DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Transzferábilis vízpotenciál szisztematikus fejlesztése molekuláris szimulációkhoz

Kiss Péter

Témavezető: *Baranyai András, egyetemi tanár, D.Sc.*

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Budapest, 2014

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: *Dr. Inzelt György*

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program

Doktori program vezetője: *Dr. Surján Péter*

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Baranyai Andrásnak, hogy megismertette velem a molekuladinamikai szimulációs technikát, és hogy a munka kevesebb sikerélményt nyújtó szakaszaiban is végig lelkesen támogatott. Az ő szimulációk terén szerzett korábbi tapasztalatai nagyban hozzájárultak a dolgozatban közölt eredmények megszületéséhez.

Köszönöm Fábián Attilának, hogy a szimulációkhoz használt ICE számítógép-klaszter rendszerét igényeink szerint kialakította és annak zavartalan működését biztosította.

Köszönetemet fejezem ki általános iskolai kémiatanáromnak, Dudok Györgynének hogy felkeltette az érdeklődésemet a kémia iránt, és Villányi Attilának, aki a középiskolában részletesen tanulhattam e tudomány alapjait.

Az anyagi támogatásért köszönetet illeti a Jedlik Ányos Doktorjelölti Ösztöndíj Programot, amely TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című projekt keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 5
2. Irodalmi előzmények 7
2.1. A klasszikus vízmodellek fejlődése 7
2.2. A vízmodellek teljesítményének jellemzése 9
2.3 Nem polarizálható modellek 13
2.4. Polarizálható modellek 16
3. A molekuladinamikai szimulációs technika 22
3.1. Termodinamikai peremfeltételek 22
3.2. Kényszerek 25
3.3. Kölcsönhatások kezelése 28
3.4. A polarizáció kezelése 34
3.5. Termodinamikai tulajdonságok számítása 37
4. Szimulációs technológiai fejlesztések 45
4.1. Ewald összegzés Gauss töltésekre 45
4.2. Gauss töltések és a Particle Mesh Ewald algoritmus 50
4.2.1. A PME alapjai 50
4.2.2. PME alkalmazása Gauss töltések esetén 51
4.3. Nyomás számítása polarizálható modellekkel 54
4.3.1. Nyomásszámolás és periodikus peremfeltételek 54
4.3.2. Nyomás számítása Ewald összegzéssel 57
4.3.3. Nyomás számítása polarizálható modellekkel 58
4.3.4. Nyomásszámoló módszerek 60
4.3.5.Tesztfutások 63
4.4. Saját fejlesztésű szimulációs programok 65
5. Vízmodell-fejlesztés 68
5.1. Előzmények 68
5.2. Az SPC és TIP4P töltéselrendezés 69
5.3. Első próbálkozások 71
5.3.1. BKd1 modell 71
5.3.2. BKd2 modell 73
5.3.3. BKd3 modell 76
5.3.4. Egy változó méretű modell 78

5.4. A COS, SWM4 és BKd modellek tesztelése 81
5.4.1. Szobahőmérsékletű víz tulajdonságai 82
5.4.2. Sűrűség-hőmérséklet függvény 83
5.4.3. Gáz fázis tulajdonságai 85
5.4.4. Folyadék-gőz egyensúly 88
5.4.5. Fagyáspont és jég fázisok sűrűsége 92
5.4.6 Tanulságok 96
5.5. A BK3 vízmodell 96
5.6. A BK3 vízmodell tesztelése 99
5.6.1. Szobahőmérsékletű víz tulajdonságai 99
5.6.2. Hőmérsékletfüggés 102
5.6.3. Gáz fázis tulajdonságai 104
5.6.4. Folyadék-gőz egyensúly 106
5.65. Fagyáspont és jég fázisok sűrűsége 108
5.6.6. Anomáliák 110
6. Összefoglalás 115
7. Summary 116
Hivatkozások 117

1. Bevezetés

Az első számítógépes szimulációt 1949-ben hajtották végre Los Alamosban az Eniac nevű elektroncsöves számítógépen, amelyben merev gömböket modelleztek Monte Carlo módszerrel. A Monte Carlo szimulációk lényege, hogy a statisztikus mechanika valószínűségi sűrűségfüggvényének megfelelően mintát veszünk az egyensúlyi rendszer állapotaiból, és az így kapott konfiguráció-sokaságból makroszkopikus termodinamikai mennyiségeket határozhatunk meg. A módszer a véletlen számok kitüntetett szerepe miatt kapta ezt a nevet, amelyek segítségével a konfigurációkat generáljuk. A Monte Carlo módszer alternatívája a molekuladinamikai (MD) szimuláció, melyet *Kirkwood* javaslatára *Adler* és *Wainwright* alkalmazott először 1956-ban. Ebben az esetben egy klasszikus Hamilton függvényből származtatott mozgásegyenlet rendszert oldunk meg numerikusan az idő függvényében, ismert kölcsönhatási függvényekből származtatott erőkkel. Amennyiben a rendszerünk ergodikus, akkor a Monte Carlo és molekuladinamikai módszerek azonos makroszkopikus tulajdonságokat adnak.

A Monte Carlo módszer előnye, hogy a konfigurációk generálásához csak energiákra van szükség, erőkre nincs. A statisztikus mechanikai levezetések általában a rendszer valószínűségi sűrűségfüggvényéből illetve az állapotösszegből indulnak ki, amelyek szoros kapcsolatban vannak a Monte Carlo szimulációbeli elfogadási valószínűségekkel. Emiatt viszonylag egyszerű az elméleti levezetéseknek megfelelő Monte Carlo algoritmusokat készíteni. Nagy hátránya azonban, hogy semmilyen időfüggő tulajdonság számítására nem alkalmas, illetve semmilyen olyan rendszert nem tud leírni, amelyben az időnek meghatározó szerepe van. Ezért a molekuladinamikai módszer, eltekintve néhány különleges esettől, lényegesen sokoldalúbb eljárás. Az eredeti MD módszer a mikrokanonikus sokaságnak felelt meg, a konstans belső energia, térfogat és részecskeszám miatt. Mivel ezek a termodinamikai peremfeltételek kísérletileg kényelmetlenek, a nyolcvanas években megjelentek azok a módszerek, amelyek rögzített hőmérséklet és nyomás mellett is lehetővé tették a dinamikai rendszer tanulmányozását.

A klasszikus kölcsönhatásokkal modellezett szimulációs módszerek a hetvenes évek folyamán kaptak lábra és az ezredfordulóra standard módszerekké nőtték ki magukat. Olyan rendszerek tanulmányozására alkalmasak, ahol a részecskék nagy száma nem teszi lehetővé a kvantummechanika alkalmazását. A legjobb példa a biológiailag aktív óriásmolekulák szimulációja, erre a célra a nyolcvanas évek közepe óta több programcsomagot is fejlesztettek. (GROMOS, CHARMM, AMBER). Ezeknek a rendszereknek az atomi,

molekuláris részletességű ismerete rendkívüli fontosságú a molekuláris biológia és a gyógyszerkutatás számára.

A molekuladinamikai szimulációk minősége alapvetően az atomok/molekulák közötti kölcsönhatás leírásán múlik, azonban még mindig a nyolcvanas-, kilencvenes években fejlesztett, nem polarizálható, így a környezet változásaira érdemben nem reagáló modellek a legnépszerűbbek. Ennek elsősorban történeti okai vannak, a polarizálható modellek rutinszerű használata csak az utóbbi tíz évben vált lehetővé, köszönhetően a számítógépek drasztikus teljesítménynövekedésének. A polarizáció kezelése lassanként épül(t) be a szimulációs programcsomagokba, és még mindig nincs olyan egységes, polarizálható erőtér, amely valamennyi fontos molekulát (víz, kisebb szerves molekulák, ionok, cukrok, aminosavak, DNS bázisok stb.) tartalmazná.

A víz valószínűleg az MD szimulációban a legfontosabb, leggyakrabban előforduló molekula, amelynek kölcsönhatásit a polarizáció alapvetően befolyásolja. A nagyobb számítási költségért cserébe a polarizálható modellekkel szemben elvárás, hogy pontosabbak és változatosabb környezetben használhatóak legyenek, mint a nem polarizálható elődiek. Amint látni fogjuk, a vízmodellek esetén ez a követelmény nem könnyen teljesíthető. Ebben a dolgozatban bemutatom, hogy milyen módon jutottunk el egy olyan klasszikus, polarizálható modellhez, amely jelenlegi ismereteik szerint a legjobb transzferábilis, azaz állapotjelző független molekuláris leírása egyetlen vízmolekulának. A dolgozat előzménye két közlemény, amelyek tudományos diákköri-, illetve diplomamunkám eredményeként keletkeztek. Ezek nem képezik a dolgozat részét, de támaszkodom rájuk, mivel egy szisztematikus folyamat első lépéseit jelentik. A dolgozatban az új modell leírása mellett jelentős szerepet kap a korábbi vízmodellek alapos tanulmányozása, amely segített felismerni azok előnyös alkotóelemeit, amelyeket aztán az új modellbe is beépítettem. A szimulációkban alkalmazott numerikus technikák ismertetése elengedhetetlen, mert a modellünk eltér a korábbi modellek „*mainstream*” megközelítésétől, ezért modellfejlesztés szorosan összekapcsolódott új algoritmusok és numerikus módszerek kidolgozásával, illetve ezeken alapuló szimulációs programok megírásával.

A dolgozatban röviden áttekintem a vízmodellek fejlődését a kezdetektől napjainkig, különös tekintettel a jelen munka szempontjából meghatározó modellekre (2. fejezet). Részletesen ismertetem a molekula dinamikai szimulációs technikát (3. fejezet), majd bemutatom a szimulációs technológia fejlesztésében elért saját eredményeimet (4. fejezet). Végül átfogóan elemzem az új modell teljesítményét, összehasonlítva azt a jelenlegi legjobb polarizálható és nem polarizálható versenytársaival. (5. fejezet)

2. Irodalmi előzmények

2.1. A klasszikus vízmodellek fejlődése

A napjainkban gyakran használt klasszikus vízmodellek a hetvenes évek elején indult evolúciós folyamat eredményei. Az első szimulációkhoz használt modellek valamilyen fizikai-kémiai evidenciákon alapuló kép (pl. tetraéderesen eloszlott parciális töltések, ST2[1]) vagy kvantumkémiai potenciálfelületre illesztett kölcsönhatások (MCY[2]) alapján születtek. Egy másik irányt képviseltek az ún. *central force* modellek[3], amelyek a molekulán belüli hidrogén klasszikus mozgását is lehetővé tették egy az oxigénhez kapcsolt potenciálvölgyön belül, amely megakadályozta, hogy a hidrogén atom kilépjen a molekulából. A továbbiakban a *central force* modellekkel nem foglalkozunk elfogadva, hogy a későbbiekben részletesen bemutatott, az irodalomban kanonizált merev modellek számításigénye egy nagyságrenddel kisebb.

Az elég hamar világossá vált, nemcsak a víz, hanem más anyagok szimulációja alapján is, hogy takarékossági okok miatt célszerű effektív párpotenciálokat használni. Ez azt jelenti, hogy nem két különálló molekula kölcsönhatásához számítjuk hozzá a megjelenő harmadikat, majd negyediket és így tovább, hanem a teljes energiát bontjuk fel additív párenergiák összegére. Az így kapott párpotenciál, az úgynevezett effektív párpotenciál átlagolva magában foglalja a környezet hatását, ezért különbözik a két vákuumbeli molekula tényleges kölcsönhatásától. A kvantumkémiai potenciálfelületekhez illesztett párpotenciálok éppen emiatt nem igazán használhatók.

Az effektív párpotenciál molekulák esetén a molekula bizonyos pontjain rögzített kölcsönhatási helyek összességét jelenti. Ezeket az angol nyelvű szakirodalomban *site*-oknak nevezik, a továbbiakban a rövidség kedvéért én is ezt fogom használni. A site-ok az effektív közelítés minőségét lényegesen növelik azáltal, hogy interakcióban állnak más molekulák site-jaival, hosszabb flexibilis molekulák esetében a saját molekula távolabbi site-jaival is. A site-ok között elvileg tetszőleges kölcsönhatási függvényeket definiálhatunk, azonban a gyakorlatban olyan kölcsönhatási függvények terjedtek el, amelyekhez fizikai képet lehet társítani. Például a Lennard-Jones potenciál:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{1}$$

ahol ε és σ a potenciált jellemző paraméterek, r pedig a két site távolsága. Itt a negatív előjelű (vonzó) taggal a diszperziós kölcsönhatást modellezzük, ezért ennek távolságfüggése

megegyezik az indukált dipólus - indukált dipólus kölcsönhatás távolságfüggésével (r^{-6}). A pozitív r^{-12}-es tag a kis távolságoknál az elektronfelhők átfedéséből adódó taszítást írja le. Az r^{-12}-es távolságfüggésnek leginkább takarékossági oka van, mivel így az erő számításánál nem kell gyököt vonni. A taszítást gyakran írják le exponenciális függvénnyel (Buckingham potenciál), amire elvi alapot adhat, hogy az elektronsűrűség lecsengése a magoktól távoli részeken exponenciális. Poláris molekulák esetén parciális töltéssel rendelkező site-ok definiálhatók, amelyek között a kölcsönhatási függvény a Coulomb potenciál:

$$V_C(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 q_2}{r} \tag{2}$$

q_1 és q_2 az egyes site-okon lévő parciális töltések, ε_0 pedig a vákuum permittivitása. Az effektív párpotenciál képben a parciális töltések helye és nagysága sem változhat. Ezeket a modelleket nem polarizálható modelleknek nevezik, ami arra utal, hogy a molekula dipólusmomentuma nem változhat meg a környezet (például külső elektromos tér) hatására. Flexibilis modell esetén a kötéshosszak és kötésszögek megváltozása miatt ugyan kismértékű polarizáció elképzelhető, de ez víz esetén nagyságrendekkel kisebb az elektronfelhő átrendeződéséből származó polarizációnál.

A napjainkig leggyakrabban használt nem polarizálható vízmodellek (SPC/E[4], TIP3P[5], TIP4P[5]) a nyolcvanas évek közepén születtek. A cél a szobahőmérsékletű víz modellezése volt, ezért e potenciálok paramétereit tipikusan a sűrűség, a párolgási entalpia, az öndiffúziós állandó és a mért párkorrelációs függvény tulajdonságokhoz illesztették. Az utóbbi tíz évben a számítási kapacitás növekedése lehetővé tette ezeknek a modelleknek sokkal részletesebb vizsgálatát. Ezzel együtt lehetőség nyílt a modellek újra parametrizálására is (SPC/A[6], SPC/L[6], TIP4P-Ew[7], TIP4P/2005[8], TIP5P[9], TIP5P-Ew[10]), az illesztendő tulajdonságokat ezúttal a fázisdiagram lényegesen különböző pontjaiból válogatva. A legsikeresebb a TIP4P/2005 vízmodell, amely széles hőmérséklet- és nyomástartományban megfelelő pontossággal adja meg az stabil kondenzált (folyékony és 15 kristályos) fázisok számos tulajdonságát. E modell teljesítménye valószínűleg nagyon közel van ahhoz a határhoz, ami egy nem polarizálható, Lennard-Jones potenciált és ponttöltéseket használó potenciállal elérhető. Amennyiben ezen túl kívánunk lépni, szükség van az effektív párpotenciál képből való kilépésre, és a polarizáció bevezetésére.

Az első próbálkozások a polarizálható vízmodellekkel a nyolcvanas évek végén történtek (PSPC[11], CKL[12], NCC[13]), de használható képviselőik csak a kilencvenes évek folyamán jelentek meg (RPOL[14], PPC[15], BSV[16], DC[17]). A kilencvenes évek végére letisztult

kép alakult ki arról, hogy miként lehet a polarizációt klasszikus keretek között kezelni úgy, hogy az alapvető fizikai törvények (pl. energia-megmaradás) ne sérüljenek. Az utóbbi évtized polarizálható modelljei (COS[18,19,20], SWM4[21,22], SCPDP[23], GCPM[24], AMOEBA[25]) a vízmolekuláról egy viszonylag egyszerű, ugyanakkor fizikailag reális képet festenek. Kritikus kérdés azonban a polarizálható modellek teljesítménye. Több vizsgálat - köztük a későbbiekben bemutatok saját számításaink is - kimutatta, hogy pusztán a polarizáció bevezetése nem garancia arra, hogy a modell összességében jobb eredményeket adjon, mint a TIP4P/2005.

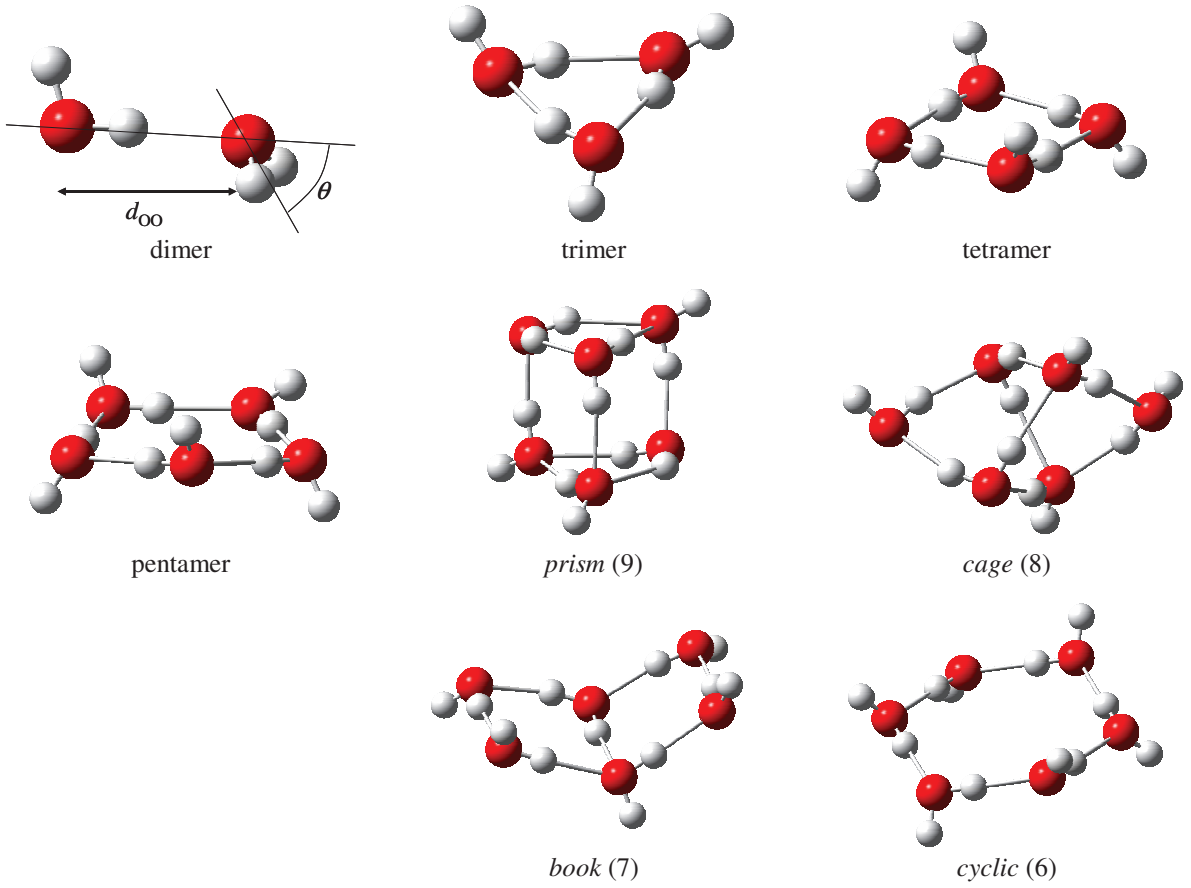
A polarizálható – nem polarizálható felosztás mellett a modelleket merev – flexibilis csoportokba is sorolhatjuk. Flexibilis modelleknél az OH távolság illetve a HOH kötésszög változásához is rendelnek potenciális energia tagot, ami lehet harmonikus vagy Morse-potenciál.[26] A flexibilis modellek nagy hátránya, hogy a gyors rezgési módusok miatt a merev modellekhez képest a dinamika differenciálegyenleteinek integrálásához sokkal kisebb időlépést, vagy többszörös időskálájú integrálást kell használni.[27] A rezgés klasszikus leírása elvi problémákat is felvet: a kvantummechanikai harmonikus oszcillátor alapállapotú hullámfüggvény egy Gauss-görbe, ezért a megtalálási valószínűség az egyensúlyi helyzet körül a legnagyobb. Klasszikus esetben viszont éppen az egyensúlyi helyzet körül a legkisebb a megtalálási valószínűség, és a „széleken” a legnagyobb. Ráadásul a flexibilitás bevezetése a modellek minőségén sem javít számottevően. A legtöbb kondenzált fázisbeli tulajdonság szempontjából a gyors rezgések „kiátlagolódnak”, és gyakorlatilag ugyanazt az eredményt kapjuk, mint egy merev modellel, ahogy azt a TIP4P/2005 modell flexibilis változata (TIP4P/2005f[28]) is jól mutatja. Ahogy *Tironi* írja[29]: „the introduction of flexibility creates more problems than it solves”. Ezért flexibilis vízmodellek használata csak akkor javasolt, ha kifejezetten belső szabadsági fokokhoz kapcsolódó tulajdonságokat, például rezgési spektrumokat szeretnénk számítani.

2.2. A vízmodellek teljesítményének jellemzése

A klasszikus vízmodellek teljesítményét elsősorban a kísérletileg mért és a modellel számolt termodinamikai, dielektromos és transzport tulajdonságokat összehasonlítva értékelhetjük. A víznek számtalan, modellek tesztelésére használható, kísérletileg meghatározott tulajdonsága van, de ez azt is jelenti, hogy biztosan található olyan, amit az egyszerű klasszikus modellünkkel nem lehet reprodukálni.

Gázfázisú tulajdonságok közül a néhány vízmolekulából felépülő klaszterek geometriája illetve kötési energiája használatos (1. ábra). A dimerre illetve a trimer

geometriájára kísérleti adatok is rendelkezésre állnak[30-34], a nagyobb klaszterekre pedig magas szintű kvantumkémiai számítások[35-44] eredményeit használhatjuk, amelyek ilyen kis rendszerekben megfelelő pontosságúak. A dimer kötési energiájának illetve geometriájának pontos becslése elengedhetetlen polarizálható modellek esetén, hiszen ez közvetlenül teszteli két molekula kölcsönhatását. A trimernél fontos megjegyezni, hogy a hidrogénkötésben nem lévő hidrogének nem a gyűrű síkjában vannak, hanem kettő a sík alatt, egy pedig felette helyezkedik el. A legmélyebb energiájú tetramer és pentamer gyűrűs szerkezetű, de a trimerhez hasonlóan nem teljesen sík.



1. ábra: 1-6 vízmolekulát tartalmazó klaszterek térszerkezete.
A hexamereknél zárójelben a hidrogénkötések száma szerepel.

A hexamer alacsony energiájú konformereire a továbbiakban az angol elnevezésükkel fogok hivatkozni. Ez az első olyan klasztercsalád, ahol a globális minimumot nem a gyűrűs (*cyclic*) szerkezet jelenti, hanem a *prism* konformer. Nem gyűrűs elrendezés esetén több hidrogénkötés lehetséges, viszont ezek gyengébbek, mivel a molekulák kevésbé polarizáltak, és a „kötésszögek” is eltérnek az optimális tetraéderes szögtől. A két hatás összegeként a következő energiasorrend alakul ki $prism < cage < book < cyclic$, de a *prism* és *cage*

konformer energiája nagyon közel esik egymáshoz.[43,44] Ez az energiasorrend nagyon érzékeny a víz-víz kölcsönhatás és a polarizáció megfelelő leírására, ezért jól használható polarizálható vízmodellek tesztelésére.

Szintén gáz fázisbeli, egyszerűen számolható tulajdonság a második viriál együttható. Ez a két vízmolekulát tartalmazó rendszer teljes potenciálisenergia-felületétől függ, így érzékenyebb a víz-víz kölcsönhatás leírására, mint a dimer energiája és geometriája, ami lényegében ennek a potenciálisenergia-felületnek egy pontja (a globális minimuma).

Folyadék fázisban kiemelt fontosságúak az 1 bar nyomásra és 298 K hőmérsékletre vonatkozó tulajdonságok, hiszen ez felel meg a hétköznapi állapotnak. Termodinamikai tulajdonságok közül a sűrűség, a fajhő, a kompresszibilitás és a párolgási entalpia (belső energia) a leggyakrabban használatosak, a szerkezetet párkorrelációs függvényekkel jellemezhetjük. A folyadék belső dinamikáját az öndiffúziós együtthatóval, viszkozitással illetve különböző relaxációs időkkel írhatjuk le. A párolgási entalpia esetén *Guillot* és *Guissani* javasolta, hogy a modellek eredményét a kísérletileg mért 44.02 kJ/mol helyett a $\Delta H(H_2O)$ = 44.02 kJ/mol, $\Delta H(D_2O)$ = 45.48 kJ/mol, $\Delta H(T_2O)$ = 45.73 kJ/mol adatsorból extrapolált határértékhez, 46.0 kJ/mol-hoz hasonlítsák.[45] Ennek filozófiája, hogy klasszikus modellekkel a hidrogén miatti kvantumos viselkedést nem lehet szimulálni. A fenti adatsor határértéke éppen a hipotetikus „klasszikus víz” párolgási entalpiája, mivel a kvantumos jelleg a hidrogén, deutérium, trícium sorban egyre csökken. Több vízmodell (pl. TIP4P/2005[8], GCPM[24]) esetén bebizonyosodott, hogy ha megengedjük a kissé magasabb párolgáshőt, akkor jelentős javulás érhető el többi tulajdonság tekintetében. Lényeges tulajdonság a dielektromos állandó is, hiszen ez határozza meg a folyadékban az ionok közötti kölcsönhatás erősségét. Ezért fontos, hogy a vízmodellek minél pontosabban becsüljék a kísérleti (78.4[46]) értéket.

