

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ХАРКІВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

О. М. КАЛУГІН
Я. В. КОЛЕСНИК

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
КОНДЕНСОВАНИХ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ**

Методичні вказівки з курсу



ХАРКІВ – 2006

УДК 544.272:544.35

ББК 24.5я7

К 17

*Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 11 від 16.12.2005 р.)*

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімічного матеріалознавства хімічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна В. В. Іванов;

кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ" М. М. Волобуєв

К 17 О. М. Калугін, Я. В. Колесник. **Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем:** Методичні вказівки з курсу.— Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2006.— 95 с.

Методичні вказівки містять опис лабораторних робіт зі спецкурсу "Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем". Перед описом лабораторних робіт вміщено анотацію та програму курсу, у додатку А наведено опис авторського програмного комплексу MDNAES (Molecular Dynamics of Non-Aqueous Electrolyte Solutions) (автори О. М. Калугін, М. М. Волобуєв, Я. В. Колесник), на якому базується практична частина спецкурсу.

Методичні вказівки складено у відповідності до навчальних програм фундаментальних, фаховоорієнтованих та спеціальних хімічних дисциплін. Призначено для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 544.272:544.35

ББК 24.5я7

© ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2006

© Калугін О. М., Колесник Я. В., 2006

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2006

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП..... | 4 |
| АНОТАЦІЯ ДИСЦИПЛІНИ | 5 |
| ПРОГРАМА КУРСУ | 7 |
| СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ | 8 |
| Лабораторна робота № 1..... | 11 |
| Лабораторна робота № 2..... | 18 |
| Лабораторна робота № 3..... | 23 |
| Лабораторна робота № 4..... | 29 |
| Лабораторна робота № 5..... | 38 |
| Лабораторна робота № 6..... | 43 |
| Лабораторна робота № 7..... | 50 |
| ДОДАТОК А | 61 |
| ДОДАТОК Б..... | 84 |
| ДОДАТОК В | 88 |
| ЛІТЕРАТУРА..... | 93 |

ВСТУП

Методичні вказівки містять опис лабораторних робіт зі спецкурсу "Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем", що викладається на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Перед описом лабораторних робіт вміщено анотацію та програму курсу, у додатку А наведено опис програмного комплексу MDNAES (Molecular Dynamics of Non-Aqueous Electrolyte Solutions) (автори О. М. Калугін, М. М. Волобуєв, Я. В. Колесник), на якому базується практична частина спецкурсу. У додатках Б та В наведено інформацію щодо фізико-хімічних властивостей деяких простих та молекулярних полярних рідин, а також зразки вхідних файлів для МД моделювання.

Кожна лабораторна робота складається з таких частин:

1. Теоретичні основи.
2. Завдання.
3. Опис та процедура виконання.
4. Приклад оформлення роботи.

При цьому передбачається, що студент (читач) знайомий з відповідними теоретичними положеннями стосовно тих аспектів мікроскопічної енергетики, структури та динаміки, що вивчаються у відповідній роботі.

Методичні вказівки призначено для широкого кола читачів, зацікавлених у знайомстві з основами МД моделювання та методикою його проведення, та можуть бути використані для самостійного вивчення цього потужного методу теоретичного дослідження речовини.

АНОТАЦІЯ ДИСЦИПЛІНИ

1. **Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем.**
2. Лектори: Калугін Олег Миколайович, доцент кафедри неорганічної хімії, Колесник Ярослав Валентинович, асистент кафедри неорганічної хімії.
3. Статус: нормативна.
4. Курс, семестр: V курс, 9-й семестр.
5. Кількість кредитів: 10. Усього 164 академічні години; лекцій – 36 годин, лабораторних занять – 54 години, планової індивідуальної роботи під керівництвом викладача – 64 години.¹
6. Підгрунття для вивчення: загальні дисципліни “Неорганічна хімія”, “Вища математика”, “Інформатика”, “Фізика”, “Фізична хімія”, “Квантова хімія”; спеціальні дисципліни “Статистична теорія рідин та електролітних розчинів”, “Математичні методи неорганічної хімії”.
7. Опис дисципліни (зміст, мета, структура): *Предметом* дисципліни є молекулярно-динамічне моделювання термодинамічних, структурних та динамічних (транспортних) властивостей конденсованих неупорядкованих систем – молекулярних рідин, аморфних тіл, рідких розчинів неелектролітів та електролітів. Науковими основами дисципліни є: атомно-молекулярне уявлення про будову речовини, квантово-хімічний опис мікроскопічних властивостей молекул та іонів й енергетики взаємодії між ними, статистично-механічний опис ансамблю мікроскопічних частинок. *Мета*: надати теоретичні основи комп’ютерного моделювання конденсованих неупорядкованих систем методом молекулярної динаміки та навчити практично застосовувати одержані знання для прогнозування властивостей конденсованих систем за інформацією про міжчастинкові взаємодії. *Зміст та структура*: програма дисципліни включає огляд основ методів моделювання конденсованих неупорядкованих систем та наступних 7 розділів: (1) Рівняння руху у фазовому просторі. Числові методи розв’язання рівнянь руху: алгоритм Верле, алгоритми для обертового руху. Рівняння руху для молекулярних систем. (2) Поняття МД комірки. Періодичні граничні умови. Міжчастинкові потенціали. Трактуювання кулонівських взаємодій в МД моделюванні. Внутрішні молекулярні потенціали. (3) Основні етапи МД моделювання. МД реалізація NVE, NVT та NPT ансамблів. (4) Аналіз результатів моделювання. Термодинамічні властивості МД системи: внутрішня енергія, температура, тиск. (5) Аналіз результатів моделювання. Аналіз структури молекулярних рідин та іон-молекулярних систем — електролітних розчинів. (6) Аналіз результатів

¹ Кількість кредитів та навчальних годин визначається щорічно згідно з навчальним планом.

моделювання. Динамічні та транспортні властивості в МД експерименті. Апарат часових кореляційних функцій, часів релаксації та коефіцієнтів дифузії. Оптимальні алгоритми їх обчислення. (7) МД моделювання колективних електричних, динамічних та структурно-динамічних характеристик.

8. Форми та методи навчання: лекції; лабораторні заняття; планова індивідуальна робота, вирішення проблемних задач.
9. Форма організації контролю знань: письмовий контроль лабораторних робіт (звіти); індивідуальний захист лабораторних робіт; усний екзамен у 9-му семестрі.

Критерії оцінювання.

А – впевнене володіння теоретичними основами МД моделювання, вміння сформулювати алгоритм моделювання необхідних властивостей заданої неупорядкованої системи, уміння побудувати модельний потенціал та вибрати адекватний ансамбль, уміння виконати МД моделювання та проаналізувати одержані результати;

В – добре володіння теоретичними основами МД моделювання, розуміння алгоритму моделювання необхідних властивостей заданої неупорядкованої системи, вміння побудувати модельний потенціал, вміння виконати МД моделювання та проаналізувати одержані результати;

С – володіння теоретичними основами МД моделювання, розуміння алгоритму моделювання необхідних властивостей заданої неупорядкованої системи, вміння виконати МД моделювання та проаналізувати одержані результати за заданим модельним потенціалом;

Д – володіння базовими основами МД моделювання, вміння вибрати адекватний ансамбль, виконати МД моделювання та проаналізувати одержані результати за заданим модельним потенціалом;

Е – мінімальне розуміння основ МД моделювання, вміння провести найпростіші розрахунки за допомогою існуючих МД програм.

Відповідність діючій державній системі: **А, В** – “відмінно”, **С, Д** – “добре”, **Е** – “задовільно”.

10. Навчально-методичне забезпечення:
 - програма;
 - робочий план вивчення дисципліни;
 - підручники;
 - довідники;
 - навчальні посібники кафедри; керівництва до виконання лабораторних робіт;
 - екзаменаційні білети;
 - авторський програмний комплекс MDNAES.
11. Мова викладання: російська та українська.

ПРОГРАМА

спецкурсу

«Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих
неупорядкованих систем»

ЕЛЕМЕНТИ СТАТИСТИЧНОЇ МЕХАНІКИ

Гносеологія мікроскопічних об'єктів. Динаміка та рівняння Гамільтона. Фазовий простір. Ергодична теорема та середні за часом. Фазовий ансамбль Гіббса. Функція розподілу.

Метод ансамблів Гіббса. Мікроканонічний, канонічний та великий канонічний ансамблі. Статистичний зміст температури. Поняття “термостат”. Термодинамічна еквівалентність канонічних розподілів. Розподіл Максвелла за імпульсами та швидкостями. Теорема про розподіл кінетичної енергії за ступенями свободи. Теорема про віріал системи.

Теорія класичних неідеальних систем. Наближення парних взаємодій. Прості парні модельні потенціали. Потенціали Леннард – Джонса. Часткові функції розподілу (ЧФР). Умови нормування ЧФР для ізотропних систем. Бінарна функція розподілу. Обчислення середніх бінарного типу з використанням апарату ЧФР.

Рівняння для ЧФР. Ланцюжок рівнянь Борна – Гріна – Івена. Суперпозиційне наближення Кірквуда. Потенціал середньої сили. Використання апарату ЧФР. Структура рідин та розчинів електролітів. Експериментальне визначення бінарної функції розподілу та структури рідин за даними розсіювання рентгенівських променів та нейтронів.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Методологія молекулярно-динамічного (МД) моделювання. Рівняння руху у фазовому просторі. Числові методи розв'язання рівнянь руху: алгоритм Верле, алгоритми для обертового руху. Рівняння руху для молекулярних систем – динаміка із обмеженнями та зберіганням геометрії молекул. Алгоритми SHAKE та RATTLE.

Поняття МД комірки. Періодичні граничні умови. Міжчастинкові потенціали. Одержання потенціалів за квантово-хімічними *ab initio* розрахунками. Наближення парних взаємодій. Атом-атомна схема. Короткодійчі потенціали. Радіус обрізання. Shift- та Shift-force потенціали. Трагування кулонівських взаємодій в МД моделюванні: потенціал зсунутої сили, метод реактивного поля, сума Евальда. Потенціали розтягування зв'язків, зміни кутів та торсіонні потенціали.

Основні етапи МД моделювання. Ініціалізація системи. Генерування початкових швидкостей для поступального та обертального рухів. Врівноваження системи. Ідентифікація термодинамічної рівноваги. МД реалізація NVE (мікροканонічний), NVT (канонічний) та NPT ансамблів.

Аналіз результатів моделювання. Термодинамічні властивості МД системи: внутрішня енергія, температура, тиск. Аналіз структури молекулярних рідин та іон-молекулярних систем – електролітних розчинів. Функції радіального розподілу, координаційні числа, геометрія сольватних оболонок іонів.

Динамічні та транспортні властивості в МД експерименті. Апарат часових кореляційних функцій. Час кореляції динамічного процесу. Авто- та крос-кореляційні функції. Оптимальні алгоритми їхнього обчислення. Автокореляційна функція швидкості центру мас молекули. Трансляційний коефіцієнт самодифузії молекул та іонів. Співвідношення Ейнштейна. Середньоквадратичне зміщення центру мас молекул та коефіцієнт дифузії. Орієнтаційні кореляційні функції. Автокореляційна функція дипольного моменту та кутової швидкості, їхні Фур'є образи, зв'язок з експериментальними обертальними, ІЧ та КР спектрами. Коливальні характеристики динаміки іонної сольватації.

МД моделювання колективних електричних, динамічних та структурно-динамічних характеристик. Макроскопічна діелектрична проникність. Кореляційні функції Ван Хофа. Електропровідність. В'язкість.

Список рекомендованої літератури

1. Керзон Х. Статистическая механика. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
2. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973. – 424 с.
3. Ван Кампен Н. Г. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 376 с.
4. Хилл Т. Статистическая механика. – М.: ИЛ, 1960. – 487 с.
5. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. – М.: Мир, 1965. – 308 с.
6. Исахара А. Статистическая физика. – М.: Мир, 1973. – 472 с.
7. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. – М.: Мир, 1987. – 381 с.
8. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
9. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
10. Юхновский И. Р., Куриляк И. И. Электролиты. – К.: Наукова думка, 1988. – 168 с.
11. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – Т. 1. – М.: Мир, 1978. – 405 с.

12. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – Т. 2. – М.: Мир, 1978. – 399 с.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. Н. Теоретическая физика. – Т. 5: Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 583 с.
14. Терлецкий Я. Г. Теоретическая механика. – М.: Мир, 1987. – 160 с.
15. Базаров И. Г., Геворкян Э. В., Николаев Н. П. Термодинамика и статистическая физика. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 311 с.
16. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. – М.: ФИЗМАТГИЗ, 1961. – 280 с.
17. Базаров И. Г., Геворкян Э. В., Николаев Н. П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 240 с.
18. Потт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
19. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 337 с.
20. Friedman H. L. A course in statistical Mechanics. – New Jersey: Prentice-Hall, 1985. – 341 p.
21. Евсев А. М., Френкель М. Я., Шинкарев А. П. Молекулярно-механическое моделирование в теории жидкостей // Физика и физико-химия жидкостей. Вып. 1. – М.: Изд. МГУ, 1972. – С. 125-150.
22. Лагарьков А. Н., Сергеев В. М. Метод молекулярной динамики в статистической физике // Успехи физ. наук. – 1978. – Т. 125. – Вып. 3. – С. 409-448.
23. Симкин Б. Я., Шейхт И. И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
24. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. – М.: Мир, 1990. – 351 с. (часть 1).
25. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 387 p.
26. Haile J. M. Molecular dynamics simulation. Elementary methods. – New York: John Wiley & Sons Inc., 1992. – 489 p.
27. Haberlandt V., Fritzsche S., Peinel G., Heinzinger K. Molekulardynamik. Grundlagen und Anwendungen. – Wisbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – 252 s.
28. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation. – San Diego: Academic Press, 1996. – 443 p.
29. Leach A. R. Molecular modeling. Principles and applications. – Essex: Addison Wesley Longman Limited, 1996. – 590 p.
30. Sadus R. J. Molecular simulation of fluids. Theory, algorithms and object-orientation. – Amsterdam: Elsevier, 1999. – 523 p.
31. Molecular Dynamics. From Classical to Quantum Methods / Ed. by P. B. Balbuena, J. M. Seminario // Theoretical and Computational Chemistry. – Vol. 7. – Amsterdam: Elsevier, 1999. – 946 p.

32. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. MDNAES: Программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики // Вест. Харьк. ун-та. Химия. – 1999. – № 454. – Вып. 4 (27). – С. 58-79.
33. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, А. К. Лященко и др.; Отв. ред. А. М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – 404 с.
34. Gubbins K. E., Quirke N. Molecular simulation and industrial application. – Amsterdam: OPA, 1996. – XI, 550 p.
35. Марч М., Тоси М.. Движение атомов в жидкости. – М.: Metallurgia, 1980. – 276 с.
36. Egelstaff D. A. An introduction to the liquid state. – Oxford: Clarendon Press, 1992. – XV, 390 p.
37. Колесник Я. В., Калугин О. Н., Волобуев М. Н. Новый алгоритм интегрирования уравнений движения жестких многоатомных молекул в методе молекулярной динамики // Хим. физика. – 2001. – Т. 20. – № 3. – С. 16-21.
38. Adya A. K., Kalugin O. N., Volobuev M. N., Kolesnik Ya. V. Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations // Mol. Phys. – 2001. – Vol. 99. – No. 10. – P. 835-854.
39. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. Молекулярно-динамическое моделирование микроструктуры и динамики ионной сольватации в диметилсульфоксиде: влияние заряда иона // Хим. физика. – 2002. – Т. 21. – № 7. – С. 16-29.
40. Калугин О. М., Колесник Я. В. Спектри автокореляційних функцій струму розчинів LiBF_4 в ацетонітрилі // Вісник Львів. ун-ту. – 2002. – Вип. 42. – Ч. 1. – С. 42-44.
41. Колесник Я. В., Калугин О. Н. Коллективное движение зарядов в растворах тетрафторбората лития в ацетонитриле // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 4. – С. 473-475.
42. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Структурные особенности сольватации и ассоциации LiClO_4 в метаноле // Журнал физ. химии. – 2003. – Т. 77. – № 6. – С. 1142-1144.
43. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Микроскопические модели трансляционной динамики ионов и молекул растворителя в электролитных растворах в метаноле // Вест. Харьк. ун-та. Химия. – 2003. – № 596. – Вып. 10 (33). – С. 23-29.
44. Kalugin O. N., Adya A. K., Volobuev M. N., Kolesnik Ya. V. Solvation of solvophilic and solvophobic ions in dimethyl sulphoxide: microscopic structure by molecular dynamics simulations // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 5. – No. 8. – P. 1536-1546.

Лабораторна робота № 1

Знайомство з методикою МД моделювання та програмним комплексом MDNAES

1. Теоретичні основи

Опис програмного комплексу MDNAES наведено в [додатку А](#).

Умовою застосування рівноважного МД є знаходження модельованої системи в стані термодинамічної рівноваги при заданих зовнішніх умовах (P , T , V). Для МД моделювання доведено, що модельована система з плином часу наближається до стану термодинамічної рівноваги (це твердження є аналогом другого закону термодинаміки для реальних систем).

Оскільки задача знаходження мікроскопічної конфігурації модельованої системи, сумісної із заданими зовнішніми параметрами, за складністю співставима з самим моделюванням, то початкову конфігурацію системи обирають, виходячи зі зручності програмування. Потім у процесі моделювання система самовільно приходить у рівноважний стан.

Таким чином, моделювання поділяється на три етапи: 1) створення (ініціалізація) системи, 2) врівноваження і 3) моделювання рівноважної системи. Важливим є визначення моменту, коли систему можна вважати рівноважною (тобто закінчення другого етапу). Для цього використовують незалежність (у середньому) від часу властивостей модельованої системи (наприклад внутрішньої енергії, температури). Найповільніше в процесі моделювання змінюється орієнтаційна структура полярних рідин, тому для оцінки рівноважності системи можна використовувати часову залежність квадрата сумарного дипольного моменту модельованої комірки як характеристику системи в цілому, що найбільш повільно релаксує.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання чистої рідини полярних молекул у NVT ансамблі при 25 °C. Рідину, модель молекули цієї рідини та міжмолекулярних взаємодій, а також кількість частинок у модельній системі, часовий крок інтегрування рівнянь руху та параметр термостата задає викладач. Густина та діелектричну проникність рідини беруть з [додатка \(табл. В.1\)](#). Файли `params.dat`, що містять описи моделей молекул, наведено в [додатку В](#). Приклад файлу `fint.dat` наведено в [додатку Б](#).

Для моделювання параметр `KCoul` у файлі `fint.dat` слід виставити рівним 2 (використовувати метод реактивного поля). Радіус обрізання для короткодіючих потенціалів покласти рівним половині довжини ребра модельної комірки.

Моделювання здійснити в три етапи: 1) створення нової системи, 2) врівноваження системи, 3) моделювання врівноваженої системи з метою перевірити правильність висновку щодо термодинамічної рівноваги модельованої системи. Викладач задає час моделювання для кожного етапу (наприклад 1, 100 і 200 пс відповідно). Виходячи з цих даних та величини часового кроку, слід самостійно обчислити кількість часових кроків моделювання для кожного етапу.

2.2. За результатами другого та третього етапів побудувати графіки часової залежності потенціальної енергії системи (U_{tot}) та десяткового логарифма квадрата дипольного моменту системи (M^2/V) та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги модельованої системи.

2.3. Експортувати всі рисунки в графічні файли в форматі *.jpg та імпортувати їх у звіт за лабораторною роботою (документ Microsoft Word [name.lw1.doc](#)). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини, параметрів стану (температура, густина) для системи, інформацію про етапи моделювання, а також зміст файлів `fint.dat` та `params.dat` для другого етапу моделювання.

2.4. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.5. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл [name.lw1.doc](#)) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами (приклад оформлення Л/Р № 1 див. нижче).

3. Опис та процедура виконання роботи

Для проведення моделювання застосовується програмний комплекс MDNAES. Файл `params.dat` для конкретної системи беруть у [додатку В](#) і використовують без змін. Оскільки файл `fint.dat`, наведений у [додатку Б](#), призначено для моделювання неполярної рідини, то для даної роботи в нього слід внести певні зміни.

Насамперед слід правильно вказати температуру (параметр `TMPRO`), густину рідини (параметр `DENS`) та її діелектричну проникність (параметр `Eps`). Також слід виставити параметр `KCoul=2`. Ключ `KSV` повинен бути увімкненим, оскільки передбачається моделювання при постійній температурі.

Параметр `NMOL` слід покласти рівним заданій кількості молекул. Оскільки в системі немає іонів, то слід виставити також параметри `NION_K = 0`, `NION_A = 0`, `NumInsKat = 0`, `NumInsAn = 0`.

Оскільки в процесі врівноваження системи обчислення будь-яких рівноважних властивостей не має сенсу, то ключі **KSTR** та **KCF** слід покласти рівними 0.

Параметр **SWRIT** для цієї та решти лабораторних робіт слід покласти рівним 10 000. Параметр **SPRNT** добирається так, щоб він не перевищував десятої частини величини параметра **NSTRUN**, але робити його більшим за 10 000, як правило не варто.

Параметри **NSTRUN**, **DELT** та **taw** виставляють згідно з завданням (за погодженням з викладачем) для кожного етапу моделювання.

Для першого етапу моделювання слід виставити ключ **KRS = 0**, для наступних – **KRS = 1**.

Програма повинна знаходитися разом із вхідними та вихідними файлами у директорії, виділеній для проведення цієї Л/Р (наприклад **LW1**). Після закінчення кожного етапу файли з результатами моделювання та вихідні файли слід скопіювати до спеціально створеної піддиректорії (для першого етапу це **START**, для другого – **EQUIL**, для третього – **RUN**). Після виконання Л/Р повинні залишитися такі файли:

| | | | |
|---------------|------------|------------|------------|
| ..\LW1\START\ | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | |
| ..\LW1\EQUIL\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat |
| | params.dat | report.log | result.dat |
| ..\LW1\RUN\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat |
| | params.dat | report.log | result.dat |

Після копіювання файлів результатів слід у робочій директорії перейменувати файл **co_out.dat** у **co_in.dat**, внести зміни у файл **fint.dat** та видалити всі файли, крім **co_in.dat**, **fint.dat**, **params.dat** та виконуваного файлу **MDNAES**.

Лабораторна робота № 1
Знайомство з методикою МД моделювання
та програмним комплексом MDNAES

Виконавець: Перший Д. Т.

Моделювана речовина – метанол. Модель молекули Н1.

Властивості рідини та параметри моделювання:

температура $T = 298.15$ К

густина $\rho = 786.6$ кг/м³

діелектрична проникність $\varepsilon = 32.7$

кількість молекул 216

часовий крок $\Delta t = 1$ фс.

Етапи моделювання: 1) 1 пс, 2) 100 пс, 3) 200 пс.

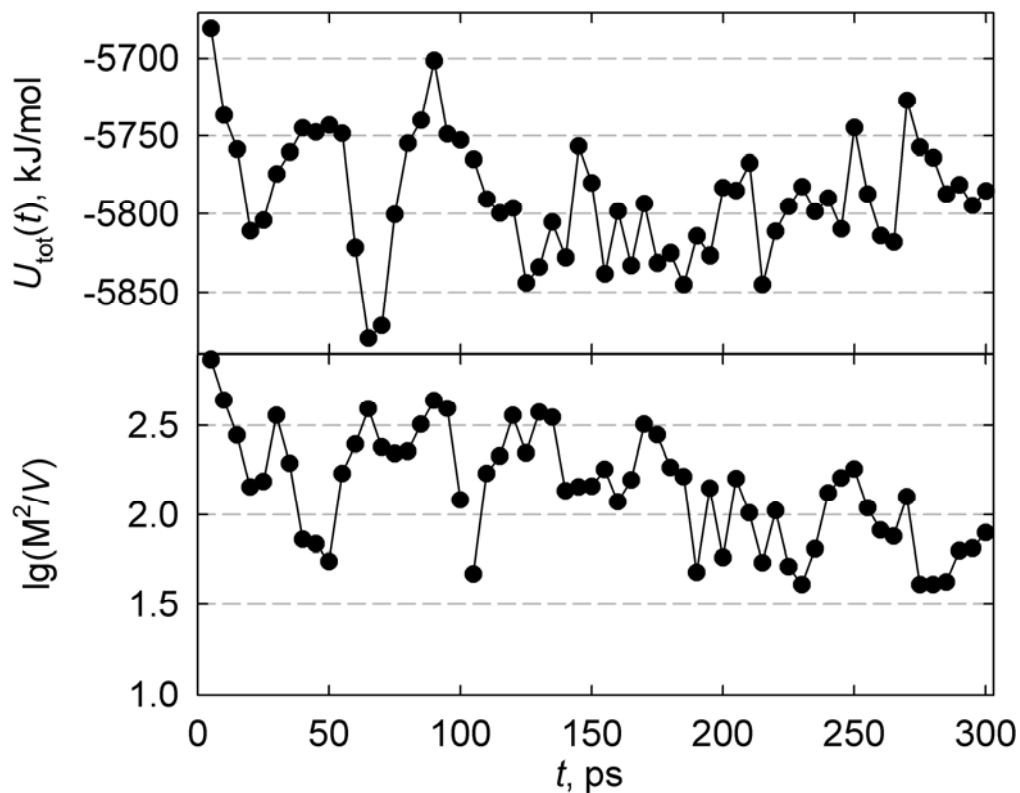


Рис. 1. Зміна повної енергії та квадрата дипольного моменту модельованої системи в процесі врівноваження для рідкого метанолу

Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем

```

===== FINT.DAT for version 2.10 =====

* Number of steps for this run          NSTRUN=      # 100000
* Number of solvent molecules           NMOL=        #   216
* Number of cations                     NION_K=      #    0
* Number of anions                      NION_A=      #    0
* Insert cation(s)                      NumInsKat    #    0
* Insert anion(s)                       NumInsAn     #    0

* Key of system multiplication
  0 - None, 2 - NMOL2 *= 8,
  3 - NMOL2 *= 27                        KDBL=        #    0

* Interval of energy printing           SPRNT=       #   5000
* Interval of interm. file writing       SWRIT=       #  10000
* Restart from saved configuration      KRS=         #    1
* Key of save and read statistics       KStat        #    0
* Cut-off radius                        RCUT_LJ, nm  #   1.35
* Electrostatic method
  0 - none
  1 - Shifted force
  2 - Reaction field                     KCoul        #    2

* Key of velocities scaling             KSV=         #    1
* Thermostat parameter                 taw, ps     #    0.5
* Dielectric constant of solvent        Eps          #   32.7
* Temperature of thermal bath           TMPRO, K    #  298.15
* Time step                             DELT, ps    #    0.001
* Density of system                     DENS,kg/m3  #   786.6
*      not used                          KConstrain  #    0
* Screen output mode : 0 - static text
  1 - dynamic text                       KScrOut     #    0
* Key for output testing information     KCoorOut    #    0

===== Calculation of properties =====

* Key of restore configuration          KLH=         #    0

* Key of "structure" properties         KSTR         #    0
* Key of RDF                           KRDF         #    1
* Interval of DF calculation            StepRDF      #   10
* Step for DF histograms                 DELTR, nm   #   0.002
* Calculate ions coordination numbers    KCoorNum    #    0
* Calculate molecular orientation as f(r) KMolOr     #    0
* Calculate orientation of molecules
  around ions                           KDSOR       #    0
* Calculate 3D distributions
  for ion(s)                             KDSHL       #    0
* Delta r for 3D distributions          StepRInShl, nm #   0.02

* Calculate dynamic properties          KCF=        #    0
* Calculate Legendre polinomials        KLegendre   #    1

