of NaCl from Ambient to Supercritical Water // *Fluid Phase Equilibria.* 2010. V. 297. P. 227–235.
17. *Horsch M. et al.* Molecular Modelling and Simulation of Electrolyte Solutions, Biomolecules, and Wetting of Component Surfaces. <http://arxiv.org/abs/1305.4048v1>.
18. *Xin L., Dong G. L., Zhi Y. Z.* Molecular Dynamics Simulations of LiCl Association and NaCl Association in Water by Means of ABEEM/MM // *Sci. China Ser. B-Chem.* 2008. V. 51, No. 12. P. 1221–1230.
19. *Caleroa C., Faraudoa J., Aguilera-Arzob M.* Molecular Dynamics Simulations of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions // *Molecular Simulation.* 2011. V. 37, No. 2. P. 123–134.
20. *Ikeda T., Boero M., Terakura K.* Hydration of Alkali Ions from First Principles Molecular Dynamics Revisited // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 034501.
21. *Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P.* The Missing Term in Effective Pair Potentials // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 6269–6271.
22. *Robinson G. W. et al.* Water in Biology, Chemistry and Physics: Experimental Overviews and Computational Methodologies // *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics.* 1996. V. 9. P. 528.
23. *Kusalik P. G., Svishchev I. M.* The Spatial Structure in Liquid Water // *Science.* 1994. V. 265. P. 1219–1221.
24. *Forester T. R., Smith W.* DL\_POLY 2.0: A General-Purpose Parallel Molecular Dynamics Simulation Package // *J. Molecular Graphics.* 1996. V. 14, No. 3. P. 136–141.

25. *Yong C. W.* DL\_FIELD — A Force Field and Model Development Tool for DL POLY / Ed. R. Blake. CSE Frontiers // STFCs Computational Science and Engineering Department (CSED). 2010. P. 38–40.
26. *Brooks B. R. et al.* CHARMM: The Biomolecular Simulation Program // J. Comp. Chem. 2009. V. 30, No. 10. P. 1545–1614
27. *Li W., Chen C., Yang J.* Molecular Dynamics Simulation of Self-Diffusion Coefficient and Its Relation with Temperature Using Simple Lennard-Jones Potential // Heat Tran. Asian Res. 2008. V. 37, No. 2. P. 86–93.
28. *Cheatham T.E. (3rd), Young M.A.* Molecular Dynamics Simulation of Nucleic Acids: Successes, Limitations, and Promise // Biopolymers. 2000–2001. V. 56, No. 4. P. 232–256.
29. *Qian P., Yang Zh. Zh.* Application of the ABEEM/MM Model in Studying the Properties of the Water Clusters ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>*n*</sub> (*n* = 7–10) // Science in China. Ser. B: Chemistry. 2012. V. 50, No. 2. P. 190–204.

Получено 18 ноября 2013 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 16.01.2014.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,6. Тираж 175 экз. Заказ № 58157.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)