A klasszikus szimulációkban a víz legtöbbször az oldószer szerepét tölti be. Az oldott anyagok tulajdonságai széles skálán mozoghatnak, elég csak a gyakorlati szempontból talán legfontosabb fehérjékre gondolni, amelyeknek lehetnek ionos, poláris és egészen apoláris oldalláncaik is. Ezért egy jó vízmodellel szemben elvárás, hogy transzferábilis legyen, azaz változatos környezetben is megfelelően működjön. Ez azt is jelenti, hogy a modell nem csak a szobahőmérsékletű víz tulajdonságit becsüli jól, hanem széles hőmérséklet- és nyomástartományban és különböző fázisokban (gőz, folyadék, különböző jégmódosulatok) is megfelelő eredményeket ad. A modellek átfogó jellemzéséhez ezért hozzátartozik a tulajdonságok hőmérséklet- és nyomásfüggésének vizsgálata is. A víz számos anomális tulajdonsággal rendelkezik a hasonló méretű analóg molekulákhoz képest.[47] Ezen anomáliák egy része épp a folyadék fázis tulajdonságainak nem monoton hőmérséklet- illetve

nyomásfüggése. Közismert, hogy a víz sűrűsége 4°C-n a legnagyobb, a nyomás növelésével ez a sűrűségmaximum alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el. Kevésbé ismert, hogy a sűrűség-hőmérséklet függvénynek minimuma is van a túlhűtött víz tartományban. Az izoterm fajhő 36°C-nál, a kompresszibilitás 42°C-nál minimális. 30°C felett a viszkozitás nő a nyomás hatására, 30°C alatt azonban a nyomást növelve a viszkozitás előbb csökkenni kezd, és egy minimum jelenik meg a viszkozitás-nyomás függvényen. Alacsony hőmérsékleten a nyomás növelése növeli az öndiffúzió sebességét, míg magasabb hőmérsékleten csökkenti. Ezek a függvény-szélsőértékek a (klaszter konformerek energiasorrendjéhez hasonlóan) több hatás eredőjeként jönnek létre, ezért nagyon érzékenyek a modell minőségére. A modellek teljesítménye jól lemérhető azon, hogy kvantitatíve mennyire pontosan becsülik a fent említett függvényeket. (A kvalitatív leírással általában nincsen gond, minden épkézláb vízmodellnek van például sűrűségmaximuma, más kérdés, hogy ez akár 100 K-nel is el lehet tolódva a kísérleti maximumtól.[48,49])

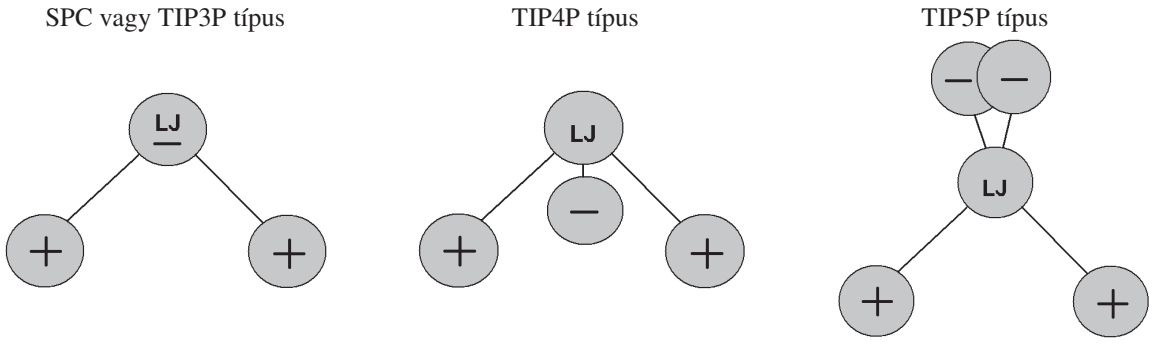
Szintén anomális tulajdonság, hogy a szilárd víznek 15 kristályos és 3 üveges fázisa van. Ezek sűrűségei kísérletekből ismertek,[50] és egy széles tartományt fednek le, a víznél is hígabb hexagonális jégtől (0.917 g/cm^3) a nagynyomású jég VII-ig (1.7-2.4 g/cm^3), ami szintén jó lehetőséget kínál a vízmodellek tesztelésére. A sok jégmódosulat miatt a víz fázisdiagramja rendkívül gazdag. Megfelelő szimulációs technikákkal a vízmodellek fázisdiagramja is meghatározható és összevethető a kísérletivel.[51] Ez szintén nagyon érzékeny a vízmodell minőségére, több, a szobahőmérsékletű tulajdonságai alapján jónak tartott vízmodellről (pl. SPC/E, TIP5P) is kiderült, hogy a fázisdiagramja kvalitatíve is hibás.[52,53] Ugyanakkor a teljes fázisdiagram számítása rendkívül költséges, ezért gyakran meg kell elégednünk egy-egy fázisegyensúlyi pontnak illetve görbének a meghatározásával. Leginkább a folyadék-gőz egyensúlyi görbéhez illetve a hexagonális jég-víz egyensúlyhoz kapcsolható tulajdonságokat szokás számítani.

Meg kell említeni *Vega* és *Abascal* összefoglaló munkáját, melyben a népszerű nem polarizálható modellek (TIP3P, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 és TIP5P) teljesítményét hasonlítják össze.[54] Az összehasonlítást igyekeztek általánosan elvégezni, kiválasztották a tulajdonságok egy csoportját olyan módon, hogy azokkal minél változatosabb körülmények között jellemezzék a modell teljesítményét. A kiválasztott tulajdonságok között ezért vannak egyszerű termodinamikai (víz sűrűsége különböző hőmérsékleteken és nyomásokon, jégmódosulatok sűrűsége), dinamikai (relaxációs idők, diffúzió, viszkozitás), strukturális (párkorrelációs függvények) dielektromos (víz illetve hexagonális jég dielektromos állandója) és fázisegyensúlyi (párolgáshő, egyensúlyi gőznyomás, fagyáspont, kritikus pont)

tulajdonságok is. Minden tulajdonsághoz meghatároztak egy tolerancia szintet az adott tulajdonság mérési- illetve szimulációs számítási hibájának megfelelően. Ezután a modellek eredményeit a kísérleti adatok és a tolerancia segítségével pontokra konvertálták. Ez az összehasonlítás bár tartalmaz önkényes elemeket (akár tulajdonságok kiválasztásában, akár a tolerancia-szintek meghatározásában), mégis egy átfogó képet ad a vízmodellek viselkedéséről. Polarizálható vízmodellek közül eddig egyedül az iAMOEBA[55] modellre határozták meg az összes ebben az összehasonlításban szereplő tulajdonságot.

2.3 Nem polarizálható modellek

A vízmodellek túlnyomó többségében egy oxigénre helyezett Lennard-Jones site-ot használnak, a parciális pozitív töltések pedig a hidrogénekre kerülnek. Ezért a nem polarizálható modellek között a lényegi különbséget a negatív töltés elhelyezése jelenti. Ebből a szempontból a modellek három csoportba sorolhatók (2. ábra): a negatív töltés az oxigénen van (SPC vagy TIP3P típus), a negatív töltés a molekula szimmetriatengelyén az oxigén és a hidrogének között helyezkedik el (TIP4P típus), illetve a negatív töltések a nemkötő párok irányában helyezkednek el (TIP5P típus). A TIP3P és TIP5P típusok a vízmolekuláról a kvantumkémia segítségével alkotott szemléletes képet tükrözik. A TIP4P modellnél megjelenik az a lényeges felismerés, hogy a töltött site-ok szerepe a molekula körüli elektrosztatikus potenciáltér létrehozása, és nem az elektronsűrűség valamilyen formában történő „ábrázolása”.



2. ábra: klasszikus vízmodellek csoportosítása a negatív töltés helye alapján
+, - : parciális töltések; LJ: Lennard-Jones center

Több különböző vizsgálat is azt mutatta, hogy a három töltéselrendezés közül egyértelműen a TIP4P típusú modellek adják a legjobb eredményeket. A gázfázisú klaszterek térszerkezetét és kötési energia viszonyait vizsgálva a következőket tapasztaltuk.[56] Az SPC típusú modellek klaszterei túlságosan sík szerkezetűek, a trimerben és a tetramerben az összes

atom (a hidrogének is) egy síkban helyezkednek el, ami ellentmond a kvantumkémiai és kísérleti eredményeknek is.[34,41,42] A TIP5P modellnél túlzott tetraéderesség figyelhető meg: olyan alacsony energiájú konformerek jelennek meg, amelyekben kevesebb a hidrogénkötés, de a molekulák pontosan tetraéderes irányokban kötődnek egymáshoz. Ezzel szemben a TIP4P típusú modellek klasztereinek geometriája kvalitatíve helyes. *Carlos Vega* és munkatársai részletesen vizsgálták a nem polarizálható modellek tulajdonságait, a teljes fázisdiagramot is kiszámítottak több modellre. Azt találták, hogy a TIP4P típusú modellek fázisdiagramja kvalitatíve helyes, az SPC és a TIP5P típusúaké kvalitatíve is hibás. Az SPC modellekben a jég II fázis túl stabil, emiatt a jég III és a jég V fázisok hiányoznak a fázisdiagramról, a hexagonális jég pedig csak negatív nyomásokon stabil, ami azt jelenti, hogy a víz 1 bar nyomáson jég II-ként fagy meg, nem pedig hexagonális jégként.[53] Ez utóbbi hiba a TIP5P modellnél is megjelenik, amely emellett nagyon túlbecsüli a hexagonális jég sűrűségét is, és tetraéderes töltéseloszlása miatt preferálja azokat a fázisokat, ahol a szomszédos oxigének pontosan tetraéderes elrendeződésűek.[52] A fázisdiagram kvalitatív képe erős korrelációt mutat a modell dipólus- és kvadrupólus-momentumának hányadosával.[57,58] A következőkben a két legjobb nem polarizálható modellt, az SPC/E-t és a TIP4P/2005-t mutatom be részletesen.

SPC/E

Az SPC/E modell az SPC[59] újraparametrizált változata. Fontos újítása az úgynevezett *polarization self energy* bevezetése volt, ez az a munka, melyet az indukált dipólusmomentum létrehozásához kell befektetnünk:

$$U = \frac{1}{2}\frac{\boldsymbol{\mu}_{ind}^2}{\alpha} \tag{3}$$

$\boldsymbol{\mu}_{ind}$ az indukált dipólusmomentum, α a polarizálhatóság. Polarizálható modellekben ez az energiatag természetes módon megjelenik, *Berendsen* és munkatárai javasolták, hogy nem polarizálható modelleknél is számítsuk hozzá ezt a tagot a belső energiához.[4] Ezzel lényegében elvi alapot akartak keresni arra, hogy az újraparametrizált modelljük belső energiája jóval alacsonyabb a kísérleti értéknél. A belső energia ugyan kísérletileg közvetlenül nem mérhető, de az ebből számolt párolgási entalpia igen. A *polarization self energy* pozitív, ezért a tényleges belső energiának alacsonyabbnak kell lennie, hogy a kísérleti párolgási entalpiát pontosan megkapjuk. A probléma ezzel az, hogy míg polarizálható modell esetén, ha egy molekula folyadék fázisból gáz fázisba kerül, akkor az indukált dipólusmomentuma lecsökken, és visszakapjuk a befektetett energiát. Nem polarizálható

modellnél a dipólusmomentum viszont nem változik, ezért gőz fázisban is hozzá kell(ene) számítani a *polarization self energy*-t a belső energiához.

Ugyanakkor az SPC/E modell eredményei - főképp a diffúziós állandó és a viszkozitás - lényegesen jobbak, mint az eredeti SPC modellé.[4,6] Ez mutatja, hogy a vízmodelleket érdemes lehet a kísérletinél alacsonyabb belső energiára parametrizálni, mert így összességében jobb teljesítményű modellt kaphatunk. Ezt egy 2002-es sikertelen újraparametrizálási kísérlet is alátámasztja, ahol további Lennard-Jones site-okat is bevezettek a hidrogénekre.[6] A párolgási entalpiát a *polarization self energy* hozzáadása nélkül állították be a kísérleti értékre, de az így újraparametrizált modellek (SPC/A és SPC/L) eredményei gyakorlatilag megegyeznek az eredeti SPC eredményeivel, és inkább visszalépést jelentenek az SPC/E-hez képest.

Az SPC/E modell elsősorban a dinamikai tulajdonságok terén jó. Nagy előnye továbbá, hogy dielektromos állandója (69) nagyobb, mint a többi népszerű, nem polarizálható modellé (ε(TIP4P) = 50, ε(TIP4P/2005) = 58), ugyanakkor még mindig kisebb, mint a kísérleti érték (79).[54] A modell ezen kívül jól becsüli a kritikus hőmérsékletet is.[60-63] Nagyon rossz viszont a fagyáspontja (215 K), fázisdiagramja és a sűrűség-hőmérséklet függvénye is, elsősorban az alacsony hőmérsékletű régióban.[48,52,53] Mindezek ellenére a TIP4P/2005 mögött összességében még mindig a második legjobb nem polarizálható vízmodell.[54]

TIP4P/2005

A TIP4P/2005 modell a TIP4P újraparametrizált változata, az illesztendő tulajdonságokat a fejlesztők korábbi tapasztalataik alapján gondosan úgy válogatták össze, hogy azok minél szélesebb tartományban lefedjék a fázisdiagramot.[8] Elmondható, hogy jelenleg összességében ez a legjobb nem polarizálható vízmodell.[54]

A TIP4P/2005 megbízhatóan működik kondenzált fázisokban. Széles tartományban nagyon pontosan adja a folyadék sűrűségének hőmérséklet- és nyomásfüggését,[64] a különböző jégfázisok sűrűsége szintén megfelelő.[8,65] A modell fagyáspontja 250 K,[8,66,67] ettől jobb fagyáspontot csak direkt erre a tulajdonságra illesztett modellekkel sikerült elérni, de ez együtt járt más tulajdonságok becslésének jelentős romlásával.[10,68] A fázisdiagram kvalitatíve helyes, bár a fázisegyensúlyi görbék mintegy 20 K-nel alacsonyabb hőmérsékletek felé vannak eltolódva. A diffúziós állandó illetve viszkozitás szintén megfelelő pontossággal becsülhető e modellel.[54]

A TIP4P/2005 két lényeges közelítést/elhanyagolást tartalmaz, amiket kezelve elvileg a modell tovább javítható: nem veszi figyelembe az atommagok mozgásának kvantumos

természetét illetve nem polarizálható. Az előbbire vezethető vissza a víz illetve a jég fajhőjének túlbecslése, ami részben a fagyáspontbeli hibát is okozza. Létezik a modellnek egy variációja (TIP4PQ/2005[69]), amely *path integral* módszert használva kezeli az az atommagok kvantumos jellegű mozgását. A TIP4PQ/2005 pontosan leírja a jég és víz fajhőjének hőmérséklet-függését,[70] azonban ez nem hoz olyan mértékű javulást a modell összteljesítményében,[71,72] hogy a lényegesen drágább *path integral* módszert megérje használni. A polarizáció elhanyagolásából adódó hibák sokkal jelentősebbek. A folyadék dielektromos állandója alacsony (58), és jelentős hiba van a gáz fázishoz kapcsolódó tulajdonságokban, például magas a párolgáshő, túl alacsony a gőznyomás,[73] nagyon alulbecsült a második viriál együttható[74] és nagyok a klaszterek kötési energiái.[56] Megfelelő polarizálható modellel ezek a hibák elvileg javíthatók.

2.4. Polarizálható modellek

A vízmolekula gázfázisban mért polarizálhatósági tenzorának sajátértékei α_{xx} = 1.415 Å^3, α_{yy} = 1.528 Å^3, α_{zz} = 1.468 Å^3.[75] Mivel ezek csak kismértékben különböznek egymástól, klasszikus modellekben a polarizálhatóságot szinte mindig izotópnak tekintjük, 1.44 Å^3 értékkel. Kondenzált fázisokban a polarizációra vonatkozóan nincs mérési adat, azonban a szomszédos molekulák elektronfelhőjének taszító hatása miatt várhatóan kisebb a gázfázisbeli értéknél. Különböző méretű klasztereken és folyadékban végzett kvantumkémiai számítások a csökkenés mértékére 7,[76] 8[77] illetve 13-18 %[78]-os eredményt adtak. Ez szolgál elvi alapul ahhoz, hogy a modellek egy része (SWM4, COS/B, COS/G) a gázfázisú kísérleti értéknél kisebb polarizációt használ.

Tsiper megmutatta, hogy ha a polarizálhatóságot az egyes atomokra partícionáljuk, akkor annak 94%-a az oxigénhez rendelhető.[79] Ezzel magyarázható, hogy a polarizációt leíró indukált dipólusmomentumot általában az oxigénre, a tömegközéppontra vagy a negatív töltést hordozó site-ra helyezik, és nem a hidrogénekre. Ugyanakkor a töltött site-ok funkciója nem a töltéssűrűség megjelenítése, hanem a molekula körüli elektromos tér leírása. Bár polarizációkor kétségtelenül az oxigén környezetében történik a legnagyobb elektronsűrűség-változás, ennek hatását a környező elektromos térre megfelelően leírhatja egy hidrogén környéki pozitív töltés elmozdulása is.

Az indukált dipólusmomentum és a térerősség között a legtöbb modellben lineáris kapcsolatot tételeztünk fel ($\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha \mathbf{E}$), ami csak kis térerősségek mellett igaz. Bizonyos vizsgálatok szerint a nemlineáris effektusok 2-3 V / Å térerősség mellet kezdenek érezhetővé válni,[80] ami összemérhető a lokális térerősségek nagyságával vizes oldatokban. Ez ad elvi

alapot ahhoz, hogy a modellek egy részében a polarizálhatóságot ne állandó, hanem térerősségtől függő paraméternek tekintsük, valamilyen analitikus függvénykapcsolatot feltételezve a polarizálhatóság és a térerősség között (ENCS,[81] COS/D[20] modellek).

Klasszikus mechanikai keretek között a polarizáció kezelésének három olyan módja terjedt el, amelyek az alapvető fizikai törvényeket (például energiamegmaradás) nem sértik: a *fluctuating charge*, a pontszerű dipólus és a *charge-on-spring* (vagy Drude oszcillátor) módszerek.

A *fluctuating charge* modellekben az egyes site-okra helyezett töltések nagysága változik a külső elektromos térnek megfelelően. A modell elvi alapját az elektronegativitás-kiegyenlítődési tétel (*electronegativity equalization principle*) jelenti. Eszerint a töltések nagysága úgy változik, hogy az egyes atomok töltéstől függő elektronegativitása, tulajdonképpen az elektronok kémiai potenciálja, kiegyenlítődjön. Eddig TIP4P és SPC alapon fejlesztettek vízre *fluctuating charge* modelleket TIP4P-FQ,[82] SPC-FQ[82] és TIP4P-QDP[83] néven. Mivel mindhárom modellben a töltések a molekula síkjában vannak, ezek átrendeződése is csak a molekula síkjában történhet. Ezért a polarizálhatóság erősen anizotróp lesz, például a TIP4P-FQ modell polarizálhatósági tenzora: $\alpha_{xx} = 0.0$ Å^3, $\alpha_{yy} = 2.55$ Å^3, $\alpha_{zz} = 0.82$ Å^3, ugyanakkor a vízmolekula polarizálhatósága közel izotróp. A síkra korlátozott polarizálhatóság hatása a gázfázisbeli tulajdonságokon látszik leginkább: az FQ modellek erősen preferálják a sík szerkezetű klasztereket, ami kísérleti adatok és kvantumkémiai számítások szerint sem reális.[56] Vízben az indukált dipólusmomentum nagyjából párhuzamos a szimmetriatengellyel, nem nagyon tér ki a molekula síkjából. Ezért a síkra korlátozott polarizálhatóság hatása a tömbfázis alapvető tulajdonságaira (belső energia, sűrűség) közvetlenül nem megfigyelhető, de finomabb szerkezeti paraméterek (például térbeli korrelációs függvények) kiszámításával bizonyára igazolható lenne. A *fluctuating charge* típusú vízmodellek további fejlesztésének legfeljebb a nem sík TIP5P töltéselrendezésből kiindulva lenne értelme, amiről azonban bebizonyosodott, hogy alapvetően hibás, mert eltúlozza a vízmolekula tetraéderes jellegét (lásd 2.3 fejezet).

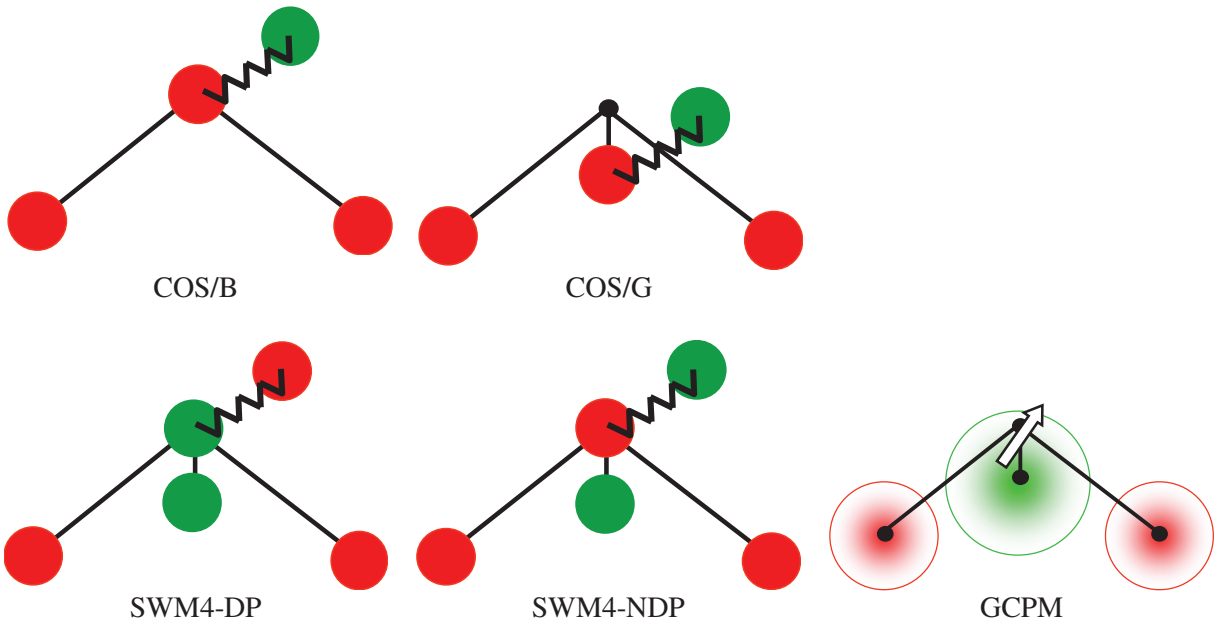
A pontszerű dipólus és *charge-on-spring* típusú modellekben az izotróp polarizálhatóság természetes módon adódik. A pontszerű dipólus modellekben a molekula egyik site-jának egy pontszerű dipólusmomentumot definiálnak, melynek nagysága és iránya a külső elektromos térnek megfelelően változhat. A pontszerű dipólusok használata jogosnak tűnik nagy távolságok esetén, azonban MP4 szintű kvantumkémiai számításokkal kimutatták, hogy rövid távolságokra is kielégítő közelítést ad.[84] Hátránya, hogy megjelennek a

nehezebben kezelhető, számításigényesebb töltés-dipólus valamint dipólus-dipólus kölcsönhatások.

A *charge-on-spring* módszerben[85] a molekulán véges méretű dipólust hozunk létre két, rúgóval összekötött, ellentétes előjelű töltésből. Az egyik töltést a molekula valamelyik site-ján rögzítjük, a másik töltés pedig elmozdulhat a molekula többi részéhez képest. A *charge-on-spring* módszer nagy előnye a pontszerű dipólussal szemben, hogy továbbra is csak töltés-töltés kölcsönhatásokat kell számolni. A *polarization self energy* megegyezik a rúgóban tártolt energiával, a rúgóállandó (k_s), a rúgó végén lévő töltés (q_s) és a polarizálhatóság (α) között pedig az alábbi egyszerű összefüggés vezethető le:

$$k_s = q_s^2 / \alpha \tag{4}$$

Az irodalomban nagyszámú polarizálható vízmodellt javasoltak, ezek közül jelen munka szempontjából a COS,[18-20], azSWM4[21,22] és a GCPM[24] modellek játszottak fontos szerepet, a 3. ábrán ezek sematikus rajza látható.



3. ábra: a jelen munka szempontjából fontos polarizálható modellek sematikus ábrája. A piros szín a pozitív, a zöld a negatív töltéseket, a nyíl a pontszerű dipólusmomentumot jelöli.