```

| | | | |
|---|---------------|---|-------|
| * Calculate short CF for molecules | KShortMolCF | # | 0 |
| * Velocity ACF | KMol_Cvv | # | 1 |
| * Angle velocity ACF | KMol_Cww | # | 1 |
| * Force ACF | KMol_Cff | # | 0 |
| * Torque ACF | KMol_Cnn | # | 0 |
| * Short-ranged & Long-ranged forces CFs | KMol_Cfc | # | 0 |
| * Angle momentum ACF | KMol_Cll | # | 0 |
| * Angle velocity in molecular axes ACF | KMol_Cwc | # | 0 |
| * Cross CF $\langle V(0)W(t) \rangle$ | KMol_Cvw | # | 0 |
| | KMol_WcWc | # | 0 |
| | KMol_VcVc | # | 0 |
| | KMol_VcWc | # | 0 |
| | | | |
| * Calculate long CF for molecules | KLongMolCF | # | 0 |
| * Dipole momentum ACF | KDipMom | # | 1 |
| * Main vector ACF | KMainVect | # | 1 |
| * Dipole momentum of the cell ACF | KDipBox | # | 0 |
| * Molecular axes ACFs | KMol_Axes | # | 0 |
| * Mean displacement | KMol_RCM | # | 0 |
| | | | |
| * Calculate short CF for ions | KShortIonCF | # | 0 |
| * Velocity ACF | KIon_Cvv | # | 1 |
| * Angle velocity ACF | KIon_Cww | # | 1 |
| * Force ACF | KIon_Cff | # | 0 |
| * Torque ACF | KIon_Cnn | # | 0 |
| * Short-ranged & Long-ranged forces CFs | KIon_Cfc | # | 0 |
| * Angle momentum ACF | KIon_Cll | # | 0 |
| * Angle velocity in molecular axes ACF | KIon_Cwc | # | 0 |
| * Cross CF $\langle V(0)W(t) \rangle$ | KIon_Cvw | # | 0 |
| | KIon_WcWc | # | 0 |
| | KIon_VcVc | # | 0 |
| | KIon_VcWc | # | 0 |
| | | | |
| * Calculate long CF for ions | KLongIonCF | # | 0 |
| * Molecular axes ACFs | KIon_Axes | # | 0 |
| * Mean displacement | KIon_RCM | # | 1 |
| | | | |
| * Calculate time life molecules shell | KTimeLife | # | 0 |
| | TimeLifeTSize | # | 1001 |
| | TimeLifeMult | # | 10 |
| * Calculate shear viscosity | KSVisc | # | 0 |
| | SViscTSize | # | 5001 |
| | SViscMult | # | 5 |
| * Electric conductivity | KConduct | # | 0 |
| | ConductTSize | # | 4001 |
| | ConductMult | # | 5 |
| * Calculate van Hove functions $G(r,t)$ | KSTCF | # | 0 |
| * size of t-dimension for $G(r,t)$ | STCF_TSIZE | # | 1 |
| * time multiplier for $G(r,t)$ | StepSTCF | # | 20 |
| * step in r-dimension for $G(r,t)$, nm | STCF_DELTR | # | 0.002 |
| * output format for $G(r,t)$: 0 - print separate files | | | |

Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем

```
for each atoms pair,          1 - print to single file #      1

* Interval for short CF calculation      StepShortCF #      5
* ----- long CF -----              StepLongCF #      10
* Maximal size of CF histogram          CorrelSize #     1001

===== It is recommended to calculate all radii from RDF =====
* Radius of cation's FSS                 RSHL[0], nm #     0.723
* Radius of cation's SSS                 RSHL[1], nm #     0.991
* Radius of anion's FSS                  RSHL[2], nm #     0.58
* Radius of anion's SSS                  RSHL[3], nm #     1.02

* Maximal distance in contact ion pair   RSHL[4], nm #     0.45
```

PARAMS.DAT

```
//      MeOH molecule model by Haughney (H1 model)
//      name      mass      charge      sigma, nm  epsilon, kJ/mol
#atom Ho   1.007947    0.431    LJ    0.000    0.000;
#atom O    15.99943   -0.728    LJ    0.3083   0.731169;
#atom Me   15.034941   0.297    LJ    0.3861   0.757859;
#atom Li    6.941      1         LJ    0.2073   0.0676;
#atom Cl-  35.4527    -1         LJ    0.486    0.168;

#rigid_molecule MeOH 3
  #site Ho   0.08961035  0          0.03003539;
  #site O    0           0          0;
  #site Me   0           0          -0.14246;

  #mainVect  1  -1  0;
  #cationCoordinationCenter 0          1          0;
  #anionCoordinationCenter  1          0          0;
;

#rigid_cation Li+ 1
  #site Li  0  0  0;
  #coordinationCenter 1;
;
```

Лабораторна робота № 2

Порівняння структури одноатомних рідин та кристалів

1. Теоретичні основи

Одними з найпростіших характеристик структури твердих тіл та рідин є функція радіального розподілу (ФРР) $g_{ij}(r)$ та поточне координаційне число (КЧ) $n_{ij}(r)$, що визначаються як:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{N_j}, \quad (1)$$

$$n_{ij}(r) = \frac{N_j - \delta_{ij}}{V} \int_0^r 4\pi r'^2 g_{ij}(r') dr'. \quad (2)$$

де r – відстань між атомами, $N_{ij}(r)$ – середня кількість атомів сорту j у шарі товщиною Δr на відстані r від заданого атома, N_j – загальна кількість атомів сорту j , V – об'єм системи.

Найбільш імовірні міжатомні відстані визначаються як положення максимумів на відповідних ФРР. Як правило становить інтерес найбільш імовірна відстань між сусідніми атомами. Вона дорівнює положенню першого максимуму на ФРР.

КЧ в межах першої координаційної сфери дорівнює середній кількості атомів певного типу (j), що знаходяться на відстані, не більшій за радіус координаційної сфери, від заданого атома (i). Радіус визначається як положення першого мінімуму на ФРР.

У цій роботі пропонується обчислити ФРР та КЧ для одноатомних рідин та відповідних їм кристалів. Як модельний потенціал міжатомних взаємодій використовується потенціал Леннард – Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

із параметрами ε та σ , що відповідають модельованій речовині.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання двох систем: одноатомної рідини та твердої речовини – кристалу, що відрізняються густиною та температурою. Параметри потенціалу Леннард – Джонса ε та σ , що

відповідають модельованій речовині в рідкому стані, а також температуру та густину беруть в [табл. Б.1](#) за вказівкою викладача. Для другої системи приймають температуру значно нижчою за експериментальне значення температури плавлення (приблизно на 30 °C) та збільшену (приблизно на 10 %) густину порівняно із густиною рідини. Кількість атомів (частинок) у системах (64, 125 або 216), а також кількість часових кроків моделювання слід узгодити з викладачем відповідно до виділеного часу на роботу та можливостей персонального комп'ютера.

2.2. За результатами першого етапу моделювання (врівноваження системи) побудувати графіки часової залежності повної енергії системи (див. Л/Р № 1) та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги у відповідних системах.

2.3. За результатами другого етапу моделювання побудувати графіки ФРР $g(r)$ та поточних КЧ $n(r)$. Визначити найбільш імовірні міжатомні відстані та КЧ для рідини та кристалу в межах першої координаційної сфери. Останній ідентифікувати за положенням першого мінімуму на відповідних ФРР.

Зробити висновки щодо зміни структури модельованих систем при фазовому переході.

2.4. Експортувати всі рисунки в графічні файли у форматі *.jpg та імпортувати їх до звіту за лабораторною роботою (документ Microsoft Word [name.lw2.doc](#)). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини, параметрів молекул та потенціалів взаємодії, параметрів стану (температура, густина) для кожної системи, інформацію про етапи моделювання, найбільш імовірні міжатомні відстані та координаційні числа в межах першої координаційної сфери (приклад оформлення роботи див. нижче).

2.5. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.6. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл [name.lw2.doc](#)) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами.

3. Опис та процедура виконання роботи

Для проведення моделювання застосовується програмний комплекс MDNAES. Моделювання проводиться для кожної системи у два етапи: врівноваження системи (дивись Л/Р № 1) та обчислення ФРР та КЧ. Усі результати моделювання та допоміжні файли розміщують у директоріях ".\LIQUID" для рідини та ".\SOLID" для твердого тіла. Для кожної системи в піддиректорії "START" розміщують результати врівноваження, а в

піддиректорії "RDF" – повний протокол обчислення ФПП. Наприклад, для рідкої системи повинні залишитися такі файли:

```
..\LIQUID\RDF\  co_in.dat      co_out.dat      fint.dat
                params.dat    report.log     result.dat
                rcn.dat      rdf.dat
```

Для обчислення ФПП достатньо провести моделювання протягом 50 000 – 100 000 часових кроків.

Після закінчення моделювання будують графіки ФПП $g(r)$ та поточних координаційних чисел $n(r)$. Величини $g(r)$ знаходяться у файлі `rdf.dat`. Для одержання величин $n(r)$ слід колонки файлу `rcn.dat` безпосередньо перед побудовою графіків помножити на $N-1$ (де N – кількість атомів у модельованій системі).

Файл "RDF.JNB" із графіками, розміщений у директорії "..\RESULTS", повинен мати дві секції із назвами "RDF" та "RCN", у яких будуються графіки для ФПП та $n(r)$ відповідно.

Приклад файлу `params.dat` наведено у [додатку Б](#). Для конкретної модельованої системи у файлі `params.dat` слід змінити назви типу атомів (у [додатку Б](#) – це "Ar") та молекул (наприклад – "Ar"), а також молярну масу та параметри Леннард – Джонса ε та σ .

Порядок створення та врівноваження системи описано у Л/Р № 1. У файлі `fint.dat` слід задати правильні значення температури (поле `TMPRO`), густини (поле `DENS`), часового кроку (поле `DELTA`) та кількості частинок (поле `NMOL`). Діелектричну проникність (поле `Eps`) системи слід виставити рівною 1. Значення поля `KCoul` повинно дорівнювати 0 – для цієї модельованої системи електростатичні взаємодії не враховуються (так слід чинити, якщо всі частинки модельованої системи не мають зарядів, дипольних, та вищих мультипольних моментів).

Після врівноваження системи та копіювання всіх необхідних файлів у директорію "..\START" готуються файли для обчислення ФПП. Для цього файл `co_out.dat` перейменовують у `co_in.dat`, змінюють файл `fint.dat` та видаляють зайві файли (після цього в робочій директорії повинні залишитися лише файли `co_in.dat`, `fint.dat`, `params.dat` та файл `mdnaes2.exe`). Файли `co_in.dat`, `fint.dat`, `params.dat` копіюють у директорію "..\RDF".

Для обчислення ФПП у файл `fint.dat` вносять такі зміни: виставляють ключі `KSTR = 1`, `KRDF = 1`, `StepRDF = 10`, `DELTR = 0.002`, `KCoorNum = 0`, `KMolOr = 0`, `KDSOR = 0`, `KDSHL = 0`. Також виставляють кількість часових кроків моделювання (поле `NSTRUN`) та ключ `KStat = 1`. Приклад файлу `fint.dat` для обчислення ФПП наведено у [додатку Б](#).

Лабораторна робота № 2 Порівняння структури рідкого та твердого аргону

Виконавець: Сміливий О. А.

Параметри потенціалу Леннард – Джонса: $\sigma = 0.3405$ нм, $\varepsilon = 0.998$ кДж/моль.

Атомна маса: $M(\text{Ar}) = 39.94$ г/моль.

Кількість молекул у модельованій системі: 216.

Параметри стану:

$$T = 80 \text{ К}, \rho = 1400 \text{ кг/м}^3 \text{ (рідина),}$$

$$T = 50 \text{ К}, \rho = 1650 \text{ кг/м}^3 \text{ (кристал).}$$

Моделювання: врівноваження – 100 000 кроків (250 пс), обчислення ФРР – 200 000 кроків (500 пс).

Найбільш імовірна відстань між найближчими сусідами становить 0.370 нм у рідині та 0.374 нм у кристалі.

Радіус першої координаційної сфери – 0.53 та 0.47 нм відповідно.

кЧ становить 12.6 та 12.0 для рідини та кристалу відповідно.

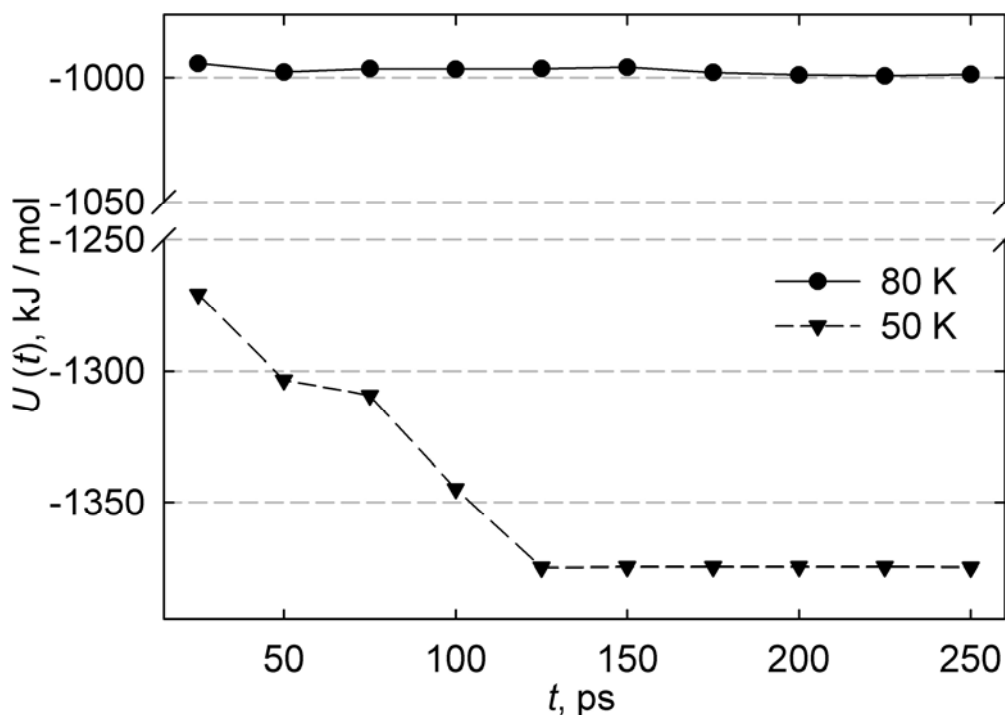


Рис. 1. Зміна повної енергії модельованої системи в процесі врівноваження для рідкого та кристалічного аргону

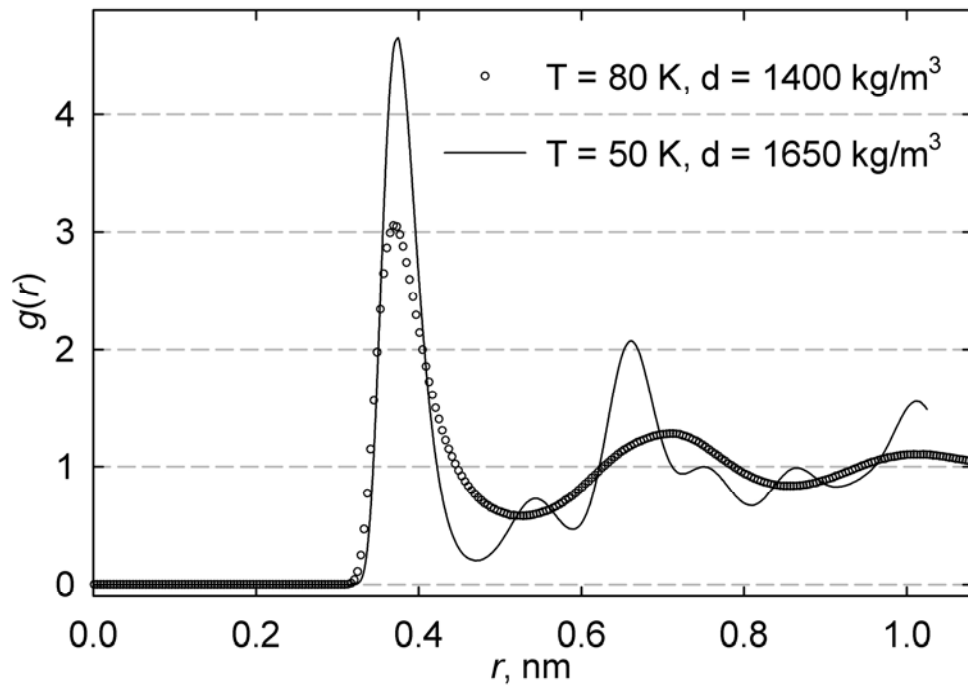


Рис. 2. ФРР Ar-Ar у рідкому та кристалічному аргоні

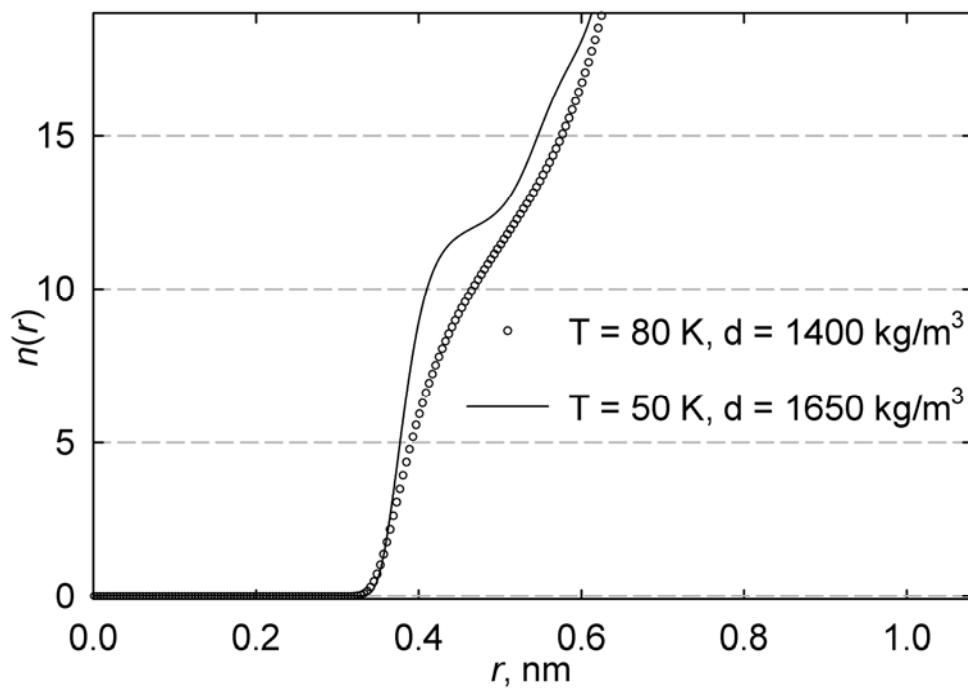


Рис. 3. Поточні координаційні числа атомів Ar у рідкому та кристалічному аргоні

Висновки з роботи:

1. Рідкий та кристалічний аргон має щільно упаковану кристалічну структуру на коротких міжатомних відстанях (< 0.5 нм).
2. Поблизу температури плавлення мікроскопічна структура (за ФРР та КЧ) мало відрізняється для рідини та кристалу.

Лабораторна робота № 3 Орієнтаційна 3D (3-вимірна) структура молекулярних рідин

1. Теоретичні основи

Класичною інтегральною характеристикою відносної орієнтації полярних молекул у рідкій фазі є фактор Кірквуда g_K :

$$g_K = \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{N\mu^2} = \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle V}{V\mu^2 N}, \quad (4)$$

де $\langle \mathbf{M}^2 \rangle$ – середній квадрат дипольного моменту сферичної області, що має об'єм V і містить N молекул, μ – дипольний момент ізольованої молекули рідини. В МД моделюванні остання величина відповідає дипольному моменту модельної молекули.

Фактор Кірквуда пов'язаний із діелектричною проникністю за формулою Онзагера:

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{9\varepsilon} = \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{9\varepsilon_0 V k T}, \quad (5)$$

де ε – статична діелектрична проникність середовища.

Рівняння (5) застосовують для обчислення діелектричної проникності рідин у комп'ютерному моделюванні.

Полярні молекули, що знаходяться в рідкому діелектрику, поляризують останній. Поляризований діелектрик створює електричне поле (так зване реактивне поле), яке діє на молекули, збільшуючи їх дипольний момент. Таким чином, середній дипольний момент молекул у рідині більший за дипольний момент молекул у вакуумі. Із врахуванням цього ефекту **рівняння (5)** замінюється на рівняння Онзагера – Кірквуда – Фреліха:

$$\frac{9\varepsilon_0 k T (\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} V_m = g_K \mu_0^2, \quad (6)$$

де $V_m = V/N$ – об'єм рідини, що припадає на одну молекулу,

ε_∞ – діелектрична проникність рідини при безмежній частоті (деформаційна діелектрична проникність),

μ_0 – дипольний момент молекули розчинника у вакуумі.

Величина ε_∞ описує деформаційний внесок у загальну діелектричну проникність рідкого діелектрика і може бути визначена експериментально. Однак на практиці для її обчислення застосовують емпіричне співвідношення

$$\varepsilon_\infty = 1.1n_D^2, \quad (7)$$

де n_D – коефіцієнт заломлення рідини на частоті жовтої лінії (D) натрію.

Більш детальну мікроскопічну картину можна одержати, аналізуючи розподіли кутів між напрямками дипольних моментів сусідніх молекул.

Розподіл косинусів кутів між характеристичними векторами та напрямками дипольного моменту молекул розчинника як функція відстані між центрами зарядів молекул ($\sum_i r_i |q_i| / \sum_i |q_i|$) або між центрами мас молекул ($\sum_i r_i m_i / \sum_i m_i$) визначається (на прикладі дипольного моменту) як

$$p(\cos \theta, r) = \frac{P(\cos \theta \leq \cos(\angle \mu \mu) < \cos(\theta + \Delta \theta))}{\cos \theta - \cos(\theta + \Delta \theta)}, \quad (8)$$

де $\angle \mu \mu$ – кут між напрямками дипольного моменту двох молекул, відстань між центрами зарядів яких дорівнює r , P – імовірність (оцінена як частота появи).

Вибір розподілу косинусів $p(\cos \theta, r)$ обумовлено тим, що за відсутності орієнтаційних кореляцій ця величина не залежить від θ .

Величини $p(\cos \theta, r)$ допомагають досліджувати структуру полярної рідини, зокрема, визначати структуру молекулярних асоціатів.

Як характеристичні вектори молекул, окрім вектору дипольного моменту, можуть бути вибрані також напрямки найбільш полярних зв'язків, які найбільшою мірою визначають анізотропію міжмолекулярних взаємодій в молекулярних рідинах.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання чистої рідини при заданій температурі. Густина та деякі інші характеристики ряду рідин наведено в [табл. В.1](#). Параметри моделей молекул цих рідин наведено в [табл. В.2](#), а зміст файлів `params.dat` для кожної моделі наведено в [додатку В](#).

Моделювану речовину, тип моделі молекул та параметри (температура, кількість частинок, а також кількість часових кроків), при яких здійснюється моделювання, взяти у викладача.

Моделювання здійснюють у два етапи: а) створення та врівноваження системи і б) обчислення необхідних характеристик.

2.2. За результатами першого етапу моделювання (врівноваження системи) побудувати графіки часової залежності потенціальної енергії системи та десяткового логарифма квадрата дипольного моменту системи (дивись Л/Р № 1) та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги у відповідних системах.

2.3. За результатами другого етапу моделювання побудувати графіки розподілу кутів між характеристичними векторами та векторами дипольних моментів сусідніх молекул від відстані між молекулами. Визначити наявність асоціатів із паралельною чи антипаралельною орієнтацією молекул у рідині.

Обчислити діелектричну проникність за **формулою (5)** та фактор Кірквуда для модельної системи за **формулою (4)**.

Обчислити фактор Кірквуда з експериментальних даних (**формула (6)**).

Порівняти обчислену та експериментальну величину діелектричної проникності, а також обчислені двома способами фактори Кірквуда.

Зробити висновки щодо структури міжмолекулярних асоціатів у рідині.

2.4. Експортувати всі рисунки в графічні файли у форматі *.jpg та імпортувати їх в звіт за лабораторною роботою (документ Microsoft Word [name.lw3.doc](#)). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини, параметрів молекул та потенціалів взаємодії, параметрів стану (температура, густина), інформацію про етапи моделювання, модельовану та експериментальну величини діелектричної проникності, фактор Кірквуда, обчислений із експериментальних даних та за результатами МД моделювання (приклад оформлення роботи див. нижче).

2.5. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.6. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл [name.lw3.doc](#)) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами.

3. Опис та процедура виконання роботи

Для проведення моделювання застосовується програмний комплекс MDNAES. Моделювання проводять у два етапи: врівноваження системи (дивись Л/Р № 1) та обчислення необхідних властивостей. У директорії "..\START" розміщують результати врівноваження, а в директорії "..\RUN" – повний протокол обчислення властивостей. Наприклад, у директорії "..\RUN" повинні залишитися такі файли:

| | | | |
|------------|------------|-----------|------------|
| co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| report.log | result.dat | Molor.dat | |

Достатньо провести моделювання протягом 100 000 – 200 000 часових кроків.

Після врівноваження системи та копіювання всіх необхідних файлів у директорію ".\START" готуються файли для обчислення необхідних властивостей. Для цього файл co_out.dat перейменовують у co_in.dat, змінюють файл fint.dat та видаляють зайві файли (після цього в робочій директорії повинні залишитись лише файли co_in.dat, fint.dat, params.dat та файл mdnaes2.exe). Файли co_in.dat, fint.dat, params.dat копіюють у директорію ".\RUN".

Для обчислення орієнтаційних кореляцій між молекулами в чистій рідині у файлі fint.dat слід виставити ключі KSTR = 1 та KMolOr = 1.

Після закінчення роботи програми результати обчислень містяться у файлах report.log, result.dat, Molor.dat.

Файл Molor.dat містить 4 колонки: відстань (у нм), $\cos\theta$ (COS), розподіли для векторів дипольного моменту (DipMom) та характеристичних векторів (MainVect). Для кожної відстані дано розподіл косинусів кутів між відповідними векторами молекул.

Фактор Кірквуда обчислюють за **формулою (4)** із результатів МД моделювання, величину $\langle \mathbf{M}^2 \rangle / V$ беруть із файлу result.dat. Її розмірність – у $\text{Д}^2 / \text{нм}^3$ (Д – дебай). Із експериментальних даних фактор Кірквуда обчислюють за **формулою (6)**, де $\epsilon_\infty = 1.1n_D^2$. При цьому слід врахувати, що $1 \text{ Д} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Відносну діелектричну проникність за результатами МД моделювання обчислюють за **формулою (5)**.

Приклад оформлення звіту про лабораторну роботу № 3

Лабораторна робота № 3

Орієнтаційна 3D (3-вимірна) структура рідкого метанолу

Виконавець: Доля А. Л.

Модель молекули метанолу – "HI" .

Властивості рідини та параметри моделювання:

температура $T = 298.15$ К, густина $\rho = 786.37$ кг/м³,

діелектрична проникність $\varepsilon = 32.66$, $\varepsilon_\infty = 2.86$,

дипольний момент молекули $\mu = 1.70$ Д (у вакуумі), 2.33 Д (модельної молекули).

Моделювання: врівноваження – 200 пс, обчислення властивостей – 1.5 нс.

