

УДК 535.36+534.4

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА: ПОСТРОЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИ СОДЕРЖАТЕЛЬНОЙ СТАРТОВОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

П. М. Зоркий, Е. В. Соколов

(кафедра физической химии)

Разработан алгоритм и составлена программа для построения физически реальной модели кластеров, содержащих большое число молекул бензола. Излагаются результаты модельных расчетов. Полученные кластеры могут служить хорошим начальным приближением для метода молекулярной динамики; вместе с тем и сами по себе эти кластеры дают полезную наглядную картину строения жидкого бензола. Обсуждаются пути дальнейшего развития предложенного подхода.

Надежное определение структуры жидкого вещества остается одной из сложнейших задач структурной химии. Даже для такого сравнительно простого объекта, как бензол, структура, если говорить о ней корректно и полно, имея в виду как локальную, так и тотальную структуру [1], фактически остается неизвестной.

Экспериментальным методом изучения структуры жидкости, наиболее прямо ведущим к цели, считается рентгенография. Однако, как показывает критический анализ [2] опубликованных рентгенографических исследований жидкого бензола, к настоящему времени не удалось получить никаких надежных экспериментальных данных ни о локальной структуре (относительное расположение контактирующих молекул), ни о тотальной структуре (мгновенные и колебательно-усредненные расположения молекул в достаточно протяженных объемах вещества).

Гораздо более эффективным оказывается численный эксперимент (компьютерное моделирование), особенно метод молекулярной динамики [3]. Обзор результатов, полученных таким путем [2], дает некоторые сведения о строении жидкого бензола, но вряд ли их можно считать окончательными. Есть две проблемы, чрезвычайно осложняющие такое исследование: во-первых, создание модели, которая могла бы успешно выполнить роль начального приближения (точнее, для получения достоверного результата требуется набор таких моделей с рядом заранее планируемых особенностей); во-вторых, методика анализа и описания расположения молекул, к которому приводит компьютерный эксперимент. Примечательно, что при разумном физически содержательном подходе решение этих двух проблем взаимосвязано.

Результирующее расположение молекул бензола, к которому приводит использование метода молекулярной динамики, должно обладать, чтобы можно было признать его реалистичным, по крайней мере двумя чертами:

1) в нем должно присутствовать достаточное число «касающихся» молекул (в том смысле, который придается этому слову в рамках теории плотной упаковки молекул [4]); можно потребовать, например, чтобы каждая молекула имела хотя бы одно касание с одной из соседних молекул; можно пойти дальше и задать в качестве «правдоподобного» некоторое априорное распределение молекул по молекулярным координационным числам;

2) плотность полученного расположения должна быть близка к истинной плотности жидкого бензола.

Естественно и в качестве начального приближения, используемого в молекулярно-динамическом эксперименте, взять расположение молекул, обладающее указанными особенностями.

Целью настоящей работы было построение агломератов молекул бензола, в первом приближении имитирующих строение жидкой фазы. Предполагается, что каждый из построенных агломератов может служить стартовой моделью для метода молекулярной динамики, однако и сама по себе построенная модель представляет известный интерес, поскольку служит неплохой качественной иллюстрацией структуры жидкого вещества того типа, к которому относится бензол.

В идеале такой агломерат должен быть бесконечным – только это позволит исключить нежелательное влияние поверхностных эффектов. Мы, однако, пока ограничились построением квазисферического кластера, размеры которого в принципе могут быть сколь угодно велики, но, естественно, определяются разумным расходом компьютерного времени.

Для построения агломерата была составлена программа 3D Rand-1, описанная ниже. Графическое обеспечение программы позволяет визуально наблюдать процесс построения кластера и рассматривать детали его структуры. По ходу работы была составлена также программа 2D Rand (ее использовали для накопления опыта и наглядной демонстрации особенностей метода), реализующая аналогичную процедуру для искусственно упрощенной модели, в которой плоскости всех молекул, входящих в агломерат, считались расположенными перпендикулярно по отношению к некоторой исходной плоскости.

Принципы алгоритма, использованного в программе

Программа последовательно реализует два этапа:

- 1) построение опорного (исходного) агломерата;
- 2) достройка агломерата, сопровождающаяся его уплотнением.

При построении опорного агломерата первоначально к исходной (нулевой) молекуле M_0 добавляется молекула M_1

в случайной ориентации так, чтобы один из атомов этой молекулы (атом $j \in M_1$) касался одного из атомов исходной молекулы (атома $i \in M_0$), т.е. расстояние r_{ij} должно быть равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов этих двух атомов, что соответствует *опорному контакту*. Выбор атомов, которые должны соприкоснуться, и выбор ориентации, в которой оказывается пристроенная молекула, осуществляется с помощью генератора случайных чисел (см. ниже *Приложение*). При этом исключаются варианты расположения молекул M_0 и M_1 , приводящие к перекрыванию каких-либо атомов k и l ($k \in M_0$, $l \in M_1$).