COS modellek

A COS modellek elnevezése a polarizáció kezelésének módjából, a *charge-on-spring*-ből származik. Több változata is van, az elsők a COS/B1 és COS/B2[18] voltak, melyek SPC típusú töltéselrendezésből indultak ki. A két rúgóval összekötött töltés egyike az oxigénen van, így a modell 4 töltött site-ot tartalmaz (3. ábra). A folyadék energiáját és sűrűségét ezzel

a szerkezetű modellel csak akkor kapták meg helyesen, ha a permanens dipólusmomentum nagyobb (1.90 D ill. 2.07 D), mint a vízmolekula gázfázisú dipólusa (1.85 D). Ezzel párhuzamosan a polarizálhatóságot csökkenteni kellett 1.44 $Å^3$-ről 1.401 illetve 0.930 $Å^3$-re. A COS/B modell tehát fizikailag kevésbé reális, ráadásul az eredményei sem jók. A megnövelt dipólusmomentum miatt a klaszterekben a kötési energia túl nagy, az oxigén-oxigén távolságok pedig rövidek. Folyadék fázisban az O-O párkorrelációs függvény második csúcsa gyakorlatilag hiányzik, ami e fázis strukturálatlanságára utal, a dielektromos állandó pedig nagyon magas (171 illetve 122). Ezek azt mutatják, hogy SPC alapú *charge-on-spring* modell nem megfelelő leírása a vízmolekulának.

A COS modell újragondolt verzióiban, a COS/G2-ben és COS/G3-ban[19] a töltéselosztás már TIP4P típusú, a rúgót a negatív töltés site-hoz rögzítették (3. ábra). A polarizálhatóság 1.255 illetve 1.250 $Å^3$, a gázfázisú kísérleti értéknél kisebb. Ezzel a töltéselrendezéssel elérhető, hogy a modell 1.85 D kiindulási dipólusmomentum mellett is jó értéket adjon a folyadék energiájára és sűrűségére. A kísérletivel megegyező permanens dipólusmomentum miatt a gázfázisbeli tulajdonságok a COS/B modellekénél jelentősen jobbak. Az illesztés során a hosszútávú kölcsönhatásokat reakciótér módszerrel[86] kezelték, ezzel a víz dielektromos állandója 88-nak adódott, az egzakt Ewald összegzéssel azonban 108-at kaptak erre az oldószer modelleknél különösen fontos tulajdonságra.[87] A COS/G azon kevés polarizálható vízmodell közé tartozik, amelynél a szerzők nem csak a paraméterillesztéshez használt, és ezért nyilván pontosan becsült tulajdonságokat közölték, hanem a sűrűség-hőmérséklet függvényt és a hexagonális jég sűrűségét is, azonban ezek jelentősen különböznek a kísérleti értékektől.

Létezik a COS modelleknek egy nem konstans polarizálhatóságot használó változata is, mellyel feltehetően a COS/G nagy dielektromos állandóját kívánták javítani. A COS/D modell[20] polarizációját egy kis térerősségek esetén lineáris nagy térerősségek esetén konstanshoz tartó analitikus függvénnyel írták le. Azonban a modellel több elvi probléma van. A polarizációt leíró függvény lineáris részének meredeksége nagyobb a kísérleti 1.44 $Å^3$-nél, ezért gázfázisban túlpolarizálódik. A nem konstans polarizálhatóság miatt a rúgóban tárolt energia (a *polarization self energy*) nem számolható az egyszerű (3) egyenlettel, viszont a szerzők által közölt és használt kifejezés is elvileg hibás. Erre vezethető vissza a nagyon nehézkes parametrizálás, illetve a modell végleges paramétereinek szélsőséges értéke (például a kezdeti lineáris szakasz után a polarizálhatóság irreálisan gyorsan telítésbe megy). Összességében az irodalom alapján a COS modellek közül a COS/G2 tűnik a legjobbnak.

SWM4 modellek

Az SWM4-DP[21] és SWM4-NDP[22] modellek szintén TIP4P alapú *charge-on-spring* modellek. A COS/G-től annyiban különböznek, hogy a rúgót az oxigén site-hoz rögzítették, emiatt a modellben összesen 5 töltött site van (3. ábra). Ez a modell egyik nagy hátránya, hiszen a számítási költség első közelítésben a töltött site-ok számának négyzetével arányos. A polarizálhatóságot 1.04 illetve 0.98 $Å^3$-re csökkentették, hogy a kísérletivel egyező dielektromos állandót kapjanak. Két SWM4 modell között a fő különbség, hogy az SWM4-DP-ben az indukált dipólust leíró töltéspár negatív fele kerül az oxigénre és a pozitív töltés mozoghat, míg az SWM4-NDP-ben fordítva, de az irodalomban eddig közölt tulajdonságok alapján nincs érdemi eltérés a két parametrizálás között. A folyadék illetve gázfázisú tulajdonságokban a COS/G és SWM4 modellek egy szinten vannak, kivéve a dielektromos állandót. Nemrégiben megpróbáltak a modellen további két töltött site bevezetésével javítani (SWM6[88]). A gázfázisbeli dimer tulajdonságai ugyan javultak, de a vízmodelleknél kritikusnak számító sűrűség-hőmérséklet függvény mind az SWM4, mind az SWM6 modellre elfogadhatatlanul rossz.[88]

GCPM

A GCPM potenciál[24] több alapvető dologban is eltér a COS és SWM4 modellektől. Ponttöltések helyett Gauss-eloszlású töltéssűrűségeket használ, és a polarizációt kezelő pontszerű dipólus site-ja is két ellentétes előjelű azonos félértékszélességű Gauss töltéseloszlásból álló véges dipólus nulla távolságú határeseteként írható le. Az indukált dipólus a tömegközépponton van, a polarizálhatóság 1.444 $Å^3$, a Lennard-Jones potenciál r^{-12}-es taszítását pedig egy exponenciális függvényre cserélték. A modell parametrizálása is eltér a polarizálható modellek esetén korábban követett gyakorlattól, amikor is csak a szobahőmérsékletű víz, esetleg egy-két klaszter tulajdonságaihoz illesztették a paramétereket. Nem ragaszkodtak a párolgási entalpiának (a folyadék belső energiájának) kísérleti értéken tartásához, hanem a folyadék-gőz egyensúlyi görbe minél pontosabb leírására törekedtek. Emiatt a kritikus pontot és számos gáz fázishoz köthető tulajdonságot, például a klaszterek energetikai és geometriai viszonyait[56], a viriál együtthatókat[89,90] is nagyon pontosan megkapták. A folyadék fázis párkorrelációs függvényei is jobbak, mint a COS és SWM4 modellek esetén, ami az exponenciális taszításra vezethető vissza. A Lennard-Jones potenciál r^{-12}-es taszító tagja ugyanis nagyon meredek, emiatt a legközelebbi szomszédok egy szűk távolságtartományban mozognak, ami magasabb és keskenyebb $g(r)$ csúcsot eredményez, a folyadék túl strukturált lesz. Az exponenciális taszítás kevésbé meredek, illetve a

meredeksége finoman szabályozható a kitevőben lévő paraméterrel. A párkorrelációs függvények magas hőmérsékleten és nyomáson (300°C, 10 MPa) is jól illeszkednek a kísérleti adatokra, ami szintén a folyadék-gőz egyensúlyi görbéhez történő illesztésnek tudható be. A dielektromos állandóra 84 ±15 értéket közöltek, a nagy hibahatár azonban arra utal, hogy ezt csak közelítőleg számították ki (A cikkben egyáltalán nem részletezték a számítási módszert, pedig a dielektromos állandó nagyon érzékeny a hosszútávú kölcsönhatások kezelésére, továbbá hosszú szimulációra és nagy rendszerre van szükség, hogy megfelelően konvergált értéket kapjunk).

iAMOEBA

Az iAMOEBA[55] (*inexpensive* AMOEBA) modell az AMOEBA[25] potenciál újraparametrizált változata. A parametrizálást nagyon körültekintően végezték, illesztettek 42000 darab 2-22 molekulából álló klaszter nagy pontosságú kvantumkémiai számításokkal meghatározott energiájára, amelyeket MD szimuláció során keletkezett vízkonfigurációból véletlenszerűen választottak ki, és több termodinamika tulajdonságot (sűrűség hőmérséklet- és nyomásfüggése, dielektromos állandó, párolgáshő) is figyelembe vettek. Ezzel elérték, hogy a modell kimagaslóan jó eredményeket ad, a TIP4P/2005-höz képest egyik tulajdonságban sincs érdemi romlás, a polarizáció bevezetésével pedig a gázfázishoz köthető tulajdonságok jelentősen javultak. Az iAMOEBA modellnek komoly hátránya azonban, hogy szükségtelenül bonyolult. A ponttöltések mellett permanens dipólusmomentumokat és permanens kvadrupólusmomentumokat is használ az oxigénen és a hidrogéneken is. Emellett flexibilis, ami a gyors rezgési módusok kezelését is megköveteli. A polarizációt további három pontszerű dipólussal írja le, de nem használ SCF iterációt az indukált dipólusmomentumok meghatározására, hanem csak a permanens töltésekből, dipólusokból és kvadrupólusokból származó térerősséget veszi figyelembe. Ettől lényegen csökken ugyan a számítási igény (innen ered a modell neve), de elveszik a modell konzisztenciája. Ilyenformán a modell egy sajátos, nem reális vizet jelenít meg.

3. A molekuladinamikai szimulációs technika

Molekuladinamikai szimuláció során a részecskéket egy szimulációs dobozba helyezve a részecskék közötti kölcsönhatások ismeretében megoldjuk a klasszikus mechanika mozgásegyenleteit. Az eredeti Newtoni dinamika másodrendű differenciálegyenletei helyett általában a Hamilton-formalizmust használjuk, már csak azért is, mert a statisztikus mechanikai levezetések rendszerint a rendszer Hamilton-függvényéből indulnak ki. Ebben a fejezetben áttekintem a molekuladinamikai szimulációk technológiai hátterét, illetve hogy hogyan juthatunk a szimuláció során keletkező trajektóriából makroszkopikus termodinamikai mennyiségekhez.

3.1. Termodinamikai peremfeltételek

Felírva a rendszerünk Lagrange- majd Hamilton-függvényét, az azokból kapható mozgásegyenletek egy mikrokanonikus rendszert írnak le, amelyben a részecskeszám (N), a térfogat (V) és az energia (E) állandó. Gyakorlati szempontból fontosabbak a kanonikus (N, V, T állandó) illetve izoterm-izobár (N, P, T állandó) sokaságokon végzett szimulációk, mivel a kísérletek és a természetben végbemenő folyamatok túlnyomórészt ilyen körülmények között zajlanak le. Termosztálásra egy primitív, elméleti alapokat nélkülöző módszer a sebességek skálázása minden időlépében úgy, hogy a kinetikus energia a kívánt hőmérsékletnek feleljen meg. Megtehetjük azonban, ahogy a sebességeket nem a pontosan külső hőmérsékletre, hanem a külső hőmérsékletnek megfelelő kinetikus energia eloszlásból véletlenszerűen választott kinetikus energiára skálázzuk (CSVR termosztát, *canonical sampling through velocity rescaling*).[91] A *Berendsen* és munkatársai által kidolgozott módszerben[92] egy extra egyenlet írja le a nyomás illetve a hőmérséklet megváltozását, amely arányos a külső nyomástól illetve hőmérséklettől való eltéréssel. Az arányossági tényezőket (tulajdonképpen csatolási állandókat) úgy kell megválasztani, hogy minél kevésbé befolyásolják a rendszer dinamikai tulajdonságait. A módszer előnye könnyű programozhatósága, hátránya viszont hogy nem egzakt, azaz az így létrejövő sokaság nem egyezik meg sem a kanonikus, sem az izoterm-izobár sokasággal. A CSVR termosztát is beépíthető az mozgásegyenletekbe,[93] ez biztosítja a sebességek folytonos változását, ami skálázásnál nem teljesül. Az előállítandó kinetikus energia eloszlás itt a csatolási állandóban lévő véletlen számok formájában jelenik meg. Amennyiben ezt a véletlenszerű tagot elhagyjuk, visszakapjuk a *Berendsen* termosztátot.

Az úgynevezett *extended Lagrangian* módszerek egzaktak, és használhatók mind a hőmérséklet, mind a nyomás kontrollálására. Ezek lényege, hogy még néhány (termosztátnál

és izotróp barosztátnál egy, anizotóp barosztátnál kilenc) változó bevezetésével egy olyan fiktív rendszert definiálunk, amelynek mikrokanonikus dinamikájában a számunkra érdekes változók (sebességek, impulzusok) eloszlása a kanonikus illetve izoterm-izobár sokaságénak felel meg. Kicsit másképpen fogalmazva, például termosztátnál: van egy 6*N*+2 dimenziós fázisterű fiktív rendszer amelynek dinamikája illetve a 6*N*+2 dimenziós fázistérbeli mozgása mikrokanonikus. Ennek egy 6*N* dimenziós altérre való projekciója azonban megfelel a valós rendszer kanonikus eloszlású fázisterének illetve kanonikus dinamikájának. Ennek természetesen feltétele az ergodikus és keveredő dinamika, amelynek teljesülését *a priori* nem lehet megjósolni. Kocka alakú L élhosszúságú szimulációs doboz esetén a kiterjesztett rendszer Hamilton-függvénye:[94]

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\varepsilon}{2W} + \frac{p_s}{2Q} + \Phi\left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N}, V\right) + \left(N_f + 1\right) k_B T_{ext} s + P_{ext} V \tag{5}$$

ahol az első tag a valós kinetikus energia, a második és a harmadik tag a barosztáthoz illetve a termosztáthoz tartozó fiktív kinetikus energia, a negyedik a valós potenciális energia, az ötödik és hatodik tag a termosztát és a barosztát potenciális energiája, T_{ext} és P_{ext} pedig a külső hőmérséklet illetve nyomás. Vegyük észre, hogy a barosztáthoz tartozó extra változó nem más, mint a szimulációs doboz térfogata. Ez gyakorlatban azt jelenti, hogy állandó nyomáson végzett szimulációknál a doboz élhossza változni fog, a rendszer kiterjed illetve összehúzódik. A fenti Lagrange-függvényből levezethető mozgásegyenletek:[94,95]

$$\begin{aligned}
&\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{r}_i && \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \left(1 + \frac{1}{N}\right)\frac{p_\varepsilon}{W}\mathbf{p}_i - \frac{p_s}{Q}\mathbf{p}_i \\
&\frac{dV}{dt} = \frac{3Vp_\varepsilon}{W} && \frac{dp_\varepsilon}{dt} = 3V(P - P_{ext}) + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_\varepsilon}{Q}p_s \\
&\frac{ds}{dt} = \frac{p_s}{Q} && \frac{dp_s}{dt} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\varepsilon^2}{W} - (3N+1)k_B T_{ext}
\end{aligned} \tag{6}$$

Ezeket a módszereket fejlesztőik után Nose-Hoover termosztátnak,[96,97,98] illetve Andersen barosztátnak[99,100] nevezik. (Az (5) és (6) egyenleteket a szerzők az eredeti cikkekben kissé eltérő formalizmussal írták fel, itt azért használtam ezt a változatot, mert a programjaim ezek alapján az egyenletek alapján működnek.) Fontos megjegyezni, hogy a kiterjesztett Lagrange-függvényen alapuló szabályozás tulajdonképpen egy integrális visszacsatolás, azaz a rendszerünk hőmérséklete és nyomása nem lesz szigorúan állandó, hanem fluktuálni fog, de időátlaga a T_{ext} hőmérséklettel illetve P_{ext} nyomással fog megegyezni.

Létezik differenciális visszacsatolással megvalósított szabályozás is, amikor a szabályozott mennyiség szigorúan állandó.[101,102] Differenciális visszacsatolású termosztátot használva rendszerünk az úgynevezett izokinetikus sokaságot fogja mintavételezni, amely csak a termodinamikai limitben, $N\to\infty$, egyezik meg a kanonikus sokasággal. Nyomás esetére a differenciális visszacsatolást azért nem alkalmazzák, mert az erőknek koordináták szerinti deriváltjaira van hozzá szükség, amit drága számítani. Használható viszont a Baranyai-féle sztochasztikus módszer,[103] amely tulajdonképpen egy kanonikus molekuladinamikának és egy izobár Monte-Carlo szimulációnak az ötvözése. Ebben a nyomást nem dinamikusan számítjuk, hanem bizonyos időközönként véletlenszerűen megváltoztatjuk a rendszer térfogatát, és az izobár Monte Carlo-val analóg módon eldöntjük, hogy elfogadjuk–e a változtatást. Az elfogadási valószínűség:

$$P_{acc} = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{\left(\Phi(V+\Delta V) - \Phi(V) + P_{ext}\Delta V\right)}{k_B T} + N \ln\frac{V+\Delta V}{V} \right)\right\} \tag{7}$$

Ha elfogadjuk a térfogat-változtatást, akkor a rendszert átvisszük a régi térfogatról az új térfogatra, ha nem, a régi térfogaton folytatjuk a szimulációt. Fontos, hogy a térfogatok közötti váltás folytonosan történjen, mert az ugrások (szakadások) zavarják a dinamikai tulajdonságok számítását. Ezt úgy lehet megvalósítani, hogy a térfogat változását a

$$\frac{dV}{dt} = 3V\varepsilon \tag{8}$$

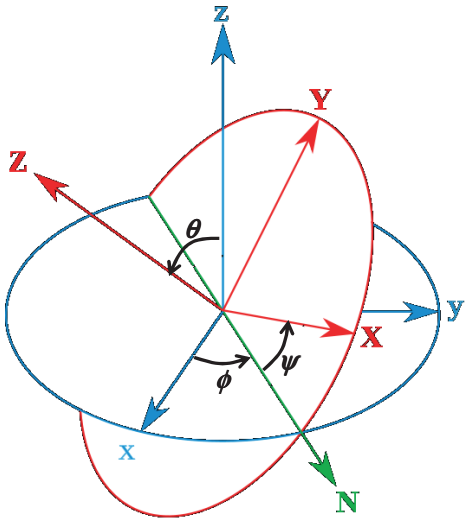
egyenlettel szabályozzuk, $\varepsilon = 0$, amikor a térfogat állandó, és

$$\varepsilon = \frac{1}{3\tau}\ln\left(\frac{V+\Delta V}{V}\right) \tag{9}$$

amíg a térfogat τ idő alatt ΔV-vel megváltozik. Általános tapasztalat, hogy az Andersen barosztáttal végzett szimuláció során a rendszer nyomása széles határok között fluktuál. A sztochasztikus módszer legnagyobb előnye, hogy mi határozhatjuk meg a térfogat változásának nagyságát adott idő alatt, ezáltal sokkal „finomabban” bánhatunk a rendszerrel. Ez nagy nyomáson végrehajtott szimulációk esetén lehet különösen hasznos, viszont a véletlenszerűség miatt hosszabb ideig kell szimulálni, hogy az általgokat és fluktuációkat pontosan megkapjuk.

3.2. Kényszerek

Munkám szempontjából a merev illetve részben merev molekulák geometriai jellegű kényszerei a legfontosabbak. Ezek tipikusan bizonyos kötéshosszak és kötésszögek állandó értéken tartását jelentik. Teljesen merev molekulák esetén a molekulát egy forgási és transzlációs szabadsági fokokkal rendelkező merev testként kezelhetjük. A forgást az Euler-szögek (ϕ, θ, ψ) segítségével[86] írhatjuk le, amelyek megadják a molekula egy referencia koordinátarendszerhez képesti elfordulását a 4. ábrának megfelelően. Az (ábrán kék színnel jelölt) referencia koordináta rendszert a z tengelye körül ϕ szöggel, majd az elfordult x tengely (ábrán zöld) körül θ szöggel, majd ismét a z tengely körül ψ szöggel elforgatva jutunk a molekulához rögzített (piros) koordináta rendszerhez.



4. ábra: a molekula orientációját jellemző Euler-szögek definíciója

Az Euler-szögekre és szögsebességekre vonatkozó mozgásegyenletek:

$$\begin{aligned}
\frac{d\varphi}{dt} &= -\omega_x^s \frac{\sin\varphi\cos\theta}{\sin\theta} + \omega_y^s \frac{\cos\varphi\cos\theta}{\sin\theta} + \omega_z^s & \frac{d\omega_x^b}{dt} &= -\frac{\boldsymbol{\tau}_x^b}{I_{xx}} + \left(\frac{I_{yy}-I_{zz}}{I_{xx}}\right)\omega_y^b\omega_z^b \\
\frac{d\theta}{dt} &= \omega_x^s\cos\varphi + \omega_y^s\sin\varphi & \frac{d\omega_y^b}{dt} &= -\frac{\boldsymbol{\tau}_y^b}{I_{yy}} + \left(\frac{I_{zz}-I_{xx}}{I_{yy}}\right)\omega_z^b\omega_x^b \\
\frac{d\psi}{dt} &= \omega_x^s\frac{\sin\varphi}{\sin\theta} - \omega_y^s\frac{\cos\varphi}{\sin\theta} & \frac{d\omega_z^b}{dt} &= -\frac{\boldsymbol{\tau}_z^b}{I_{zz}} + \left(\frac{I_{xx}-I_{yy}}{I_{zz}}\right)\omega_x^b\omega_y^b
\end{aligned} \qquad (10)$$

ahol ω a szögsebességet, $\boldsymbol{\tau}$ a forgatónyomatékot, I_{xx}, I_{yy} I_{zz} a tehetetlenségi nyomaték tenzor sajátértékeit jelöli. A b és s felső indexek arra utalnak, hogy az adott mennyiséget a molekulához rögzített (*body centered*) vagy a referencia (*space centered*) koordináta rendszerben számítjuk. A két koordinátarendszer közötti transzformációt a következő mátrix írja le:

$$A = \begin{bmatrix}
\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\cos\theta\sin\psi & \sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\cos\theta\sin\psi & \sin\theta\sin\psi \\
-\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\theta\cos\psi & -\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\theta\cos\psi & \sin\theta\cos\psi \\
\sin\varphi\sin\theta & -\cos\varphi\sin\theta & \cos\theta
\end{bmatrix}$$

Az Euler-szögek hátránya, hogy bizonyos elforgatások esetén a mozgásegyenletekben szinguláris tagok jelennek meg ($\sin\theta$ nullává válik). Ez akkor következik be, amikor a

molekulához rögzített koordinátarendszer és a referencia koordinátarendszer tengelyei egybeesnek. A probléma kiküszöbölhető, ha két referencia koordinátarendszert használunk, és amikor az egyikben a tengelyek egybeeséséhez közeli helyzetbe érkezünk, akkor átváltunk a másik referencia koordinátarendszerre.

Lényegesen elegánsabb és programozási szempontból is egyszerűbb, ha az Euler-szögek helyett a

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos\frac{1}{2}\theta\cdot\cos\frac{1}{2}(\varphi+\psi) \qquad q_1 = \sin\frac{1}{2}\theta\cdot\cos\frac{1}{2}(\varphi-\psi) \\ q_2 &= \sin\frac{1}{2}\theta\cdot\sin\frac{1}{2}(\varphi-\psi) \qquad q_3 = \cos\frac{1}{2}\theta\cdot\sin\frac{1}{2}(\varphi+\psi) \end{aligned} \tag{11}$$

egyenletekkel definiált ún. kvatenionokat használjuk.[86] A kvaternionok ugyan nem függetlenek ($q_0^2+q_1^2+q_2^2+q_3^2=1$), de a velük felírt mozgásegyenletek egyik tagja sem lesz szinguláris. A kvaternionok időderiváltjait meghatározó egyenletek:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^b \\ \omega_y^b \\ \omega_z^b \end{pmatrix} \tag{12}$$

A transzformációs mátrix kvaternion formalizmusban:

$$A = \begin{bmatrix} q_0^2+q_1^2-q_2^2-q_3^2 & 2(q_1q_2+q_0q_3) & 2(q_1q_3-q_0q_2) \\ 2(q_1q_2-q_0q_3) & q_0^2-q_1^2+q_2^2-q_3^2 & 2(q_2q_3+q_0q_1) \\ 2(q_1q_3+q_0q_2) & 2(q_2q_3-q_0q_1) & q_0^2-q_1^2-q_2^2+q_3^2 \end{bmatrix}$$

Az Euler-szögek illetve kvaternionok csak teljesen merev molekulák esetén alkalmazhatók. Általános esetben a modellnek lehetnek flexibilis és merev részei is, ezek kezelésére dolgozták ki az úgynevezett SHAKE[104] algoritmust. A klasszikus mechanika Lagrange függvényt használó felírásának alapja, hogy a rendszer olyan trajektórián mozog, amelyen a Lagrange függvény idő szerinti integrálja (az úgynevezett hatás) minimális. Ezt a minimumkeresést végrehajthatjuk mellékfeltételekkel is, amelyek bizonyos távolságok álladó értéken tartását garantálják. A mellékfeltételeket $g_{ij} = \mathbf{r}_{ij}(t)^2 - d_{ij}^2 = 0$ alakba írva a Lagrange függvényünk (az egyszerűség kedvéért mikrokanonikus sokaságon):

$$L = \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{N} m_i \mathbf{v}_i^2 - \Phi\left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N}\right) - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} \lambda_{ij} g_{ij} \tag{13}$$

Az ebből levezethető mozgásegyenlet pedig:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \sum_{j\neq i}^{N} \lambda_{ij}\mathbf{r}_{ij} \tag{14}$$

A jobb oldal második tagja a rögzített távolságú atomok közötti kényszererő, ami mindig a két atomot összekötő egyenesre esik. A kényszererőben szereplő λ_{ij} Lagrange multiplikátort iteratív módszerrel lehet meghatározni.[104] Az eredeti SHAKE algoritmusnak több továbbfejlesztett változata is van, amelyek a sebesség Verlet integráló algoritmussal való kompatibilitást biztosítják (RATTLE[105]), illetve az iteráció hatékonyságát növelik (M_SHAKE,[106] SELLTE,[107] P-SHAKE,[108] ϑ-SHAKE[109]).