Результати моделювання

| | МД | Експеримент |
|--|-------|-------------|
| $\langle \mathbf{M}^2 \rangle / V$, Д ² /нм ³ | 172.9 | -- |
| $\langle \mathbf{M}^2 \rangle / 9\varepsilon_0 V kT$ | 5.845 | -- |
| ε | 26.8 | 32.66 |
| g_K | 2.15 | 1.82 |

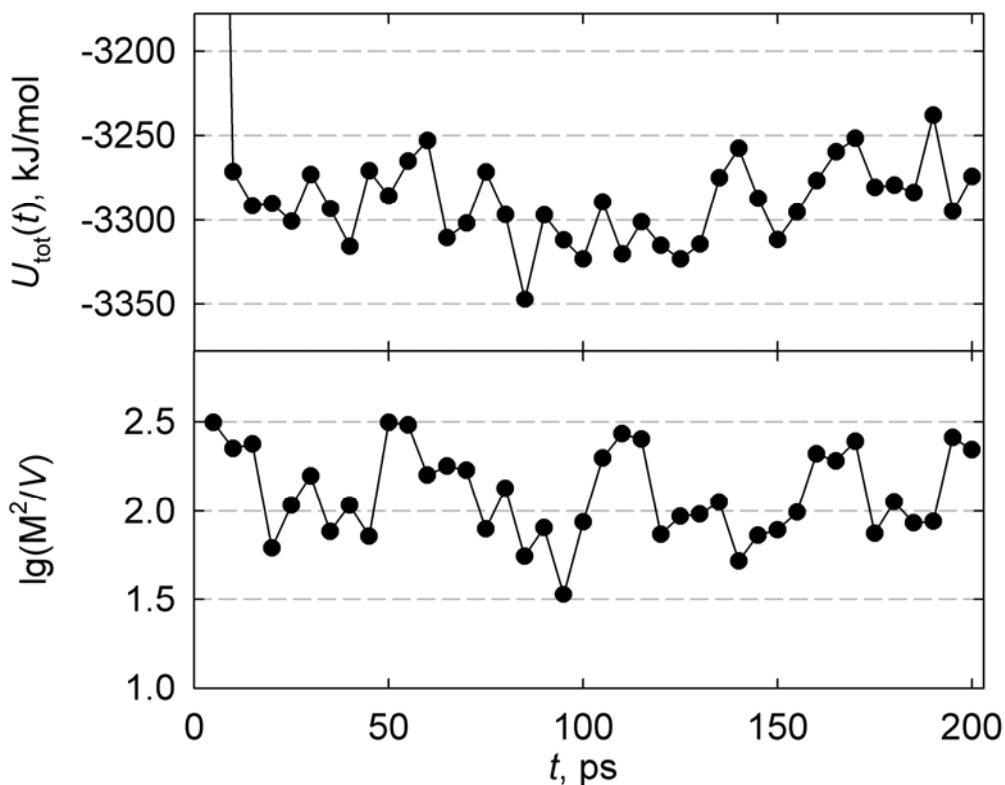


Рис. 1. Зміна повної енергії та квадрата дипольного моменту модельованої системи в процесі врівноваження для рідкого метанолу

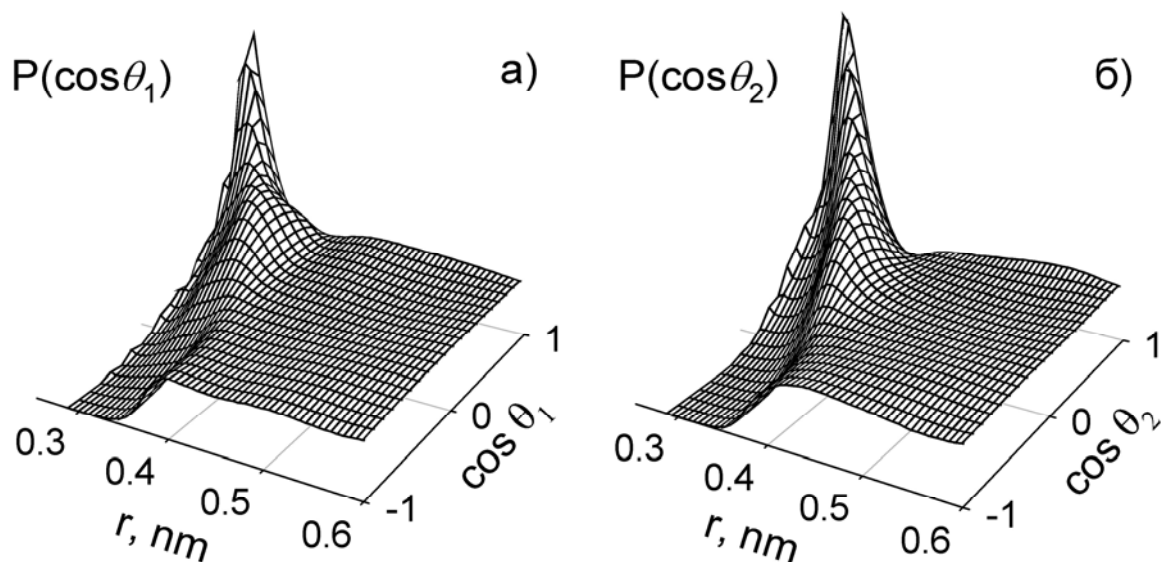


Рис. 2. Розподіл косинусів кутів між напрямками дипольних моментів (а) і зв'язків ОН (б) молекул метанолу в залежності від відстані між їхніми центрами мас при 25 °С

Висновки з роботи:

Виходячи зі значень фактора Кірквуда (> 1) та вигляду функцій розподілу можна зробити висновок, що для рідкого метанолу при $T = 298.15$ притаманне утворення дипольних асоціатів переважно з паралельною орієнтацією дипольних молекул.

Лабораторна робота № 4

Мікроструктура сольватних оболонок іонів

1. Теоретичні основи

Для дослідження структури сольватних оболонок застосовують такі мікроскопічні характеристики:

- атом-атомні ФРР та поточні координаційні числа;
- розподіл координаційних (сольватних) чисел іонів;
- проекції розподілу координаційних центрів молекул розчинника навколо іонів;
- розподіл орієнтацій молекул розчинника в першій сольватній оболонці (ПСО) іонів;
- залежність середньої орієнтації молекул розчинника від відстані до іона.

Для іона в розчині можна виділити першу, а інколи і другу сольватні оболонки. Молекула належить першій сольватній оболонці (ПСО) іона, якщо відстань від її координаційного центру до координаційного центру іона не перевищує радіусу ПСО (за радіус ПСО обирають положення першого мінімуму на відповідній ФРР). Молекула належить другій сольватній оболонці (ДСО) іона, якщо вона не належить ПСО цього іона й відстань від її координаційного центра до координаційного центра іона не перевищує радіусу ДСО (за радіус ДСО обирають положення другого мінімуму на відповідній ФРР). Як координаційний центр молекули за катіоном (аніоном) обирають центр, що має пік на ФРР на найменшій відстані від іона. Для координації за катіоном це, як правило, атом, що має найбільш від'ємний парціальний заряд. Для багатоатомних іонів за координаційний центр доцільно взяти їх геометричний центр (наприклад, для BF_4^- – атом В).

Атом-атомні ФРР та поточні координаційні числа обчислюють аналогічно тому, як це викладено в описі Л/Р № 2.

Обчислені з ФРР КЧ є середніми за часом величинами. Для багатьох іонів число молекул у сольватних оболонках з часом змінюється й існує розподіл координаційних чисел. Цей розподіл може бути досить широким, особливо для слабо сольватованих іонів.

Розподіл проекцій координаційних центрів молекул розчинника, що належать ПСО іона, на площину, яка задається за спеціальними правилами, дозволяють робити певні висновки щодо просторової (3D) будови сольватної оболонки іона. Такі розподіли будують у системі координат, початок якої суміщено із центром іона, вісь **Z** направлено до координаційного центра однієї з молекул ПСО, вісь **Y** лежить у площині, що проходить через вісь **Z** та координаційний центр другої молекули, а вісь **X** задається як векторний

добуток векторів \mathbf{Z} та \mathbf{Y} . Для полегшення обробки та інтерпретації результатів будують дві проекції на площину \mathbf{XY} – з верхньої ($z > 0$) та нижньої ($z < 0$) частин простору. Якщо іон має лінійну будову, то за вісь \mathbf{Z} обирається лінія, на якій лежать його атоми. Якщо іон має нелінійну будову (наприклад, BF_4^-), то як осі \mathbf{X} , \mathbf{Y} і \mathbf{Z} обирають відповідні осі інерції іона.

Розподіл орієнтацій молекул розчинника в ПСО іонів будується за аналогією до [рівняння \(8\)](#), але не враховується залежність від відстані. В цьому разі будуються розподіли для таких кутів:

θ_1 – кут між напрямком дипольного моменту молекули та вектором, спрямованим із координаційного центра іона до координаційного центра молекули,

θ_2 – кут між характеристичним вектором молекули та вектором, спрямованим із координаційного центра іона до координаційного центра молекули.

Залежність середньої орієнтації молекул розчинника від відстані до іона визначається як

$$\langle \cos \theta_i \rangle(r), \quad (9)$$

де θ_i введено вище (θ_1 або θ_2),

r – відстань від координаційного центра іона до координаційного центра молекули.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання безмежно розведеного розчину (системи, що складається з одного іона та заданої кількості молекул розчинника) при заданій температурі. Густина та діелектричну проникність системи покласти рівними відповідним величинам для чистого розчинника ([табл. В.1](#)). Параметри моделей молекул та приклади оформлення файлу `params.dat` див. у Л/Р № 3. Параметри моделей іонів наведено у додатку ([табл. В.3](#)).

Моделювану речовину, тип моделі молекул та параметри (температура, кількість частинок, а також кількість часових кроків моделювання), при яких здійснюється моделювання, задає викладач.

Моделювання здійснюють у три етапи: а) створення та врівноваження системи, б) обчислення ФРП та визначення меж сольватних оболонок іонів і в) обчислення необхідних характеристик.

2.2. За результатами першого етапу моделювання (врівноваження системи) побудувати графіки часової залежності десятичного логарифма квадрата

дипольного моменту системи (див. Л/Р № 1) та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги у відповідних системах.

2.3. За результатами другого етапу моделювання побудувати графіки ФРР іон – атоми молекул розчинника. Визначити, який атом молекули розчинника є координаційним центром для вибраного іона та внести відповідні зміни до файлу `params.dat`. Визначити положення перших двох максимумів та мінімумів ФРР іон – координаційний центр молекули. Побудувати графіки поточних КЧ $n(r)$ іон – атоми молекул розчинника.

Визначити межі ПСО та ДСО іона та внести відповідні зміни до файлів (`fint.dat`) третього етапу моделювання.

2.4. За результатами третього етапу моделювання побудувати графіки розподілу КЧ іона за ПСО та ДСО, графіки $p(\cos\theta_i)$ та $\langle\cos\theta_i\rangle(r)$ для дипольного моменту та характеристичного вектора молекул розчинника, графіки розподілу проєкцій координаційних центрів молекул розчинника, що належать ПСО іона.

Зробити висновки щодо мікроструктури ПСО та ДСО іона.

2.5. Експортувати всі рисунки в графічні файли у форматі `*.jpg` та імпортувати їх у звіт про лабораторну роботу (документ Microsoft Word `name.lw4.doc`). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини, параметрів молекул та іонів, параметрів стану (температура, густина), інформацію про етапи моделювання, вибір координаційного центра молекули, положення перших екстремумів на ФРР іон – координаційний центр молекули (приклад оформлення роботи див. нижче).

2.6. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.7. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл `name.lw4.doc`) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами.

3. Опис та процедура виконання роботи

Для проведення моделювання застосовують програмний комплекс MDNAES. Моделювання проводять у три етапи: врівноваження системи (дивись Л/Р № 1), обчислення ФРР та поточних КЧ і визначення меж сольватних оболонок, обчислення інших характеристик.

У директорії `"..\START"` розміщують результати врівноваження, у директорії `"..\RDF"` – результати обчислення ФРР, у директорії `"..\RUN"` – повний протокол обчислення решти властивостей.

Після виконання роботи повинні залишитися такі файли (для системи 1 катіон – молекули розчинника):

| | | | | |
|-----------|--------------|-----------------|--------------|------------|
| ..\START\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | | |
| ..\RDF\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | rdf.dat | rcn.dat |
| ..\RUN\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | rdf.dat | rcn.dat |
| | coordnum.dat | DisAboutKat.dat | DistrCos.dat | |
| | OrVect.dat | | | |

За результатами другого етапу моделювання будуються графіки $g_{ij}(r)$ та $n_{ij}(r)$ не для всіх пар атомів, що наведені у файлах `rdf.dat` та `rcn.dat`, а лише для тих, що необхідні для визначення меж сольватних оболонок (див. завдання). Так, для системи Li^+ – метанол будують графіки для пар атомів Li-H, Li-O та Li-Me, для системи ClO_4^- – метанол – Cl-H, Cl-O та Cl-Me (для ClO_4^- координаційним центром іона вважається атом Cl).

Після побудови графіків обирають координаційний центр молекули за відповідним іоном (при цьому може знадобитися внесення змін у файл `params.dat`). Як правило, серед побудованих графіків ФРР координаційний центр іона – координаційний центр молекули має перший пік найближче до початку координат.

Для збільшення точності визначення положення екстремумів на ФРР інколи необхідно попередньо згладити ці функції засобами, що їх надає програма побудови графіків функцій, або іншими програмами.

Визначені положення першого та другого мінімумів є радіусами першої та другої сольватних оболонок. Їх вносять у файл `fint.dat`, призначений для третього етапу моделювання, у поля `RSHL[0]` та `RSHL[1]`, якщо моделюють розчин із катіоном, або `RSHL[2]` та `RSHL[3]`, якщо моделюють розчин із аніоном.

Для обчислення структурних властивостей у файлі `fint.dat` слід виставити такі ключі: `KSTR = 1`, `KRDF = 1`, `KCoorNum = 1`, `KDSOR = 1`, `KDSHL = 1`.

Файл `DisAboutKat.dat` (`DisAboutAn.dat`) містить чотири колонки: x та y у координатах (у нм), розподіли для верхньої (`AboveKat` або `AboveAn`) та нижньої (`BelowKat` або `BelowAn`) частин простору.

Файл `DistrCos.dat` містить залежності $p(\cos\theta_i)$ від $\cos\theta$. Відповідні графіки слід будувати від величини θ (тобто в координатах $\theta - P(\cos\theta_i)$), яку обчислюють як $\arccos(\cos\theta)$.

Файл `OrVect.dat` містить залежності $\langle \cos\theta_i \rangle(r)$.

Лабораторна робота № 4

Мікроструктура сольватних оболонок іона Li^+ в метанолі при 298.15 К

Виконавець: Моделенчук Р. І.

Моделювана система: $1 \text{ Li}^+ + 215 \text{ MeOH}$ (модель *HI*), $T = 298.15 \text{ К}$.

Моделювання: врівноваження – 500 пс, обчислення ФРП – 750 пс, обчислення структурних властивостей – 10 000 пс, часовий крок $\Delta t = 1 \text{ фс}$.

Координаційний центр молекули MeOH за катіоном – атом O.

$r_1^{\max} = 0.201 \text{ нм}$, $r_1^{\min} = 0.293 \text{ нм}$, $r_2^{\max} = 0.421 \text{ нм}$, $r_2^{\min} = 0.495 \text{ нм}$.

Середнє КЧ іона за ПСО становить 4.2, за ДСО – 4.9.

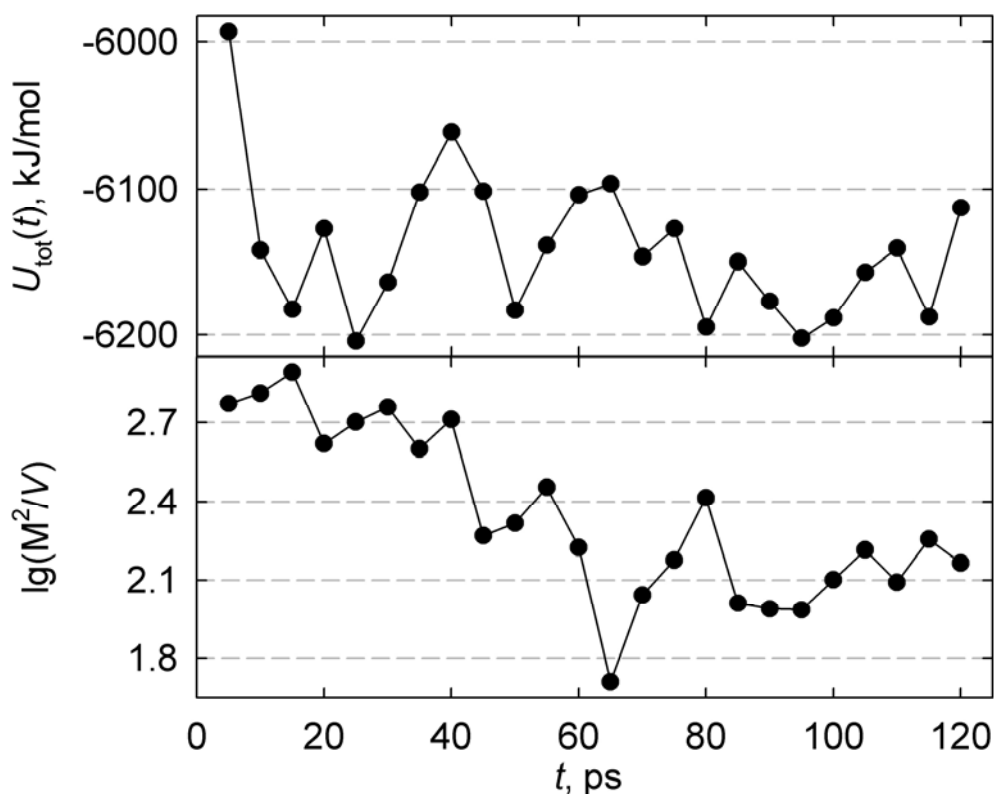


Рис. 1. Зміна повної енергії та квадрата дипольного моменту модельованої системи в процесі врівноваження для системи $1 \text{ Li}^+ - 215 \text{ MeOH}$

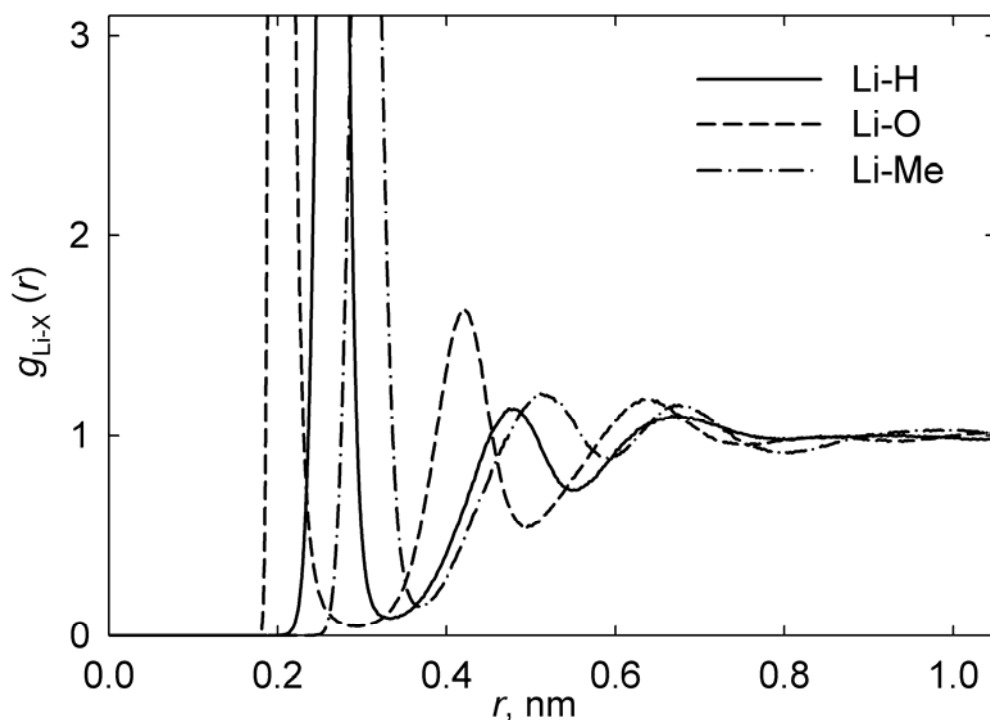


Рис. 2. ФРР Li^+ – атоми молекул MeOH у безмежно розведених розчинах

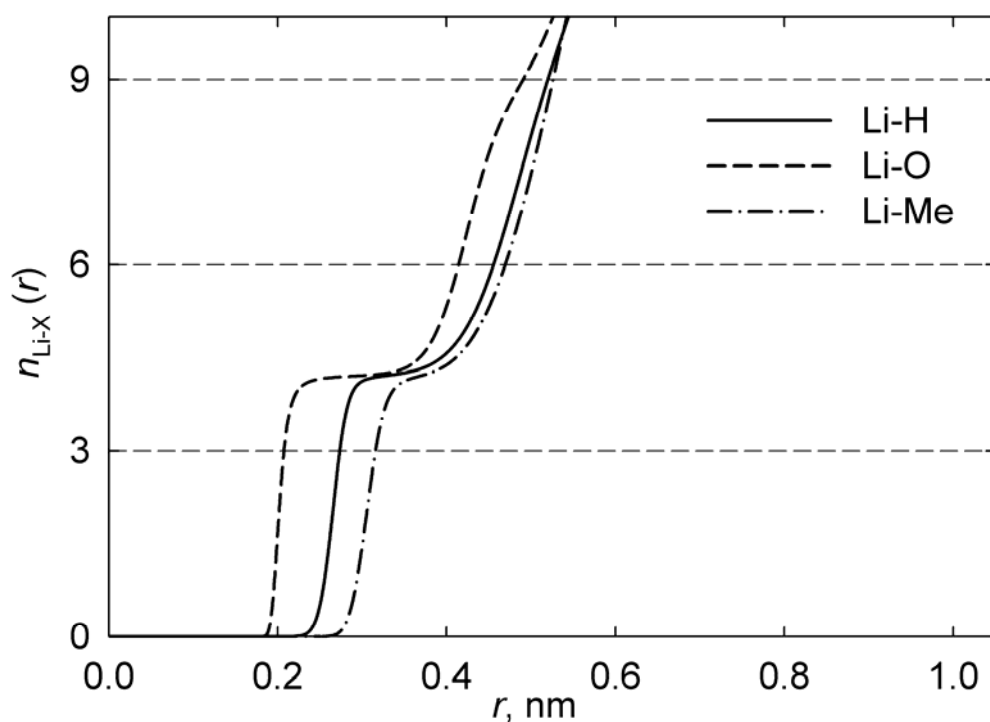


Рис. 3. Поточні координаційні числа Li^+ – атоми молекул MeOH у безмежно розведених розчинах

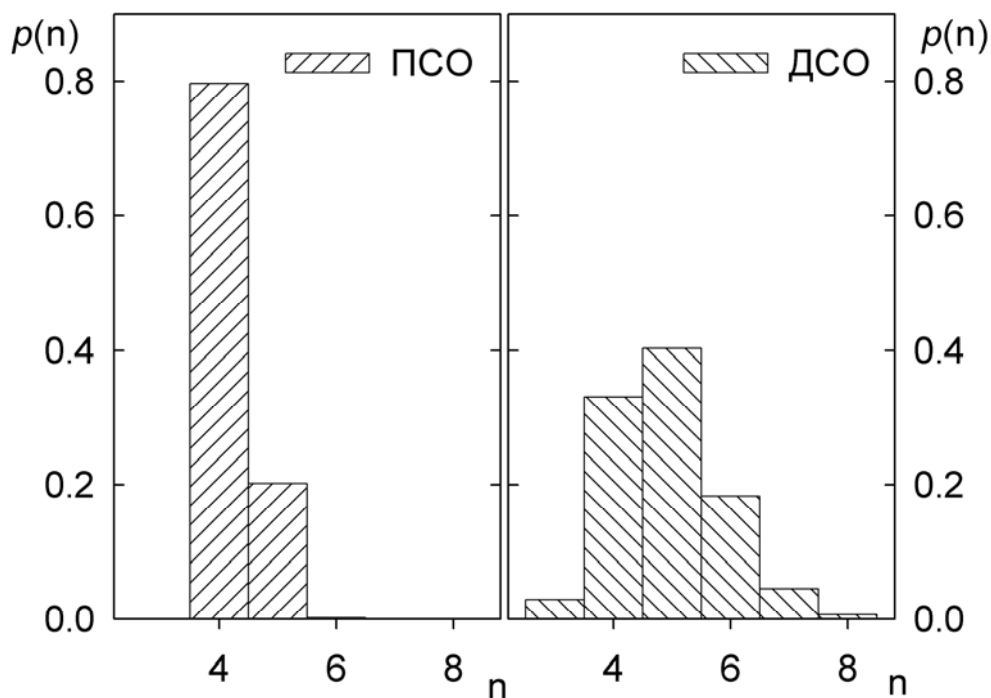


Рис. 4. Розподіл координаційних чисел Li^+ у безмежно розведених розчинах у метанолі за сольватними оболонками

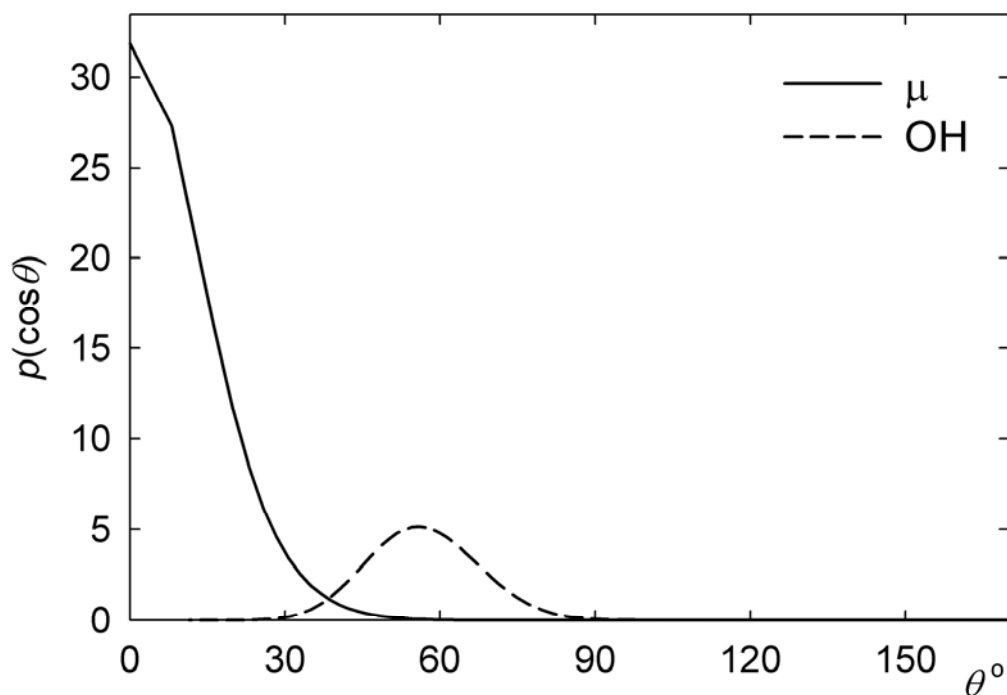


Рис. 5. Розподіли $p(\cos\theta_1)$ (μ) та $p(\cos\theta_2)$ (ОН) орієнтації характеристичних векторів молекул MeOH у PCO Li^+ у безмежно розведених розчинах у метанолі