Затем аналогичным образом к агломерату добавляется еще одна молекула – молекула M_2 , которая может соприкасаться либо с молекулой M_0 , либо с молекулой M_1 , потом добавляется молекула M_3 , соприкасающаяся с M_0 или M_1 или M_2 и т.д. Таким образом, построение сводится к многократному добавлению очередной молекулы M_n к некоторой молекуле M_m ; молекулу M_m мы называем *базовой* для данного шага построения агломерата. Номер m базовой молекулы (из числа уже имеющихся в агломерате), номера контактирующих атомов i и j , расположение вектора r_{ij} , расположение вектора p_n , соединяющего атом j и центр молекулы M_n , угол τ , характеризующий поворот молекулы M_n вокруг вектора p_n , генерируются случайным образом.

Информация о последовательно генерируемых молекулах агломерата хранится в создаваемом по ходу расчета реестре. При этом очередная молекула M_n представляется как результат пространственного преобразования нулевой молекулы:

$$M_n = T + AM_0,$$

где T – вектор сдвига, A – матрица вращения, задаваемая углами Эйлера φ , θ , ψ [5]. Каждая запись реестра соответствует определенной молекуле и содержит: номер молекулы (n), компоненты вектора сдвига T_x, T_y, T_z , эйлеровы углы φ , θ , ψ , номера молекул, касающихся данной молекулы, т.е. номер молекулы, базовой по отношению к данной, и номера молекул, по отношению к которым данная молекула является базовой. Число таких молекул – это *молекулярное координационное число* (МКЧ); оно может изменяться по ходу построения и достройки агломерата.

Для построения опорного агломерата необходимо задать число молекул (N_0), которое желательно включить в агломерат. К началу работы программы реестр может быть как пустым (содержать только одну запись – для нулевой молекулы), так и содержащим уже сформированный агломерат.

На этапе достройки агломерата определяющей его характеристикой становится *плотность*, которая подсчитывается следующим образом. Находится центр агломерата (усреднением координат всех его атомов), затем рассчитывается расстояние r от этого центра до наиболее удаленного атома. Плотность агломерата вычисляется как отношение числа молекул, содержащихся в нем, к объему сферы радиуса $R = r + R_H$, где R_H – ван-дер-ваальсов радиус атома Н, равный 1,16 Å. При достройке опорного агломерата осуществляется ограниченное число попыток добавления новых молекул к каждому атому каждой молекулы, причем попытка реализуется лишь при условии,

что плотность агломерата не уменьшается. Молекулы опорного агломерата перебираются в последовательности, соответствующей уменьшению числа соседей (МКЧ). После перебора всех молекул исходного опорного агломерата (МКЧ ≥ 1) предпринимаются аналогичные действия и в отношении молекул, полученных в результате достройки (МКЧ = 1). Процесс считается законченным, когда сделаны все попытки для всех молекул реестра, а новую молекулу пристроить не удается. В результате описанного выше способа подсчета плотности получается квазисферический кластер, содержащий N молекул и имеющий плотность $\rho = 3N/4\pi R^3$.

Результаты расчета

В таблице для иллюстрации полученных результатов приведены сведения о нескольких построенных нами кластерах (кластеры расположены по увеличению числа N)

N	R, Å	$\rho, 10^{-3} \text{ Å}^{-3}$	МКЧ _{макс.}
95	18,00	3,89	7
115	19,58	3,66	6
137	20,73	3,67	8
161	22,07	3,57	8
186	22,93	3,68	8
219	23,30	4,13	8
219	23,67	3,94	8
239	24,37	3,94	7
262	25,39	3,82	8

Среднее значение МКЧ во всех случаях равно 1,98–1,99. На рис. 1, 2 дано изображение кластера с $N = 262$; на рис. 3 показан фрагмент поверхности этого кластера.

Следует отметить, что описанная процедура построения кластеров, конечно же, не является единственно возможной и, тем более, оптимальной. Мы стремились к построению не «наилучших», а достаточно «хороших» кластеров.

Пробные расчеты по методу молекулярной динамики, в которых построенные кластеры использовались в качестве начального приближения, привели к разумным

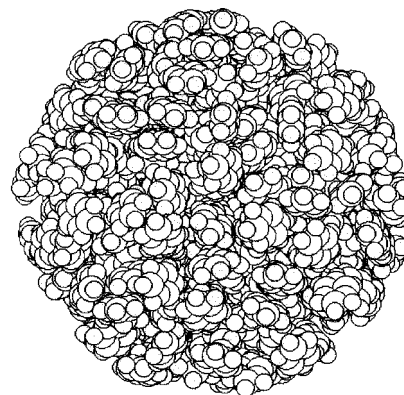


Рис. 1. Вид кластера, содержащего 262 молекулы. Молекулы представлены в виде объемных моделей; ван-дер-ваальсовы радиусы $R_C = 1,72 \text{ Å}$, $R_H = 1,16 \text{ Å}$