Nem teljesen merev molekulák kényszereinek kezelésére Evans, Morris és Baranyai is kifejlesztett egy algoritmust.[110,111] A kiindulópont ezúttal a Newtoni mechanika Gauss-féle átfogalmazása kényszerek esetére. Eszerint rendszer úgy mozog, hogy a

$$C = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2} m_i \left(\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} - \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \right)^2 \tag{15}$$

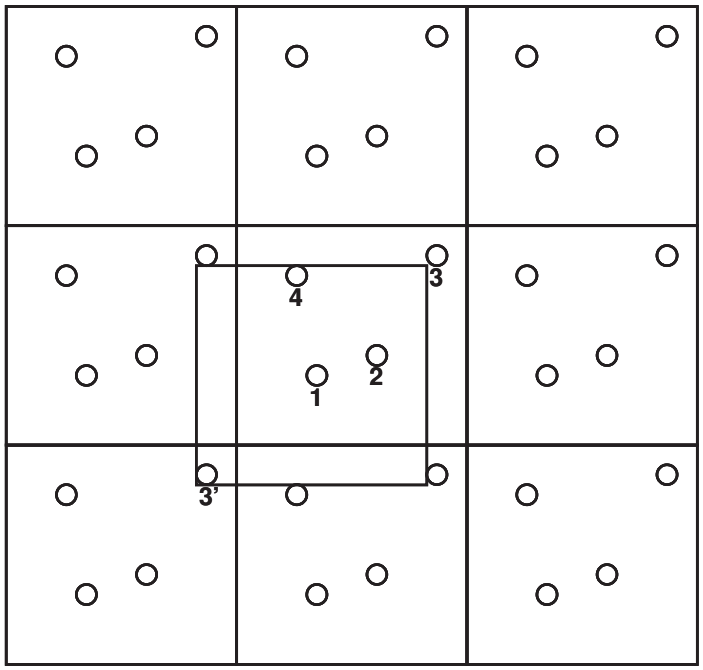
módon definiált függvény minimális legyen. Itt $\mathbf{F}_i$ az egyes site-okra ható erőket jelöli, a kényszererők nélkül. Ha nincsenek kényszerek, akkor $C = 0$, és visszakapjuk a Newton-egyenleteket. Ha vannak kényszerek, akkor C minimumát a szintén mellékfeltételes szélsőérték-kereséssel találhatjuk meg, de mivel C a gyorsulásoktól függ, a mellékfeltételt is gyorsulások terében kell felírni:

$$\frac{d^2 g_{ij}}{dt^2} = h_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_{ij}}{dt^2} - \left(\frac{d\mathbf{r}_{ij}}{dt} \right)^2 = 0 \tag{16}$$

(a SHAKE algoritmusban a kényszerfeltétel első deriváltjára volt csak szükség). Lagrange multiplikátorokat bevezetve a C-n alapuló feltételes szélsőérték-keresés ismét a (14) egyenletekhez vezet. A különbég az, hogy onnan a gyorsulásokat (16)-ba beírva a λ_{ij} Lagrange multiplikátorok egzaktul kiszámolhatók, nincs szükség iterációra. A módszer nagy hátránya, hogy λ_{ij} meghatározásához az úgynevezett kapcsolatmátix-szal történő operációk szükségesek,[111] amelynek mérete a molekula site-jainak számával egyezik meg, ezért makromolekulák esetén a mátrix kezelhetetlenül naggyá válik.

3.3. Kölcsönhatások kezelése

Molekuladinamikai programok egyik kritikus része, hogy a molekuláris kölcsönhatásokat megfelelő pontossággal ugyanakkor minél olcsóbban kezeljük. Kondenzált fázisok modellezésénél a határfelület megjelenésének megakadályozására periodikus peremfeltételeket használunk, a szimulációs dobozt saját eltoltjaival vesszük körbe (5. ábra). A molekulák közötti távolság és erők számításához a *minimum image* konvenciót alkalmazzuk. Az adott molekulánk körül veszünk egy szimulációs doboznyi teret úgy, hogy az adott molekula ennek a közepén legyen, és ezután a távolságokat az ebbe a térrészbe eső eltoltak között definiáljuk. Így pl. az 5. ábrán az 1 és 3 részecske távolságán az 1 és 3' (a 3 egyik periodikus eltoltja) közötti távolságot értjük.



5. ábra: periodikus peremfeltételek és *minimum image*

A rendszerünk potenciális energiájának időátlaga az

$$\langle U \rangle = \frac{N}{2}\frac{N}{V}\int_0^\infty 4\pi \cdot r^2 u(r) g(r) dr = 2\pi \frac{N^2}{V}\int_0^\infty r^2 u(r) g(r) dr \qquad (17)$$

integrállal számítható, N a molekulák számát, V a térfogatot, $u(r)$ két molekula közötti effektív párpotenciált, $g(r)$ pedig a párkorrelációs függvényt jelöli. A párkorrelációs függvényt általában nem ismerjük (sok szimuláció célja éppen ennek a meghatározása), ezért a kölcsönhatási energiát direkt számítjuk, minden időlépésben minden molekulapár kölcsönhatási energiáját figyelembe véve:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in Z^3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N'} u(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L) \tag{18}$$

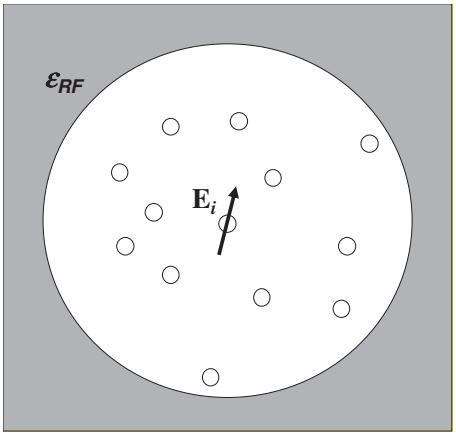
ahol **n** egy három egész számból álló vektor, amely a szimulációs cella eltolását írja le, $\mathbf{r}_{ij}$ a i indexű részecskétől a j indexű részecskéhez mutató vektor *minimum image* konvencióban, L pedig a szimulációs doboz élhossza. Az N' azt jelöli, hogy az $i = j$ tagot ki kell hagyni az összegzésből, amennyiben **n** = (0, 0, 0). Azaz a részecske nem hat kölcsön saját magával, de kölcsönhat a periodikus eltoltjaival. Elvben az összegzést végtelen sok dobozra kellene kiterjeszteni, ami számítási szempontból kivitelezhetetlen. Szerencsére folyadékok esetén a $g(r)$ függvény nagy távolságoknál nagyon jó közelítéssel 1-gyé válik, ezért a kölcsönhatási energiát két részre bonthatjuk. Egy adott R_c távolságnál (úgynevezett levágási sugárnál) kisebb távolságok esetén direkt számolást alkalmazunk, az $r > R_c$ esetben pedig analitikusan kiértékeljük a (17) integrált a $g(r) = 1$ közelítéssel. Ez csak akkor tehető meg, ha az $r > R_c$ távolságokra $g(r) \approx 1$ teljesül. Ehhez megfelelően nagy rendszerre (legalább 200 molekula) van szükség, ami az átlagok, fluktuációk számítása szempontjából is előnyös.

A (17) integrál csak r^{-3}-nál gyorsabban lecsengő párpotenciálok esetén konvergens, ezeket rövid távú kölcsönhatásoknak nevezzük. Gyakorlatban csak a van der Waals kölcsönhatást leíró függvények tartoznak ide, az elektrosztatikus kölcsönhatások távolságfüggése alacsonyabb kitevőjű (töltés-töltés: r^{-1}; töltés-dipólus: r^{-2}, dipólus-dipólus: r^{-3}). Megfelelően nagy rendszer esetén a levágási sugár a szimulációs doboz élhosszának fele, illetve annál kisebb is lehet, így az energia „direkt" kifejezésében csak az **n** = (0, 0, 0) tagot kell figyelembe venni. A (17) integrál $r > R_c$ melletti analitikus kiértékeléséből adódó energiatagot hosszú távú korrekciónak (*long-range correction*) nevezi a szakirodalom. Az integrál értéke Lennard-Jones potenciál esetén:

$$U_{LRC} = 2\pi \frac{N^2}{V} \int_{R_c}^{\infty} r^2 4\pi\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] dr = 8\pi\varepsilon \frac{N^2}{V} \left(\frac{\sigma^{12}}{9R_c^9} - \frac{\sigma^6}{3R_c^3} \right) \tag{19}$$

Az elektrosztatikus kölcsönhatások hosszú távú kölcsönhatások, melyeket egyszerű levágással kezelve nem csak nagyon pontatlan eredményeket kapunk, hanem fizikailag irreális viselkedés jelenhet meg a levágási sugárnál.[112] Ezért az elektrosztatikus kölcsönhatások számítása speciális eljárást igényel. A gyakorlatban a reakciótér módszer illetve az Ewald összegzés terjedt el.

Reakciótér módszer sematikus rajza a 6. ábrán látható. Definiálunk egy levágási sugarat (ez általában megegyezik a rövid távú kölcsönhatásokhoz használt levágási sugárral), amelyen belül az elektrosztatikus kölcsönhatásokat direkt számítjuk, a levágási sugáron kívüli részt pedig folytonos dielektrikumnak tekintjük.



6. ábra: a reakciótér módszer

Onsager levezette,[113] hogy egy ε_{RF} dielektromos állandójú folytonos dielektrikumban lévő, R_c sugarú gömb középpontjában az elektromos tér

$$\mathbf{E}_i = \frac{2(\varepsilon_{RF}-1)}{2\varepsilon_{RF}+1}\frac{1}{R_c^3}\sum_{j\in R_c}\boldsymbol{\mu}_j \tag{20}$$

nagyságú. $\boldsymbol{\mu}_j$ az egyes molekulák dipólusmomentumát jelöli, az összegzés pedig az R_c sugarú gömb belsejében lévő molekulákra vonatkozik. A molekula töltéssel rendelkező site-jain $q_i\mathbf{E}_i$ nagyságú erő, a pontszerű dipólusokon pedig $\boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{E}_i$ nagyságú forgatónyomaték jelenik meg, valamint egy

$$U_{RF} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{E}_i \tag{21}$$

nagyságú energiatag a dielektrikum polarizálódása miatt.

A reakciótér módszerben tulajdonképpen az $\mathbf{E}_i$ térerősség írja le az elektrosztatikus kölcsönhatások hosszú távú részét, amelyet a levágási sugáron belüli molekulák dipólusmomentumából kapunk. Így a reakciótér korrekció beépíthető a Coulomb potenciálba.

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_iq_j}{r_{ij}}\left[1+\frac{\varepsilon_{RF}-1}{2\varepsilon_{RF}+1}\left(\frac{r_{ij}}{R_c}\right)^3\right] \tag{22}$$

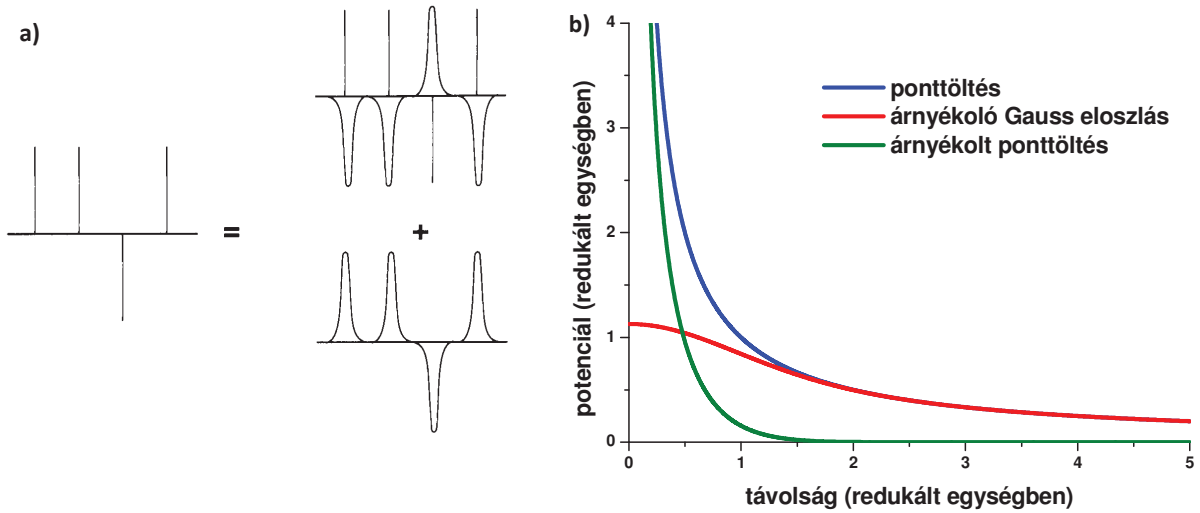
A reakciótér módszer számítási igénye ezért gyakorlatilag ugyanannyi, mintha az elektrosztatikus kölcsönhatásokat egyszerű levágással kezelnénk, ami a módszer legnagyobb

előnye. A gyakorlati megvalósításkor azonban több probléma is felmerül. Amikor egy molekula átlép a levágási sugáron, akkor ugrás következik be az R_c sugarú gömb teljes dipólusmomentumában. Ez az ugrás megjelenik a térerősségben és a molekulákra ható erőkben is, aminek eredményeként sérül az energiamegmaradás. A megoldás a gömbbe be- és kilépés folytonossá tétele egy R_c közelében folytonosan 0-ról 1-re váltó súlyfüggény segítségével.[7,114] A (20) kifejezésében szereplő ε_{RF} konstans szintén problémát vet fel, hiszen ez a szimulált rendszer dielektromos állandója, amit a szimuláció kezdetén általában nem ismerünk. (Szerencsére az eredmények nem érzékenyek ε_{RF} értékére, így használhatjuk például a kísérleti dielektromos állandót.) További hátrány, hogy szilárd fázisok és heterogén rendszerek szimulációjára egyáltalán nem alkalmazató, minthogy ott nincs értelme a folytonos dielektrikum közelítésnek. Összehasonlítva a reakciótér módszerrel és az egzakt Ewald összegzéssel kapott eredményeket az alapvető tulajdonságok (belső energia, párkorrelációs függvény) nagyjából egyeznek, de kisebb eltérés jelentkezhet már a sűrűségben is,[72] a dipólusmomentumok fluktuációjától függő dielektromos állandó számítására pedig a reakciótér módszer közelítőleg sem alkalmas.[87]

Az Ewald összegzés lehetőséget ad az elektrosztatikus kölcsönhatások egzakt számítására. Legyen N db molekulánk egy L élhosszú, $V = L^3$ térfogatú kocka alakú dobozban. Jelölje $\mathbf{r}_i$ az i-edik molekula tömegközéppontjához, $\mathbf{r}_{ia}$ az i-edik molekula a-adik site-jához mutató helyvektort, q_{ia} ezen site töltését, s pedig a site-ok számát A teljes elektrosztatikus energia:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in Z^3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N'} \sum_{a=1}^{s} \sum_{b=1}^{s} \frac{q_{ia} q_{jb}}{\left| \mathbf{r}_{iajb} + \mathbf{n}L \right|} \tag{23}$$

ahol most a kölcsönhatás hosszú távú jellege miatt nem elég az $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$ tagot figyelembe venni. Az alapötlet a következő. A rendszerünk $\rho(\mathbf{r})$ töltéssűrűségét felírjuk a 7.a) ábra szerint két töltéssűrűség összegeként. Az úgynevezett direkt részben a minden ponttöltés mellé egy ellenkező előjelű, összességében ugyanakkora töltésű, Gauss-töltéseloszlást helyezünk, a reciprok részbe pedig egy ezt kompenzáló, az eredeti ponttöltéssel megegyező előjelű Gauss-töltéseloszlást. A két töltéssűrűség összege az eredeti rendszer töltéssűrűsége, ezért a két részből külön-külön számolt potenciálok összege az eredeti töltéssűrűség potenciálját fogja megadni.



7. ábra: a) töltéssűrűségek az Ewald összegzésben b) ponttöltés árnyékolása Gauss töltéseloszlással

A direkt részből származó energiatag:

$$U^{dir} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'}\sum_{a=1}^{s}\sum_{b=1}^{s}\frac{q_{ia}q_{jb}}{\left|\mathbf{r}_{iajb}+\mathbf{n}L\right|}\operatorname{erfc}\left(\kappa\left|\mathbf{r}_{iajb}+\mathbf{n}L\right|\right) \tag{24}$$

Ez látszólag ugyanúgy végtelen összeg, mint a (23) teljes potenciális energia, csakhogy az erfc függvény miatt rövid távú kölcsönhatásként kezelhető. Ennek magyarázatához tekintsük a 7.b) ábrát, ahol egy ponttöltés és egy Gauss töltés potenciálja, valamint e kettő különbsége látható. Nagy távolságoknál a két potenciál megegyezik (messziről a Gauss töltéseloszlás is ponttöltésnek tűnik), ezért a különbség sokkal gyorsabban tart 0-hoz, mint az eredeti ponttöltés potenciálja, és így bizonyos távolságnál „levágható”. Az irodalomban a ponttöltésekre helyezett Gauss töltéseloszlást árnyékoló eloszlásnak (*screening distibution*) nevezik. A κ paraméter megfelelő választásával elérhető, hogy a levágás az első dobozon belülre essen, és így a (24) összegzésnél elegendő az **n** = (0, 0, 0) tagot figyelembe venni.

A reciprok rész töltéssűrűsége a kompenzáló Gauss eloszlások összege, amelyek viszonylag széles eloszlások, és relatíve sűrűn helyezkednek el, ezért az összeg egy aránylag lassan változó, sima függvény lesz. (Egy tipikus szimuláció paraméterei: ~10 Å levágási sugár, ehhez a kompenzáló eloszlások félértékszélessége ~6 Å, egy ~25 Å élhosszúságú dobozban ~500 vízmolekula, azaz ~1500 töltés van.) A kompenzáló eloszlás emellett periodikus peremfeltételek miatt periodikus, ezért a Fourier-sora gyorsan konvergál. Ezt kihasználva a reciprok rész potenciálját a Fourier térben számítjuk ki, a töltéssűrűséget Fourier-transzformáljuk, a Poisson egyenlet inverz térbeli alakját megoldva megkapjuk potenciált a Fourier-térben, majd ezt visszatranszformáljuk. Bevezetve a

$$Q(\mathbf{k}) = \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\kappa^2} \right) \tag{25}$$

és

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} q_{ia} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ia}) \tag{26}$$

mennyiségeket az energiára az

$$U^{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k}) \tag{27}$$

kifejezést kapjuk, ahol **k** a reciprok vektorokat jelöli.

A reciprok részben figyelembe vesszük a ponttöltésnek a saját helyén lévő kompenzáló eloszlással, valamint a molekula többi töltött site-ján lévő kompenzáló eloszlással vett kölcsönhatását. Ezeket direkt résznél nem számítjuk, ezért egy korrekciós tagot kell bevezetnünk:

$$U^{corr} = -\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} q_{ia}^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} \sum_{b=i+1}^{s} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \operatorname{erf}(\kappa r_{iaib}) \tag{28}$$

ahol az első tag (*self term*) egy ponttöltés és a vele azonos helyen lévő kompenzáló eloszlás kölcsönhatási energiáját távolítja el, a második tag (*intra term*) pedig a molekula többi site-ján lévő kompenzáló eloszlás és a ponttöltés kölcsönhatási energiáját.

A végső kifejezés tehát:

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\in Z^3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N'} \sum_{a=1}^{s} \sum_{b=1}^{s} \frac{q_{ia} q_{jb}}{\left|\mathbf{r}_{iajb} + \mathbf{n}L\right|} \operatorname{erfc}\left(\kappa \left|\mathbf{r}_{iajb} + \mathbf{n}L\right|\right) + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\underline{0}} Q(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k}) \\ & - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} q_{ia}^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} \sum_{b=i+1}^{s} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \operatorname{erf}(\kappa r_{iaib}) \end{aligned} \tag{29}$$

Úgy is felfoghatjuk, hogy az elektrosztatikus energia eredeti, csak végtelen sok tag után konvergáló összegét felírjuk két gyorsan konvergáló sor összegeként. Az Ewald összegzés alkalmazásakor mindig meg kell bizonyosodni arról, hogy ezek a sorösszegek tényleg konvergálnak. κ értékét úgy kell beállítani, hogy a direkt összegben az R_c-nél távolabb lévő site-ok kölcsönhatása már elhanyagolható járulékot adjon. Ehhez a κ-hoz kell igazítani a reciprok vektorok számát, hogy a reciprok térbeli összeg is konvergáljon. Az Ewald összegzés hátránya a reakciótérhez képest nagyobb számítási igénye, előnyei viszont az egzaktság és a szilárd fázisokban való alkalmazhatóság.

Az MD programoknál a futás idő több mint 90%-át az erőszámítás teszi ki, ezért lényeges, hogyan skálázódik az Ewald összegzés a rendszer méretével. Amennyiben levágási sugárnak mindig a szimulációs doboz élhosszának felét választjuk, akkor rendszermérettől függetlenül ugyanannyi reciprok vektorra van szükség a konvergenciához. Ezért a reciprok rész számításának skálázódása lineáris, ~N-es lesz, viszont a direkt részé ~N^2. Amennyiben a levágási sugár konstans (direkt rész ~N), akkor növekvő rendszerméretteel egyre több reciprok vektorra van szükség, ezért a reciprok rész lesz ~N^2-es skálázódású. A sebessség függ a κ paraméter választásától, de ez a skálázódáson nem változtat.[115] A reciprok rész számítására létezik egy FFT-n (*Fast Fourier Transformation*) alapuló algoritmus, az úgynevezett *particle mesh Ewald* (PME)[116,117]. Ennek skálázódása megegyezik az FFT-évl, azaz ~Nlog$N$. Ezért az Ewald összegzés optimális kivitelezése a konstans, tipikusan 10 Å körüli levágási sugár a direkt részben és PME alkalmazása a reciprok térben.

3.4. A polarizáció kezelése

A pontszerű dipólus és *charge-on-spring* módszerekben az indukált dipólusmomentumot az elektromos térerősség határozza meg, ami viszont függ az indukált dipólusmomentumoktól:

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha \mathbf{E}_i = \alpha \left[\mathbf{E}_i^q + \sum_{j \neq i}^{N} \mathbf{T}_{ij} \boldsymbol{\mu}_j \right] \tag{30}$$

$\mathbf{E}_i^q$ a fix töltésektől származó térerősség $\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3}\left(\frac{3\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \mathbf{I}_{ij} \right)$ pedig a dipól tenzor. Emiatt a dipólusmomentumok meghatározása iterációval történhet. Minden iterációs lépés egy erőszámítást jelent, ezért egy polarizálható modell számítási költsége első közelítésben annyi-szorosa egy nem polarizálható modell számítási költségének, ahány iterációra van szükség az indukált dipólusmomentumok meghatározásához. (Ez azért csak közelítés, mert az iterációs lépésekben elegendő az indukált dipólusokra ható elektrosztatikus erőt kiszámolni, a fix töltések között ható erőket illetve az energiát és a viriált nem szükséges. Ezért az iterációnál használt erőszámolás rutin gyorsabb lehet, mint a teljes erőszámítás, különösen olyan modellek esetén, amelyek sok fix töltést és csak néhány polarizálható site-ot tartalmaznak. Más kérdés, hogy ezt a gyorsítási lehetőséget kihasználja-e a programunk. Például még az egyik legnagyobb teljesítményű szimulációs programcsomag, a GROMACS is minden iterációs lépésben kiszámolja az összes elektrosztatikus kölcsönhatást.)