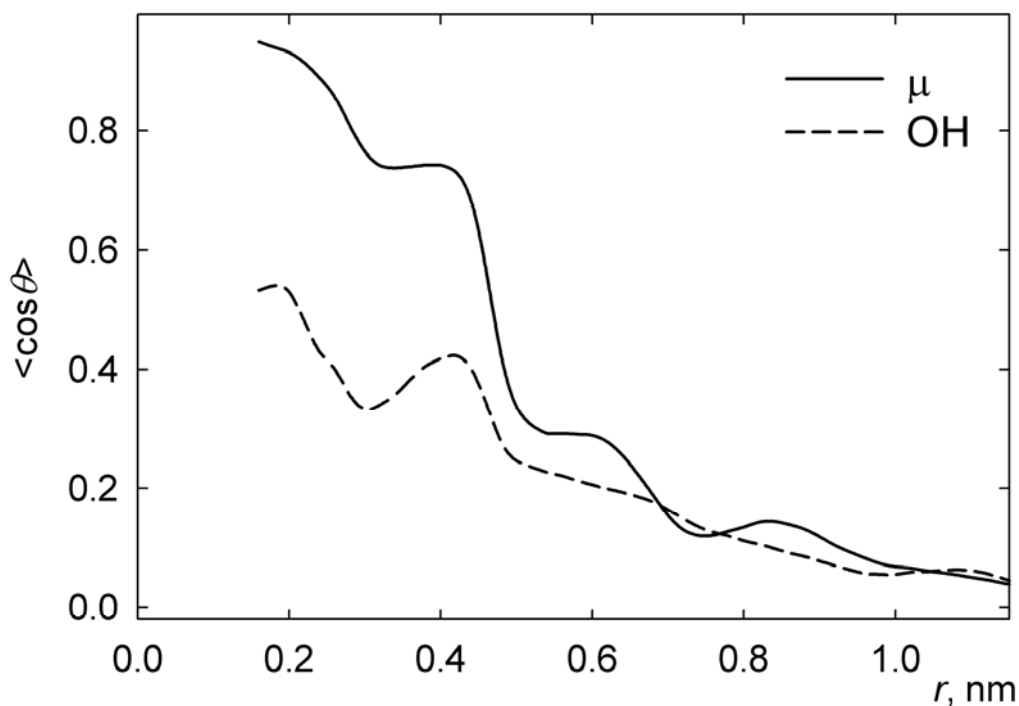


Рис. 5. Залежність середньої величини $\cos\theta$ для θ_1 (μ) та θ_2 (OH) орієнтації характеристичних векторів молекул MeOH навколо Li^+ від відстані до іона

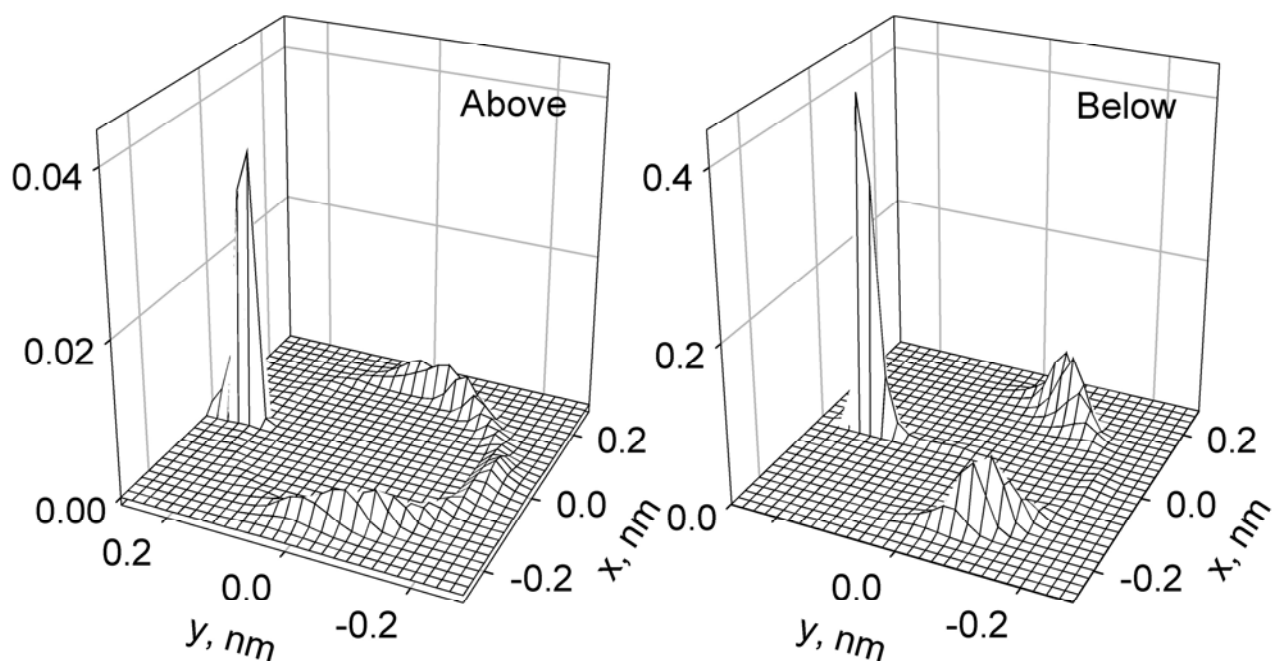


Рис. 6. Розподіл проєкцій координаційних центрів молекул MeOH, що належать ПСО Li^+ , на площину

Висновки з роботи:

1. ПСО Li^+ в MeOH добре виражена ($g_{\text{LiX}}(r_1^{\text{min}}) \rightarrow 0$, n_{LiX} має плато, вузький розподіл КЧ).
2. Середня величина КЧ іона Li^+ в ДСО мало відрізняється від КЧ в ПСО, що вказує на наявність інтенсивних анізотропних взаємодій між молекулами MeOH з ПСО та ДСО (за рис. 4).
3. Молекули MeOH в ПСО Li^+ орієнтуються до іона переважно векторами дипольного моменту (рис. 5).
4. Інтенсивний вплив катіона на розчинник спостерігається в межах 0.5 нм (за рис. 1, 5).
5. Просторове розташування молекул MeOH в ПСО близьке до тетраедричного (за рис. 6).

Лабораторна робота № 5
Термодинамічні характеристики молекулярних рідин
та сольватації іонів

1. Теоретичні основи

Зміна ентальпії випаровування рідини $\Delta_{\text{vap}}H$ визначається як зміна ентальпії при ізотермічному переході рідина – газ (на 1 моль речовини):

$$\Delta_{\text{vap}}H = H_g - H_l, \quad (10)$$

де H_g – ентальпія газу, H_l – ентальпія рідини. Використовуючи термодинамічне співвідношення $H = U + pV$, **рівняння (10)** можна представити у вигляді

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}U + p\Delta_{\text{vap}}V. \quad (11)$$

Як правило об'єм газу значно перевищує об'єм такої ж кількості рідини, а отже, у **рівнянні (11)** зміна об'єму при випаровуванні приблизно дорівнює об'єму газу:

$$\Delta_{\text{vap}}V \approx V_g. \quad (12)$$

Для спрощення обчислень газову фазу можна розглядати як ідеальний газ. Таке наближення є досить точним для більшості молекулярних рідин при температурах, далеких від критичної температури. Застосовуючи **рівняння (11–12)** та рівняння стану ідеального газу $pV = nRT$, одержимо

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}U + RT. \quad (13)$$

Зміною ентальпії сольватації іона є зміна ентальпії у процесі $(\text{іон})_g + (\text{розчинник})_l \rightarrow (\text{сольватований іон у розчиннику})_l$, де кількість частинок залишається незмінною. Вважається, що у фазі $(\text{іон})_g$ іони перебувають у гіпотетичному стані ідеального газу (взаємодії між іонами відсутні), а символом $(\text{сольватований іон у розчиннику})_l$ позначено розчин, у якому також виключено міжіонні взаємодії.

Для обчислення зміни ентальпії сольватації іона також знехтуємо об'ємом рідини порівняно із об'ємом газу і одержимо таку формулу:

$$\Delta_{\text{solv}}H = U_{I+M} - \frac{N}{N'}U_M - RT, \quad (14)$$

де U_{I+M} – внутрішня енергія системи 1 іон + N молекул,
 U_M – внутрішня енергія рідкого розчинника з N' молекул.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання чистого розчинника (N молекул) та безмежно розведеного розчину, що містить заданий іон ($N - 1$ молекул + 1 іон). Густину та діелектричну проникність другої системи покласти рівними відповідним величинам для чистого розчинника (табл. В.1). Параметри моделей молекул та приклади оформлення файлу `params.dat` див. у Л/Р № 3. Параметри моделей іонів наведено у додатку (табл. В.3).

Моделювану речовину, моделі молекул й іонів та параметри (температура, кількість частинок, а також кількість часових кроків моделювання), при яких здійснюється моделювання, задає викладач.

Моделювання здійснюють у два етапи: а) створення та врівноваження системи, б) обчислення термодинамічних характеристик.

2.2. За результатами першого етапу моделювання (врівноваження систем) побудувати графіки часової залежності десяткового логарифма квадрата дипольного моменту системи (див. Л/Р № 1) та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги у відповідних системах.

2.3. За результатами другого етапу моделювання обчислити зміну ентальпії випаровування для чистої рідини (формула (13)) та зміну ентальпії сольватації іона (формула (14)).

2.5. Експортувати всі рисунки в графічні файли у форматі `*.jpg` та імпортувати їх до звіту про лабораторну роботу (документ Microsoft Word `name.lw5.doc`). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини, параметрів молекул та іонів, параметрів стану (температура, густина), інформацію про етапи моделювання, а також величини, що використовуються для обчислення за формулами (12, 13) (приклад оформлення роботи див. нижче).

2.6. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.7. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл `name.lw5.doc`) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами.

3. Опис та процедура виконання роботи

Моделювання здійснюють аналогічно до того, як це описано у Л/Р № 3–4, але у файлі `fint.dat` ключі, що регулюють обчислення структурних та динамічних характеристик, повинні бути вимкнені: $KSTR = 0$, $KCF = 0$.

Для проведення моделювання в директорії, виділеній для виконання Л/Р, створюють дві піддиректорії: "..\SOLVENT" – для моделювання розчинника та "..\ION" – для розчину. У кожній із цих директорій повинні знаходитися піддиректорії "..\START" та "..\RUN" із результатами першого та другого етапів моделювання.

Для чистого розчинника величина $-\Delta_{var}U$ дорівнює зміні потенційної енергії системи (на моль молекул) при фазовому переході газ – рідина і міститься у файлі **result.dat**, колонка "Upot". Для обчислень слід брати середню величину, що знаходиться вкінці файлу в рядку "<X>". Розмірність цієї величини – кДж/моль (молекул).

Для розчину іона величина U_{I+M} міститься у файлі **result.dat** для розчину, колонка "Utot", її розмірність – кДж/моль. Величина U_M міститься у файлі **result.dat** для розчинника, колонка "Utot", її розмірність – кДж/моль (на 1 моль модельованих систем, а не молекул!).

Лабораторна робота № 5

Термодинамічні характеристики рідкого метанолу та зміна ентальпії сольватації іона Li^+ в метанолі

Виконавець: Кунагол І. Н.

Моделювані системи: i) 216 MeOH (модель *HI*), $T = 298.15$ К;
ii) 1 Li^+ + 215 MeOH (модель *HI*), $T = 298.15$ К.

Модель Li^+ : $\sigma = 0.2073$ нм, $\varepsilon = 0.0676$ кДж/моль, заряд – +1.

Моделювання: врівноваження – 200 пс (чистий метанол) та 120 пс (1 Li^+ + 215 MeOH), обчислення термодинамічних властивостей – по 500 пс для кожної системи, часовий крок $\Delta t = 1$ фс.

Термодинамічні характеристики метанолу: $U_{\text{pot}} = -33.893$ кДж/моль, теплота випаровування $\Delta_{\text{vap}}H = 36.4$ кДж/моль.

Термодинамічні характеристики сольватації: $U_{I+M} = -6140.1$ кДж/моль, $U_M = -5718.3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{soln}}H(\text{Li}^+) = -451$ кДж/моль.

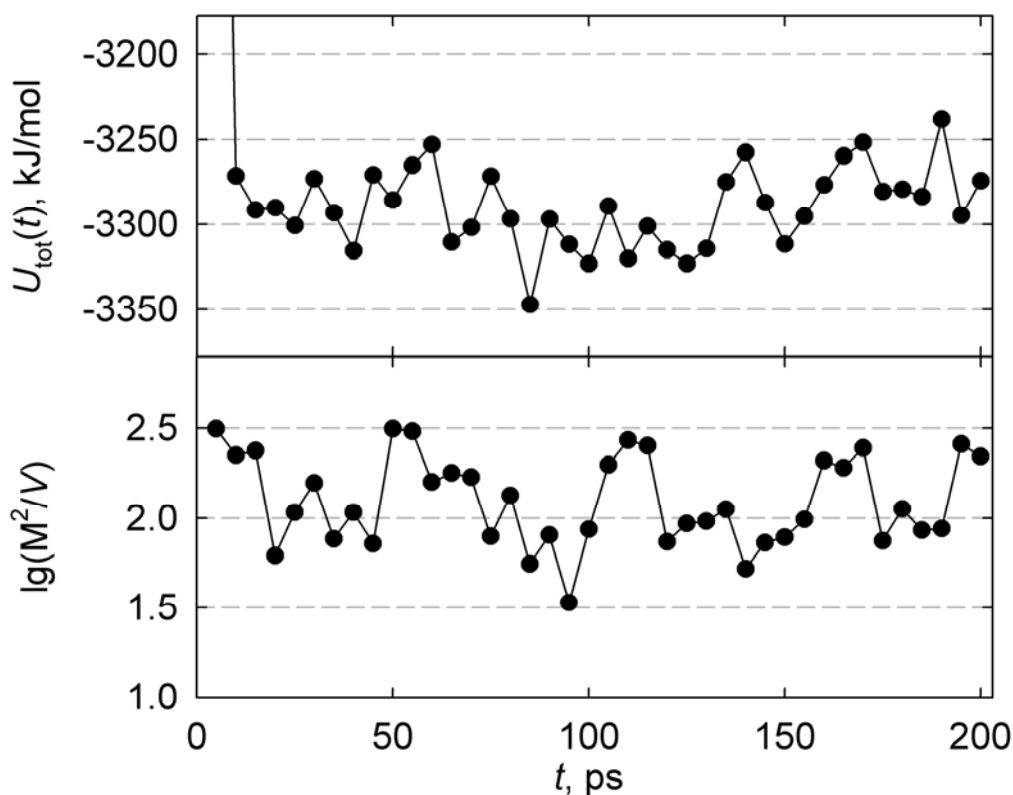


Рис. 1. Зміна повної енергії та квадрата дипольного моменту модельованої системи в процесі врівноваження для рідкого метанолу (216 молекул)

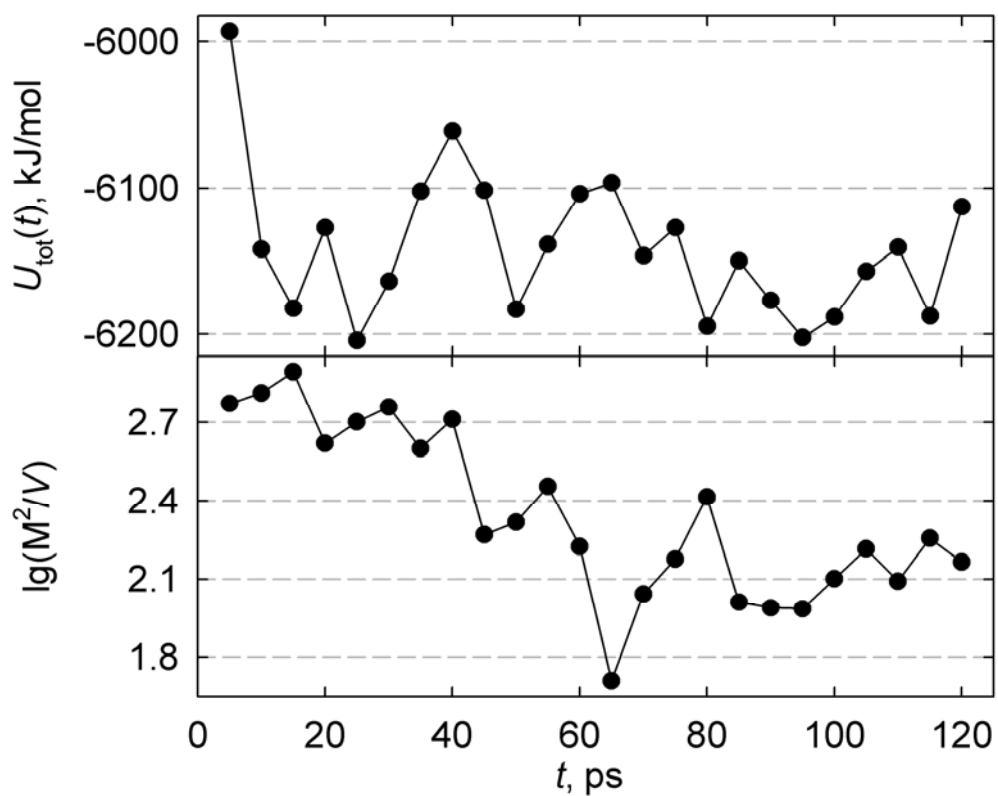


Рис. 2. Зміна повної енергії та квадрата дипольного моменту модельованої системи в процесі врівноваження для системи $1 \text{ Li}^+ - 215 \text{ MeOH}$

Лабораторна робота № 6 Дослідження самодифузії в одноатомних рідинах

1. Теоретичні основи

Для мікроскопічного аналізу трансляційної динаміки частинок у конденсованих неупорядкованих системах використовують автокореляційну функцію (АКФ) лінійної швидкості \mathbf{v} атома (центра мас для багатоатомних молекул та іонів) $C_{vv}(t)$:

$$C_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle. \quad (15)$$

У рівнянні (15) кутові дужки позначають середнє за часом (часом обчислення відповідної АКФ). Згідно з ергодичною гіпотезою, середнє за часом для рівноважної системи збігається із середнім за ансамблем.

Для безпосереднього аналізу та порівняння динаміки частинок зручніше користуватися нормованою АКФ лінійної швидкості $\bar{C}_{vv}(t)$:

$$\bar{C}_{vv}(t) = C_{vv}(t) / \langle \mathbf{v}^2(0) \rangle. \quad (16)$$

При цьому для рівноважної системи середній квадрат швидкості частинок у рівнянні (16) пов'язаний з їхньою масою та середньою температурою співвідношенням

$$\langle \mathbf{v}^2(0) \rangle = \frac{3k_B T}{m}. \quad (17)$$

Коефіцієнт трансляційної самодифузії атомів (молекул, іонів) у рідині можна знайти за співвідношенням Гріна – Кубо

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty C_{vv}(t) dt \quad (18)$$

або за формулами Ейнштейна

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)| \rangle = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (19)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))^2 \rangle = 6Dt, \quad (20)$$

де $|\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)|$ і $(\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))^2$ – відповідно абсолютне та середнє квадратичне зміщення частинки за час t . Для обчислення коефіцієнтів дифузії за зміщенням знаходять нахил лінійної частини графіків функцій

$$(R_1(t))^2 = \left(\left\langle |\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)| \right\rangle \right)^2 = \frac{16}{\pi} Dt \quad (21)$$

$$R_2(t) = \left\langle (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))^2 \right\rangle = 6Dt \quad (22)$$

у координатах $R_1^2(t) - t$ та $R_2(t) - t$ за лінійним методом найменших квадратів (ЛМНК).

Коефіцієнт дифузії D є інтегральною характеристикою руху частинок, оскільки відповідає гідродинамічному (стаціонарному) режиму атомних (молекулярних) трансляцій у конденсованому середовищі. Більш детальну, тобто розгорнуту в часі, інформацію про трансляційну динаміку частинок можна одержати із нормованих АКФ лінійної швидкості (рівняння (16)) та їх Фур'є образів – спектрів загальмованих трансляцій:

$$S_{vv}(\omega) = \int_0^{\infty} \bar{C}_{vv}(t) \cos(\omega t) dt, \quad (23)$$

де $\omega = 2\pi\nu$ – кругова частота.

Як правило, для аналізу динаміки частинок у рідинах використовують коефіцієнти дифузії, нормовані АКФ лінійної швидкості та відповідні спектри загальмованих трансляцій.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання рідини одноатомних молекул. Процедуру моделювання, параметри моделей молекул та приклади оформлення файлу `params.dat` див. у Л/Р № 2.

Моделювану речовину, тип моделі молекул та параметри (температура, кількість частинок, а також кількість часових кроків моделювання), при яких здійснюється моделювання, задає викладач.

Моделювання здійснюють у два етапи: а) створення та врівноваження системи, б) обчислення динамічних характеристик.

2.2. За результатами першого етапу моделювання (врівноваження системи) побудувати графіки часової залежності внутрішньої енергії системи та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги модельованої системи.

2.3. За результатами другого етапу моделювання побудувати графіки квадрата середнього абсолютного ($R_1^2(t)$ від t) та середньоквадратичного ($R_2(t)$ від t) зміщень молекул і обчислити коефіцієнти дифузії з нахилу лінійної частини графіків, використовуючи ЛМНК. На графіках також повинні міститися прямі лінії, що є графіками регресії на лінійній частині графіків $R_1^2(t)$ та $R_2(t)$ від t . До звіту слід включити також параметри цих регресій. Коефіцієнт дифузії, обчислений за **формулою (15)** із $C_{vv}(t)$, слід узяти з файлу report.log.

Побудувати графіки $\bar{C}_{vv}(t)$ та $S_{vv}(\omega)$.

Визначити абсциси максимумів на $S_{vv}(\omega)$ і перерахувати їх з ТГц у см^{-1} .

Зробити висновки з роботи та порівняти знайдені коефіцієнти дифузії з експериментальними (літературними) величинами.

2.5. Експортувати всі рисунки в графічні файли у форматі *.jpg та імпортувати їх у звіт про лабораторну роботу (документ Microsoft Word [name.lw6.doc](#)). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини та параметрів молекул, параметрів стану (температура, густина), інформацію про етапи моделювання, коефіцієнти дифузії молекул, обчислені трьома способами, та абсциси максимумів на $S_{vv}(\omega)$, виражені в см^{-1} (приклад оформлення роботи див. нижче).

2.6. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.7. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл [name.lw6.doc](#)) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами.

3. Опис та процедура виконання роботи

Моделювання здійснюють аналогічно до Л/Р № 3. Для обчислення динамічних характеристик у файлі fint.dat виставляють такі ключі: KCF = 1, KShortMolCF = 1, KMol_Cvv = 1, KLongMolCF = 1, KMol_RCM = 1. Значення параметрів StepShortCF = 5, StepLongCF = 10 та CorrelSize = 1001 слід узгодити з викладачем.

У директорії ".\START" розміщують результати врівноваження, у директорії ".\RUN" – повний протокол обчислення властивостей.

Після виконання роботи повинні залишитися такі файли:

| | | | | |
|----------|------------|------------|----------|------------|
| .\START\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | | |

```

..\RUN\      co_in.dat      co_out.dat      fint.dat      params.dat
              report.log      result.dat      R(t)Mol.dat
              SMolCF.dat
    
```

У файлі R(t)Mol.dat містяться функції $R_1(t)$ (колонка, позначена як "R1(t)Bulk") та $R_2(t)$ (колонка, позначена як "R2(t)Bulk". Рядок, позначений як "zero_value", при побудові графіків не враховувати!). Слід побудувати графіки для функції $R_2(t)$ та $R_1^2(t)$. Коефіцієнт дифузії обчислюють із нахилу лінійної частини графіків.

У файлі SMolCF.dat містяться колонки "t_ps" та "CvvBulk". Перша містить t , а друга – $\bar{C}_{vv}(t)$, тобто нормовану АКФ. Рядок "zero_value" містить величину $\langle v^2 \rangle$, і при побудові графіків він не потрібен.

Функцію $S_{vv}(\omega)$ можна обчислити за допомогою програми cosft.exe. Для цього файл SMolCF.dat копіюють у cf.dat. У файлі cf.dat видаляють рядок "zero_value" та дописують у початок файлу рядки такого формату:

```

N
Nt   Δt
Nω   Δω,
    
```

де N – число колонок даних (у цій роботі – 1), N_t – число рядків даних у вхідному файлі (число значень функції $C_{vv}(t)$), Δt – часовий крок у вхідному файлі, N_ω – число значень функції $S_{vv}(\omega)$ у вихідному файлі, $\Delta\omega$ – відстань між сусідніми величинами частоти у вихідному файлі. Наприклад:

```

1
1001 0.005
1001 0.2
    
```

Програма cosft.exe запускається із командного рядка, наприклад командою "cosft.exe cf.dat spectra.dat".

Вихідний файл містить колонку частот (перша колонка) та колонку значень функції $S_{vv}(\omega)$.

Розмірність ω обернена до розмірності t . Оскільки час у MDNAES виражається у пс, то розмірність ω – ТГц. Однак експериментально визначені частоти наводять у см^{-1} : $1 \text{ ТГц} = 5.3088 \text{ см}^{-1}$.

У файлі report.log містяться обчислені за формулами (15,19-22) величини коефіцієнтів дифузії, позначені як CvvBulk, R1(t)Bulk та R2(t)Bulk відповідно. Величину CvvBulk переписують у звіт про лабораторну роботу, як коефіцієнт дифузії, обчислений із АКФ лінійної швидкості. Коефіцієнти дифузії, одержані із середніх зміщень, слід обчислити самостійно і навести у звіті.

Лабораторна робота № 6

Дослідження самодифузії в одноатомних рідинах

Виконавець: Кинсальок Я. В.

Моделювана система: 216 Ar ($\sigma = 0.3405$ нм, $\varepsilon = 0.998$ кДж/моль),
 $\rho = 1400$ кг/м³, $T = 80$ К.

Моделювання: врівноваження – 250 пс, обчислення динамічних властивостей – 1000 пс, часовий крок $\Delta t = 2.5$ фс.

Положення максимуму на спектрі АКФ лінійної швидкості молекул:
 $v_1^{max} = 17.3$ см⁻¹.