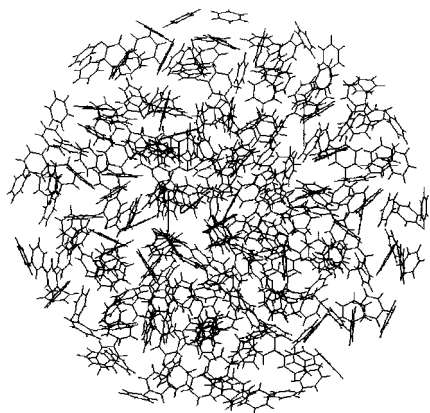


Рис. 2. Вид кластера, содержащего 262 молекулы. Молекулы представлены в виде точечно-штриховых моделей, что дает возможность рассматривать расположение молекул по направлению, перпендикулярному к плоскости чертежа

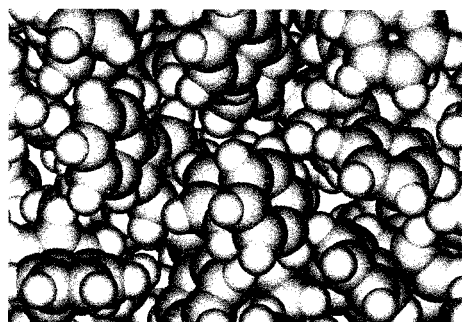


Рис. 3. Фрагмент поверхности кластера, содержащего 262 молекулы

результатам: наблюдалось уплотнение кластеров, распределение контактирующих молекул по относительным угловым ориентациям приобретало более правдоподобный вид. Полученные данные составят результат отдельного сообщения.

Авторы благодарят Г. Г. Маленкова и Л. В. Ланшину за полезное обсуждение работы.

Приложение

1. Получение случайных значений

Генераторы случайных чисел являются стандартными элементами большинства современных систем программирования, причем обычно авторы программ не описывают использованный ими алгоритм генерации. Работе генератора предшествует инициализация, т.е. передача ему начального значения, в качестве которого чаще всего используется текущее время. Строго говоря, получаемые величины не являются абсолютно случайными: при одинаковом инициализирующем значении получаются одинаковые ряды случайных чисел. Поэтому правильнее говорить о «псевдослучайных» числах. Однако использование текущего времени для инициализации практически исключает возможность повторения результатов.

Если генератор выдает величины a , заключенные в интервале $(0, A)$, а нам нужно получить величину b в интервале $(0, B)$, осуществляется нормировка: $b = aB/A$.

При необходимости получения целого числа (номера) величина b округляется в меньшую сторону до ближайшего целого.

2. Добавление молекулы M_n к агломерату

Как уже было сказано, при построении опорного агломерата случайным образом генерируется номер базовой молекулы m и номера i и j контактирующих атомов. На этапе достройки эта процедура осуществляется иначе: путем перебора молекул (и атомов в них) в соответствии с последовательностью записей в реестре с учетом МКЧ.

Построение вектора $r_{ij}(r_1, r_2, r_3)$ осуществляется следующим образом. С помощью генератора псевдослучайных чисел находим величину $|r_1|$, удовлетворяющую условию $|r_{ij}| \geq |r_1|$ (напомним, что $|r_{ij}| = R_i + R_j$, где R_i, R_j – ван-дер-ваальсовы радиусы). Затем выбирается величина $|r_2|$, удовлетворяющая условию $r_2^2 \leq r_{ij}^2 - r_1^2$, и, наконец, вычисляется $|r_3|$ из условия $r_{ij}^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2$. Случайным образом выбираются также знаки компонент вектора r_{ij} и их соответствие осям координат X, Y, Z .

Вектор p , соединяющий j -й атом и центр добавляемой молекулы, строится аналогичным образом. Его длина определяется природой атома j :

$p = r(C-C)$, если это атом углерода, $p = r(C-H)$, если это атом водорода.

Затем генерируется вектор q , составляющий с p угол 60° и имеющий такую же длину, как вектор p (т.е. соединяющий центр добавляемой молекулы с атомом k той же природы, что и атом j).

Находятся углы Эйлера φ, θ, ψ поворота базовой молекулы для получения молекулы M с радиус-векторами двух атомов p и q . Для получения молекулы, имеющей атом-атомное касание с базовой посредством атомов i и j , производится сдвиг молекулы M на величину вектора $T = r_i + r_{ij} + p$.

При желании процесс построения кластера можно продолжать, используя полученный кластер в качестве опорного, однако вскоре возникает структура, которую не удается уплотнить путем достройки по описанной методике.

Работа поддержана грантами РФФИ 96-15-97469 и 98-03-32171.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Кораблева Е.Ю. //Ж. структ. химии. 1994. **32**. с.121.
2. Зоркий П.М., Ланишина Л.В. (готовится к печати).
3. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под редакцией Ю. К.Товбина. М., 1996.
4. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия, М., 1955.
5. Ольховский И.И. Курс теоретической механики для физиков. М., 1970.

Поступила в редакцию 27.04.99