A megfelelő pontosság eléréséhez szükséges iterációk számát alapvetően az befolyásolja, hogy milyen kezdőpontból indulunk. Ezért célszerű valamilyen prediktort használni, néhány időlépésre visszamenőleg tárolni az indukált dipólusokat, és ezekből extrapolálva egy a végső helyhez minél közelebbi pontról indítani az iterációt.[11]

A legegyszerűbb prediktor eljárás, ha az előző m időlépésbeli indukált dipólusra egy m-1 fokú polinomot illesztünk, majd ezzel extrapolálunk. A prediktált dipólusmomentumra így általánosan a

$$\boldsymbol{\mu}^P(t+h) = \sum_{i=0}^{m-1} \binom{m}{i+1} (-1)^i \boldsymbol{\mu}(t-ih) \tag{31}$$

kifejezés adódik (h a szimulációban használt időlépés), amelyet az első néhány m-re kifejtve

$$\begin{aligned}
&m=0 \qquad \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = \mathbf{0} \\
&m=1 \qquad \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = \boldsymbol{\mu}(t) \\
&m=2 \qquad \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 2\boldsymbol{\mu}(t) - \boldsymbol{\mu}(t-h) \\
&m=3 \qquad \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 3\boldsymbol{\mu}(t) - 3\boldsymbol{\mu}(t-h) + \boldsymbol{\mu}(t-2h) \\
&m=4 \qquad \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 4\boldsymbol{\mu}(t) - 6\boldsymbol{\mu}(t-h) + 4\boldsymbol{\mu}(t-2h) - \boldsymbol{\mu}(t-3h)
\end{aligned} \tag{32}$$

Nagyobb m értéket választva pontosabb becslést kaphatunk az indukált dipólusra, ugyanakkor a prediktor instabillá válhat. Az instabilitás főleg olyan esetekben jelentkezik, amikor az indukált dipólusok relatíve gyorsan változnak a szimulációs időlépéshez képest (pl. a nagy nyomású sűrű jégfázisokban). Ezért gyakorlatban az $m = 2$ és $m = 3$ értékek ajánlhatók. A (32) egyenletekkel definiált prediktorok nagy hátránya, hogy (az $m = 0$ esetet kivéve) nem szimmetrikusak a t → -t transzformációra. Ezért az időbeli megfordíthatóság sérülni fog még akkor is, ha az integráló algoritmus egyébként ezt biztosítaná. Ennek következményeként például NVE sokaságon a rendszer teljes energiája egyenletesen változni fog. Az időtükrözési szimmetria megtartására a *Jiri Kolafa* javasolta a következőt:[118] Legyen a prediktor

$$\boldsymbol{\mu}^P(t+h) = \sum_{i=0}^{m-1} \binom{m}{i+1} (-1)^i \boldsymbol{\mu}(t-ih) + \sum_{j=1}^{k} A_j \sum_{i=0}^{m} \binom{m}{i} (-1)^i \boldsymbol{\mu}(t-(i+j-1)h) \tag{33}$$

alakú, azaz az eredeti m-ed rendű prediktorhoz adjunk hozzá k darab, ugyanilyen rendű tagot. Az A_j együtthatókat határozzuk meg úgy, hogy a prediktor tartsa az időtükrözési szimmetriát, azaz a prediktált dipólust t körül Taylor-sorba fejtve a páratlan kitevőjű tagok eltűnjenek. k extra tag esetén t^{2k+1}-ig garantálható a páratlan kitevőjű tagok eltűnése. Ezért ha sebesség Verlet algoritmus mellett (amelynek hibája h^3 nagyságrendű) $k >= 2$ prediktort használunk, akkor az energiamegmaradás teljesülni fog, ugyanis a prediktor hibája kisebb lesz az integráló

algoritmus hibájánál.[118] A módszert az $m = 2$ esetre dolgozták ki részletesen, az A_j tagok meghatározása után a

$$
\begin{aligned}
k = 0 \qquad & \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 2\boldsymbol{\mu}(t) - \boldsymbol{\mu}(t-h) \\
k = 1 \qquad & \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 2.5\boldsymbol{\mu}(t) - 2\boldsymbol{\mu}(t-h) + 0.5\boldsymbol{\mu}(t-2h) \\
k = 2 \qquad & \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 2.8\boldsymbol{\mu}(t) - 2.8\boldsymbol{\mu}(t-h) + 1.2\boldsymbol{\mu}(t-2h) - 0.2\boldsymbol{\mu}(t-3h) \\
k = 3 \qquad & \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = 3\boldsymbol{\mu}(t) - \frac{24}{7}\boldsymbol{\mu}(t-h) + \frac{27}{14}\boldsymbol{\mu}(t-2h) - \frac{4}{7}\boldsymbol{\mu}(t-3h) + \frac{1}{14}\boldsymbol{\mu}(t-4h) \\
k = 4 \qquad & \boldsymbol{\mu}^P(t+h) = \frac{22}{7}\boldsymbol{\mu}(t) - \frac{55}{14}\boldsymbol{\mu}(t-h) + \frac{55}{21}\boldsymbol{\mu}(t-2h) - \frac{22}{21}\boldsymbol{\mu}(t-3h) + \\
& \qquad \frac{5}{21}\boldsymbol{\mu}(t-4h) - \frac{1}{42}\boldsymbol{\mu}(t-5h)
\end{aligned}
\tag{34}
$$

egyenletek adódnak a különböző prediktorokra.

A prediktor mellett az iterációs sémán is lehet javítani. A legegyszerűbb módszer a direkt iteráció (SCF), kiszámoljuk az térerősségeket, ennek megfelelően beállítjuk a dipólust, majd az új dipólusokkal ismét kiszámoljuk a térerősségeket stb. Ennek konvergenciája gyorsítható, ha nem teljesen az SCF sémából kapott dipólust használjuk, hanem „hozzákeverünk" valamennyit a korábbi dipólusból is.

$$
\boldsymbol{\mu}^{(n+1)} = \omega\alpha\mathbf{E}\left(\boldsymbol{\mu}^{(n)}\right) + (1-\omega)\boldsymbol{\mu}^{(n)} \tag{35}
$$

A zárójelben az iterációs lépések száma szerepel, $\mathbf{E}\left(\boldsymbol{\mu}^{(n)}\right)$ az n-edik lépésbeli dipólusmomentumokkal számolt térerősséget jelenti. Az ω-t csillapítási faktornak nevezik, $\omega = 1$ esetben visszakapjuk a direkt iterációt. (A direkt iteráció - csillapított iteráció kapcsolata a minimumkeresésnél használt *steepest descent* - konjugált gradiens módszerek kapcsolatával analóg.) A 0. iterációs lépésben a prediktált dipólust használjuk.

Az időtükrözési szimmetriát tartó prediktorokhoz megfelelő csillapítási paramétert választva elérhető, hogy tulajdonképpen iterációra ne is legyen szükség, és egy időlépésben csak egy erőszámítás kelljen végezni polarizálható modell esetén is. Az ASPC-nek elnevezett algoritmusban (*always stable predictor-corrector*)[118] első lépésként prediktáljuk a dipólust ((34) egyenlet, k >= 2), majd a prediktált dipólusmomentumból (35) segítségével számítjuk végleges dipólusmomentumot. Ebben az esetben (35) felfogható egy korrektornak. Az ASPC algoritmus nem minden ω értékre stabil. Levezethető egy elméleti érték, amelyre a stabilitás garantált, azonban az elméletinél nagyobb ω értéket használva a dipólusmomentumok hibája tovább csökkenthető. Ezért párszáz lépéses rövid futásokkal érdemes megkeresni a stabilitási határt, és egy ennél nem sokkal kisebb ω-t használni.[118]

Az iteráció mellett egy másik lehetőség, hogy az indukált dipólusmomentumokat is dinamikai változóknak tekintjük, és fiktív tömeget és impulzust rendelünk hozzájuk.[119] A rendszerünk Lagrange függvénye ekkor

$$L = L_0 + \frac{1}{2}\sum_i M\dot{\boldsymbol{\mu}}_i^2 - \left[-\sum_i \boldsymbol{\mu}_i \mathbf{E}_i + \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu}_i^2}{2\alpha_i} \right] \tag{36}$$

alakú lesz, ahol L_0 az eredeti Lagrange-függvény, a második és harmadik tag pedig a dipólusokhoz tartozó kinetikus és potenciális energia. A (36) Lagrange-függvényből levezetett mozgásegyenletek fogják meghatározni az indukált dipólusok időbeli változását. A M tömeget úgy kell megválasztani, hogy lehetőleg ne legyen energiacsere a dipólusokhoz tartozó és a valós szabadsági fokok között. Az itaratív illetve a fiktív szabadsági fokos módszerek a kvantumkémiában használt Born-Oppenheimer illetve Car-Parrinello molekuladinamika klasszikus mechanikai analógjai. A (36) Lagrange-függvényen alapuló indukált dipólusmomentum kezelés előnye, hogy egy időlépésben egy erőszámítást igényel. Hátránya azonban, hogy az indukált dipólusok nagy amplitúdóval mozognak az egyensúlyi érték körül.[119] Ez az amplitúdó csökkenthető, ha az indukált dipólusmomentumokhoz tartozó szabadsági fokokat alacsony hőmérsékleten termosztáljuk.[120]

A kívánt pontosság eléréséhez szükséges iterációk száma, illetve iterációt nem használó módszereknél (ASPC, kiterjesztett Lagrange függvény) az indukált dipólusmomentumok pontossága függ az időlépés nagyságától. Kisebb időlépésnél kevesebb iteráció szükséges illetve pontosabbak lesznek az indukált dipólusmomentumok, viszont egy ugyanolyan hosszúságú trajektória generálásához több időlépés szükséges.

3.5. Termodinamikai tulajdonságok számítása

A molekuladinamikai szimulációk célja, hogy a molekulák közötti mikroszkopikus kölcsönhatások ismeretében makroszkopikus mennyiségeket határozzunk meg. A makroszkopikus tulajdonságok egy része egyszerű időátlagokból megkapható, de némely tulajdonság meghatározásához szimulációk sorozata szükséges. Ebben a fejezetben azon makroszkopikus mennyiségek számítását tekintem át, amelyeket a vízmodellek parametrizálásánál illetve tesztelésénél meghatároztam.

Egy reális gáz állapotegyenletét leggyakrabban az alábbi alakban írjuk fel:

$$P = \frac{RT}{V_M}\left(1 + \frac{B(T)}{V_M} + \frac{C(T)}{V_M^2} + \ldots\right) \tag{37}$$

Az ideálistól eltérő viselkedést leíró sorfejtés első tagja a $B(T)$ úgynevezett második viriál együttható, ami kiszámolható két molekula kölcsönhatásából (U) a következő integrállal

$$B(T) = -\frac{N_A}{16\pi^2}\int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\omega_1 \int_0^{\pi} \sin\omega_2 d\omega_2 \int_0^{\pi} d\omega_3 \left\{1 - \exp\left[-\frac{U(r,\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})}{k_B T}\right]\right\} \qquad (38)$$

Ez lényegében nem más, mint az $1-\exp(-U/k_BT)$ mennyiség integrálja az összes lehetséges konfiguráció fölött. Ezeket úgy állítjuk elő, hogy az első molekulát az origóban rögzítjük, a második molekula pozícióját és orientációját pedig az (r,θ,φ) polárkoordinátákkal és az $(\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ Euler szögekkel írjuk le. Az integrált a gyakorlatban a távolság szerint három intervallumra osztva lehet kiszámolni. Az $0 \le r < 2.0$ Å régióban merev gömbi közelítés alkalmazható, mert a kölcsönhatási energia olyan nagy, hogy $\exp[-U(r,\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})/k_BT] \approx 0$. $r > 10.0$ Å távolságoknál a polarizáció már elhanyagolható, és a két molekula kölcsönhatása közelíthető dipólus-dipólus kölcsönhatással, melyre a (38) integrálnak van analitikus megoldása.[121] Az r^{-6}-os van de Waals vonzás hosszú távú korrekcióját szintén ebben a régióban kell számolni. Az $2.0 \text{ Å} \le r < 10.0$ Å tartományt pedig Monte Carlo integrálással[122] számoljuk ki az $\exp[-U(r,\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})/k_BT]$ függvény kiértékelésével sok (~10^8) véletlenszerűen generált konfigurációban.

Kondenzált fázis sűrűségét megkapatjuk NPT sokaságon végzett szimulációval a szimulációs cella térfogatának időátlagából, míg NVT sokaságon az adott sűrűséghez tartozó nyomás kapható meg egy egyszerű időátlaggal. A belső energiák várható értéke a szimulációból szintén azonnal adódik, de ezek közvetlenül nem mérhetők. A folyadék fázis belső energiája a párolgási entalpiával hozható kapcsolatba:

$$\Delta_{vap}H = -\langle U_l \rangle - p\langle V_l \rangle + RT + Q \qquad (39)$$

ahol a vízgőzre ideális gáz közelítést ($U_g = 0$ és $pV = RT$) alkalmaztunk. A Q korrekciós tényezőben a rezgési frekvenciák megváltozása valamint az ideális gáz közelítéstől való eltérés vehető figyelembe.[7] Hasonló összefüggés vezethető le a fagyási entalpia és a szilárd fázis energiája között:

$$\Delta_{fus}H = \langle U_l \rangle + p\langle V_l \rangle - \langle U_s \rangle - p\langle V_s \rangle \qquad (40)$$

Az izobár fajhő kiszámítható az entalpia fluktuációjából:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\left\langle H^2 \right\rangle - \left\langle H \right\rangle^2}{Nk_B T} \tag{41}$$

Azonban tudni kell, hogy a fluktuációs mennyiségek megbízható számításához hosszú szimulációra van szükség, mert azok jóval lassabban konvergálnak az egyszerű sokaságátlagoknál. Ezt ki lehet kerülni véges differencia közelítéssel, két egymáshoz közeli hőmérsékleten meghatározva az entalpiát:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\left\langle H_2 \right\rangle - \left\langle H_1 \right\rangle}{T_2 - T_1} \tag{42}$$

Túl közeli hőmérsékletek esetén azonban a szimulációs hiba a számlálóban lévő kivonás miatt felnagyítódik, távolabbi hőmérsékleteket választva pedig nem lesz helyes a lineáris közelítés. Ezért a fajhő meghatározásának legjobb módja, ha sok pontban kiszámítjuk a $H(T)$ függvényt, majd a kapott pontokra polinomot illesztünk, és azt analitikusan deriváljuk. Az izobár fajhőhöz hasonló módokon számítható az izoterm fajhő, a kompresszibilitás és a hőtágulási együttható is. A megfelelő deriváltak illetve fluktuációs formulák:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\left\langle U^2 \right\rangle - \left\langle U \right\rangle^2}{Nk_B T} \tag{43}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\left\langle V^2 \right\rangle - \left\langle V \right\rangle^2}{k_B T \left\langle V \right\rangle} \tag{44}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\left\langle VH \right\rangle - \left\langle V \right\rangle \left\langle H \right\rangle}{k_B T^2 \left\langle V \right\rangle} \tag{45}$$

A dielektromos állandó a szimulációs cella teljes dipólusmomentumának (**M**) fluktuációjából határozható meg az

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi}{3\left\langle V \right\rangle k_B T}\left(\left\langle \mathbf{M}^2 \right\rangle - \left\langle \mathbf{M} \right\rangle^2\right) \tag{46}$$

összefüggéssel. A tapasztalatok szerint ez a leglassabban konvergáló fluktuációs mennyiség. Mivel a doboz teljes dipólusmomentumát használjuk, a nagyon kevés molekulát tartalmazó rendszer a periodikus peremfeltételek miatt rossz eredményt adhat. Ezért a dielektromos állandó számítást mindig megfelelően nagy rendszerrel és kellően hosszú ideig szimulálva kell végezni.

Az öndiffúziós állandó az alábbi összefüggéssel kapható:

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) \right|^2 \right\rangle \tag{47}$$

t az időt, $\mathbf{r}$ a részecskék tömegközéppontjának helyvektorát jelöli. A $t = 0$ időpont a szimuláció bármely időpontja lehet, és ezt érdemes is kihasználni, hogy jobb statisztikánk legyen. A periodikus peremfeltételekkel számolt öndiffúziós együtthatónak (D_{PBC}) jelentős rendszerméret-függése van, amely még nagy rendszerek esetén sem elhanyagolható. Elméletileg elvezethető egy korrekciós tényező, amellyel véges rendszerméret mellett is a végtelenre extrapolált diffúziós együtthatót kaphatjuk[123]

$$D = D_{PBC} + 2.837297 \frac{k_B T}{6\pi\eta L} \tag{48}$$

A korrekciós tagban szerepel a viszkozitás (η), melyet a Green-Kubo relációk alapján a nyomástenzor offdiagonális komponensinek autokorrelációs függvényéből számolható:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \left\langle \delta P_{\alpha\beta}(t) \delta P_{\alpha\beta}(0) \right\rangle dt \tag{49}$$

$\delta P_{\alpha\beta}$ az offdiagonális tenzorelem eltérése a várható értéktől. Az autokorrelációs függvények lassú lecsengése miatt az integrált két részre bontva célszerű számítani, $t < t^*$ tartományban valamilyen numerikus módszert, pl. Simpson szabályt alkalmazni, a $t > t^*$ régiót pedig hatványfüggvénnyel illesztve analitikusan integrálni. Az (49) egyenletben szereplő sokaságátlaghoz minden időlépés csak egy adatponttal járul hozzá ezért a pontos számoláshoz akár 100 ns-os hosszúságú trajektóriára is szükség lehet. Ezen valamelyest segít az, hogy (49)-ben a $P_{\alpha\beta}$ offdiagonális nyomáskomponens P_{xy}, P_{xz}, P_{yz} illetve (P_{xx} - P_{yy})/2 és (P_{yy} - P_{zz})/2 is lehet (utóbbi kettő a rotációs invariancia következménye), így egy szimulációval öt, elvben ugyanazt az eredményt adó autokorrelációs függvény számolható.[124]

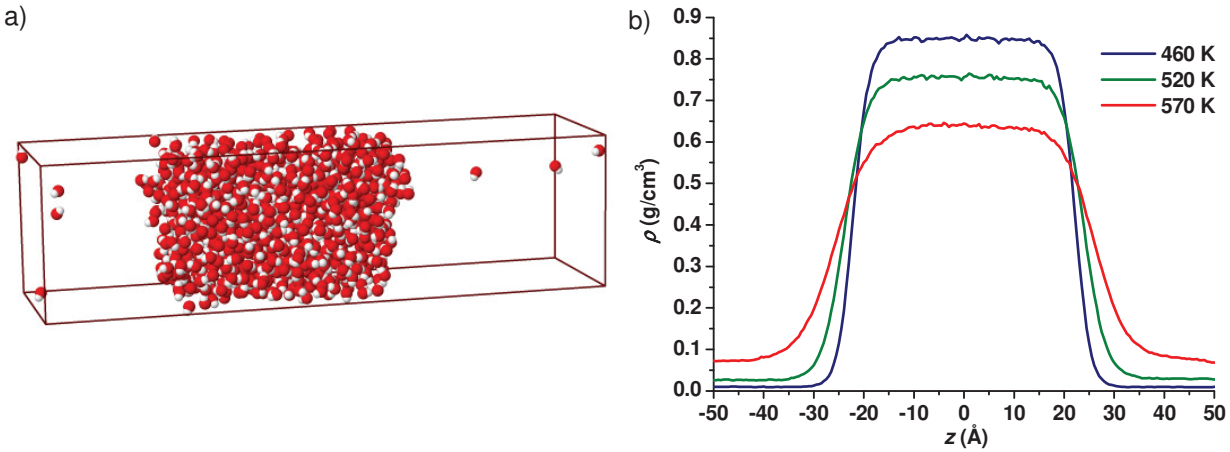
A fázisegyensúlyi pontok/görbék meghatározására szolgáló módszerek alapvetően két részre oszthatók. A direkt módszerekben ténylegesen szimuláljuk fázisegyensúlyt, a szimulációs cella tartalmazza mindkét fázist. A termodinamikai függvényeken alapuló eljárásokban pedig az egyes fázisok szabadentalpia-függvényét igyekszünk meghatározni, sokszor fiktív rendszerek szimulálásával. Amennyiben egy fázisegyensúlyi pontot sikerül meghatároznunk, akkor a fázisegyensúlyi görbét leíró Clapeyron egyenlet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{50}$$

numerikus integrálásával a teljes fázisegyensúlyi görbét megkaphatjuk, és ehhez csak egyfázisú rendszereket kell szimulálnunk. Az irodalomban ezt az eljárást Gibbs-Duhem integrálásnak nevezik.[125126]

Folyadék-gőz egyensúly

A folyadék-gőz egyensúlyi pontok meghatározására az esetek túlnyomó többségében direkt szimulációt alkalmazunk NVT sokagáson. A szimulációs cella egy négyzet alapú hosszúkás hasáb, melynek közepén helyezkedik el a folyadék fázis (8.a) ábra).



8. ábra: a) a folyadék-gőz egyensúly direkt szimulációjához használt rendszer
b) különböző hőmérsékleteken kapott sűrűségprofilok

A szimuláció nyers eredménye egy sűrűségprofil (8.b) ábra), amit illesztve megkaphatjuk az egyensúlyi folyadék- és gőzsűrűséget (ρ_l és ρ_v). Az illesztéshez általában a

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v)\tanh\left(\frac{z - z_0}{d}\right) \tag{51}$$

függvényt használják. A d távolság dimenziójú mennyiség a határfelület vastagságával arányos, bár nem igazán lehet összekapcsolni a mérésekből származó értékekkel.[61] A kritikus hőmérséklet közelében a nagy sűrűség-fluktuációk miatt direkt szimulációk nem végezhetők, ezért a kritikus pont meghatározására extrapolációval történik. Az extrapoláció alapja a *law of rectilinear diameters*[127]

$$\frac{\rho_l + \rho_v}{2\rho_c} = 1 + D_0|\tau| + D_1|\tau|^{1-\alpha} + D_2|\tau|^{1-\alpha+\Delta} + D_3|\tau|^{1-\alpha+2\Delta} + \ldots \tag{52}$$

és a Wegner sorfejtés[128]

$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c} = A_0|\tau|^{\beta} + A_1|\tau|^{\beta+\Delta} + A_2|\tau|^{\beta+2\Delta} + A_3|\tau|^{\beta+3\Delta} + \ldots \tag{53}$$

ahol $\tau = 1 - T/T_c$, $\beta = 0.325$, $\Delta = 0.50$ és $\alpha = 0.11$. A kritikus pont közelében már az A_0 és D_0 tagok megfelelő pontossággal leírják a fázisegyensúlyi görbét, de alacsonyabb hőmérsékleteken magasabb rendű tagokat is figyelembe kell venni.[60]

Az egyensúlyi sűrűségek mellett az egyensúlyi gőznyomás a szimulációból szintén közvetlenül adódik, mint a nyomástenzor határfelületre merőleges komponense. A kapott gőznyomás-hőmérséklet adatpárokra a kritikus pont környékén a

$$\ln P = a + \frac{b}{T} \tag{54}$$

míg szélesebb hőmérséklet-tartományban a

$$\ln P = A + \frac{B}{T + C} \tag{55}$$

függvény illeszthető,[129] majd ebbe a kritikus hőmérséklet behelyettesítve a kritikus pontbeli nyomás is megkapható.

A direkt szimuláció előnye, hogy megjelenik a határfelület, így ennek a tulajdonságai is vizsgálhatók. Meghatározható például a felületi molekulák jellemző orientációja, és hogy hogyan változik a hidrogénkötés-szerkezet a felületről a tömbfázis felé haladva.[130] A felületi feszültség (γ) is megkapható a teljes rendszer nyomás tenzorának ismeretében.

$$\gamma = \frac{V}{2A}\left\langle P_{ZZ} - \frac{1}{2}\left(P_{XX} + P_{YY}\right)\right\rangle \tag{56}$$

ahol V a rendszer teljes térfogata, A pedig a határfelület területe, amely jelen esetben az XY síkkal párhuzamos. A felületi feszültség megkapható a helyfüggő nyomástenzor normális és tangenciális komponense különbségének integráljaként is.

$$\gamma = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left[P_N(z) - P_T(z)\right]dz \tag{57}$$

Az inhomogenitás miatt a levágással kezelt van der Waals kölcsönhatások R_c-n kívüli részének is van járuléka a felületi feszültséghez, melyet az (51) egyenlettel megadott sűrűségprofil esetén a következő integrállal számolhatunk:[131]

$$\gamma_{LRC} = \frac{\pi}{2}(\rho_l - \rho_v)^2 \int_0^1 ds \int_{R_c}^{\infty} dr \coth\left(\frac{rs}{\delta}\right) \frac{dU_{vdW}(r)}{dr} r^4 (3s^3 - s) \tag{58}$$

A párolgáshő szintén a folyadék-gőz egyensúlyt jellemző mennyiség, de nem határozható meg közvetlenül a fázisegyensúlyi szimuláció eredményeiből. Az egyensúlyi folyadék- illetve gőzsűrűségek ismeretében kell mindkét fázisra NPT szimulációval meghatározni az entalpiát, melyek különbségeként adódik a párolgáshő.

$$\Delta H_{vap} = \langle U_g \rangle - \langle U_l \rangle + P\left(\langle V_g \rangle - \langle V_l \rangle\right) \tag{59}$$

A híg gázok szimulációja numerikus szempontból problémás, szerencsére ekkor használhatjuk az ideális gáz közelítést ,$U_g \approx 0$, $V_g \approx RT / P$.

Folyadék-szilárd egyensúly

Míg a víz-gőz fázisegyensúlyi szimulációkban többnyire a teljes fázisegyensúlyi görbe meghatározása a cél, a víz-jég egyensúlynál többnyire csak az 1 bar nyomáshoz tartozó fagyáspont. Az első gondolatunk az lehet, hogy jeget szimulálva különböző hőmérsékleteken a kristály a fagyáspont felett megolvad. Azonban szimulációkban ez csak jóval magasabb hőmérsékleten történik meg, a tapasztalatok szerint akár 90 K-nel a tényleges fagyáspont felett. Ennek magyarázata, hogy a periodikus peremfeltételek miatt a rendszernek nincs határfelülete, ezért az olvadásnak a tömbfázis belsejében kell elindulnia. A tényleges fagyásponton azonban a teljes kinetikus energia alacsony, ezért nagyon kicsi annak a valószínűsége, hogy több egymás közelében lévő molekulára annyi kinetikus energia jusson, hogy ki tudjanak szakadni a kristályszerkezetből. A fagyáspont meghatározható direkt szimulációval, ha a kiindulási konfigurációnk tartalmaz határfelületet, például víz és jég fázis is van a rendszerben. NPH sokaságon szimulálva a rendszer az a fagyáspontnak megfelelő hőmérsékleten kerül egyensúlyba, amit így egy trajektóriából megkaphatunk. Termosztát hiányában azonban a hőáramlás a rendszeren belül lassú, ezért nem lesz egyenletes a hőmérséklet eloszlás, és nagyon hosszú szimuláció szükséges a tényleges egyensúly eléréséhez.[51,132] Célravezetőbb NPT sokaságon különböző hőmérsékleteken futtatni, és figyelni, hogy a rendszer jég része olvad vagy a víz része fagy. A fázisátalakulást követhetjük vizuálisan, a konfigurációt bizonyos időközönként kiíratva, vagy figyelhetjük belső energia időfüggését illetve a sűrűségprofil változását.[66]

A vákuumbeli fagyáspont (ami gyakorlatilag megegyezik az 1 bar nyomáshoz tartozó fagyásponttal) meghatározható egy olyan heterogén rendszerben is, amely kiindulási állapotban csak jeget tartalmaz, de két oldalán üres tér (vákuum) van. Ekkor fagyáspont feletti

NPT szimulációban a jég teljesen megolvad, fagyáspont alatt azonban csak 1-2 molekula vastagságú réteg a határfelületen.[67] Az irodalomban ezt *free surface* módszernek nevezik.