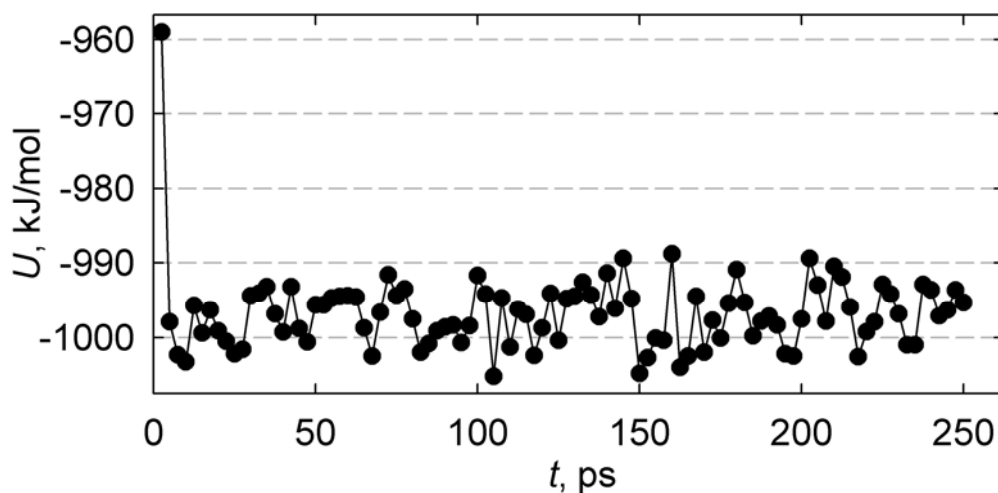


Рис. 1. Зміна повної енергії модельованої системи в процесі врівноваження для рідкого аргону

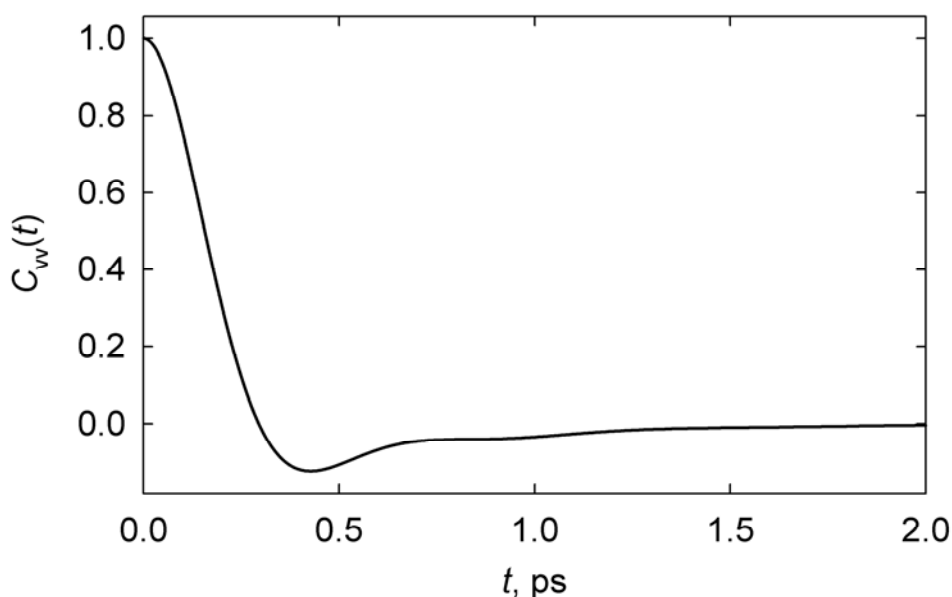


Рис. 2. АКФ лінійної швидкості молекул у рідкому аргоні

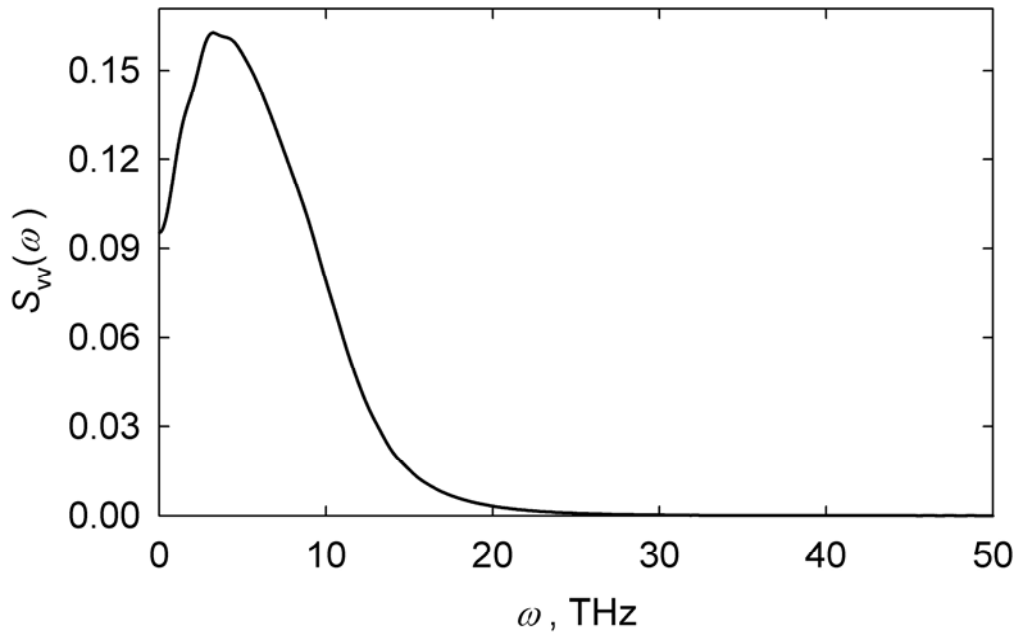


Рис. 3. Спектр АКФ лінійної швидкості молекул у рідкому аргоні

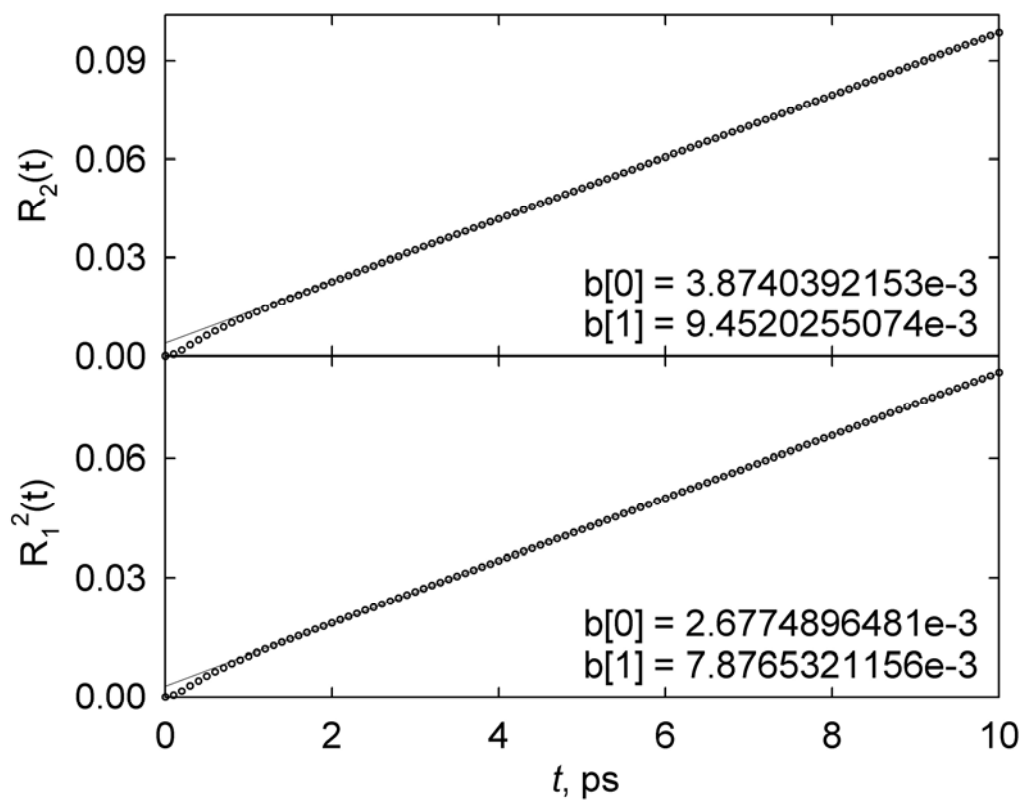


Рис. 4. Квадрат середнього ($R_1^2(t)$) та середньоквадратичного ($R_2(t)$) зміщення молекул у рідкому аргоні

Коефіцієнти дифузії молекул: $1.58 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (із $C_v(t)$),

$9.45 \cdot 10^{-3}/6 = 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^2/\text{пс} = 1.58 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (із $R_2(t)$),

$$\frac{\pi}{16} 7.88 \cdot 10^{-3} = 1.55 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^2/\text{пс} = 1.55 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \text{ (із } R_1(t)\text{)}.$$

Висновки з роботи:

1. Величини коефіцієнтів дифузії, обчислені за $C_{vv}(t)$, $R_1(t)$ та $R_2(t)$ добре узгоджуються між собою, отже, моделювання та підрахунки D виконані вірно.
2. Спектр загальмованих трансляцій має лише один максимум при відносно низькій частоті, що вказує на а) відсутність анізотропії міжчастинкових взаємодій та б) на малу інтенсивність цих взаємодій у модельованій рідині.
3. Гідродинамічний режим динаміки атомів у рідкому аргоні встановлюється протягом 1.5–2 пс (наближення функцій $R_1^2(t)$ та $R_2(t)$ до прямих ліній).

Лабораторна робота № 7

Динаміка молекул та іонів у безмежно розведеному розчині

1. Теоретичні основи

Для мікроскопічного опису динаміки частинок в електролітному розчині метод МД моделювання дозволяє аналізувати різноманітні мікроскопічні характеристики, які можна поділити на 3 групи: автокореляційні функції (АКФ), коефіцієнти самодифузії та часи релаксації (кореляції). Слід підкреслити, що метод МД моделювання надає унікальну можливість обчислювати вищенаведені характеристики окремо для молекул розчинника в ПСО, ДСО іонів та об'ємі розчинника (Bulk). Додатково також можуть бути обчислені відповідні характеристики для іонів.

Для аналізу динаміки багатоатомних молекул використовують АКФ лінійної швидкості центра мас $C_{vv}(t)$ та спектри загальмованих трансляцій $S_{vv}(\omega)$ (див. Л/Р № 6, **рівняння (15–17, 23)**), а також АКФ обертальної швидкості молекул $C_{\omega\omega}(t)$, $\bar{C}_{\omega\omega}(t)$:

$$C_{\omega\omega}(t) = \langle \boldsymbol{\omega}(0) \boldsymbol{\omega}(t) \rangle, \quad \bar{C}_{\omega\omega}(t) = C_{\omega\omega}(t) / \langle \omega^2 \rangle, \quad (24)$$

де $\boldsymbol{\omega}$ – кутова швидкість молекули, та її спектр $S_{\omega\omega}(\omega)$ (спектр лібрацій):

$$S_{\omega\omega}(\omega) = \int_0^{\infty} \bar{C}_{\omega\omega}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (25)$$

Якщо молекула має відмінний від нуля постійний дипольний момент, то $S_{\omega\omega}(\omega)$ можна відтворити з ДПЧ спектрів.

Переорієнтаційна динаміка молекул розчинника може бути описана за допомогою переорієнтаційних АКФ характеристичних векторів молекул:

$$C_{lA}(t) = \left\langle P_l \left(\frac{\mathbf{A}(0) \mathbf{A}(t)}{|\mathbf{A}(0)| |\mathbf{A}(t)|} \right) \right\rangle, \quad (26)$$

де P_l – поліном Лежандра порядку l , $l=1, 2$. Для того щоб дозволити обчислення, окрім функцій $C_{1A}(t)$, також функцій $C_{2A}(t)$, слід увімкнути ключ `KLegendre`.

Переорієнтаційні функції $C_{lA}(t)$ при достатньо великих t мають експоненціальний вигляд:

$$C_{IA}(t) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{IA}}\right), \quad (27)$$

де τ_{IA} – час релаксації відповідного напрямку в молекулі.

Іон змінює динаміку молекул розчинника навколо себе. З іншого боку, динаміка самого іона значною мірою визначається динамікою сусідніх молекул. З цієї причини достатньо інформативним є порівняння АКФ для іона та молекул розчинника в його ПСО.

Вплив іона на динаміку молекул виявляється в зміщенні існуючих та появі нових частот на спектрах загальмованих трансляцій та лібрацій, перерозподілі інтенсивностей на них та в збільшенні (зменшенні) часів релаксації характеристичних напрямків молекул розчинника.

Слід зазначити, що порівняння відповідних динамічних параметрів молекул у ПСО іона та в об'ємі розчинника (у чистому розчиннику) дозволяє зробити висновок про характер іонної сольватації за розширеною кінетичною теорією сольватації Самойлова [1]. Зокрема, іони, що зменшують рухливість молекул у ПСО, можна віднести до "зміцнювачів" молекулярної структури та іонів з додатною сольватацією. Навпаки, якщо іон збільшує рухливість молекул у ПСО, то його можна віднести до "структуроруйнуючих" іонів з від'ємною сольватацією.

Рухливість молекул у сольватних оболонках іонів можна описати за допомогою величини часу життя (*residence time*) молекул у сольватній оболонці.

Кореляційна функція присутності молекули у сольватній оболонці іона (*residence time correlation function*) визначається як

$$C_{rt}(t) = \frac{\langle \sum_i p(0) p(t) \rangle}{n}, \quad (28)$$

де $p = 1$, якщо молекула i перебуває у сольватній оболонці цього іона, та $p = 0$ в інших випадках.

n – середня кількість молекул у сольватній оболонці.

При достатньо великих t функції $C_{rt}(t)$ мають експоненціальний вигляд і описуються рівнянням (27). Параметр τ_{rt} рівняння (27) тоді називають часом життя молекул у сольватній оболонці.

Через скінченний час присутності молекул у сольватній оболонці величина коефіцієнта дифузії для них не має точного сенсу. Для практичного обчислення

коефіцієнтів дифузії застосовують формулу, що приблизно відтворює **рівняння (18)**:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\tau} C_{vw}(t) dt. \quad (29)$$

При цьому для звичайних рідких систем достатньо покласти в **рівнянні (29)** $\tau = 2 - 5$ пс. Те, що верхня межа інтегрування у **формулі (29)** є значно меншою, ніж характерний час перебування молекул у сольватній оболонці (десятки пс), дозволяє застосувати **рівняння (29)** як визначення **коефіцієнта дифузії молекул у сольватних оболонках іонів**. Отже, кількісно вплив іона на динаміку молекул у сольватній оболонці можна охарактеризувати зміною їх коефіцієнтів дифузії порівняно з об'ємом розчинника. При цьому коефіцієнти дифузії іона можна визначити за методикою, описаною в Л/Р № 6.

2. Завдання

2.1. Виконати молекулярно-динамічне моделювання безмежно розведеного розчину (системи, що складається з одного іона та заданої кількості молекул розчинника) при заданій температурі. Густина та діелектричну проникність системи покласти рівними відповідним величинам для чистого розчинника (**табл. В.1**). Параметри моделей молекул та приклади оформлення файлу `params.dat` див. у Л/Р № 3. Параметри моделей іонів наведено у додатку (**табл. В.3**).

Моделювану речовину, тип моделі молекул та параметри (температура, кількість частинок, а також кількість часових кроків моделювання), при яких здійснюється моделювання, задає викладач.

Моделювання здійснюють у три етапи: а) створення та врівноваження системи, б) обчислення ФРР та визначення меж сольватних оболонок іонів і в) обчислення необхідних характеристик. Етапи а–б здійснюють відповідно до Л/Р № 4.

2.2. За результатами першого етапу моделювання (врівноваження системи) побудувати графіки часової залежності десятичного логарифма квадрата дипольного моменту системи (див. Л/Р № 1) та зробити висновки щодо термодинамічної рівноваги у відповідних системах.

2.3. За результатами другого етапу моделювання побудувати графіки ФРР іон – атоми молекул розчинника. Визначити, який атом молекули розчинника є координаційним центром для вашого іона, та внести відповідні зміни до файлу `params.dat`. Визначити положення перших двох максимумів та мінімумів ФРР іон – координаційний центр молекули.

Визначити межі ПСО та ДСО іона та внести відповідні зміни до файлів третього етапу моделювання.

2.4. За результатами третього етапу моделювання побудувати графіки $\bar{C}_{vv}(t)$, $S_{vv}(\omega)$, $\bar{C}_{\omega\omega}(t)$ та $S_{\omega\omega}(\omega)$ для іона та молекул, що належать ПСО іона й об'єму розчинника. Положення максимумів на $S_{vv}(\omega)$ і $S_{\omega\omega}(\omega)$ звести в таблицю, виразивши у см^{-1} .

Побудувати графіки $\ln C_{1\mu}(t)$ для молекул у ПСО, ДСО іона й об'ємі розчинника (Bulk) та обчислити для них часи переорієнтації $\tau_{1\mu}$ (рівняння (27)), виходячи з лінійної частини графіків.

Побудувати графіки $\ln C_{rt}(t)$ молекул у ПСО та ДСО іона та обчислити часи присутності молекул у сольватних оболонках τ_{rt} .

Величини коефіцієнтів дифузії для іона та молекул у ПСО, ДСО та об'ємі розчинника, обчислені з $C_{vv}(t)$, беруть із файлу report.log. Їх слід навести у звіті про Л/Р.

Зробити висновки щодо впливу іона на динаміку молекул розчинника у ПСО порівняно з чистим (об'ємним) розчинником.

2.5. Експортувати всі рисунки в графічні файли в форматі *.jpg та імпортувати їх до звіту про лабораторну роботу (документ Microsoft Word [name.lw7.doc](#)). Звіт повинен також містити назву роботи, прізвище та ім'я виконавця, дані стосовно модельованої речовини, параметрів молекул та іонів, параметрів стану (температура, густина), інформацію про етапи моделювання, вибір координаційного центра молекули, положення перших екстремумів на ФРР іон – координаційний центр молекули (приклад оформлення роботи див. нижче).

2.6. Показати лаборанту або викладачу та зберегти на свій носій інформації всі файли.

2.7. Роздрукувати звіт про лабораторну роботу (файл [name.lw7.doc](#)) та підшити тверду копію звіту до теки з лабораторними роботами.

3. Опис та процедура виконання роботи

Моделювання здійснюють цілком аналогічно до Л/Р № 3. Для обчислення динамічних характеристик у файлі fint.dat виставляють такі ключі: KCF = 1, KShortMolCF = 1, KMol_Cvv = 1, KMol_Cww = 1, KLongMolCF = 1, KDipMom = 1, KShortIonCF = 1, KIon_Cvv = 1, KTimeLife = 1. Значення параметрів StepShortCF = 5, StepLongCF = 10, CorrelSize = 1001, TimeLifeTSize = 1, TimeLifeMult = 1 слід узгодити з викладачем.

У директорії "..\START" розміщують результати врівноваження, у директорії "..\RDF" – результати обчислення ФРР, у директорії "..\RUN" – повний протокол обчислення решти властивостей.

Наприклад, для системи Li^+ – метанол після виконання роботи мусять залишитися такі файли:

| | | | | |
|-----------|------------|------------|--------------|------------|
| ..\START\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | | |
| ..\RDF\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | rdf.dat | rcn.dat |
| ..\RUN\ | co_in.dat | co_out.dat | fint.dat | params.dat |
| | report.log | result.dat | SMolCF.dat | |
| | SlonCF.dat | LMolCF.dat | tlifeacf.dat | |

Файл SMolCF.dat містить колонки, названі "t_ps", "CvvBulk", "CvvKat2", "CvvKat1", "CwwBulk", "CwwKat2" і "CwwKat1", вони містять відповідно час (у пс), $\bar{C}_{vv}(t)$ (для об'єму розчинника, ДСО та ПСО) та $\bar{C}_{\omega\omega}(t)$ (для об'єму розчинника, ДСО та ПСО). Файл SlonCF.dat містить колонки "t_ps" та "CvvLi+", друга з них містить $\bar{C}_{vv}(t)$ для катіона Li^+ .

Функції $S_{vv}(\omega)$ та $S_{\omega\omega}(\omega)$ обчислюються за допомогою програми cosft, як це описано в Л/Р № 6. Перед визначенням положення максимумів на графіках цих функції їх слід попередньо згладити.

Інколи на спектрах замість максимумів помітні так звані "плечі" (див. приклад). У такому разі слід визначити та навести у звіті їхнє приблизне положення.

Файл LMolCF.dat містить колонки, названі "t_ps", "CmmBulk", "CmmKat2" і "CmmKat1", вони містять відповідно час (у пс) та $C_{1\mu}(t)$ для об'єму розчинника, ДСО та ПСО. Рядок "zero_value" для обчислень та побудови графіків непотрібен.

Файл tlifeacf.dat містить колонки "t_ps", "Kat2", "Kat1" для системи з катіоном (або "t_ps", "An2", "An1" для системи з аніоном). Вони містять відповідно час (у пс) та $C_{rt}(t)$ для ДСО та ПСО іона.

Лабораторна робота № 7

Динаміка іона Li^+ та молекул метанолу в безмежно розведеному розчині

Виконавець: Таланько З. Т.

Моделювана система: $1 \text{ Li}^+ + 215 \text{ MeOH}$ (модель *HI*), $T = 298.15 \text{ K}$.

Моделювання: врівноваження – 500 пс, обчислення ФРП – 750 пс, обчислення динамічних властивостей – 10 000 пс, часовий крок $\Delta t = 1 \text{ fs}$.

Координаційний центр молекули MeOH за катіоном – атом O.

PCO: $r_1^{max} = 0.201 \text{ nm}$, $r_1^{min} = 0.293 \text{ nm}$. DCO: $r_2^{max} = 0.421 \text{ nm}$, $r_2^{min} = 0.495 \text{ nm}$.

Коефіцієнти дифузії молекул та іона $D \cdot 10^9, \text{ m}^2/\text{s}$:

| | |
|-------|------|
| Об'єм | 2.05 |
| ДСО | 1.59 |
| PCO | 1.18 |
| Іон | 0.83 |

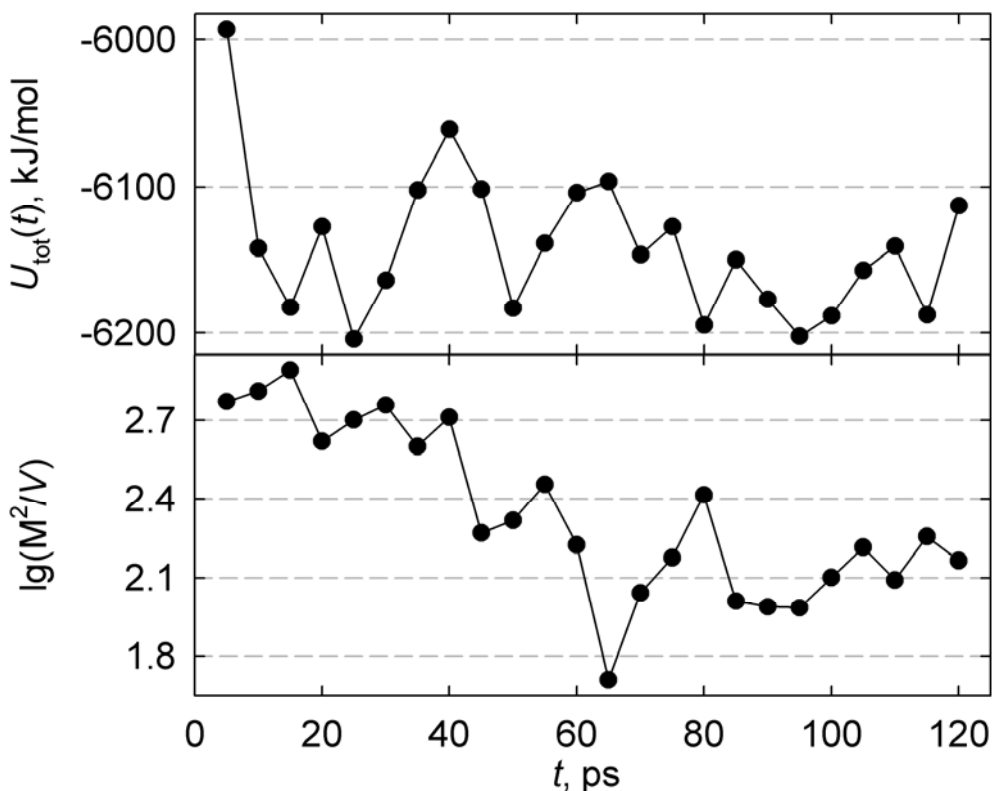


Рис. 1. Зміна повної енергії та квадрата дипольного моменту модельованої системи в процесі врівноваження для системи $1 \text{ Li}^+ - 215 \text{ MeOH}$

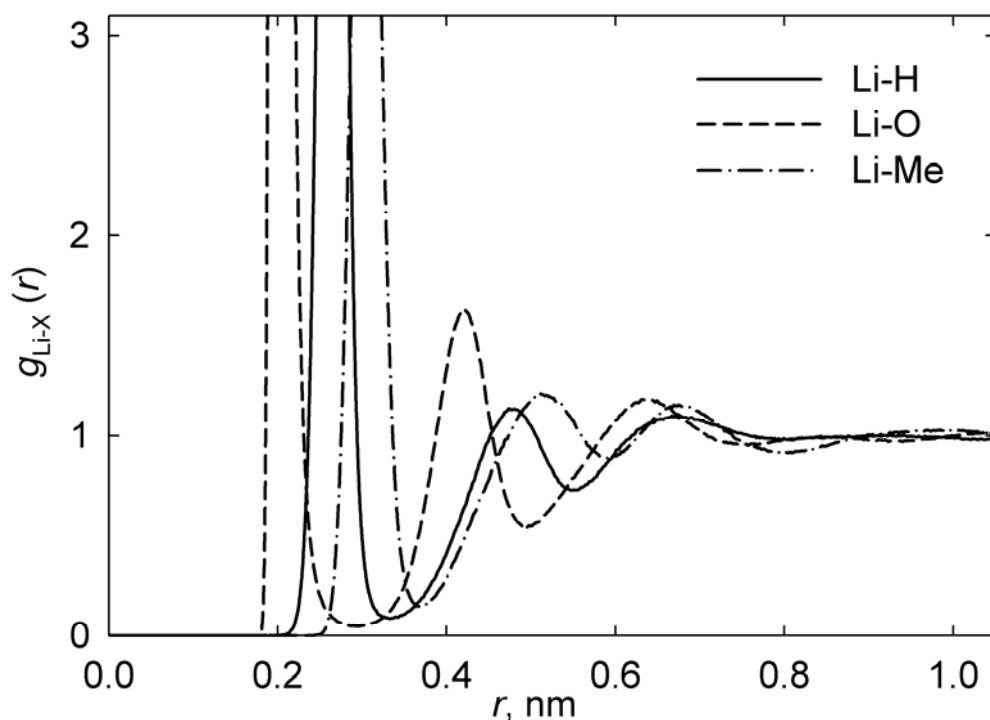


Рис. 2. ФРП Li^+ – атоми молекул MeOH у безмежно розведеному розчині

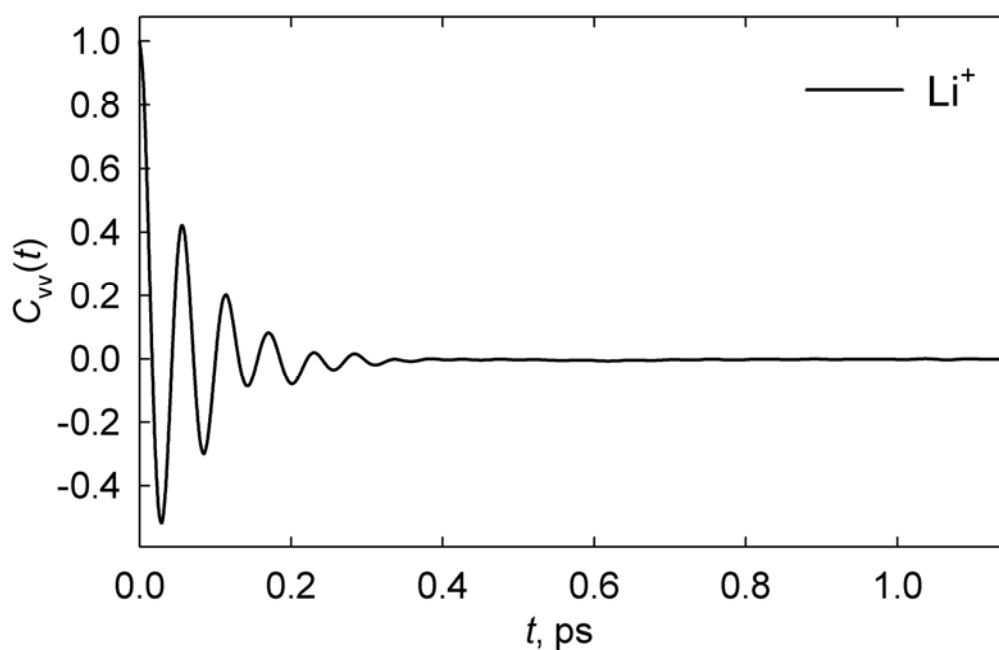


Рис. 3. АКФ лінійної швидкості іона Li^+ у безмежно розведеному розчині у метанолі