A fagyáspont termodinamikai függvényeken alapuló meghatározására a termodinamikai integráláson (TI) alapul. Vegyünk egy referencia-rendszert (továbbiakban *A*-val jelöljük), amelynek a fagyáspontja ismert, és tekintsük az

$$U(\lambda) = U_A + \lambda^k (U_B - U_A) \tag{60}$$

potenciállal leírható fiktív rendszert, ahol U_A a referencia rendszerünk potenciálja, U_B pedig a vizsgálni kívánt rendszeré, k pedig egy egész szám, általában 1, 2 vagy 4. A *B* rendszer szabadentalpiája megadható a következőképpen:

$$G_B(T_0) = G_A(T_0) + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{N,P,T_0,\lambda} d\lambda = G_A(T_0) + \int_0^1 k\lambda^{k-1} \left\langle U_B - U_A \right\rangle_{N,P,T_0,\lambda} d\lambda \tag{61}$$

Az integrált numerikusan kiszámolható, amennyiben a $\left\langle U_B - U_A \right\rangle_{N,P,T_0,\lambda}$ mennyiséget meghatározzuk szimulációkkal néhány λ értéknél. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy az (60) „kevert” potenciálból számolt erőkkel kell mozgatnunk a rendszert, és az így kapott konfigurációkon számolni a „tiszta” U_B és U_A energiák különbségének sokaságátlagát. Ha a referencia-rendszer szabadentalpiáját ismertük T_0 hőmérsékleten, akkor ezzel meghatározhatjuk a vizsgált *B* rendszerünk szabadentalpiáját ugyanezen a hőmérsékleten. A szabadentalpia hőmérsékletfüggését a Gibbs-Helmhotz egyenlet adja meg:

$$\frac{G_B(T)}{T} = \frac{G_B(T_0)}{T_0} - \int_{T0}^{T} \frac{H_B(T')}{T'^2} dT' \tag{62}$$

ahol $H_B(T)$ függvény a vizsgált rendszerünkön végzett NPT szimulációk sorozatával kapható. A fagyáspont számítás menete tehát a következő.

1. Válasszunk egy referencia rendszert, amelyben a jég és a víz fázisnak is ismert a szabadentalpiája valamilyen T_0 hőmérsékleten.
2. Termodinamikai integrálás segítségével határozzunk meg T_0 hőmérsékleten a víz és jég szabadentalpiáját a vizsgálni kívánt potenciállal.
3. Határozzuk meg az entalpia-hőmérséklet függvényt mindkét fázisra.
4. A Gibbs-Helmholtz egyenlet segítségével számítsuk ki a szabadentalpia-hőmérséklet függvényeket, és keressük meg azt a hőmérsékletet, ahogy a két fázis szabadentalpiája megegyezik.

4. Szimulációs technológiai fejlesztések

Az általunk fejlesztett és a „kanonizált”, különböző szimulációs programokba beépített vízmodellek között alapvető eltérések vannak. A szokásos modellek nem polarizálhatóak, ponttöltésekből, és Lennard-Jones potenciálból épülnek fel, míg a mi modelljeink polarizálhatóak, Gauss töltéseloszlásokat és exponenciális taszítást használnak. Habár polarizálhatóságot és az exponenciális taszítást ma már egyre több programcsomag támogatja (GROMACS, GROMOS, AMBER), Gauss töltéseloszlások használatára jelenleg egyikben sincs lehetőség. Ezért a vízmodell fejlesztése szorosan összekapcsolódott a Gauss töltéseket kezelő numerikus módszerek kidolgozásával illetve a legújabb algoritmusokat ötvöző szimulációs programok megírásával.

4.1. Ewald összegzés Gauss töltésekre

A 3.3 fejezetben bemutattam az elektrosztatikus kölcsönhatások kezelésére használt Ewald összegzés alapötletét és a levezetés főbb lépéseit ponttöltések esetére. Az általam fejlesztett vízmodellek Gauss töltéseloszlásokat használnak, ezért szükség volt az Ewald összegzés energia-kifejezésére erre az esetre is, azonban ez az irodalomban nem volt megtalálható. A levezetés a ponttöltésekkel analóg módon történhet, a reciprok résznél van egy kisebb eltérés.

Általános esetben a szimulációs cella egy paralelepipedon, melynek élvektorait jelölje $\mathbf{a}_\alpha$ ($\alpha = 1,2,3$), az élvektorokat oszloponként tartalmazó mátrix legyen $\mathbf{a}$. Legyen $\mathbf{b} = \mathbf{a}^{-1}$, a $\mathbf{b}$ mátrix így soronként tartalmazza az $\mathbf{a}_\alpha \mathbf{b}_\beta = \delta_{\alpha\beta}$ egyenletek által definiált $\mathbf{b}_\alpha$ ($\alpha = 1,2,3$) reciprok rácsvektorokat. A szimulációs cella térfogata $V = \det(\mathbf{a})$. Legyen N darab molekulánk, minden molekulán s darab töltött site. $\mathbf{r}_i$ jelölje az i-edik molekula tömegközéppontjához, $\mathbf{r}_{ia}$ az i-edik molekula a-adik site-jához mutató helyvektort, q_{ia} ezen site parciális töltését.

A Gauss töltés egy három dimenziós Gauss eloszlás

$$\rho_{ia}(\mathbf{r}) = \frac{q_{ia}}{\left(2\pi\sigma_{ia}^2\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ia}\right)^2}{2\sigma_{ia}^2}\right) = q_{ia}\left(\frac{\alpha_{ia}}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp\left(-\alpha_{ia}^2\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ia}\right)^2\right) \tag{63}$$

melynek félértékszélességét a σ_{ia} paraméter határozza meg. Bevezetem még a $\alpha_{ia} = 1/(\sqrt{2}\sigma_{ia})$ mennyiséget, amely egyszerűsíteni fogja a kifejezéseket. Két Gauss töltés közötti kölcsönhatási energia egy hatdimenziós integrál, amely analitikusan kiszámolható:

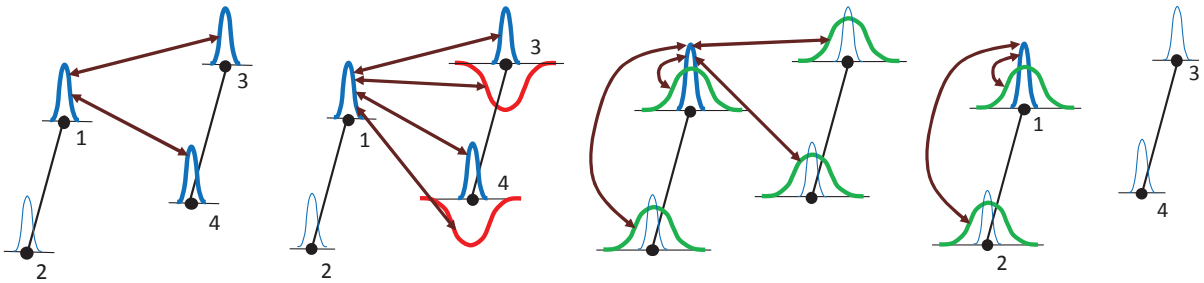
$$u = \int\int \frac{\rho_{ia}(\mathbf{r}_1)\rho_{jb}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \operatorname{erf}(\alpha_{iajb} r_{iajb}) \tag{64}$$

ahol

$$\alpha_{iajb} = \frac{\alpha_{ia}\alpha_{jb}}{\sqrt{\alpha_{ia}^2 + \alpha_{jb}^2}} = \frac{1}{\sqrt{2(\sigma_{ia}^2 + \sigma_{jb}^2)}} \tag{65}$$

a félértékszélesség paraméterek kombinációja. A töltéssűrűséget és ezzel együtt a potenciált és az energiát egy direkt és egy reciprok rész összegeként írjuk fel, ahogy ponttöltések esetén is (lásd 7.a) ábra). A direkt részben a kiindulási töltéseink Gauss töltések, ezekre helyezzük az árnyékoló eloszlásokat, amelyek szintén Gauss-töltéseloszlások. Az árnyékoló eloszlások jóval szélesebbek, tipikusan $\sigma \sim 2.5$ Å, míg az modellbeli Gauss töltéseloszlásokra $\sigma \sim$ 0.4-0.8 Å a jellemző érték.

A 9. ábrán két, egyenként két töltést tartalmazó molekula esetén bemutatom, hogy milyen energiatagokat számolunk a direkt, a reciprok illetve a korrekciós részben. A kék szín az eredeti töltéseket, a piros az árnyékoló eloszlást, a zöld a kompenzáló eloszlást jelöli. A bal oldali molekula 1 site-ja és a jobb oldali molekula kölcsönhatási energiája a valós 1-3 és 1-4 kölcsönhatási energiák összege. A direkt részben kiszámítjuk a valós kölcsönhatásokat, valamint az 1 töltésnek a 3 és 4 site-okon lévő árnyékoló eloszlással vett kölcsönhatását. A reciprok részben az 1 töltésnek a kompenzáló eloszlásokkal vett kölcsönhatását számítjuk. A kompenzáló eloszlás ellentétes előjele miatt ez kiejti a direkt részben „feleslegesen” számolt árnyékoló eloszlás - eredeti töltés kölcsönhatásokat. Azonban a reciprok részben az energiához hozzáadjuk az 1 töltés saját illetve 2 töltés helyén lévő kompenzáló eloszlással vett kölcsönhatást is, ezeket kell eltávolítani a korrekciós tagban.



9. ábra: az Ewald összegzés egyes részeiben számolt energiatagok

Direkt rész

A direkt részben az eredeti Gauss töltések közötti kölcsönhatásokat valamint a Gauss töltés - árnyékoló eloszlás kölcsönhatásokat számítjuk (9. ábra). Az utóbbi szintén az (64) egyenlettel fejezhető ki, csak most az α_{ia} paraméter és az árnyékoló eloszlás félértékszélességét jellemző κ paraméter kombinációját kell használnunk.

$$\alpha_{ia}^{*} = \frac{\alpha_{ia}\kappa}{\sqrt{\alpha_{ia}^{2} + \kappa^{2}}} \tag{66}$$

A teljes direkt térbeli kölcsönhatási energia ezért:

$$U^{dir} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\sum_{a=1}^{s}\sum_{b=1}^{s}\frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}}\left[\operatorname{erf}(\alpha_{iajb}r_{iajb}) - \frac{1}{2}\operatorname{erf}(\alpha_{ia}^{*}r_{iajb}) - \frac{1}{2}\operatorname{erf}(\alpha_{jb}^{*}r_{iajb})\right] \tag{67}$$

ahol az első tag az eredeti Gauss töltések kölcsönhatása, a második és harmadik tag pedig a Gauss töltés - árnyékoló eloszlás kölcsönhatás. Az energia kifejezést deriválva kaphatjuk a két töltött site között ható erőt:

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_{iajb}^{dir} = \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}^{3}}\mathbf{r}_{iajb}\Bigg[&\operatorname{erf}(\alpha_{iajb}r_{iajb}) - \frac{1}{2}\operatorname{erf}(\alpha_{ia}^{*}r_{iajb}) - \frac{1}{2}\operatorname{erf}(\alpha_{jb}^{*}r_{iajb}) \\ &- \frac{2}{\sqrt{\pi}}r_{iajb}\left(\alpha_{iajb}\exp(-\alpha_{iajb}^{2}r_{iajb}^{2}) - \frac{1}{2}\alpha_{ia}^{*}\exp(-\alpha_{ia}^{*2}r_{iajb}^{2}) - \frac{1}{2}\alpha_{jb}^{*}\exp(-\alpha_{jb}^{*2}r_{iajb}^{2})\right)\Bigg]\end{aligned} \tag{68}$$

A direkt rész nyomás tenzora számolható viriál-egyenlettel (lásd 4.3. fejezet):

$$V\boldsymbol{\Pi}_{\alpha\beta}^{dir} = -\frac{\partial U^{dir}}{\partial \mathbf{a}_{\alpha\beta}} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{s}\sum_{j=i+1}^{N}\sum_{b=1}^{s}\left(\mathbf{f}_{iajb}^{dir}\right)_{\alpha}\left(\mathbf{r}_{ij}\right)_{\beta} \tag{69}$$

Reciprok rész

A reciprok részből jövő energiatag meghatározásához a kompenzáló eloszlás potenciáljára van szükség, melyet inverz térben érdemes kiszámolni. Ehhez először Fourier-transzformáljuk a kompenzáló eloszlás töltéssűrűségét:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}^{rec}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{L^{3}}\iiint d\mathbf{r}\rho^{rec}(\mathbf{r})\exp(-i\mathbf{kr}) = \\ &= \frac{1}{L^{3}}\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s}q_{jb}\frac{\kappa^{3}}{\pi^{3/2}}\iiint d\mathbf{r}\exp(-i\mathbf{kr})\exp\left(-\kappa^{2}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{jb})^{2}\right) = \\ &= \frac{1}{L^{3}}\exp\left(-\frac{k^{2}}{4\kappa^{2}}\right)\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s}q_{jb}\exp\left(-i\mathbf{kr}_{jb}\right)\end{aligned} \tag{70}$$

A $\mathbf{k}$ reciprok vektorokat a $\mathbf{k} = 2\pi\left(m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3\right)$ egyenlet definiálja, ahol m_1, m_2 és m_3 egészek. A potenciál és a töltéssűrűség között a kapcsolatot a Poisson-egyenlet teremti meg

$$\nabla^2\phi^{rec}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho^{rec}(\mathbf{r}) \tag{71}$$

melynek Fourier-térbeli alakja:

$$\mathbf{k}^2\tilde{\phi}^{rec}(\mathbf{k}) = 4\pi\tilde{\rho}^{rec}(\mathbf{k}) \tag{72}$$

A potenciál Fourier-térben (70) és (72) alapján:

$$\tilde{\phi}^{rec}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2}\tilde{\rho}^{rec}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2}\frac{1}{L^3}\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\kappa^2}\right)\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s} q_{jb}\exp\left(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jb}\right) \tag{73}$$

Ez a kifejezés $\mathbf{k}$ = (0, 0, 0)-ra nincs értelmezve, de fizikailag a $\mathbf{k} = \mathbf{0}$-hoz tartozó Fourier-tag a potenciál konstans részét írja le, amit semleges (nulla teljes töltésű) rendszereknél választhatunk nullának, ezért a $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ tagot a továbbiakban elhagyhatjuk. Ezután a potenciált visszatranszformáljuk valós térbe:

$$\phi^{rec}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\tilde{\phi}^{rec}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{L^3}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s}\frac{1}{\mathbf{k}^2}\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\kappa^2}\right)q_{jb}\exp\left(i\mathbf{k}\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{jb}\right)\right) \tag{74}$$

Ebből a potenciálból ponttöltések esetén az energiát

$$U^{rec} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{s} q_{ia}\cdot\phi^{rec}(\mathbf{r}_{ia}) \tag{75}$$

módon kaphatjuk, és ezzel eljutunk az (27) képlethez. Gauss töltések esetén azonban egyszerű összegzés helyett integrálnunk kell:

$$\begin{aligned} U^{rec} &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{s}\iiint d\mathbf{r}\,\rho_{ia}(\mathbf{r})\phi^{rec}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{2\pi}{L^3}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{s}\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s}\frac{q_{ia}q_{jb}}{\mathbf{k}^2}\frac{\alpha_{ia}^3}{\pi^{3/2}}\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\kappa^2}\right)\iiint d\mathbf{r}\exp\left(-\alpha_{ia}^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ia})^2\right)\exp\left(i\mathbf{k}\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{jb}\right)\right) \end{aligned} \tag{76}$$

Az elvégzendő integrál nem más, mint egy Gauss-függvény Fourier transzformálása, ami analitikusan számítható. Az eredmény:

$$U^{rec} = \frac{2\pi}{L^3}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{s}\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s}\frac{q_{ia}q_{jb}}{\mathbf{k}^2}\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\kappa^2}\right)\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha_{ia}^2}\right)\exp\left(i\mathbf{k}\left(\mathbf{r}_{ia}-\mathbf{r}_{jb}\right)\right) \tag{77}$$

Bevezetve a

$$T(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} q_{ia} \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha_{ia}^2}\right) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ia}) \tag{78}$$

jelölést és felhasználva $Q(\mathbf{k})$ és $S(\mathbf{k})$ 3.3. fejezetbeli definícióját ((25) és (26) egyenletek):

$$U^{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \cdot \mathrm{Re}\left[T(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k})\right] \tag{79}$$

amiből az egy site-ra ható erőre

$$\mathbf{F}_{ia}^{rec} = -q_{ia} \left\{ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{k} \cdot \mathrm{Im}\left[\left(T(\mathbf{k}) + S(\mathbf{k}) \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha_{ia}^2}\right)\right) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ia}) \right] \right\} \tag{80}$$

illetve a nyomástenzorra

$$\begin{aligned} V\boldsymbol{\Pi}_{\alpha\beta}^{rec} = {} & \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \cdot \mathrm{Re}\left[T(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k})\right] \left[\delta_{\alpha\beta} - 2\mathbf{k}_\alpha \mathbf{k}_\beta \left(\frac{1}{\mathbf{k}^2} + \frac{1}{4\kappa^2} \right) \right] \\ & - \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} q_{ia} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha_{ia}^2}\right) \cdot \mathrm{Re}\left[S(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ia})\right] \frac{2\mathbf{k}_\alpha \mathbf{k}_\beta}{4\alpha_{ia}^2} \\ & - \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} (\mathbf{p}_{ia})_\beta \left(\mathbf{F}_{ia}^{rec}\right)_\alpha \end{aligned} \tag{81}$$

adódik, ahol $\mathbf{p}_{ia} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i$, a molekula tömegközéppontjából a töltött site-hoz mutató vektor. A reciprok részbeli kifejezéseknek Gauss töltéseknél is megvan az inverziós szimmetriája (invariánsak a $\mathbf{k} \rightarrow$ -$\mathbf{k}$ transzformációra), ezért az összegzéseket elég a reciprok vektorok felére elvégezni, ami a számítási költséget is felére csökkenti.

Korrekciós rész

A reciprok részbeli energiába beleszámoljuk a Gauss töltés saját helyén lévő kompenzáló eloszlással, valamint a molekula többi töltött site-ján lévő kompenzáló eloszlással vett kölcsönhatását (9. ábra). Ezeket kell a korrekciós részben eltávolítani:

$$U^{corr} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} \alpha_{ia}^* q_{ia}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=1}^{s} \sum_{b=i+1}^{s} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \left[\mathrm{erf}\left(\alpha_{ia}^* r_{iaib}\right) + \mathrm{erf}\left(\alpha_{ib}^* r_{iaib}\right) \right] \tag{82}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ia}^{corr} = {} & -\frac{1}{2} \sum_{b\neq a}^{s} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}^3} \mathbf{r}_{iaib} \left\{ \mathrm{erf}\left(\alpha_{ia}^* r_{iaib}\right) + \mathrm{erf}\left(\alpha_{ib}^* r_{iaib}\right) \right. \\ & \left. - \frac{2}{\sqrt{\pi}} r_{iaib} \left[\alpha_{ia}^* \exp\left(-\alpha_{ia}^{*2} r_{iaib}^2\right) + \alpha_{ib}^* \exp\left(-\alpha_{ib}^{*2} r_{iaib}^2\right) \right] \right\} \end{aligned} \tag{83}$$

A korrekciós tagból származó erők vektori összege egy molekulán belül nulla, a forgatónyomatékhoz és a rendszer nyomásához sem adnak járulékot, nincs hatásuk sem a tömegközéppont mozgására, sem a forgásra. Viszont *charge-on-spring* típusú polarizálható modellek esetén a rúgón végén lévő töltésre ható elektrosztatikus erő számolásakor figyelembe kell venni őket.

4.2. Gauss töltések és a Particle Mesh Ewald algoritmus

4.2.1. A PME alapjai

Amint azt a 3.3 fejezetben kifejtettem, az Ewald összegzés skálázódás szempontjából leghatékonyabb implementációja, ha állandó levágási sugarat használunk a direkt részben, a reciprok részben pedig a FFT-n alapuló *Particle Mesh Ewald* (PME) algoritmust. A PME alapja, hogy az $S(\mathbf{k})$ mennyiségben szereplő exponenciális faktorokat egy rácson kiszámoljuk, a rácsközi helyeken pedig interpolációval közelítjük.[116,117]

Legyen K_1, K_2 illetve K_3 számú rácspontunk a szimulációs cella három irányában. Vezessük be az $u_{jb,\alpha} = K_\alpha \mathbf{b}_\alpha \mathbf{r}_{jb,\alpha}$ mennyiséget, amelyre $0 \le u_{jb,\alpha} < K_\alpha$, a fizikai jelentése pedig az, hogy a *jb* indexű töltött site hányadik rácsponton helyezkedik el az adott irányban. Az $S(\mathbf{k})$-ban szereplő exponenciális faktor így felírható az alábbi alakban:

$$\begin{aligned} \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jb}\right) &= \exp\left(2\pi i(m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3)\mathbf{r}_{jb}\right) = \\ &= \exp\left(2\pi i \frac{m_1 u_{jb,1}}{K_1}\right)\exp\left(2\pi i \frac{m_2 u_{jb,2}}{K_2}\right)\exp\left(2\pi i \frac{m_3 u_{jb,3}}{K_3}\right) \end{aligned} \tag{84}$$

A komplex exponenciális függvényeket interpolációval közelítjük. Érdemes az interpolációt az Euler-féle exponenciális spline-okkal végezni, melyek tulajdonképpen B-spline-ok. Ezek nagy előnye, hogy folytonosan deriválhatók a rácspontokon is (ellentétben például a Lagrange interpolációs polinommal), aminek az erők számításánál van jelentősége.[117]

$$\exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha}{K_\alpha} u_{jb,\alpha}\right) = B_\alpha(m_\alpha)\sum_{k=-\infty}^{\infty} M_n\left(u_{jb,\alpha} - k\right)\exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha}{K_\alpha} k\right) \tag{85}$$

Az $M_n(u)$ a B-spline-okat jelöli, a $B_\alpha(m_\alpha)$ együtthatók szintén ismertek.[117] Az exponenciális függvények (85) szinti interpolációját (84)-be helyettesítve, majd ezt beírva $S(\mathbf{k})$ (26) definíciójába és kihasználva a komplex exponenciális függvények periodicitását:

$$S(\mathbf{k}) = B_1(m_1)B_2(m_2)B_3(m_3)\sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s} q_{jb}\sum_{k_1=-\infty}^{\infty}\sum_{k_2=-\infty}^{\infty}\sum_{k_3=-\infty}^{\infty} M_n\left(u_{jb,1}-k_1\right)M_n\left(u_{jb,2}-k_2\right)\times$$

$$M_n\left(u_{jb,3}-k_3\right)\exp\left(2\pi i\frac{m_1}{K_1}u_{jb,1}\right)\exp\left(2\pi i\frac{m_2}{K_2}u_{jb,2}\right)\exp\left(2\pi i\frac{m_3}{K_3}u_{jb,3}\right)=$$

$$= B_1(m_1)B_2(m_2)B_3(m_3)\sum_{k_1=0}^{K_1-1}\sum_{k_2=0}^{K_2-1}\sum_{k_3=0}^{K_3-1} C(k_1,k_2,k_3)\exp\left[2\pi i\left(\frac{m_1k_1}{K_1}+\frac{m_2k_2}{K_2}+\frac{m_3k_3}{K_3}\right)\right] \quad (86)$$

ahol

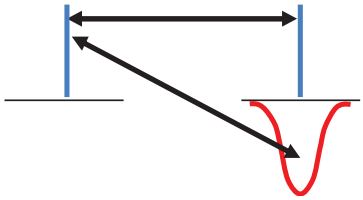
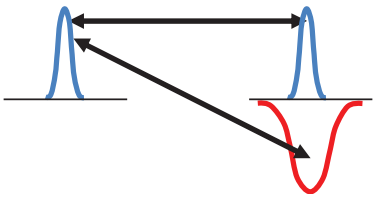
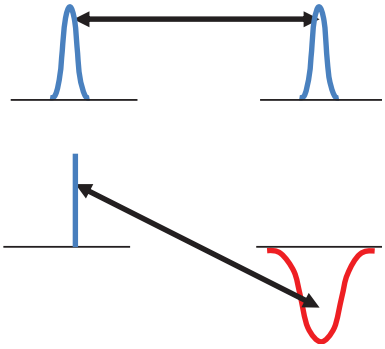
$$C(k_1,k_2,k_3) = \sum_{j=1}^{N}\sum_{b=1}^{s} q_{jb}\sum_{n_1=-\infty}^{\infty}\sum_{n_2=-\infty}^{\infty}\sum_{n_3=-\infty}^{\infty}\prod_{\alpha=1}^{3} M_n\left(u_{jb,\alpha}-k_\alpha-n_\alpha K_\alpha\right) \quad (87)$$

Az $M_n(u)$ B-spline-ok csak véges intervallumban különböznek nullától, ugyanis $M_n(u)=0$, ha $u<0$ vagy $u>n$, ezért a formálisan végtelen n szerinti összegzésekből csak néhány tag marad meg. $S(\mathbf{k})$ felírható a részecskék koordinátáiból és a reciprok vektorokból számolt mennyiség, a $C(k_1,k_2,k_3)$ diszkrét Fourier transzformáltjaként. Ez az alapja annak, hogy a reciprok térbeli energia és erő számítása lehetséges egy FFT-t használó algoritmussal.[117]

Gauss töltések esetén azonban a $T(\mathbf{k})$ mennyiségek nem írhatók fel diszkrét Fourier transzformált alakban az $\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha_{ia}^2}\right)$ tényező megjelenése miatt (lásd (78) egyenlet). Ezért a PME Gauss töltésekre a ponttöltésekkel analóg módon nem vezethető le. Hiába van a Gauss töltéseknek sok előnyös tulajdonsága, ha nagy rendszerekben csak ~N^2 skálázódású algoritmussal kezelhetők, akkor nem jelentenek valódi alternatívát az ~Nlog$N$-es algoritmussal rendelkező ponttöltésekre.