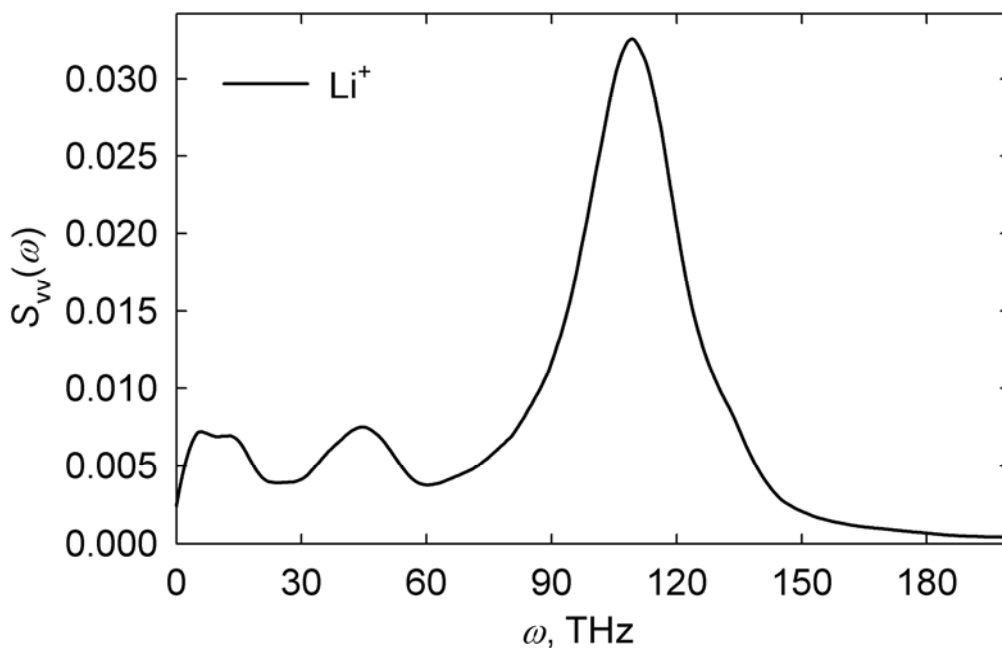


Рис. 4. Спектр АКФ лінійної швидкості іона Li^+ у безмежно розведеному розчині в метанолі

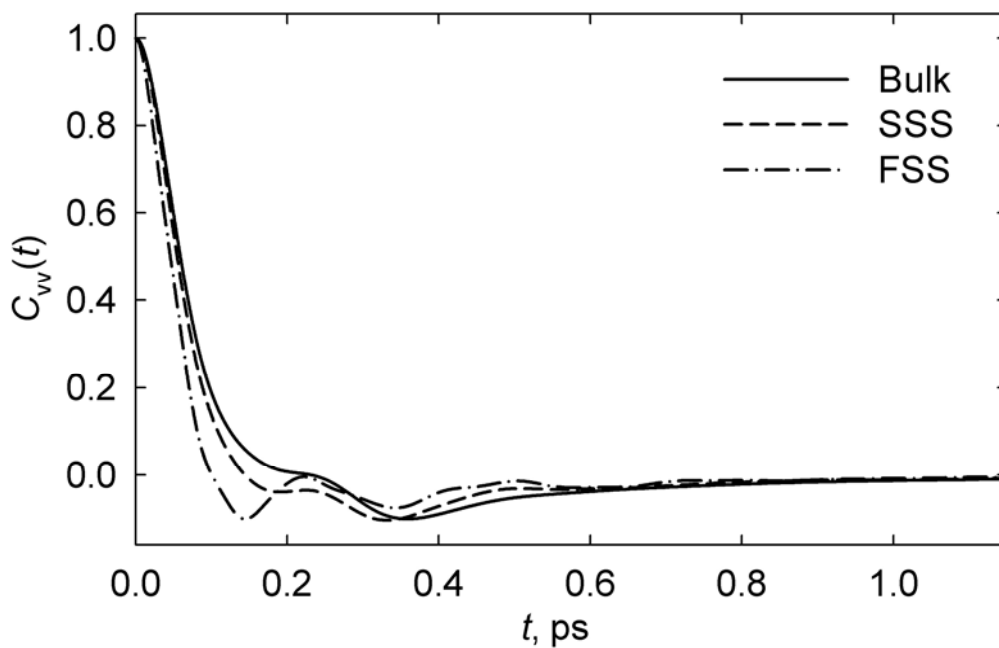


Рис. 5. АКФ лінійної швидкості центра мас молекул MeOH у сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведеному розчині в метанолі

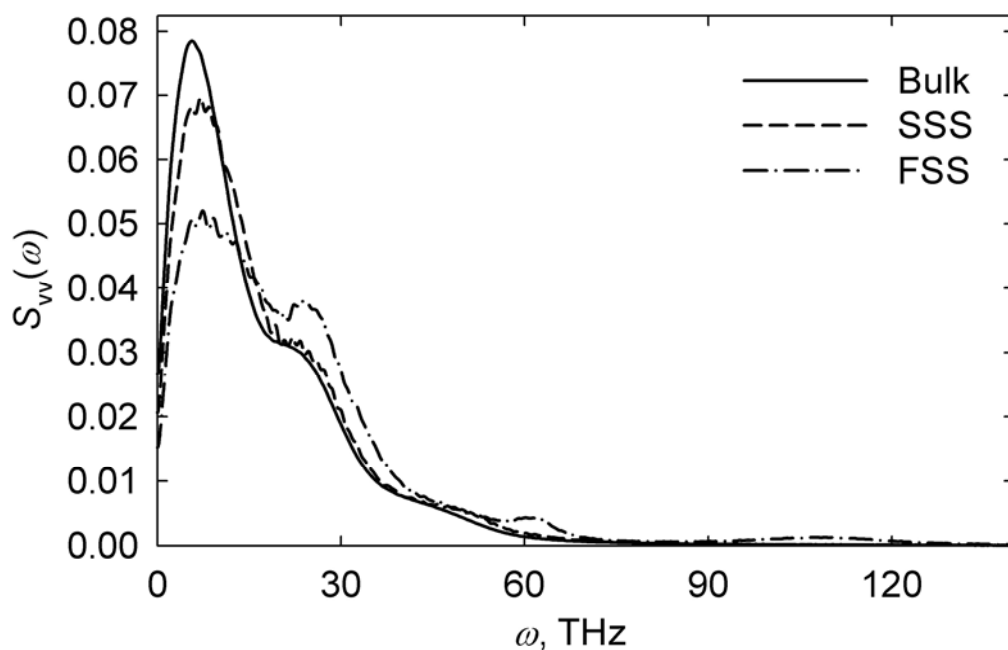


Рис. 6. Спектри АКФ лінійної швидкості центра мас молекул MeOH у сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведеному розчині в метанолі

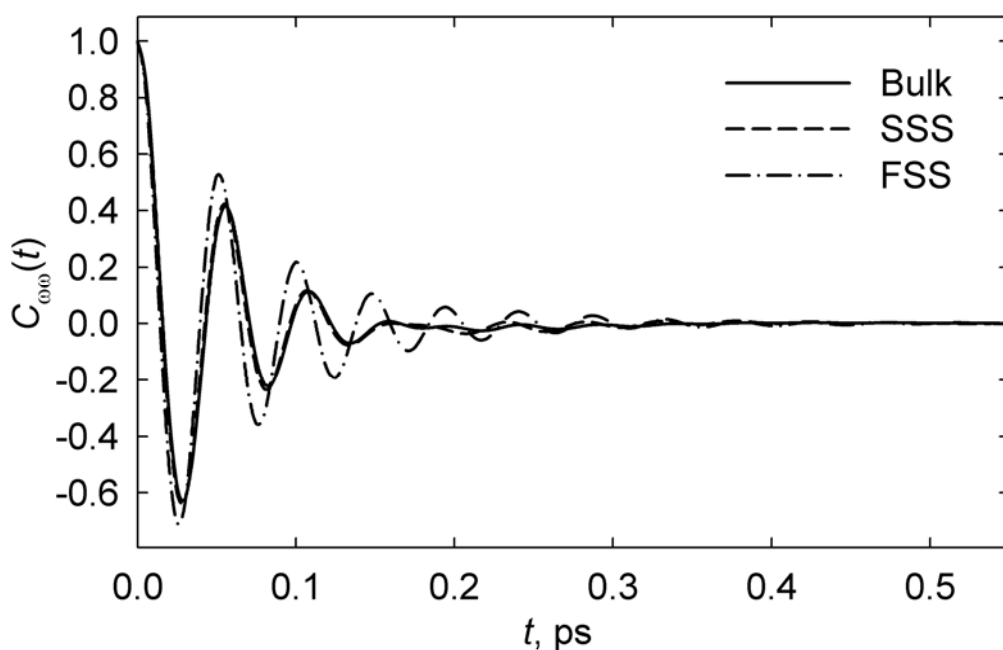


Рис. 7. АКФ обертальної швидкості молекул MeOH у сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведеному розчині в метанолі

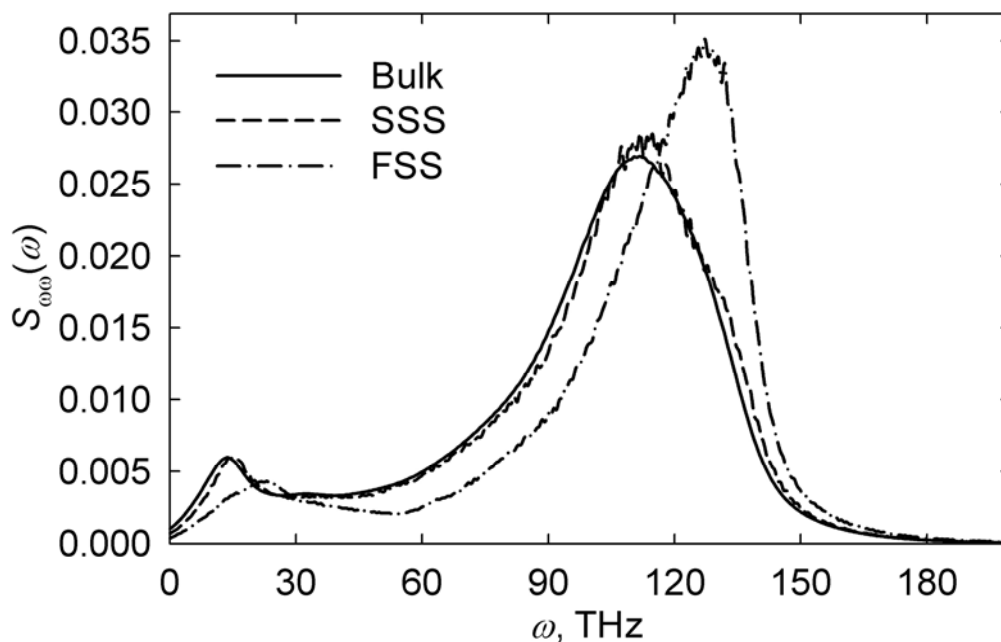


Рис. 8. Спектри АКФ обертальної швидкості молекул MeOH у сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведеному розчині в метанолі

Положення максимумів на $S_{vv}(\tilde{\nu})$ $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}

| | |
|-------|-----------------------------------|
| Об'єм | 30, ≈ 110 , ≈ 250 |
| ДСО | 36, ≈ 115 , ≈ 250 |
| ПСО | 39, 129, 323, 574 |
| Іон | 32, 68, 237, 581 |

Положення максимумів на $S_{\omega\omega}(\tilde{\nu})$ $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}

| | |
|-------|----------|
| Об'єм | 73, 590 |
| ДСО | 80, 599 |
| ПСО | 120, 673 |

Часи переорієнтації напрямку дипольного моменту молекул метанолу $\tau_{1\mu}$, пс

| | |
|-------|------|
| Об'єм | 12.4 |
| ДСО | 32.7 |
| ПСО | 44.6 |

Часи перебування молекул метанолу в сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведеному розчині в метанолі τ_{rt} , пс

| | |
|-----|-----|
| ДСО | 25 |
| ПСО | 138 |

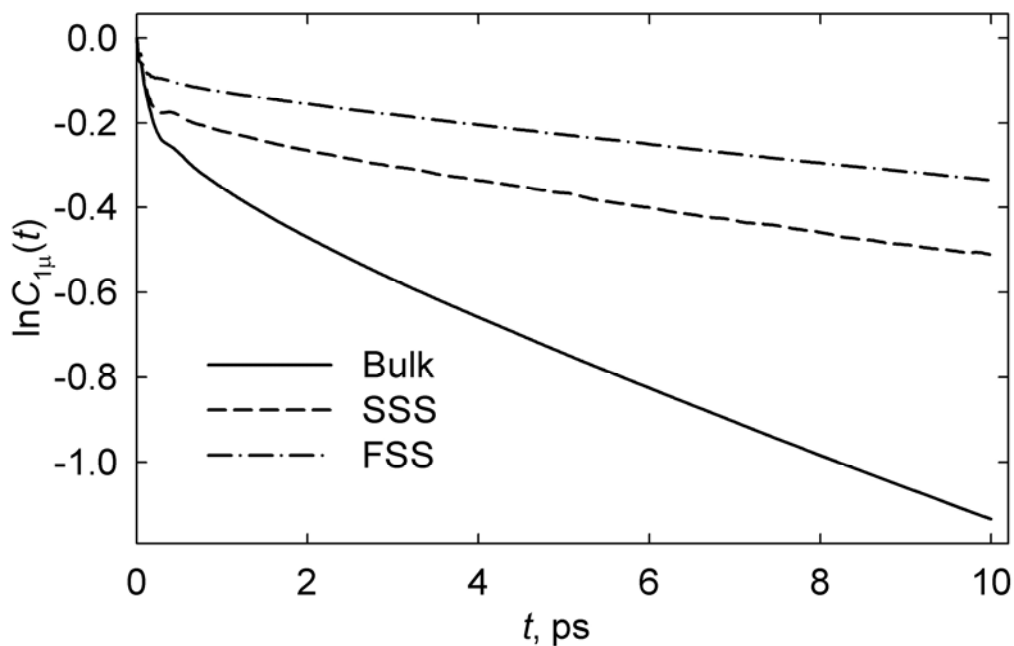


Рис. 9. АКФ напрямку дипольного моменту молекул MeOH у сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведених розчинах у метанолі

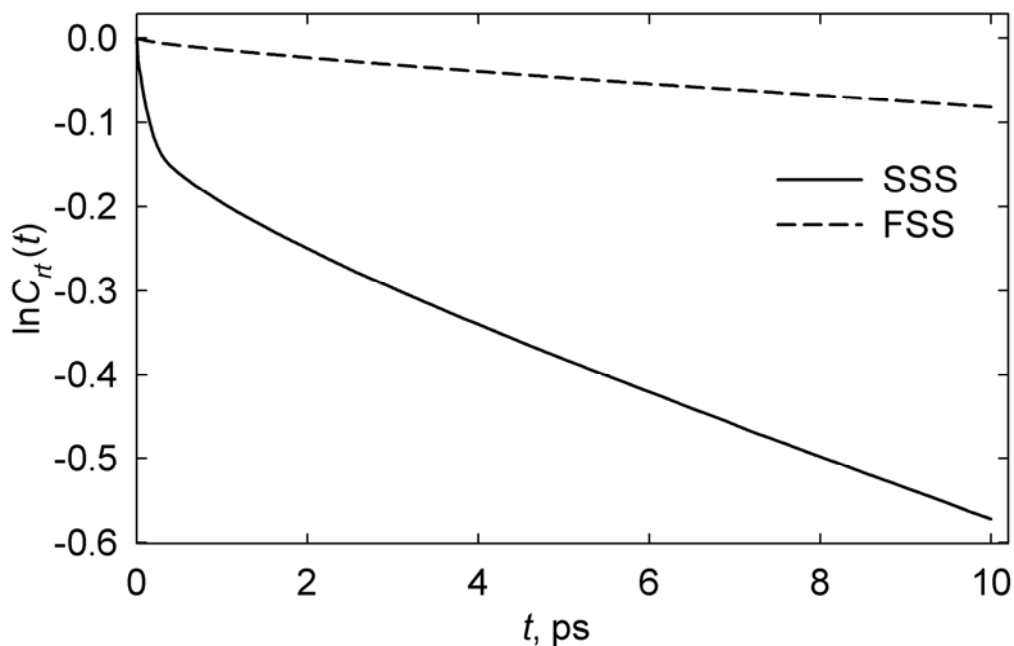


Рис. 10. АКФ присутності молекул MeOH у сольватних оболонках іона Li^+ у безмежно розведених розчинах у метанолі

Висновки:

Значне зміщення смуг на спектрах $S_{\nu\nu}(\tilde{\nu})$ та $S_{\text{ов}}(\tilde{\nu})$ молекул метанолу в ПСО іона Li^+ та збільшення часу переорієнтації для дипольного моменту порівняно з чистим розчинником свідчить про яскраво виражену додатню сольватацію Li^+ у метанолі.

Додаток А

Опис програмного комплексу MDNAES

А.1. Призначення та структура програмного комплексу MDNAES

Програмний комплекс MDNAES (Molecular Dynamics of Non-Aqueous Electrolyte Solutions) [2] розроблено на кафедрі неорганічної хімії Харківського національного університету (автори: О. М. Калугін, М. М. Волобуєв, Я. В. Колесник). Він призначений для проведення молекулярно-динамічного моделювання молекулярних рідин і розчинів електролітів та обчислення їх структурних, динамічних та термодинамічних властивостей. Програмний комплекс реалізовано мовою програмування C++ відповідно до вимог стандарту ISO C++. При цьому використано можливості стандарту, що дозволяють компілювати програму в середовищі, не повністю сумісному з вимогами стандарту (наприклад, Microsoft[®] Visual C++), і досягти сумісності з більшістю програмно-апаратних платформ. Даний програмний продукт адаптований до застосування на персональних комп'ютерах. Він не робить ніяких дій, що можуть порушити роботу інших програм, операційної системи чи пошкодити дані користувача.

Комплекс MDNAES реалізовано із застосуванням об'єктно-орієнтованого підходу, що дозволило спростити написання, модифікацію та супроводження програмного коду.

Надалі описано MDNAES версії 2.10. Порівняно з версією 1.0 [2] програму було істотно перероблено, однак збережено сумісність з попередніми версіями.

Безпосередньо програма MDNAES складається з таких основних модулів:

1. Ініціалізації модельованої системи (читання даних з файлів `params.dat` і `fint.dat`, створення нової системи або читання її конфігурації з файлу `co_in.dat`).
2. Розв'язок рівнянь руху для модельованої системи.
3. Обчислення властивостей:
 - енергетичних,
 - структурних,
 - динамічних і структурно-динамічних,
 - колективних динамічних.

Концептуально програма MDNAES виділяє у модельованій системі три види частинок: молекули розчинника, катіони та аніони. Такий поділ дозволяє детально досліджувати явища іонної сольватації й асоціації.

Програмний комплекс MDNAES використовує атом-атомну схему для представлення моделей молекул та іонів і обчислення міжмолекулярних взаємодій. Для дослідження малих молекул та іонів передбачається використання жорстких моделей без внутрішніх ступенів свободи. Для моделювання великих нежорстких молекул передбачено застосування методу SHAKE (його варіанту RATTLE).

У цілому MDNAES має численні вбудовані можливості з обчислення різноманітних властивостей модельованих систем і пристосований для дослідження рідких іон-молекулярних систем. За необхідності його функціональність може бути легко розширена.

A.2. Інтерфейс програмного комплексу MDNAES

MDNAES для своєї роботи використовує ряд файлів, що розміщуються в поточній директорії програми. В першу чергу це `fint.dat`, `params.dat`, `co_in.dat`, `co_out.dat`, `result.dat` і `report.log`.

Файл `fint.dat`. У цьому файлі міститься опис модельованої системи та завдання на обчислення. Це текстовий файл, що містить коментарі та поля вводу. Поля вводу починаються символом "#", після якого (можливо після пробілів) записано число або інші дані, що визначаються змістом даного поля. Решта файлу вважається коментарем і не повинна містити символів "#". Приклад файлу `fint.dat` наведено у [додатку Б](#).

Поля вводу семантично поділяються на два типи – ключі та параметри. Ключ слугує перемикачем і може приймати два значення: 1 (увімкнено) та 0 (вимкнено). Допустимі значення кожного параметра зазначається окремо.

Файл `params.dat` містить опис молекул та іонів, а також міжатомних потенціалів взаємодії. Приклад файлу `params.dat` наведено у [додатку Б](#). Він складається з коментарів, записаних згідно з правилами C/C++, та описів об'єктів. Опис об'єкта починається символом "#", після якого іде назва типу об'єкта, потім параметри, розділені пробілами або символами нового рядка. Опис об'єкта завершується символом ";". Описи об'єктів можуть бути вкладеними. Якщо при описанні деякого об'єкта використовується посилання на інший об'єкт, то він повинен бути описаним раніше. Основними об'єктами, що їх описують у `params.dat`, є типи атомів, типи молекул (іонів) та типи міжатомних взаємодій.

Файли `co_in.dat` і `co_out.dat` містять інформацію про поточний мікроскопічний стан модельованої системи. Зазвичай програма читає дані з файлу `co_in.dat` на початку роботи та записує стан системи у файл `co_out.dat` із періодичністю, що задається параметром `SWRIT` файлу `fint.dat`, тобто кожен `SWRIT` часових кроків інтегрування рівнянь руху. У файлі `co_in.dat` (`co_out.dat`) міститься інформація про кількість молекул та іонів у системі (вона повинна збігатися з відповідними даними з `fint.dat`), а також дані про версію програми, що створила файл (це потрібно для підтримання сумісності), та деякі додаткові дані, корисні для проведення моделювання. Заголовок файлів `co_in.dat` (`co_out.dat`) можна переглянути за допомогою утиліти `mdconfig`, що входить до складу комплексу MDNAES. Окрім вимоги однаковості кількості молекул та іонів, заданих у `co_in.dat` і `fint.dat`, істотною є вимога збіжності їхніх типів із заданими у файлі `params.dat`.

У файл `result.dat` із періодичністю, заданою параметром `SPRINT` файлу `fint.dat`, виводиться ряд енергетичних величин (повна енергія, температура, тиск, компоненти повної енергії системи). Кожен рядок містить середні за `SPRINT` кроків величини. При нормальному завершенні роботи програми виводяться середні для цих величин. Дані з `result.dat` можуть бути використані для обчислення термодинамічних властивостей модельованої системи.

У файл `report.log` виводиться інформація про модельовану систему, параметри молекул та іонів, властивості, що обчислюються, а також деякі результати моделювання.

А.3. Представлення молекул та іонів

У програмному комплексі MDNAES реалізовано підтримку жорстких багатоцентрових моделей молекул та іонів, а також нежорстких частинок, реалізованих за допомогою методу RATTLE [3]. Їх опис читається з файлу `params.dat`.

Кожна молекула (іон) складається з деякого числа центрів взаємодії. Вони можуть бути атомами, функціональними групами (наприклад – CH_3), неподіленими електронними парами або вводиться з іншою метою. До опису молекули (іона) типи всіх центрів, що входять у неї, повинні бути описаними. Для опису типу центра взаємодії використовується одна з таких форм:

`#atom <atom name> <mass> <charge> LJ <sigma> <epsilon>;` (A.1)

або

`#atom <atom name> <mass> <charge> ;` (A.2)

де *<atom name>* – ім'я типу атома (центра), наприклад С чи Me,
<mass> – маса центра взаємодії в атомних одиницях маси,
<charge> – парціальний заряд в одиницях $|e|$,
<sigma> – параметр σ_i потенціалу Леннард – Джонса, нм,
<epsilon> – параметр ϵ_i потенціалу Леннард – Джонса, кДж/моль.

Параметри *<sigma>* і *<epsilon>* слугують для задання короткодійних міжцентрових потенціалів. Друга форма (A.2) вказує, що цей центр не буде брати участь у короткодійних взаємодіях, якщо не зазначити його явно у переліку парних потенціалів взаємодії.

У MDNAES усі типи частинок поділяються на молекули розчинника, катіони та аніони. Цей поділ відбиває сучасні уявлення про склад розчинів електролітів та несиметричність ролей іонів і молекул, які сольватують іони, й використовується при вивченні сольватації іонів. MDNAES не накладає обмежень на заряд окремих частинок, що дозволяє досліджувати сольватацію незаряджених частинок аналогічно до сольватації іонів (для цього їх необхідно описати як "катіон" чи "аніон").

Молекули розчинника описуються так:

```
#rigid_molecule <name> <natom>
#site <type> x y z;
...
#site <type> x y z;
#mainVect c1 ... cn;
#cationCoordinationCenter c1 ... cn;
#anionCoordinationCenter c1 ... cn ;
```

де *rigid_molecule* вказує на те, що описується жорстка молекула,

<name> – назва типу молекули (наприклад, MeOH чи AN),

<natom> – число центрів взаємодій у моделі молекули.

Після заголовку йде опис центрів взаємодії молекули (їх число задається параметром *<natom>*). Після ключового слова **#site** іде найменування типу центра взаємодії (у тексті позначено як *<type>*) та три декартові координати (виражені в нм). Ці координати слугують для опису геометрії молекули, при цьому користувач може довільно обирати положення початку та орієнтацію осей координат відносно молекули. З двох типів прямокутних систем координат використовується та, в якій поворот додатного напрямку осі **X** до збігу з додатнім напрямком осі **Y** (на найменший можливий кут) при спостереженні з боку додатного напрямку осі **Z** проходить проти годинникової стрілки. Координати всіх центрів взаємодії молекули повинні задаватися в одній системі координат.

У рядку "#mainVect $c_1 \dots c_n$," задається напрям характеристичного вектора молекули розчинника, що обирається виходячи із задач дослідження (для молекули метанолу хорошим вибором є напрямок зв'язку ОН). У процесі моделювання характеристичний вектор обчислюється за формулою:

$$mainVect = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{r}_i, \quad (\text{A.3})$$

де n – число центрів взаємодії в молекулі,
 \mathbf{r}_i – координати i -го центра взаємодії,
 c_i – коефіцієнти, що задовольняють співвідношенню

$$\sum_{i=1}^n c_i = 0. \quad (\text{A.4})$$

Саме ці коефіцієнти задаються після ключового слова "#mainVect".

Рядки "#cationCoordinationCenter $c_1 \dots c_n$;" та "#anionCoordinationCenter $c_1 \dots c_n$;" задають положення координаційних центрів молекули за катіоном та аніоном відповідно. Як координаційні центри зручно брати ті частини молекули, які найближче підходять до відповідного іона (для цього рекомендується скористатися ФРР). Коефіцієнти $c_1 \dots c_n$ мають такий же смисл, що й при описанні характеристичного вектора, але задовольняють таким умовам:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1. \quad (\text{A.5})$$

Підібрати коефіцієнти $c_1 \dots c_n$ відповідно до умов (A.4) чи (A.5), як правило, не важко, оскільки за характеристичний вектор зазвичай обирають напрямок певного зв'язку в молекулі, а за координаційні центри – атоми чи функціональні групи.

Модель катіона (аніона) описується таким чином:

| | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| #rigid_cation <name> <natom> | #rigid_anion <name> <natom> |
| #site <type> x y z; | #site <type> x y z; |
| ... | ... |
| #site <type> x y z; | #site <type> x y z; |
| #coordinationCenter $c_1 \dots c_n$; | #coordinationCenter $c_1 \dots c_n$; |
| ; | ; |

Опис геометрії іонів має такий же формат, що й молекул. Кожен іон у MDNAES має один центр координації, що задається рядком "#coordinationCenter $c_1 \dots c_n$;", де коефіцієнти $c_1 \dots c_n$ задовольняють співвідношенню (A.5). Для одноатомних та симетричних іонів (NO_3^- , ClO_4^- , NH_4^+) за центр координації зручно обрати геометричний центр іона.

Опис нежорстких молекул та іонів починається ключовим словом "#shaked_molecule", "#shaked_cation" чи "#shaked_anion" відповідно. До опису частинки, крім вищенаведених полів, додається опис обмежень на міжатомні відстані в такій формі:

#distance_constraint $n_i n_j$;

де n_i та n_j – номери центрів взаємодії, відстані між якими будуть зберігатися при моделюванні. Центри взаємодії нумеруються у порядку опису їхніх координат (за допомогою виразу "#site <type> x y z;"), починаючи з нуля. Величини фіксованих міжатомних відстаней обчислюються програмою, виходячи з початкової геометрії частинки.