4.2.2. PME alkalmazása Gauss töltések esetén

Nagy távolságoknál a Gauss töltés is ponttöltésként viselkedik, és az Ewald összegzés tulajdonképpen az elektrosztatikus kölcsönhatás hosszú távú jellegét kezeli. Ez adta az alapötletet a következő algoritmushoz. Számítsuk a reciprok részt (és ezzel együtt a korrekciós részt is) Gauss töltések esetén is úgy, mintha ezek ponttöltések lennének. A cél az eredeti Gauss töltés – Gauss töltés közötti kölcsönhatások számítása. Ezért ha a reciprok részben a Gauss töltést ponttöltésként kezeljük, és a direkt részben az árnyékoló eloszlással vett kölcsönhatást is úgy számoljuk, mintha ponttöltés volna, akkor végeredményben továbbra is az eredeti Gauss töltés – Gauss töltés kölcsönhatásokat kapjuk (10. ábra).

ponttöltés	Gauss töltés klasszikus Ewald	Gauss töltés PME
		
$u_{iajb}^{dir} = \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \left[1 - \mathrm{erf}\left(\kappa r_{iajb}\right)\right]$	$u_{iajb}^{dir} = \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \left[\mathrm{erf}\left(\alpha_{iajb} r_{iajb}\right) - \frac{1}{2}\mathrm{erf}\left(\alpha_{ia}^{*} r_{iajb}\right) - \frac{1}{2}\mathrm{erf}\left(\alpha_{jb}^{*} r_{iajb}\right)\right]$	$u_{iajb}^{dir} = \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \left[\mathrm{erf}\left(\alpha_{iajb} r_{iajb}\right) - \mathrm{erf}\left(\kappa r_{iajb}\right)\right]$
$U^{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \cdot S(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k})$	$U^{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \cdot \mathrm{Re}\left[T(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k})\right]$	$U^{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k}) \cdot S(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k})$

10. ábra: energiatagok az Ewald összegzésben különböző töltéstípusoknál. Felül: direkt rész, alul: reciprok rész

Ehhez persze módosítani kell az energia direkt térbeli kifejezését:

$$U^{dir} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \sum_{a=1}^{s} \sum_{b=1}^{s} \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \left[\mathrm{erf}\left(\alpha_{iajb} r_{iajb}\right) - \mathrm{erf}\left(\kappa r_{iajb}\right)\right] \tag{88}$$

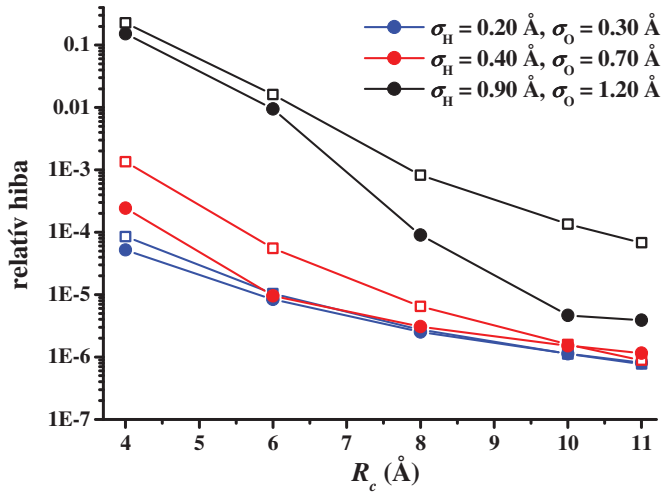
ahol az első tag a Gauss töltés – Gauss töltés kölcsönhatás, a második pedig a Gauss töltést helyettesítő ponttöltés és az árnyékoló eloszlás kölcsönhatása. Tehát Gauss töltések estén változatlan formában alkalmazhatjuk a reciprok részben a PME-t, ha a direkt részben a kölcsönhatási energiát (88) egyenlet szerint számítjuk.

Összehasonlítva a Gauss töltések és ponttöltések esetén érvényes kifejezéseket (10. ábra) mindössze egy különbség van, a direkt rész első tagja. Ponttöltésekre ez 1, míg Gauss töltések esetén egy félértékszélességektől függő mennyiség, amely $\sigma \to 0$ határértékben 1-hez tart. Ez nagyon szemléletes, hiszen a direkt részbeli első tag a tényleges kölcsönhatás, ami természetesen különbözik ponttöltésre és Gauss töltésre. A többi direkt részbeli tag illetve az egész reciprok rész az elektrosztatikus kölcsönhatás hosszútávú

karakterének numerikus kezelésére szolgál, ami megegyezhet Gauss töltésre és ponttöltésre, hiszen a potenciál hosszú távú részében nincs különbség köztük.

Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a már meglevő, ponttöltésekkel működő programokat lényegében csak egy helyen, a direkt részt számoló rutinban kell módosítani, hogy Gauss töltéseloszlásokat tudjanak kezelni, a reciprok részbeli algoritmusok változtatás nélkül használhatók. (Természetesen a program adatszerkezetébe, inputjába, a modellt definiáló fájt-okba is be kell vezetni a félértékszélesség paramétereket, de ez nem elvi, csak technikai probléma.) A (88) módosított direkt térbeli energia-kifejezés első tagjában szereplő α_{iajb} a félértékszélességek (65) egyenlet szerinti kombinációja. Két ponttöltés esetén $\sigma_{ia} \to 0$ és $\sigma_{jb} \to 0$, ezért $\alpha_{iajb} \to \infty$ és $\mathrm{erf}(\alpha_{iajb} r_{iajb}) \to 1$, azaz visszakapjuk a (24) ponttöltésekre érvényes egyenletet. Gauss töltés és ponttöltés kölcsönhatásakor σ_{ia} véges, $\sigma_{jb} \to 0$, ezért $\alpha_{iajb} \to 1/\sqrt{2}\sigma_{ia} = \alpha_{ia}$, azaz Gauss töltés és ponttöltés kombinált α paramétere a Gauss töltés α paraméterével egyezik meg, két Gauss töltés esetén pedig (65) szerint számolandó. Az α_{iajb}-t ezeknek megfelelően beállítva a ponttöltések és a Gauss töltések ugyanazzal az algoritmussal, egzaktul kezelhetők. Az egzakt alatt itt azt értem, hogy nem szükséges a ponttöltést nagyon kis félértékszélességű Gauss töltésnek tekinteni, ami numerikus problémákat okozhat. A (88) energia-kifejezést használva a programunk olyan rendszerek kezelésére is alkalmas lesz, amelyek Gauss töltéseket és ponttöltéseket is tartalmaznak.

Felvetődik a kérdés, hogy a (88) direkt részbeli energia-kifejezést és PME-t használva hogyan változik a számítási pontosság a klasszikus Ewald-hoz képest. Ennek vizsgálatához TIP4P/2005 modell szimulációjából kimentett konfigurációkon számoltam ki egy olyan potenciál elektrosztatikus energiáját, amelyben Gauss töltések vannak TIP4P elrendezésben. Ez a potenciál közel sem írja le a valós vizet, de ez ebben az esetben ez nem is fontos, hiszen csak az energiaszámítás pontosságának tesztelése a cél. Mind a klasszikus Ewald ((67) egyenlet), mind a (88) egyenlet használatakor annyi reciprok vektort vettem fel, hogy a reciprok energia teljesen konvergáljon, így a hiba csak a direkt részből származhat. Mivel nincs polarizáció, az indukált dipólusmomentumok iterációjának hibája sem jelenik meg. Az elektrosztatikus energia relatív hibája látható az 11. ábrán a levágási sugár függvényében három különböző félértékszélességnél. A négyzetek a klasszikus a körök a PME-t használó implementációt jelölik. Az árnyékolási paraméter $\kappa = 3.5 / R_c$ volt minden esetben.



11. ábra: Az Ewald összegzés hibája klasszikus implementációval (négyzetek) és PME-t használva (körök)

Amint látható, nagyobb levágási sugárnál illetve kisebb félértékszélességeknél kisebb a hiba. A (88) egyenlet és a PME használatával a hiba kismértékben még csökken is a klasszikus implementációhoz képest. A Gauss töltéseloszlások (88) egyenleten és PME-n alapuló kezelését Marcello Sega segítségével beépítettük a nyílt forráskódú GROMACS programcsomagba, az első sikeres tesztfutások a BK3[133] vízmodellel már meg is történtek. A GROMACS egy népszerű, nagy teljesítményű MD szimulációs program, ráadásul ingyenes, ezért reméljük, hogy a Gauss töltéseloszlások (valamint a BK3 vízmodell) használata szélesebb körben is elterjed. Az itt bemutatott algoritmust használva a jelenlegi programokon csak kisebb változtatásokra van szükség, hogy Gauss töltéseloszlásokat is kezelni tudjanak, ezért abban is bízunk, hogy ez idővel több más programcsomagba is bekerül.

4.3. Nyomás számítása polarizálható modellekkel

Miután publikáltuk a Gauss töltések és Ewald összegzés esetén a nyomástenzorra kapott kifejezéseket ((69) és (81) egyenletek) több levelet is kaptunk, hogy ezek csak nem polarizálható modellek esetén érvényesek, polarizálható modelleknél további tagoknak kell(ene) megjelenni. Ezért egy cikkben részletesen foglalkoztunk a nyomás számításának problémájával polarizálható modellek esetén.[134] Ebben a fejezetben a levezetéseket az eddigiekhez képest egyszerűbb rendszerre (N atom egy V térfogatú kocka alakú szimulációs dobozban) végzem el, hogy a bonyolult képletek ne vonják el a figyelmet a lényegről. Az erre a rendszerre kapott megállapítások természetesen érvényesek molekuláris rendszerekre és paralelepipedon alakú szimulációs dobozra is, a kifejezések pedig könnyen általánosíthatók.

4.3.1. Nyomásszámolás és periodikus peremfeltételek

Bár nyomás egy alapvető termodinamikai mennyiség, mégsem teljesen triviális, hogyan lehet szimulációkban helyesen számítani. A legtöbb statisztikus mechanikai

kézikönyvben megtalálható az úgynevezett viriál egyenlet, amely alkalmasnak tűnik a nyomás számolására.

$$P = \frac{Nk_BT}{V} + \frac{1}{3V}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i \right\rangle \tag{89}$$

Itt $\mathbf{F}_i$ az i-edik atomra ható teljes erőt jelenti. A szimulációs programokban az ezzel látszólag ekvivalens

$$P = \frac{Nk_BT}{V} + \frac{1}{6V}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} \mathbf{f}_{ij} \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \tag{90}$$

kifejezés használata terjedt el. Itt $\mathbf{f}_{ij}$ az i indexű atomon a j indexű atomról származó erőt, $\mathbf{r}_{ij}$ pedig az $\mathbf{r}_i$ - $\mathbf{r}_j$ vektort jelöli. (89)-ből (90)-et megkaphatjuk a triviális $\mathbf{F}_i = \sum_{j\neq i}^{N} \mathbf{f}_{ij}$ és $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$ alkalmazásával. Az $\mathbf{f}_{ij}$ és $\mathbf{r}_{ij}$ mennyiségeket egy MD programban az erőket számoló ciklusban mindenképp meghatározzuk, ezért a viriál számítását is elvégezhetjük ugyanebben a ciklusban.

Louwerse és *Baerends* azonban megmutatták,[135] hogy a (89) egyenlet nem alkalmazható periodikus peremfeltételekkel együtt. Egy egyszerű példa: tekintsünk egy tökéletes, végtelen, köbös kristályt 0 K-en. Az atomok közötti kölcsönhatás legyen tisztán taszító jellegű, így a rendszer nyomása pozitív lesz. Erre a rendszerre a (89) szerint számolt nyomás azonban nulla, hiszen a tökéletes szimmetria miatt az atomokra ható teljes erő nulla. Ugyanakkor (90)-et használva helyes értéket kapunk. *Louwerse* és *Baerends* arra a következtetésre jutottak, hogy (90) egyenlet alkalmazható periodikus peremfeltételek mellett is, ha a kölcsönhatási potenciál páronként additív. Polarizálható modellekre azonban ez nem teljesül, ezért merül fel a kérdés, hogyan lehet polarizálható modellekre helyesen nyomást számolni, illetve pontosan milyen feltételek mellett alkalmazható a (90) egyenlet.

A nyomás termodinamikai definíciója:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = k_BT\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial V} \tag{91}$$

ahol

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \exp\left(-\beta H(\mathbf{\Gamma})\right) d\mathbf{\Gamma} \tag{92}$$

a kanonikus állapotösszeg és $\beta = \left(k_BT\right)^{-1}$. A rendszer Hamilton függvénye:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi\left(\mathbf{r}^N\right) \tag{93}$$

ahol m az atomok tömegét, $\mathbf{p}_i$ az impulzust, $\mathbf{r}_i$ a helykoordinátát Φ pedig a (helykoordinátáktól függő) potenciális energiát jelöli. Behelyettesítve ezt a Hamilton függvényt a kanonikus állapotösszegbe a kinetikus rész analitikusan kiintegrálható, az eredmény pedig:

$$Q = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta\Phi) d\mathbf{s}^N \tag{94}$$

$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ az úgynevezett de Broglie hullámhossz, $\mathbf{s}_i$ a skálázott helykoordináta $\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i V^{-1/3}$. (94) állapotösszeget a nyomás termodinamikai definíciójába ((91) egyenlet) helyettesítve kapjuk a:

$$P = \frac{N k_B T}{V} + \left\langle -\frac{d\Phi}{dV} \right\rangle \tag{95}$$

formulát a rendszerünk makroszkopikus nyomására. Definiálható a mikroszkopikus nyomás ($\mathcal{P}$) is, amely a rendszer egy adott konfigurációjához tartozik:

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N} m_i \mathbf{v}_i^2 - \frac{d\Phi}{dV} \tag{96}$$

A makroszkopikus nyomás a mikroszkopikus nyomás sokaságátlaga $P = \langle \mathcal{P} \rangle$.

A nyomás-kifejezésnek két tagja van, a részecskék hőmozgásából származó kinetikus tag illetve a részecskék közötti kölcsönhatásból származó potenciális tag. A nehézséget a potenciális tag számolása okozza. A potenciális energia a részecskék pozíciójától függ $\Phi = \Phi\left(\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^N\right)$, ezért

$$-\frac{d\Phi}{dV} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{d\mathbf{r}_i}{dV} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \frac{d\left(\mathbf{s}_i V^{1/3}\right)}{dV} = \frac{1}{3V^{2/3}} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \mathbf{s}_i = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i \tag{97}$$

Ez a (89) viriál egyenlet szokásos levezetése, amely azonban implicit feltételezi, hogy az i szerinti összegzés végigmegy a rendszerben lévő összes atomon. Ezért (89) egyenlet csak véges rendszerekre alkalmazható, végtelen periodikus rendszerekre nem. Amennyiben az előző példában felhozott köbös kristályunk véges méretű, úgy az egyes atomokra ható erő sem nulla (a kristály közepén lehet közel nulla, de a szélekhez közeledve egyre nagyobb), és (89) egyenlet is a helyes nyomást adja.

Végtelen periodikus rendszerben N az elemi cellában lévő részecskék számát jelenti, és az energia illetve erőszámításnál figyelembe kell venni a periodikus eltoltak hatását is (lásd (18) egyenlet).

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'} u\left(\mathbf{r}_{ij}+\mathbf{n}L\right) = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'} u\left(\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}}\right) \tag{98}$$

amiből a mikroszkopikus nyomás potenciális része:

$$\begin{aligned} -\frac{d\Phi}{dV} &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\frac{du_{ij}\left(\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}}\right)}{dV} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\left(-\frac{du_{ij}\left(\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}}\right)}{d\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}}}\right)\frac{d\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}}}{dV} = \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\mathbf{f}_{ij\mathbf{n}}\frac{d\left(\mathbf{s}_{ij}V^{1/3}+\mathbf{n}V^{1/3}\right)}{dV} = \frac{1}{6V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\mathbf{f}_{ij\mathbf{n}}\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}} \end{aligned} \tag{99}$$

ahol $\mathbf{f}_{ij\mathbf{n}}$ az i indexű atomon a j indexű atom periodikus eltoltjától származó erőt jelöli. *Minimum image* konvencióban az i indexű atom a j indexű atom periodikus eltoltjai közül csak a hozzá legközelebb levővel hat kölcsön (lásd 3.3. fejezet), ezért a **n**-en futó összegzés eltűnik, és megkapjuk a nyomásra a (90) kifejezést, amely ezek szerint periodikus peremfeltételek mellett is helyes. Vegyük észre, hogy ilyenkor $\mathbf{f}_{ij}$ és $\mathbf{r}_{ij}$ *minimum image* konvencióban értendők. Ebben a levezetésben két fontos feltételezés van: a potenciál páronként additív és nem függ explicit módon a térfogattól, csak a koordinátákon keresztül ($\mathbf{r}_i = \mathbf{s}_i V^{1/3}$). Amennyiben ezek a feltételek nem teljesülnek, akkor a mikroszkopikus nyomást nem lehet a (90) egyenlettel számítani, hanem a potenciális részt le kell vezetni a megfelelő energia-kifejezésből. A páronkénti additivitás polarizálható modelleknél természetesen nincs meg, de még páronként additív potenciál esetén is lehet az energiának explicit térfogatfüggése, ilyen például az Ewald összegzésben a reciprok részből adódó energiatag.

4.3.2. Nyomás számítása Ewald összegzéssel

Rendszerünk potenciális energiája Ewald összegzéssel (a szokásos jelölésekkel)

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N'}\sum_{\mathbf{n}\in Z^3}\frac{q_i q_j}{r_{ij\mathbf{n}}}\operatorname{erfc}(\kappa r_{ij\mathbf{n}}) + \frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k})S(\mathbf{k})S(-\mathbf{k}) - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1}^{N} q_i^2 \tag{100}$$

A kocka alakú szimulációs doboz miatt a reciprok vektorok kifejezhetők $\mathbf{k} = 2\pi V^{-1/3}\left(m_x, m_y, m_z\right)$ alakban, ahol m_x, m_y és m_z egészek.

Az Ewald összegzés direkt része (első tag) nem tartalmaz explicit térfogatfüggést, csak implicit módon függ V-től $\mathbf{r}_{ij\mathbf{n}}$-en keresztül. Ez bonyolultabb rendszerek esetén is igaz

(például molekuláris modellek, Gauss töltéseloszlások, lásd (24) és (67) egyenletek), ezért a direkt rész hozzájárulása a viriálhoz mindig számolható a (90) egyenlettel, csak az erők helyére a direkt részbeli erőket kell írni.

A reciprok rész (második tag) azonban tartalmaz explicit térfogatfüggést is. A $Q(\mathbf{k})$ szintén függ a térfogattól $\mathbf{k}$-n keresztül, az $S(\mathbf{k})$ azonban nem, mert $\mathbf{kr}_j = 2\pi V^{-1/3}\left(m_x, m_y, m_z\right)\cdot \mathbf{s}_j V^{1/3} = 2\pi\cdot \mathbf{ms}_j$. Így a deriválást elvégezve reciprok részből származó nyomástagra

$$-\frac{d\Phi}{dV} = \frac{1}{3V}\left[\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}} Q(\mathbf{k})S(\mathbf{k})S(-\mathbf{k})\left(1-\frac{\mathbf{k}^2}{2\kappa^2}\right)\right] \tag{101}$$

adódik. Ha a rendszerünk molekulákból áll, akkor a tömegközéppontok koordinátái szintén függenek a térfogattól ($\mathbf{r}_i = \mathbf{s}_i V^{1/3}$), de a molekula egyes site-jainak tömegközépponthoz viszonyított relatív koordinátái ($\mathbf{p}_{ia} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i$) nem. Ennek köszönhető a $-\sum_{i=1}^{N}\sum_{a=1}^{s}\left(\mathbf{p}_{ia}\right)_\beta\left(\mathbf{F}_{ia}^{rec}\right)_\alpha$ tag megjelenése a molekuláris rendszer nyomástenzorában ((81) egyenlet). Gauss töltések esetén a $T(\mathbf{k})$ mennyiségek szintén térfogatfüggők az $\exp\left(-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha_{ia}^2}\right)$ tényező miatt, ennek következtében jelenik meg a második tag a (81) nyomástenzor kifejezésben.

A (101) kifejezés általánosítása molekuláris rendszerekre, Gauss töltések esetére illetve skalár nyomás helyett nyomástenzorra triviális (bár kicsit hosszadalmas), a végeredmény több helyen megtalálható az irodalomban.[61,117,136,137,138] A lényeg minden esetben az, hogy az energia explicit térfogatfüggése miatt a (90) viriálegyenlet nem használható, a helyes nyomásformulát közvetlenül az energia-kifejezésből kiindulva kell meghatározni.

4.3.3. Nyomás számítása polarizálható modellekkel

Az indukált dipólusmomentumokat is tartalmazó rendszer elektrosztatikus energiája

$$U = U^{qq} - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \mathbf{E}_i + \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu}_i^2}{2\alpha_i} \tag{102}$$

ahol U^{qq} a fix töltések közötti kölcsönhatási energia, a $\mathbf{E}_i$ az elektromos térerősség az indukált dipólusmomentum helyén, amely részben a fix töltésektől részben a többi indukált dipólustól származik, az utolsó tag pedig az indukált dipólusmomentum létrehozásához szükséges

munka. Az indukált dipólusmomentumok „egyensúlyi pozíciójukban” olyan értéket vesznek fel, hogy a rendszer teljes energiája minimális legyen.

$$\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{\mu}_i} = -\mathbf{E}_i + \frac{\boldsymbol{\mu}_i}{\alpha_i} = 0\,, \qquad i = 1,\ldots,N \tag{103}$$

Ezt átrendezve kapjuk a jól ismert

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i \tag{104}$$

összefüggést az indukált dipólusmomentum és az elektromos térerősség között.

Polarizálható modellek esetén a potenciális energia az atomok koordinátáinak függvénye, de a közvetlen függés mellett van indukált dipólusmomentumokon keresztüli közvetett függés is: $\Phi = \Phi\left(\{\mathbf{r}\}_{i=1}^{N}, \{\boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{r}^N)\}_{i=1}^{N}\right)$. A mikroszkopikus nyomás potenciális komponense ezért

$$-\frac{d\Phi}{dV} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{d\mathbf{r}_i}{dV}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}\right)_{\boldsymbol{\mu}_i = const.} - \sum_{i=1}^{N} \frac{d\boldsymbol{\mu}_i}{dV}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{\mu}_i}\right)_{\mathbf{r}_i = const.} \tag{105}$$

ahol második tag nulla, ha az indukált dipólusmomentumok az „egyensúlyi pozíciójukban” vannak, azaz (103) teljesül. Az első tag megfelel egy páronként additív, nem polarizálható, konstans $\boldsymbol{\mu}_i$ dipólusmomentumokat tartalmazó potenciállal számolt nyomásnak. Ezért polarizálható modellel a rendszer nyomása pontosan úgy számolható, mintha egy nem polarizálható potenciálunk lenne, amennyiben az indukált dipólusmomentumok „egyensúlyi pozíciójukban” vannak. Az erők számolásánál egyébként ugyanezt használjuk ki:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{d\Phi}{d\mathbf{r}_i} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}\right)_{\boldsymbol{\mu}_i = const.} - \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_j}{\partial \mathbf{r}_i}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{\mu}_i}\right)_{\mathbf{r}_i = const.} \tag{106}$$

Az első tag megfelel a nem polarizálható potenciálból számolt erőknek, konstans dipólusmomentumokkal, a második tag pedig nulla. Fontos hangsúlyozni, hogy amennyiben $\partial\Phi/\partial\boldsymbol{\mu}_i \neq 0$, akkor a második tag elhanyagolása a (105) és (106) egyenletekben elvi hibát okoz, amelynek következtében a rendszer fizikailag irreálisan fog viselkedni, például nem teljesül az energiamegmaradás. Polarizálható modellek nyomásában tehát valóban megjelenik egy plusz tag a nem polarizálhatókéhoz képest, de ez a tag megfelelő pontossággal kiszámolt indukált dipólusmomentumok esetén nulla.