У файл report.log виводиться протокол читання типів молекул та іонів, зокрема дипольний момент частинок (незаряджених), моменти інерції та коефіцієнти, що дозволяють обчислити напрямок осей інерції молекули (іона) за формулою, аналогічною до (A.3). Ці коефіцієнти задовольняють співвідношенню (A.4) та друкуються після рядка "molXAxesCoefs:" для осі X (вона має найменший момент інерції) та після рядка "molYAxesCoefs:" для осі Y. Напрямок осі Z визначається як векторний добуток векторів додатних напрямків осей X і Y. Вісь Z вибирається так, щоб момент інерції відносно неї був найбільшим.

A.4. Опис міжмолекулярних взаємодій

У програмному комплексі MDNAES використовується атом-атомна схема обчислення міжмолекулярних взаємодій. Атом-атомні потенціали взаємодії описуються у файлі params.dat. При цьому окремо обчислюються кулонівські та короткодійчі (некулонівські) взаємодії.

У процесі читання описів типів центрів взаємодії формується таблиця короткодійчих міжатомних взаємодій. Якщо в описі типу атома відсутні його параметри Леннард – Джонса, то вважається, що він не бере участь у короткодійчих взаємодіях. Якщо в описі типу атома присутні параметри Леннард – Джонса, то автоматично генеруються потенціали Леннард – Джонса 6–12 для всіх можливих пар типів атомів згідно з правилами комбінування Лоренца – Бергло $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$.

Автоматично згенеровані типи короткодійчих взаємодій можна замінити на бажані для кожної пари типів атомів. Опис міжатомної взаємодії має такий формат:

```
#interaction <site1> <site2> <name> {parameters};
```

де <site1> – ім'я першого типу атомів,

<site2> – ім'я другого типу атомів,

<name> – ім'я типу потенціалу,

{parameters} – параметри конкретного потенціалу взаємодії.

Типи взаємодій реалізовані у вихідному файлі `interactions.cpp`, а їхнє читання – в `atomtbl.cpp`. Додавання нових типів взаємодії не становить проблеми завдяки відкритості вихідного коду MDNAES та об'єктно-орієнтованому підходу до проектування. Як стандартні реалізовано такі типи взаємодій:

`null` (без параметрів) – позначає відсутність короткодійчих взаємодій між заданими типами центрів,

`LJ6-12` (параметри: <sigma> <epsilon>) – потенціал Леннарда – Джонса 6–12 з параметрами σ_{ij} і ϵ_{ij} відповідно.

Для обчислення короткодійчих потенціалів Леннарда – Джонса застосовується метод зсунутої сили. Для інших типів короткодійчих потенціалів взаємодії корекція сил на межі обрізання повинна бути реалізована в процедурі обчислення конкретного типу потенціалу (в файлі `interactions.cpp`).

Крім файлу `params.dat`, на обчислення короткодійчих потенціалів впливає параметр `RCUT_LJ` файлу `fint.dat`, що задає радіус обрізання для короткодійчих потенціалів. Якщо його величина буде більшою, ніж половина довжини ребра модельованої комірки, то вона автоматично зменшується до цієї величин. Встановивши значення `RCUT_LJ` меншим за половину довжини ребра модельованої комірки, можна досягти прискорення роботи програми за великих розмірів системи.

При обчисленні кулонівських взаємодій використовуються парціальні електричні заряди на центрах взаємодії (задаються у файлі `params.dat`). Для їхнього адекватного трактування використовується метод реактивного поля. Можливе також застосування методу зсунутої сили або відмова від обчислення кулонівських взаємодій (це корисно, якщо всі атомні заряди в системі дорівнюють нулю). Вибір методу визначається ключем `KCoul` файлу `fint.dat`. При застосуванні методу реактивного поля радіус обрізання завжди дорівнює половині довжини ребра комірки.

А.5. Інтегрування рівнянь руху

У програмному комплексі MDNAES застосовано авторську розробку методу послідовних поворотів [4] для інтегрування рівнянь руху жорстких багатоатомних молекул. У ньому рух молекули розглядають як послідовність елементарних поворотів навколо вектора миттєвої кутової швидкості. При цьому величина вектора кутової швидкості вважається постійною протягом проміжку часу Δt .

Загальний алгоритм розв'язку рівнянь обертально-поступального руху задається формулами

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_{CM}(t + \Delta t) + \mathbf{T} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_{CM}(t)), \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{R}_{CM}(t + \Delta t) = \mathbf{R}_{CM}(t) + \mathbf{v}_{CM}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t, \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{v}_{CM}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_{CM}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{M}\Delta t, \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T} = \cos(\omega \Delta t) & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1 - \cos(\omega \Delta t)}{\omega^2} \begin{pmatrix} \omega_x \omega_x & \omega_x \omega_y & \omega_x \omega_z \\ \omega_y \omega_x & \omega_y \omega_y & \omega_y \omega_z \\ \omega_z \omega_x & \omega_z \omega_y & \omega_z \omega_z \end{pmatrix} + \\ & + \frac{\sin(\omega \Delta t)}{\omega} \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

$$\boldsymbol{\omega}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \boldsymbol{\omega}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{I}(t)^{-1} \mathbf{N}(t)\Delta t, \quad (\text{A.10})$$

де \mathbf{R}_{CM} , \mathbf{v}_{CM} – координата та швидкість центра мас,

\mathbf{I} – тензор моменту інерції молекули,

\mathbf{N} – момент сил,

M – маса молекули,

\mathbf{T} – матриця повороту [5].

Цей алгоритм аналогічний до схеми Верле (як за формою, так і за властивостями). Даний метод простіший для розуміння в рамках елементарної механіки, ніж метод кватерніонів, та є чисельно стійким, що особливо помітно у збереженні повної енергії при обчисленнях у NVE ансамблі.

Часовий крок інтегрування Δt задається параметром DELT файлу fint.dat. Для невеликих молекул неводних розчинників зручною величиною для нього є 0.001 пс.

Для підтримання постійної температури застосовується метод Берендсена [6]. Його суть полягає у множенні швидкостей усіх частинок модельованої системи на кожному кроці інтегрування рівнянь руху на величину

$$\sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)}, \quad (\text{A.11})$$

де τ – час релаксації кінетичної енергії,

T – миттєва величина мікроскопічної температури, обчислена як $T = E_{kin} / \frac{3}{2} N_f$ (N_f – число ступенів свободи системи),

T_0 – рівноважна величина температури.

Час релаксації кінетичної енергії τ задається параметром tauw файлу fint.dat, а рівноважна величина температури – параметром TMPRO.

А.6. Проведення моделювання за допомогою програмного комплексу MDNAES

Усі файли, необхідні для роботи програми, розміщують у тій же директорії, що й саму програму.

Проведення моделювання за допомогою MDNAES відбувається в три – чотири етапи:

1. ініціалізація системи;
2. термостатування (приведення системи до стану термодинамічної рівноваги);
3. обчислення ФРП, визначення радіусів сольватних оболонок іонів, коли вони є. За необхідності приймається рішення про вибір координаційних центрів та характеристичних векторів частинок;
4. проведення одного або декількох послідовних запусків із обчисленням усіх структурних, динамічних та термодинамічних властивостей модельованої системи.

Ініціалізація системи відбувається таким чином. Створюється система із заданою кількістю молекул розчинника, потім частина молекул розчинника за потреби замінюється іонами. Для створення нової системи слід у файлі fint.dat встановити величину параметра $KRS = 0$, задати кількість молекул розчинника (параметр NMOL) та порівняно невелику кількість кроків інтегрування для даного запуску. Для створення системи, що містить іони, слід встановити параметри NumInsKat і NumInsAn рівними бажаній кількості катіонів та

аніонів відповідно. При цьому кожен іон замінить одну молекулу розчинника. Запустити програму на виконання. Оскільки спочатку молекули розчинника розташовуються у вузлах простої кубічної ґратки, стартова конфігурація може мати дуже високу енергію і в процесі моделювання швидко розігріється до високих температур. Для запобігання цього рекомендується увімкнути термостатування та встановити час релаксації термостата рівним часовому кроку інтегрування. Після закінчення роботи програми буде створено файл `co_out.dat`, що містить координати та швидкості всіх частинок у системі. Для подальшого використання файл `co_out.dat` перейменовують у `co_in.dat`, оскільки він є вхідним для програми MDNAES.

Після цього вносять такі зміни у файл `fint.dat`: параметри `NMOL`, `NION_K` і `NION_A` встановлюють рівними фактичній кількості молекул, катіонів та аніонів у системі, параметри `NumInsKat` і `NumInsAn` – рівними 0 (більше іонів у систему не додаємо), параметр `KRS` – рівним 1 (конфігурація системи буде прочитана з файлу `co_in.dat`). Потім проводимо врівноваження системи. Для цього проводимо моделювання системи приблизно на 100 пс із увімкненим термостатуванням. При цьому параметр термостата встановлюють таким же, що й для всіх наступних запусків. Наближення системи до рівноваги контролюється за часовими залежностями властивостей, що друкуються у файл `result.dat`.

Для обчислення ФРР у файлі `fint.dat` слід увімкнути (встановити в 1) ключі `KSTR` (обчислення структурних властивостей системи) і `KRDF` (обчислення ФРР).

Обчислені ФРР для усіх пар типів атомів будуть виведені у файл `rdf.dat` у вигляді, зручному для побудови графіків. У файл `rcn.dat` виводяться поточні координаційні числа (*running coordination numbers*).

На підставі аналізу ФРР іон – атоми молекул розчинника визначають відповідні координаційні центри (для молекул за координаційний центр зручно обирати атом, розташований найближче до іона) та радіуси сольватних оболонок. Як радіуси сольватних оболонок зазвичай обирають положення першого (другого – для ДСО) мінімуму на відповідних ФРР.

Визначені таким чином радіуси сольватних оболонок записують у файл `fint.dat` у відповідні поля:

- RSHL[0] – ПСО катіона,
- RSHL[1] – ДСО катіона,
- RSHL[2] – ПСО аніона,
- RSHL[3] – ДСО аніона.

Після встановлення радіусів сольватних оболонок можна переходити до моделювання з обчисленням усіх необхідних властивостей.

У процесі моделювання MDNAES періодично зберігає стан системи та накопичену статистику для обчислення властивостей. Періодичність збереження задається параметром SWRIT файлу fint.dat. Якщо з яких-небудь причин програма не завершила процес моделювання, то його можна поновити з останнього збереження. Для цього слід встановити ключ KLN у файлі fint.dat та задати необхідну кількість кроків моделювання.

A.7. Дослідження структурних властивостей

Програмний комплекс MDNAES дозволяє обчислювати такі структурні властивості модельованих систем:

- ФРР та поточні координаційні числа (ключ KSTR);
- розподіл координаційних (сольватних) чисел іонів (ключ KCoorNum);
- розподіл орієнтації сусідніх молекул розчинника (ключ KMolOr);
- проекції розподілу координаційних центрів молекул розчинника навколо іонів (ключ KDSHL);
- розподіл орієнтації молекул розчинника в ПСО іонів (ключ KDSOR);
- залежність середньої орієнтації молекул розчинника від відстані до іона (ключ KDSOR).

Обчислені ФРР та поточні координаційні числа виводяться у файли rdf.dat і gcn.dat, проміжні дані для їхнього обчислення зберігаються у файлі rdf.cf. ФРР можна визначити як:

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle \rho_i(\mathbf{r})\rho_j(\mathbf{r}') \rangle}{\langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle}, \quad (\text{A.12})$$

де ρ_i і ρ_j – миттєва густина атомів сорту i та j відповідно,
 \mathbf{r} і \mathbf{r}' – точки у просторі, відстань між якими дорівнює r .

Середнє в (A.12) береться за усіма можливими парами $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ та за часом (результат збігається із середнім за ансамблем). Для точкових атомів густини визначаються співвідношенням: $\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{in})$, де \mathbf{r}_{in} – положення n -го атома сорту i .

Поточні координаційні числа визначаються за формулою [7]:

$$n_{ij}(r) = \frac{N_j - \delta_{ij}}{V} \int_0^r 4\pi r'^2 g_{ij}(r') dr', \quad (\text{A.13})$$

де $g_{ij}(r)$ – ФРР,

V – об'єм модельованої системи,

N_j – число атомів сорту j .

Фізичний смисл поточного координаційного числа $n_{ij}(r)$ полягає в тому, що воно є середньою кількістю атомів сорту j , що знаходяться на відстані не більшій за r від атома сорту i . Таким чином, **формула (A.13)** може використовуватись як визначення поняття ФРР.

Розподіли координаційних (сольватних) чисел іонів виводяться у файл `coordnum.dat`. У нього також виводяться середні значення координаційних чисел (у рядку, що починається з "сн: "). Розподіли нормовано таким чином:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n p(n) = 1, \quad (\text{A.14})$$

де n – координаційне число,

$p(n)$ – частота появи координаційного числа n .

Проміжні дані з розподілу координаційних чисел іонів зберігаються у файлі `coordum.cf`.

Ключ `KMolOr` вмикає обчислення залежності розподілів косинусів кутів між характеристичними векторами та напрямками дипольного моменту молекул розчинника від відстані між їх центрами мас. Ці розподіли визначаються (на прикладі дипольного моменту) як

$$p(\cos \theta, r) = \frac{P(\cos \theta \leq \cos(\angle \mu \mu) < \cos(\theta + \Delta \theta))}{\cos \theta - \cos(\theta + \Delta \theta)}, \quad (\text{A.15})$$

де $\angle \mu \mu$ – кут між напрямками дипольного моменту двох молекул, відстань між центрами мас яких дорівнює r ,

P – імовірність (обчислюється як частота появи).

Вибір розподілу косинусів $p(\cos \theta, r)$ обґрунтовано тим, що за відсутності орієнтаційних кореляцій ця величина не залежить від θ .

Величини $p(\cos \theta, r)$ дозволяють досліджувати структуру розчинника, зокрема визначати структуру молекулярних асоціатів у рідині.

Розподіл проєкцій координаційних центрів (ключ `KDShL`) молекул розчинника, що належать ПСО іона, на площину, яка задається за спеціальними правилами, дозволяють робити певні висновки щодо будови сольватної оболонки іона. Такі розподіли будують у системі координат, початок якої суміщено з центром іона, вісь Z направлено до координаційного центра однієї з молекул ПСО, вісь Y лежить у площині, що проходить через вісь Z та координаційний центр другої молекули, а вісь X задається як векторний

добуток векторів \mathbf{Z} та \mathbf{Y} . Для полегшення обробки та інтерпретації результатів будуються дві проекції на площину \mathbf{XY} – з верхньої ($z > 0$) та нижньої ($z < 0$) частин простору. Якщо іон має лінійну будову, то за вісь \mathbf{Z} обирається лінія, на якій лежать його атоми. Якщо іон має нелінійну будову (наприклад, BF_4^-), то як осі \mathbf{X} , \mathbf{Y} і \mathbf{Z} беруть відповідні осі інерції іона.

Розподіл орієнтацій молекул розчинника в ПСО іонів (ключ KDSOR) будується за аналогією до **рівняння (A.15)**, але не враховується залежність від відстані. В цьому разі будуються розподіли для таких кутів:

θ_1 – кут між напрямком дипольного моменту молекули та вектором, спрямованим із координаційного центра іона до координаційного центра молекули,

θ_2 – кут між характеристичним вектором молекули та вектором, спрямованим із координаційного центра іона до координаційного центра молекули.

Залежність середньої орієнтації молекул розчинника від відстані до іона (ключ KDSOR) визначається як

$$\langle \cos \theta_i \rangle(r), \quad (\text{A.16})$$

де θ_i введено вище (θ_1 або θ_2),

r – відстань від координаційного центра іона до координаційного центра молекули.

A.8. Динамічні властивості

Для дослідження динаміки розчинів електролітів MDNAES надає можливість обчислення різноманітних кореляційних функцій, коефіцієнтів дифузії, часів життя молекул у сольватних оболонках іонів, а також колективних динамічних величин – в'язкості та електричної провідності. Фур'є-перетворення часових кореляційних функцій дає можливість аналізувати відповідні спектральні характеристики.

Для обчислення динамічних властивостей слід увімкнути ключ KCF у файлі fint.dat.

Кореляційні функції (КФ) визначаються так:

$$C_{AB}(t) = \langle A(0)B(t) \rangle, \quad (\text{A.17})$$

де A і B – деякі функції часу.

Якщо A і B збігаються, то обчислюється автокореляційна функція (АКФ):

$$C_{AA}(t) = \langle A(0)A(t) \rangle. \quad (\text{A.18})$$

MDNAES обчислює замість $C_{AA}(t)$ нормовані АКФ $\bar{C}_{AA}(t)$:

$$\bar{C}_{AA}(t) = C_{AA}(t)/C_{AA}(0). \quad (\text{A.19})$$

Для дослідження переорієнтації молекул та іонів використовують такі функції (що є узагальненням (A.19)):

$$C_{lA}(t) = \left\langle P_l \left(\frac{\mathbf{A}(0)\mathbf{A}(t)}{|\mathbf{A}(0)| |\mathbf{A}(t)|} \right) \right\rangle, \quad (\text{A.20})$$

де P_l – поліном Лежандра порядку l , $l=1, 2$. Для того щоб дозволити обчислення, окрім функцій $C_{1A}(t)$, також функцій $C_{2A}(t)$, слід увімкнути ключ `KLegendre`.

Переорієнтаційні функції $C_{lA}(t)$ при достатньо великих t мають експоненціальний вигляд [8]:

$$C_{lA}(t) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{lA}}\right), \quad (\text{A.21})$$

де τ_{lA} – відповідний час релаксації.

Коефіцієнти дифузії молекул та іонів обчислюються за формулою Гріна – Кубо як інтеграл від АКФ лінійної швидкості центра мас [9]:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{vv}(t) dt, \quad (\text{A.22})$$

та за формулами Ейнштейна [10]:

$$R_1^2(t) \equiv \langle |(\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))|^2 \rangle = \frac{16}{\pi} Dt + \text{const}, \quad t \rightarrow \infty, \quad (\text{A.23})$$

$$R_2(t) \equiv \langle (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))^2 \rangle = 6Dt + \text{const}, \quad t \rightarrow \infty, \quad (\text{A.24})$$

де D – коефіцієнт дифузії,

\mathbf{r} – положення центра мас частинки.

Кореляційна функція присутності молекули в сольватній оболонці іона (*residence time correlation function*) визначається як

$$C_{rt}(t) = \frac{\langle \sum_i p_i(0) p_i(t) \rangle}{n}, \quad (\text{A.24})$$

де $p = 1$, якщо молекула i перебуває у сольватній оболонці цього іона, та $p = 0$ в інших випадках.

n – середня кількість молекул у сольватній оболонці.

При достатньо великих t функції $C_{rt}(t)$ мають експоненціальний вигляд і описуються рівнянням (A.21). Параметр τ_{rt} рівняння (A.21) тоді називають часом життя молекул у сольватній оболонці.

Усі вищенаведені динамічні властивості (КФ, коефіцієнти дифузії, функції $R_1(t)$ та $R_2(t)$) при наявності іонів у системі MDNAES обчислює окремо для молекул, що належать різним сольватним оболонкам. Це дозволяє досліджувати вплив іона на молекули у його сольватних оболонках. Слід зазначити, що обчисленні таким чином функції будуть мати фізичний зміст лише при $t < \tau_{rt}$.

При наявності у системі лише одного іона MDNAES поділяє молекули розчинника на ті, що належать ПСО, ДСО іона та об'єму розчинника (див. п. А.7). Коли у системі є більше одного іона, MDNAES виділяє чотири області розчину: ПСО катіона, ПСО аніона, область перекриття перших сольватних оболонок (ОППСО) іонів та об'єм розчинника.

Динамічні функції, що описують одну молекулу, обчислюються окремо для іонів та молекул розчинника. З іншого боку, динамічні функції поділено на дві групи: короткочасові та довгочасові. Вони відрізняються діапазоном часу $0 \leq t \leq t_{\max}$, для якого вони обчислюються. Цей діапазон контролюється трьома параметрами:

CorrelSize – число точок, для яких обчислюється функція. Ці точки розподілено рівномірно від 0 до максимальної величини,

StepShortCF – множник часового кроку для обчислення короткочасових функцій,

StepLongCF – множник часового кроку для обчислення довгочасових функцій.

Інтервал між значеннями аргументу, для яких обчислюються функції, визначається як добуток величини **StepShortCF** чи **StepLongCF** та часового кроку інтегрування рівнянь руху Δt .

MDNAES може обчислювати також колективні властивості іон-молекулярних систем – в'язкість та електричну провідність.

Коефіцієнт електричної провідності обчислюється за формулою [9]:

$$\kappa = \frac{1}{3VkT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{j}(0) \mathbf{j}(t) \rangle dt, \quad (\text{A.25})$$

де κ – питома електрична провідність,
 $\mathbf{j} = \sum_i q_i \mathbf{v}_i$ – миттєвий струм у системі,
 V – об’єм системи.

Миттєвий струм у системі природним чином розбивається на суму трьох компонент (струм, що переноситься катіонами, аніонами та молекулами розчинника відповідно):

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_C + \mathbf{j}_A + \mathbf{j}_M. \quad (\text{A.26})$$

Відповідно до поділу миттєвого струму на компоненти поділяється й питома електрична провідність:

$$\kappa = \kappa_{CC} + (\kappa_{CA} + \kappa_{AC}) + \kappa_{AA}. \quad (\text{A.27})$$

Рівняння (A.27) відбиває той факт, що молекули не переносять електричний струм (при нульовій частоті зовнішнього електричного поля), а кроскомпоненти κ_{CA} і κ_{AC} є рівними. Крім того, справедливі такі співвідношення для електричної провідності за струмом, що переноситься катіонами (κ_C) чи аніонами (κ_A):

$$\kappa_C = \kappa_{CC} + \kappa_{CA} \text{ и } \kappa_A = \kappa_{AA} + \kappa_{AC}. \quad (\text{A.28})$$

Під дією зовнішнього змінного електричного поля $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \varphi_0)$, де ω – частота, а φ_0 – довільна початкова фаза, в системі виникає змінний струм з густиною:

$$\langle \mathbf{J}(t) \rangle = \mathbf{E}_0 (\cos(\omega t + \varphi_0) C(\omega) + \sin(\omega t + \varphi_0) S(\omega)), \quad (\text{A.29})$$

де $C(\omega)$ і $S(\omega)$ – фур’є-образи АКФ миттєвого струму в системі:

$$C(\omega) = \frac{1}{3VkT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{j}(0) \mathbf{j}(t) \rangle \cos(\omega t) dt, \quad (\text{A.30 а})$$

$$S(\omega) = \frac{1}{3VkT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{j}(0) \mathbf{j}(t) \rangle \sin(\omega t) dt. \quad (\text{A.30 б})$$

Формулу (A.29) одержано шляхом заміни напруженості постійного поля на напруженість змінного поля у формулах (21.2.4)–(21.2.18) для коефіцієнта електричної провідності, що наведені у монографії [9].

Очевидно, що реакція системи відбувається на тій же частоті, але із зсувом фази. Тоді $C(\omega = 0)$ є питомою електричною провідністю при нульовій частоті.

Якщо вираз (A.29) помножити на напруженість зовнішнього електричного поля та проінтегрувати за періодом, то одержимо величину поглинання системою енергії зовнішнього поля. Таким чином, $C(\omega)$ пропорційна коефіцієнту поглинання системи при її опроміненні електромагнітними хвилями.

Виходячи зі структури співвідношень (A.26) та (A.30), $C(\omega)$ розбивається на 9 компонент, однак відповідні кроскомпоненти збігаються.

Для обчислення в'язкості рідких рівноважних систем у MDNAES застосовується формула такого виду [9]:

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} d\tau \langle \mathbf{J}^{\alpha\beta}(0) \mathbf{J}^{\alpha\beta}(\tau) \rangle, \quad (\text{A.31})$$

де $\mathbf{J}^{\alpha\beta}$ – миттєвий тензор напруг для усієї системи:

$$\mathbf{J}^{\alpha\beta} = \sum_i \left\{ \mathbf{v}_i^\alpha \mathbf{p}_i^\beta - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij}^\alpha \mathbf{f}_{ij}^\beta \right\}, \quad (\text{A.32})$$

тут \mathbf{v}_i та \mathbf{p}_i – швидкість та імпульс атома i ,
 \mathbf{f}_{ij} – сила, що діє на атом i з боку атома j ,
 \mathbf{r}_{ij} – вектор відстані між атомами i та j ,
 $\alpha \neq \beta$ – x , y чи z компоненти.

При застосуванні жорстких моделей молекул у MDNAES до формули (A.32) вносяться деякі поправки. При застосуванні методу SHAKE (RATTLE) ніякі поправки не потрібні.

A.9. Ключі та параметри fint.dat

Нижче наводиться повний перелік ключів та параметрів файлу fint.dat у порядку їх появи у файлі з коротким їх описом.

| | |
|--------|---|
| NSTRUN | загальна кількість кроків інтегрування рівнянь руху для цього запуску |
| NMOL | кількість молекул розчинника |
| NION_K | кількість катіонів |
| NION_A | кількість аніонів |

| | |
|-----------|--|
| NumInsKat | замінити NumInsKat молекул розчинника на катіони |
| NumInsAn | замінити NumInsAn молекул розчинника на аніони |
| KDBL | центральна модельна комірка об'єднується з деякою кількістю її образів (згідно з принципом періодичних граничних умов) з утворенням системи у (KDBL) ³ більшої, ніж початкова. Після цього швидкість усіх частинок випадковим чином змінюється |
| SPRNT | у файл result.dat кожні SPRNT часових кроків виводиться рядок чисел. Величини в цьому рядку є середніми за останні SPRNT кроків (тільки у колонці Step виводиться поточний часовий крок) |
| SWRIT | інтервал проміжних збережень стану системи та проміжних даних обчислення властивостей. Це обов'язково файл co_out.dat та файли *.cf і stat.sav, якщо це потрібно |
| KRS | ключ, що вказує на необхідність прочитати конфігурацію системи з файлу co_in.dat. Якщо KRS = 0, то система буде створена |
| KStat | ключ, що вказує на необхідність зберігати проміжні дані для обчислення середніх з result.dat. Ці дані зберігаються у файлі stat.sav та читаються з нього перед початком роботи (якщо файл stat.sav існує) |
| RCUT_LJ | радіус обрізання для короткодіючих міжатомних потенціалів взаємодії (у нм) |
| KCoul | режим обчислення кулонівських сил та потенціалів. 0 – не обчислюються взагалі, що прискорює роботу програми, якщо атоми не мають парціальних зарядів, як у рідкому аргоні. 1 – застосовується метод зсунутої сили. 2 – застосовується метод реактивного поля |
| KSV | ключ, що вмикає термостат (моделювання у NVT-ансамблі) |
| taw | параметр τ термостата Берендсена (у пс) |
| Eps | діелектрична проникність розчинника. Використовується в методі реактивного поля |
| TMPRO | температура термостата (у К). Також при ініціалізації система має кінетичну енергію, що відповідає цій температурі |
| DELT | часовий крок інтегрування рівнянь руху Δt , пс |

| | |
|------------|--|
| DENS | густина системи, кг/м ³ |
| KConstrain | у цій версії не використовується |
| KScrOut | режим виводу на екран інформації. 0 – виводиться кількість кроків, що залишилась до кінця моделювання. 1 – дублюється інформація з <code>result.dat</code> із деякими скороченнями |
| KCoorOut | використовується для тестових цілей |
| KLH | ключ, що вимагає прочитати дані, збережені у файлах <code>*.cf</code> , для продовження обчислення структурних та динамічних властивостей. Це буває необхідно, якщо програма не завершила останній етап роботи |
| KSTR | ключ, що вмикає обчислення структурних властивостей. Якщо його вимкнути, то ключі та параметри від <code>KRDF</code> до <code>StepRInShl</code> включно ігноруються |
| KRDF | ключ, що дозволяє обчислення атом-атомних ФПП $g(r)$ та поточних координаційних чисел $n(r)$ |
| StepRDF | статистика для обчислення ФПП накопичується кожні <code>StepRDF</code> часових кроків |
| DELTR | відстань (у нм) між сусідніми величинами аргументу функції $g(r)$, яка виводиться у вигляді таблиці |
| KCoorNum | ключ, що дозволяє обчислення розподілу координаційних (сольватних) чисел іонів |
| KMolOr | ключ, що вмикає обчислення розподілів взаємної орієнтації молекул у рідині. Має сенс при відсутності іонів |
| KDSOR | ключ, що дозволяє обчислення розподілів орієнтації молекул розчинника у сольватних оболонках іонів. |
| KDSHL | ключ, що вмикає обчислення розподілу проєкцій координаційних центрів молекул розчинника, що належать ПСО іона, на площину, яка задається за спеціальними правилами |
| StepRInShl | відстань між сусідніми значеннями аргументів (Δx та Δy), зазначених у попередньому пункті розподілів. Виражається у нм |
| KCF | ключ, що дозволяє обчислення динамічних властивостей системи. Якщо його вимкнути, то ключі та параметри від <code>KLegendre</code> до <code>CorrelSize</code> включно ігноруються |

| | |
|-------------|---|
| KLegendre | ключ, що вмикає обчислення функцій $C_{2A}(t)$ додатково до $C_{1A}(t)$ |
| KShortMolCF | ключ, що дозволяє обчислення короткочасових КФ для молекул розчинника. Ці функції обчислюються окремо для кожної сольватної оболонки при наявності іонів. Якщо його вимкнути, то ключі та параметри від KMol_Cvv до KMol_VcWc включно ігноруються |
| KMol_Cvv | ключ, що вмикає обчислення АКФ лінійної швидкості центра мас молекул, а також коефіцієнтів дифузії за формулою Гріна – Кубо |
| KMol_Cww | ключ, що вмикає обчислення АКФ кутової швидкості молекул |
| KMol_Cff | ключ, що вмикає обчислення АКФ сил, що діють на центри мас молекул |
| KMol_Cnn | ключ, що вмикає обчислення АКФ моментів сил, що діють на молекули |
| KMol_Cfc | ключ, що вмикає обчислення КФ кулонівської та некулонівської складових сил, що діють на центри мас молекул |
| KMol_Cll | ключ, що вмикає обчислення АКФ моментів імпульсу молекул |
| KMol_Cwc | ключ, що вмикає обчислення АКФ компонент кутової швидкості молекул, вираженої у молекулярній системі координат |
| KMol_Cvw | ключ, що вмикає обчислення КФ лінійної та кутової швидкостей молекул |
| KMol_WcWc | ключ, що вмикає обчислення КФ $C_{\omega_a\omega_\beta}(t)$ у молекулярній системі координат |
| KMol_VcVc | ключ, що вмикає обчислення КФ $C_{v_\alpha v_\beta}(t)$ у молекулярній системі координат |
| KMol_VcWc | ключ, що вмикає обчислення КФ $C_{v_\alpha\omega_\beta}(t)$ у молекулярній системі координат |
| KLongMolCF | ключ, що дозволяє обчислення довгочасових КФ для молекул розчинника. Ці функції обчислюються окремо для кожної сольватної оболонки при наявності іонів. Якщо його вимкнути, то ключі та параметри від KDipMom до KMol_RCM включно ігноруються |

| | |
|-------------|---|
| KDipMom | ключ, що вмикає обчислення АКФ напрямку дипольного моменту молекул |
| KMainVect | ключ, що вмикає обчислення АКФ напрямку характеристичного вектору молекули |
| KDipBox | ключ, що вмикає обчислення АКФ сумарного дипольного моменту системи. Має сенс при відсутності іонів |
| KMol_Axes | ключ, що вмикає обчислення АКФ напрямків осей інерції молекул |
| KMol_RCM | ключ, що вмикає обчислення середніх та середньоквадратичних зміщень молекул, а також коефіцієнтів дифузії за формулами Ейнштейна |
| KShortIonCF | ключ, що дозволяє обчислення короткочасових КФ для іонів. Якщо його вимкнути, то ключі та параметри від Klon_Cvv до Klon_VcWc включно ігноруються |
| Klon_Cvv | ключ, що вмикає обчислення АКФ лінійної швидкості центра мас іонів, а також коефіцієнтів дифузії за формулою Гріна – Кубо |
| Klon_Cww | ключ, що вмикає обчислення АКФ кутової швидкості іонів. Має сенс для багатоатомних іонів |
| Klon_Cff | ключ, що вмикає обчислення АКФ сил, що діють на центри мас іонів |
| Klon_Cnn | ключ, що вмикає обчислення АКФ моментів сил, що діють на іони. Має сенс для багатоатомних іонів |
| Klon_Cfc | ключ, що вмикає обчислення КФ кулонівської та некулонівської складових сил, що діють на центри мас іонів |
| Klon_Cll | ключ, що вмикає обчислення АКФ моментів імпульсу іонів. Має сенс для багатоатомних іонів |
| Klon_Cwc | ключ, що вмикає обчислення АКФ компонент кутової швидкості іонів, вираженої у молекулярній системі координат. Має сенс для багатоатомних іонів |
| Klon_Cvw | ключ, що вмикає обчислення КФ лінійної та кутової швидкостей іонів. Має сенс для багатоатомних іонів |
| Klon_WcWc | ключ, що вмикає обчислення КФ $C_{\omega_\alpha\omega_\beta}(t)$ у молекулярній системі координат для іонів |
| Klon_VcVc | ключ, що вмикає обчислення КФ $C_{v_\alpha v_\beta}(t)$ у молекулярній системі координат для іонів |

| | |
|---------------|--|
| Klon_VcWc | ключ, що вмикає обчислення КФ $C_{v_a^{\omega_\beta}}(t)$ у молекулярній системі координат для іонів |
| KLonglonCF | ключ, що дозволяє обчислення довгочасових КФ для іонів. Якщо його вимкнути, то ключі та параметри Klon_Axes і Klon_RCM ігноруються |
| Klon_Axes | ключ, що вмикає обчислення АКФ напрямків осей інерції іонів. Має сенс для багатоатомних іонів |
| Klon_RCM | ключ, що вмикає обчислення середніх та середньоквадратичних зміщень іонів, а також коефіцієнтів дифузії за формулами Ейнштейна |
| KTimeLife | ключ, що вмикає обчислення КФ присутності молекули у сольватній оболонці іона (<i>residence time correlation function</i>) $C_{rt}(t)$ |
| TimeLifeTSize | кількість значень аргументу функції $C_{rt}(t)$ |
| TimeLifeMult | часовий множник для обчислення $C_{rt}(t)$. Відстань між сусідніми значеннями аргументу функції дорівнює TimeLifeMult · Δt |
| KSVisc | ключ, що вмикає обчислення в'язкості системи та АКФ тензора напруг $\mathbf{J}^{\alpha\beta}$ |
| SViscTSize | кількість значень аргументу АКФ тензора напруг $\mathbf{J}^{\alpha\beta}$ |
| SViscMult | часовий множник для обчислення АКФ тензора напруг $\mathbf{J}^{\alpha\beta}$. Відстань між сусідніми значеннями аргументу функції дорівнює SViscMult · Δt |
| KConduct | ключ, що вмикає обчислення електричної провідності системи та АКФ мікроскопічного струму \mathbf{j} |
| ConductTSize | кількість значень аргументу АКФ мікроскопічного струму \mathbf{j} |
| ConductMult | часовий множник для обчислення АКФ мікроскопічного струму \mathbf{j} . Відстань між сусідніми значеннями аргументу функції дорівнює ConductMult · Δt |
| KSTCF | ключ, що вмикає обчислення функцій Фан-Хофа (Van Hove) $G(r, t)$ |
| STCF_TSIZE | кількість значень аргументу t функції $G(r, t)$ |
| StepSTCF | часовий множник для обчислення $G(r, t)$. Відстань між сусідніми значеннями аргументу t функції дорівнює StepSTCF · Δt |

| | |
|-------------|---|
| STCF_DELTR | відстань (у нм) між сусідніми величинами аргументу r функції $G(r, t)$ |
| StepShortCF | часовий множник для обчислення короткочасових функцій. Відстань між сусідніми значеннями аргументу функції дорівнює $\text{StepShortCF} \cdot \Delta t$ |
| StepLongCF | часовий множник для обчислення довгочасових функцій. Відстань між сусідніми значеннями аргументу функції дорівнює $\text{StepLongCF} \cdot \Delta t$ |
| CorrelSize | кількість значень аргументу t коротко- та довгочасових функцій |
| RSHL[0] | радіус ПСО катіона |
| RSHL[1] | радіус ДСО катіона |
| RSHL[2] | радіус ПСО аніона |
| RSHL[3] | радіус ДСО аніона |
| RSHL[4] | максимальна відстань між центрами іонів, що утворюють іонну пару. Використовується як критерій утворення іонних агрегатів |

Додаток Б

Таблиця Б.1. Параметри простих рідин

| Речовина | M , г/моль | σ , нм | ϵ , кДж/моль | $T_{пл}$, К | $T_{кип}$, К | ρ , кг/м ³ |
|-----------------|--------------|---------------|-----------------------|--------------|---------------|----------------------------|
| Ne | 20.18 | 0.281 | 0.302 | 24.5 | 105.6 | 1207* |
| Ar | 39.94 | 0.3405 | 0.998 | 80 | | 1400* |
| Kr | 83.80 | 0.3684 | 1.452 | 115.8 | 119.9 | 2346 |
| Xe | 131.29 | 0.4067 | 1.869 | 161.4 | 165.0 | 3057* |
| N ₂ | 28.01 | 0.3663 | 0.806 | 63 | 77 | 1026** |
| CH ₄ | 16.04 | 0.3678 | 1.387 | 90.7 | 105.6 | 422.6* |
| CF ₄ | 88.00 | 0.4744 | 1.260 | 89 | 145 | 1603* |

* Густина рідини при $T = T_{пл}$.

** Густина рідини при $T = 21$ К.

Б.1. Приклад файлу params.dat для моделювання аргону

```
// name mass charge sigma, nm epsilon, kJ/mol
#atom Ar 39.94 0.00 LJ 0.3405 0.998;

#atom Li 6.941 1 LJ 0.2073 0.0676;
#atom Cl- 35.4527 -1 LJ 0.486 0.168;

#rigid_molecule Ar 1
#site Ar 0 0 0;

#mainVect 0;
#cationCoordinationCenter 1;
#anionCoordinationCenter 1;
;

#rigid_cation Li+ 1
#site Li 0 0 0;
#coordinationCenter 1;
;

#rigid_anion Cl- 1
#site Cl- 0 0 0;
#coordinationCenter 1;
;
```

Б.2. Приклад файлу fint.dat для обчислення ФРР у рідкому аргоні

```

===== FINT.DAT for version 2.10 =====
* Number of steps for this run          NSTRUN=      #      50000
* Number of solvent molecules          NMOL=        #      216
* Number of cations                    NION_K=      #        0
* Number of anions                     NION_A=      #        0
* Insert cation(s)                     NumInsKat    #        0
* Insert anion(s)                      NumInsAn     #        0
* Key of system multiplication
  0 - None, 2 - NMOL2 *= 8,
  3 - NMOL2 *= 27                      KDBL=        #        0

* Interval of energy printing           SPRNT=      #     10000
* Interval of interm. file writing       SWRIT=      #     10000
* Restart from saved configuration       KRS=        #         1
* Key of save and read statistics       KStat       #         1
* Cut-off radius                        RCUT_LJ, nm #     1.30
* Electrostatic method
  0 - none
  1 - Shifted force
  2 - Reaction field                    KCoul       #         0

* Key of velocities scaling             KSV=        #         1
* Thermostat parameter                  tau, ps     #         0.1
* Dielectric constant of solvent        Eps         #         1.0
* Temperature of thermal bath           TMPRO, K    #         80.0
* Time step                              DELT, ps    #     0.0025
* Density of system                      DENS,kg/m3  #     1400.0
*      not used                          KConstrain  #         0
* Screen output mode : 0 - static text
  1 - dynamic text                      KScrOut     #         0
* Key for output testing information     KCoorOut    #         0

===== Calculation of properties =====
* Key of restore configuration          KLH=        #         0

* Key of "structure" properties         KSTR        #         1
* Key of RDF                            KRDF        #         1
* Interval of DF calculation            StepRDF     #         10
* Step for DF histograms                DELTR, nm   #     0.002
* Calculate ions coordination numbers     KCoorNum    #         0
* Calculate molecular orientation as f(r) KMolOr     #         0
* Calculate orientation of molecules
  around ions                           KDSOR       #         0
* Calculate 3D distributions
  for ion(s)                             KDSHL       #         0
* Delta r for 3D distributions          StepRInShl, nm #     0.02

* Calculate dynamic properties          KCF=        #         0

```

| | | | |
|---|---------------|---|------|
| * Calculate Legendre polinomials | KLegendre | # | 1 |
| * Calculate short CF for molecules | KShortMolCF | # | 0 |
| * Velocity ACF | KMol_Cvv | # | 1 |
| * Angle velocity ACF | KMol_Cww | # | 1 |
| * Force ACF | KMol_Cff | # | 0 |
| * Torque ACF | KMol_Cnn | # | 0 |
| * Short-ranged & Long-ranged forces CFs | KMol_Cfc | # | 0 |
| * Angle momentum ACF | KMol_Cll | # | 0 |
| * Angle velocity in molecular axes ACF | KMol_Cwc | # | 0 |
| * Cross CF $\langle V(0)W(t) \rangle$ | KMol_Cvw | # | 0 |
| | KMol_WcWc | # | 0 |
| | KMol_VcVc | # | 0 |
| | KMol_VcWc | # | 0 |
| * Calculate long CF for molecules | KLongMolCF | # | 0 |
| * Dipole momentum ACF | KDipMom | # | 1 |
| * Main vector ACF | KMainVect | # | 1 |
| * Dipole momentum of the cell ACF | KDipBox | # | 0 |
| * Molecular axes ACFs | KMol_Axes | # | 0 |
| * Mean displacement | KMol_RCM | # | 0 |
| * Calculate short CF for ions | KShortIonCF | # | 0 |
| * Velocity ACF | KIon_Cvv | # | 1 |
| * Angle velocity ACF | KIon_Cww | # | 1 |
| * Force ACF | KIon_Cff | # | 0 |
| * Torque ACF | KIon_Cnn | # | 0 |
| * Short-ranged & Long-ranged forces CFs | KIon_Cfc | # | 0 |
| * Angle momentum ACF | KIon_Cll | # | 0 |
| * Angle velocity in molecular axes ACF | KIon_Cwc | # | 0 |
| * Cross CF $\langle V(0)W(t) \rangle$ | KIon_Cvw | # | 0 |
| | KIon_WcWc | # | 0 |
| | KIon_VcVc | # | 0 |
| | KIon_VcWc | # | 0 |
| * Calculate long CF for ions | KLongIonCF | # | 0 |
| * Molecular axes ACFs | KIon_Axes | # | 0 |
| * Mean displacement | KIon_RCM | # | 1 |
| * Calculate time life molecules shell | KTimeLife | # | 0 |
| | TimeLifeTSize | # | 1001 |
| | TimeLifeMult | # | 10 |
| * Calculate shear viscosity | KSVisc | # | 0 |
| | SViscTSize | # | 5001 |
| | SViscMult | # | 5 |
| * Electric conductivity | KConduct | # | 0 |
| | ConductTSize | # | 4001 |
| | ConductMult | # | 5 |
| * Calculate van Hove functions $G(r,t)$ | KSTCF | # | 0 |
| * size of t-dimension for $G(r,t)$ | STCF_TSIZE | # | 1 |
| * time multilplier for $G(r,t)$ | StepSTCF | # | 20 |

Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем

```
* step in r-dimension for G(r,t), nm      STCF_DELTR #      0.002
* output format for G(r,t): 0 - print separate files
  for each atoms pair,          1 - print to single file #      1

* Interval for short CF calculation        StepShortCF #      5
* ----- long CF -----                StepLongCF #      10
* Maximal size of CF histogram            CorrelSize #     1001

===== It is recommended to calculate all radii from RDF =====
* Radius of cation's FSS                  RSHL[0], nm #     0.723
* Radius of cation's SSS                  RSHL[1], nm #     0.991
* Radius of anion's FSS                   RSHL[2], nm #     0.58
* Radius of anion's SSS                   RSHL[3], nm #     1.02
* Maximal distance in contact ion pair    RSHL[4], nm #     0.45
```

Додаток В

Таблиця В.1. Фізико-хімічні параметри чистих рідин при 25 °С

| | M , г/моль | $t_{пл}$, °С | $t_{кип}$, °С | d , кг/м ³ | ε | η , мПа·с | μ , Д | n_D | $\Delta_{vap}H$, кДж/моль |
|--------------------------|--------------|---------------|----------------|-------------------------|---------------|----------------|-----------|---------|----------------------------|
| Вода (H ₂ O) | 18.02 | 0.00 | 100.00 | 997.19 | 78.3 | 0.894 | 1.84 | 1.33250 | 44.011 |
| Метанол (MeOH) | 32.04 | -97.8 | 64.6 | 786.6 | 32.70 | 0.5445 | 1.70 | 1.32663 | 38.00 |
| Ацетонітрил (AN) | 41.05 | -44.9 | 81.6 | 776.8 | 35.95 | 0.3409 | 3.913 | 1.34163 | 34.72 |
| Диметилсульфоксид (DMSO) | 78.13 | 18.54 | 189 | 1095.8 | 46.7 | 1.96 | 3.96 | 1.4770 | 52.19 |

Таблиця В.2. Параметри моделей молекул

| Молекула | центр | σ , нм | ε , кДж/моль | q , e | Геометричні параметри |
|---------------------------|----------------|---------------|--------------------------|----------|---|
| MeOH | H _O | 0 | 0 | 0.431 | $r_{OH_O} = 0.095$ нм, $r_{OMe} = 0.142$ нм, $\angle H_O O Me = 55.8^\circ$ |
| | O | 0.3083 | 0.7312 | -0.728 | |
| | Me | 0.3861 | 0.7579 | 0.297 | |
| AN | Me | 0.36 | 1.588 | 0.269 | $r_{CN} = 0.117$ нм, $r_{CMe} = 0.146$ нм, $\angle MeCN = 180^\circ$ |
| | C | 0.34 | 0.416 | 0.129 | |
| | N | 0.33 | 0.416 | -0.398 | |
| DMSO | S | 0.356 | 1.297 | 0.139 | $r_{SO} = 0.153$ нм, $r_{SC} = 0.195$ нм, $\angle OSC = 106.75^\circ$, $\angle CSC = 97.4^\circ$ |
| | O | 0.263 | 1.715 | -0.495 | |
| | C | 0.366 | 0.914 | 0.160 | |
| H ₂ O (SPC/E) | O | 0.3166 | 0.649 | -0.8476 | $r_{OH} = 0.100$ нм, $\angle HOH = 109.47^\circ$ |
| | H | 0 | 0 | 0.4238 | |
| H ₂ O (TIP-4P) | O | 0.3166 | 0.649 | 0 | $r_{OH} = 0.9572$ нм, $\angle HOH = 104.52^\circ$, $r_{OM} = 0.15$ нм, $\angle MOH = 52.26^\circ$ |
| | H | 0 | 0 | 0.52 | |
| | M | 0 | 0 | -1.04 | |

Таблиця В.3. Параметри моделей деяких одноатомних іонів

| Іон | M , г/моль | q , e | σ , нм | ϵ , кДж/моль |
|------------------|--------------|---------|---------------|-----------------------|
| Li^+ | 6.941 | 1 | 0.2073 | 0.0676 |
| Na^+ | 22.990 | 1 | 0.273 | 0.358 |
| Ca^{2+} | 40.08 | 2 | 0.236 | 1.89 |
| Cl^- | 35.453 | -1 | 0.486 | 0.168 |
| Br^- | 79.904 | -1 | 0.504 | 0.270 |

В.1. Приклад файлу `params.dat` для моделі SPC/E молекули води

```
// SPC/E model for water molecule
//   name      mass      charge      sigma, nm      epsilon, kJ/mol
#atom O       15.9994     -0.8476     LJ      0.3166      0.649;
#atom H       1.0079      0.4238     LJ      0.0000      0.000;

#atom Li      6.941      1          LJ      0.2073      0.0676;
#atom Cl-    35.4527     -1          LJ      0.486       0.168;

#rigid_molecule H2O 3
#site O       0.0000000     0.0000000     0.0115472;
#site H       0.0000000     0.0816490    -0.0461887;
#site H       0.0000000    -0.0816490    -0.0461887;

#mainVect 0   -1   1;
#cationCoordinationCenter 1  0  0;
#anionCoordinationCenter 0  0.5 0.5;
;

#rigid_cation Li+ 1
#site Li 0 0 0;
#coordinationCenter 1;
;

#rigid_anion Cl- 1
#site Cl- 0 0 0;
#coordinationCenter 1;
;
```

В.2. Приклад файлу `params.dat` для моделі TIP4P молекули води

```
// TIP4P model for water molecule
//   name      mass      charge      sigma, nm      epsilon, kJ/mol
#atom O       15.9994     0.0000     LJ      0.3166      0.649;
#atom H       1.0079      0.5200     LJ      0.0000      0.000;
#atom M       0.0001     -1.0400     LJ      0.0000      0.000;

#atom Li      6.941      1          LJ      0.2073      0.0676;
```

```
#atom Cl- 35.4527 -1 LJ 0.486 0.168;
#rigid_molecule H2O 4
  #site O .0000000 .0000000 .0122647;
  #site H .0000000 .0756950 -.0463235;
  #site H .0000000 -.0756950 -.0463235;
  #site M .0000000 .0000000 -.0027353;

  #mainVect 0 -1 1 0;
  #cationCoordinationCenter 1 0 0 0;
  #anionCoordinationCenter 0 0.5 0.5 0;
;

#rigid_cation Li+ 1
  #site Li 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;

#rigid_anion Cl- 1
  #site Cl- 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;
```

В.3. Приклад файлу `params.dat` для моделі H1 молекули метанолу

```
// MeOH molecule model by Haughney (H1 model)
// name mass charge sigma, nm epsilon, kJ/mol
#atom Ho 1.007947 0.431 LJ 0.000 0.000;
#atom O 15.99943 -0.728 LJ 0.3083 0.731169;
#atom Me 15.034941 0.297 LJ 0.3861 0.757859;
#atom Li 6.941 1 LJ 0.2073 0.0676;
#atom Cl- 35.4527 -1 LJ 0.486 0.168;

#rigid_molecule MeOH 3
  #site Ho 0.08961035 0 0.03003539;
  #site O 0 0 0;
  #site Me 0 0 -0.14246;

  #mainVect 1 -1 0;
  #cationCoordinationCenter 0 1 0;
  #anionCoordinationCenter 1 0 0;
;

#rigid_cation Li+ 1
  #site Li 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;

#rigid_anion Cl- 1
  #site Cl- 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;
```

В.4. Приклад файлу `params.dat` для моделі А молекули ацетонітрилу

```
// AN molecule Model A
//   name      mass      charge      sigma, nm  epsilon, kJ/mol
#atom Me      15.03482     0.269      LJ    0.36      1.588;
#atom C       12.00000     0.129      LJ    0.34      0.416;
#atom N       14.00700    -0.398      LJ    0.33      0.416;
#atom Li       6.941       1          LJ    0.2073    0.0676;
#atom Cl-     35.4527      -1          LJ    0.486     0.168;

#rigid_molecule AN 3
  #site Me    0          0          -0.146;
  #site C    0          0          0.000;
  #site N    0          0          0.117;

  #mainVect  0 -1  1;
  #cationCoordinationCenter 0 0 1;
  #anionCoordinationCenter  1 0 0;
;

#rigid_cation Li+ 1
  #site Li 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;

#rigid_anion Cl- 1
  #site Cl- 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;
```

В.5. Приклад файлу `params.dat` для моделі молекули диметилсульфоксиду

```
// DMSO molecule rigid model
//   name      mass      charge      sigma, nm  epsilon, kJ/mol
#atom S       32.066     0.139      LJ    0.356     1.29699;
#atom OD      15.9994    -0.459      LJ    0.263     1.7154;
#atom C       15.03482     0.160      LJ    0.366     0.9414;
#atom Li       6.94      1.000      LJ    0.2073    0.0676;
#atom Cl-     35.4527      -1          LJ    0.486     0.168;

#rigid_molecule DMSO 4
  #site S     0          0          0;
  #site OD    0          0          0.153;
  #site C     0          0.18672642 -0.056198272;
  #site C     0.18167429 -0.04314172 -0.056198272;

  #mainVect  -1  1  0  0;
  #cationCoordinationCenter 0      1      0      0;
  #anionCoordinationCenter  0      0      0.5    0.5;
;
```

```
#rigid_cation Li+ 1
  #site Li 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;

#rigid_anion Cl- 1
  #site Cl- 0 0 0;
  #coordinationCenter 1;
;
```

ЛІТЕРАТУРА

1. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 179 с.
2. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики // Вест. Харьк. ун-та. Химия. – 1999. – № 454. – Вып. 4 (27). – С. 58-79.
3. Andersen H. C. RATTLE: a "velocity" version of the SHAKE algorithm for molecular dynamics calculations // J. Comput. Phys. – 1983. – Vol. 52. – No. 1. – P. 24-34.
4. Колесник Я. В., Калугин О. Н., Волобуев М. Н. Новый алгоритм интегрирования уравнений движения жестких многоатомных молекул в методе молекулярной динамики // Хим. физика. – 2001. – Т. 20. – № 3. – С. 16-21.
5. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров: Пер. с англ. / Под ред. И. Г. Абрамовича. – М: Наука, 1984. – 831с.
6. Molecular Dynamics: From Classical to Quantum Methods. (Series: Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 7.) / Ed. by P. V. Balbuena, J. M. Seminario. – Amsterdam: Elsevier Science, 1999. – XXIV, 946 p.
7. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – Т. 1. – М: Мир, 1978. – 405 с.
8. Egelstaff P. A. An Introduction to the Liquid State – Oxford: Clarendon Press, 1992. – XV, 390 p.
9. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – Т. 2. – М: Мир, 1978. – 399 с.
10. Haberlandt V., Fritzsche S., Peinel G., Heinzinger K. Molekulardynamik. – Wisbaden: Grundlagen und Anwendungen. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – 252 S.

Навчальне видання

Калугін Олег Миколайович
Колесник Ярослав Валентинович

**Молекулярно-динамічне моделювання
конденсованих неупорядкованих систем**

Редактор Агаркова І. Ю.
Коректор Плахоніна О. В.
Комп'ютерна верстка авторів



КАЛУГІН Олег Миколайович, доцент кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, кандидат хімічних наук. Читає лекції та веде практичні заняття з курсу «Неорганічна хімія» та спецкурсам «Математичні методи неорганічної хімії», «Динаміка та міжчастинкові взаємодії в іон-молекулярних системах», «Молекулярно-динамічне моделювання неупорядкованих конденсованих систем», «Статистична теорія рідин та електролітних розчинів». Автор понад 140 публікацій. Область наукових інтересів включає експериментальне й теоретичне дослідження, а також комп'ютерне моделювання міжчастинкових взаємодій, структури та динаміки в електролітних розчинах.

E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua



КОЛЕСНИК Ярослав Валентинович, асистент кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, кандидат хімічних наук. Автор 16 наукових публікацій. Співавтор програмного комплексу MDNAES (Molecular Dynamics of Non-Aqueous Electrolyte Solutions). Веде практичні заняття зі спецкурсів "Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем", "Динаміка та міжчастинкові взаємодії у розчинах електролітів", "Методи дослідження неорганічних сполук", "Синтез та глибока очистка неорганічних речовин". Наукові інтереси: фізична хімія розчинів електролітів, молекулярно - динамічне моделювання.

E-mail: Yaroslav.V.Kolesnik@univer.kharkov.ua