A $\partial\Phi/\partial\boldsymbol{\mu}_i = 0$ feltételt gyakran klasszikus mechanikai Born-Oppenheimer közelítésnek is nevezik, mivel teljesen analóg a kvantummechanikában használt Born-

Oppenheimer közelítéssel. Az indukált dipólusmomentumok az elektronfelhő átrendeződését reprezentálják. Az elektronok ~2000-szer gyorsabban mozognak az atommagoknál, ezért jogos feltételezés, hogy az elektronfelhő pillanatszerűen követi az atommagok mozgását és mindig egyensúlyban van.

Az indukált dipólusmomentumok megvalósíthatók rúgókkal összekötött töltésekkel is (*charge-on-spring* vagy Drude oszcillátor modellek), nem csak pontszerű dipólusokkal. Erre is érvényes a fenti következtetés, ha a rúgó végén lévő töltések egyensúlyi pozíciójukban vannak (ami ebben az esetben tényleges mechanikai egyensúlyt jelent, amikor az elektrosztatikus erő és a rúgóerő vektori összege nulla), akkor az erő és nyomásszámolás végezhető a nem polarizálható modellekre érvényes összefüggések szerint.

4.3.4. Nyomásszámoló módszerek

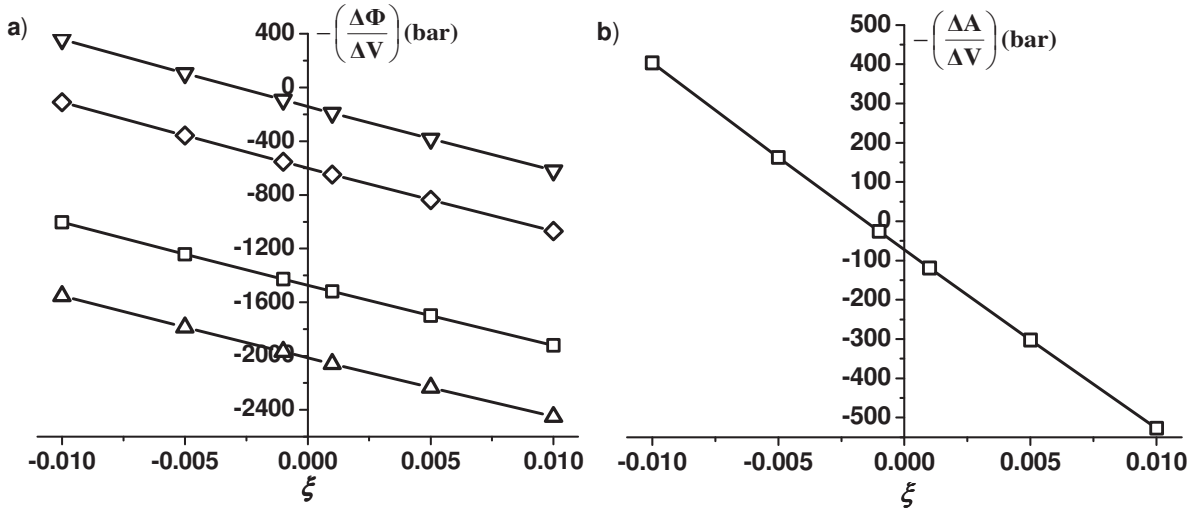
A nyomás számolása nem csak a (90) viriálegyenlettel (illetve Ewald összegzés esetén (101) egyenlettel) történhet. Ebben a fejezetben röviden áttekintem a nyomás számolásának egyéb módjait is, amelyek segítségével a polarizálható modellek nyomásának számolására tett következtetéseinket ellenőrizni lehet. A (90) és (101) kifejezéseken alapuló eljárást direkt módszernek fogon nevezni.

Numerikus deriválás

A nyomás potenciális komponense egy derivált, $\left(-\frac{d\Phi}{dV}\right)$, ami kiszámolhatunk numerikus deriválással is. Változtassuk meg a rendszerünk térfogatát véges $\Delta V = \xi V$ értékkel (azaz az atomok koordinátái $(1+\xi)^{1/3}$-vel skálázódnak és megváltoznak a reciprok vektorok is), majd számítsuk ki az új potenciális energiát $\Phi(\xi)$. Amennyiben a modellünk polarizálható, az indukált dipólusmomentumokat is újra kell iterálni. Azt tapasztaltuk, hogy a $-\frac{\Phi(\xi)-\Phi(\xi=0)}{\xi V} = \left(-\frac{\Delta\Phi}{\Delta V}\right)(\xi)$ függvény lineáris a $-0.01 \le \xi \le 0.01$ tartományban. Egyenest illesztve néhány számított $\left(-\frac{\Delta\Phi}{\Delta V}\right)(\xi)$ pontra a tengelymetszetből meghatározható a mikroszkopikus nyomás $\mathcal{P} = -\frac{d\Phi}{dV} = \left(-\frac{\Delta\Phi}{\Delta V}\right)(\xi=0)$ (12.a) ábra). A linearitásnak köszönhetően elég két pontban (praktikusan ξ illetve -ξ) kiszámítani az energiát.

NPT sokagáson végzett Monte Carlo szimulációkban a nyomás a véletlenszerű térfogat-változtatásokhoz tartozó elfogadási valószínűségek által sztochasztikusan kontrollált,

a mikroszkopikus nyomás kiszámolása nem szükséges (legfeljebb ellenőrzési célból, de akkor sem minden konfigurációra). Ezzel szemben molekuladinamikai szimulációkban minden időlépésben szükség van az aktuális nyomásra, mivel az szerepel a dinamikát meghatározó egyenletekben. A nyomás numerikus deriválással történő számolása egy nagyon drága eljárás, hiszen legalább két plusz energiaszámítást kell végezni, ami polarizálható modelleknél az indukált dipólusmomentumok újbóli iterációját is jelenti. Ezért ezt a módszert legfeljebb nem polarizálható modellekkel végzett Monte Carlo szimulációkban éri meg használni.



12. ábra: a) Mikroszkopikus nyomás számolása numerikus deriválással
b) makroszkopikus nyomás számolása térfogat-perturbációval

Térfogat perturbáció

Ez a módszer a (91) nyomást definiáló egyenletbeli derivált numerikus közelítésén alapul. Az numerikus deriváláshoz hasonlóan változtassuk meg a rendszer térfogatát véges $\Delta V = \xi V$ értékkel:

$$P = \lim_{\Delta V \to 0}\left(-\frac{\Delta A}{\Delta V}\right) = \lim_{\xi \to 0}\left(-\frac{\Delta A}{\xi V}\right) \tag{107}$$

A felhasználva a szabadenergia és a kanonikus állapotösszeg közötti $A = -k_B T \ln Q$ összefüggést, valamint a (94) formulát a kanonikus állapotösszegre

$$\Delta A = -k_B T \ln \frac{Q(\xi)}{Q(0)} = -k_B T \ln \left[\frac{(V+\Delta V)^N}{V^N} \frac{\int \exp(-\beta\Phi(\xi)) d\mathbf{s}^N}{\int \exp(-\beta\Phi(0)) d\mathbf{s}^N} \right] = \\ = -k_B T \ln \left[(1+\xi)^N \left\langle \exp(-\beta\Delta\Phi(\xi)) \right\rangle_V \right] \tag{108}$$

ahol $\langle ... \rangle_V$ a nem pertubált állapotok feletti sokaságátlagot jelenti. (108)-at (107)-be helyettesítve

$$P = \lim_{\xi \to 0} \frac{k_B T}{\xi V} \ln \left[(1+\xi)^N \left\langle \exp(-\beta\Delta\Phi(\xi)) \right\rangle_V \right] \tag{109}$$

A módszer kiterjeszthető nyomástenzor számítására,[139] és használták már polarizálható vízmodellekkel is.[140] *De Miguel* és *Jackson*[139] azt találta, hogy a $-\left(\frac{\Delta A}{\Delta V}\right)(\xi)$ függvény lineáris a $-0.015 \le \xi \le 0.015$ tartományban, amit a mi tapasztalataink is igazoltak (12.b) ábra).

A térfogat perturbációs módszer lényegében azonos numerikus deriválással, amit könnyen beláthatunk, ha az $\exp(-\beta\Delta\Phi(\xi))$ függvény Taylor sorát behelyettesítjük (109)-be és végrehajtjuk a határérték-képzést ($\ln(1+x) \approx x$ kicsi x-ekre):

$$P = \lim_{\xi \to 0} \frac{k_B T}{\xi V} \ln \left[(1+\xi)^N \right] + \lim_{\xi \to 0} \frac{k_B T}{\xi V} \ln \left\langle 1 - \beta\Delta\Phi(\xi) + ... \right\rangle_V = \\ = \lim_{\xi \to 0} \frac{N k_B T}{\xi V} \ln \left[(1+\xi) \right] + \lim_{\xi \to 0} \frac{k_B T}{\xi V} \ln \left\langle 1 - \beta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \xi + ... \right\rangle_V = \\ = \frac{N k_B T}{V} - \left\langle \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{\xi=0} \right\rangle \tag{110}$$

A különbség a térfogat-perturbáció és a numerikus deriválás között az, hogy az előbbiben nem számolunk mikroszkopikus nyomást, csak a makroszkopikusat a $\exp(-\beta\Delta\Phi(\xi))$ mennyiség sokaságátlagából. Fontos megjegyezni, hogy a numerikus deriválás és a térfogat perturbáció polarizálható modellekre is mindig helyes eredményt ad (ha a megváltozott térfogatnál újraszámoljuk az indukált dipólusmomentumokat).

Sztochasztikus nyomáskontroll

A 3.1. fejezet végén bemutatottam, hogy hogyan lehet a kanonikus molekuladinamika és a sztochasztikus nyomásszabályozás ötvözésével NPT sokságon szimulálni. Ez ugyan nem egy nyomásszámoló módszer, de ellenőrzésre kiválóan alkalmas. Amennyiben egy ilyen NPT

szimuláció alatt a direkt módszer egyenleteivel is számítjuk a nyomást, akkor annak (szimulációs hibán belül) meg kell egyeznie a sztochasztikus kontroll által beállított külső nyomással.

4.3.5. Tesztfutások

A 4.3.3. fejezet fő megállapítása, hogy polarizálható modellek nyomása ugyanúgy számolható, mint a nem polarizálhatóké, amennyiben az indukált dipólusmomentumok egyensúly helyzetben vannak. Ennek alátámasztására szimulációkat végeztem, melyekben különböző pontossággal határoztam meg az indukált dipólusok nagyságát. A nyomást a direkt módszer mellett a 4.3.4 fejezetben leírt módszerekkel is számoltam, hogy a direkt módszerben a $\partial\Phi/\partial\boldsymbol{\mu}_i$-t tartalmazó tagok elhanyagolásából adódó hibát megbecsüljem. A szimulációkhoz a polarizálható BKd2 vízmodellt[141] (5.3.2. fejezet) használtam.

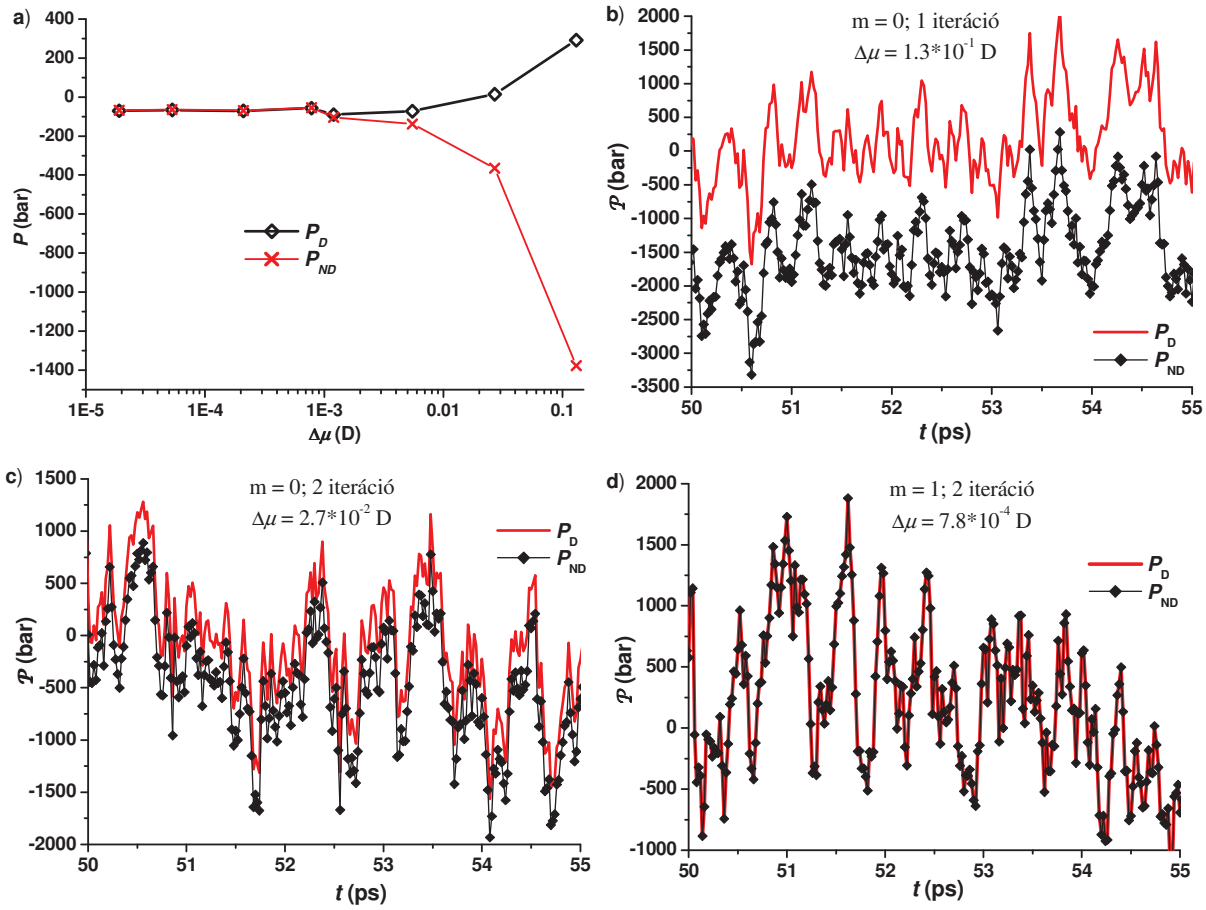
Az első tesztrendszer folyékony víz volt, NVT sokaságon, 298 K-en 0.997 g/cm^3 sűrűséggel. A dipólusmomentumok „hibáját" az iterációk számával illetve az iteráció előtt különböző rendű prediktorokkal (lásd 3.4 fejezet) kontrolláltam. Az eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: Direkt módszerrel (P_D), numerikus deriválással (P_{ND}) és térfogat-perturbációval (P_{VP}) számolt belső energia (U) és nyomás az indukált dipólusmomentum különböző mértékű hibáinál ($\Delta\mu$)

Prediktor rendje	Iterációk száma	$\langle\Delta\mu\rangle$ (D)	$\langle U\rangle$ (kJ/mol)	$\langle\mu\rangle$ (D)	P_D (bar)	P_{ND} (bar)	P_{VP} (bar)
$m = 0$	1	$1.3\cdot10^{-1}$	-40.01	2.377	297 ± 10	-1376 ± 5	-1376 ± 4
$m = 0$	2	$2.7\cdot10^{-2}$	-41.35	2.496	14 ± 7	-365 ± 4	-365 ± 3
$m = 0$	3	$5.5\cdot10^{-3}$	-41.52	2.520	-73 ± 10	-138 ± 7	-138 ± 5
$m = 0$	4	$1.2\cdot10^{-3}$	-41.56	2.525	-90 ± 5	-104 ± 4	-104 ± 3
$m = 1$	2	$7.8\cdot10^{-4}$	-41.56	2.526	-57 ± 7	-55 ± 5	-55 ± 3
$m = 1$	3	$2.1\cdot10^{-4}$	-41.61	2.527	-71 ± 7	-69 ± 6	-69 ± 5
$m = 2$	3	$5.3\cdot10^{-5}$	-41.61	2.527	-66 ± 6	-64 ± 4	-65 ± 5
$m = 3$	3	$1.9\cdot10^{-5}$	-41.54	2.525	-70 ± 6	-68 ± 3	-68 ± 2

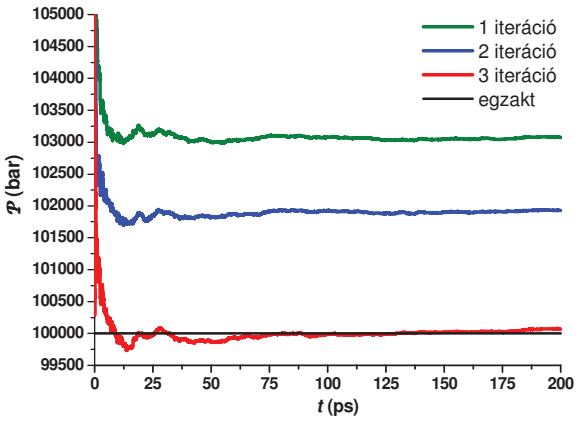
Ahogyan az várható, a numerikus deriválás (P_{ND}) és a térfogat perturbációs módszer (P_{VP}) pontosan ugyanazt az eredményt adják a makroszkopikus nyomásra. Növelve az iteráció pontosságát a különbség a direkt módszerrel számolt és az egzakt (numerikus deriválással számolt) nyomás között csökken (13.a) ábra.), P_D and P_{ND} statisztikai hibán belül megegyezik, amennyiben az átlagos hiba az indukált dipólusmomentumokban kisebb, mint $5\cdot10^{-4}$ D. A belső energia a nyomásnál gyorsabban konvergál, már $3\cdot10^{-3}$ D átlagos hibánál is

megfelelő értéket kapunk. A 13.b) 13.c) és 13.d) ábrákon a mikroszkopikus nyomás látható az 50-55 ps időintervallumban. Nem elég pontosan számolva az indukált dipólusokat (13.b) és 13.c) ábrák) a direkt módszerrel számolt nyomás különbözik az egzakttól, érdekes módon a különbség nagyjából állandó. Megfelelő indukált dipólusmomentum pontosság mellett a direkt módszerrel számolt mikroszkopikus nyomás is korrekt, nem csak annak sokaságátlaga, a makroszkopikus nyomás.



13. ábra: A makroszkopikus és a mikroszkopikus nyomás függése az indukált dipólusmomentum átlagos hibájától

A második tesztrendszer a jég VII-es kristály volt 300 K-en. Ez egy nagy nyomásokon stabil jégfázis, ezért itt jól alkalmazható a sztochasztikus nyomáskontroll. A 2. táblázatból látható, hogy 3 iteráció esetén a sztochasztikusan kontrollal beállított nyomás (P_{stoch}) és a direkt módszerrel számolt nyomás (P_D) statisztikai hibán belül megegyezik. 1 vagy 2 iteráció azonban nem elég, ekkor a direkt módszerrel számolt nyomás szignifikánsan különbözik az egzakt értéktől, a különbség az indukált dipólusok pontosságának növekedésével csökken (14. ábra). Egy iteráció esetén még a kristály sűrűségében és belső energiájában is jelentős a hiba.



14. ábra: jég VII kristály direkt módszerrel számított nyomásátlagának időfüggése

2. táblázat: Jég VII kristály belső energiája (U), sűrűsége (ρ), és direkt módszerrel számolt nyomása (P_D) sztochasztikus nyomás-kontrollt használó NPT szimulációban

n_{iter}	$\langle U \rangle$ (kJ/mol)	ρ (g/cm^3)	P_{stoch} (bar)	P_D (bar)
3	-41.4	1.567	50000	50007 ± 40
3	-26.7	1.964	150000	149955 ± 100
3	-19.6	2.070	200000	199969 ± 140
1	-32.5	1.823	100000	103072 ± 70
2	-33.4	1.834	100000	101927 ± 80
3	-33.4	1.835	100000	100068 ± 80

4.4. Saját fejlesztésű szimulációs programok

Az általam fejlesztett vízmodellek lényeges eleme a Gauss töltéseloszlások használata, amit jelenleg egyik szimulációs programcsomag sem támogat. Ezért saját szimulációs programokra volt szükség, amelyekbe igyekeztem az irodalomban megtalálható legújabb algoritmusokat beépíteni. Valamennyi ebben a dolgozatban bemutatott eredményt ezekkel a programokkal számítottam ki. A következőkben bemutatom az egyfázisú, homogén rendszer szimulációjára alkalmas program felépítését, majd röviden ismertetem ennek módosított változatait, amelyek speciális számítások elvégzésére készültek.

Mivel vízmodelljeink merevek, természetes választás volt a kvaternionok használata a forgási szabadsági fokok kezelésére. A program konfigurációt leíró változói így a vízmolekulák tömegközéppontjainak koordinátái és sebességei, a kvaternionok és a szögsebességek. A kvanternionok előnye az egyéb kényszereket kezelő algoritmusokkal (pl. SHAKE) szemben, hogy a transzlációs és forgási szabadsági fokok teljesen különválnak. Emiatt lényegesen egyszerűsödik az izoterm-izobár sokaság algoritmusa, ugyanis a nyomásszabályozás csak a transzlációs szabadsági fokokra hat, a forgási szabadsági fokok kanonikus dinamikát követnek. Emellett a viriál számítása is egyszerűbb, ugyanis a SHAKE algoritmusban figyelembe kell venni a kényszererőkből adódó járulékot, aminek meghatározása nem triviális.

A mozgásegyenletek integrálására a sebesség Verlet[86] algoritmust használtam. Ez invariáns a $t \rightarrow -t$ transzformációra és szimplektikus, azaz a fázistér egy adott térfogatának minden pontjából elindítva egy trajektóriát az így létrejövő fázistérbeli áramlás térfogattartó, és nagyobb időlépések esetén is stabil. (A korábban előszeretettel használt Gear prediktor-korrektor algoritmusra egyik sem igaz.) Ezen előnyös tulajdonságai miatt mára a sebesség

Verlet lett molekuladinamikai szimulációk standard algoritmusa annak ellenére, hogy az implementálása nem mikrokanonikus sokaságokra kissé nehézkes. A programjaim a *Martina* és társai által közölt algoritmussal[95] működnek, amelyben a kód szintjén is nyomon követhető a beprogramozandó egyenletek *Trotter* faktorizáción[142] alapuló levezetése. A kvaternionok mozgásegyenleteire nemrégiben *Rozmanov* és *Kusalik* dolgozott ki egy nagyobb időlépésekre is stabil sebesség Verlet algoritmust.[143] Az eredeti cikkben ezt mikrokanonikus sokaságra közölték, amit kanonikus sokaságra is kiterjesztve építettem be a programomba.

A Gauss töltések közötti kölcsönhatásokat Ewald összegzéssel számolom. Az inputból vezérelhető, hogy ennek a klasszikus (4.1. fejezet) vagy a reciprok térben ponttöltésekkel dolgozó (4.2. fejezet) változatát használja a program. Az MD programok sebesség-meghatározó lépése az erők számítása, ezért ezt igyekeztem optimalizálni. A direkt részben az energiát és az erők abszolút értékét is köbös spline-ok segítségével számolom, így nincs szükség drága *erf* függvényhívásokra. Az iterációk számát a 3.4. fejezetben bemutatott prediktorokkal sikerült csökkenteni egyszerű prediktorok esetén 3-ra csökkenteni,[144] illetve az ASPC használatával tulajdonképpen nincs is szükség iterációra. A szomszédlisták használatában is eltértem szokásostól.[86] A programom két szomszédlistát használ, az elsőben az $R_{list} > R_c$-nél közelebbi szomszédok indexeit tartjuk nyilván. Ezt a listát drága frissíteni, mert minden molekula-molekula távolságot ki kell hozzá számolni (~N^2 skálázódás), viszont a frissítésre nincs szükség minden időlépésben, csak amikor az utolsó frissítés óta számolt két legnagyobb elmozdulás összege nagyobbá válik $R_{list} - R_c$-nél. A második szomszédlista az R_c-nél közelebbi szomszédok indexei mellett ezek tömegközéppontjainak távolságvektorait is tartalmazza *minimum image* konvencióban. Ez azért hasznos, mert a tömegközéppont-távolságok nem változnak az iterációs során, így nem kell minden iterációs lépésben újra kiszámolni őket. A második (R_c sugarú) listát minden időlépésben frissíteni kell, de ez megoldható az első (R_{list} sugarú) listát végigjárva, ~N skálázódással. Az direkt részbeli erők számítása az R_c sugarú lista segítségével történik (~N).

A program bizonyos mennyiségek időátlagait illetve fluktuációit futás közben számítja (energiatagok, sűrűség, nyomás, párkorrelációs függvények). Lehetőség van a generált trajektóriát bináris formátumban kimenteni későbbi feldolgozás céljára, illetve a program bizonyos időközönként generál egy fájlt, amelyből a szimuláció folytatható. Ez a valamilyen külső okból (pl. áramszünet) megszakadt szimulációk esetén hasznos, illetve akkor is, ha a trajektória feldolgozása során jövünk rá, hogy a számítani kívánt mennyiség még nem konvergált.

A homogén fázisok szimulációjára alkalmas programnak több, kisebb-nagyobb mértékben módosított változata készült. A folyadék-gőz egyensúly megfelelő kiindulási konfigurációt használva számítható a fenn leírt alapprogrammal, kivéve az (57) egyenletben szereplő helyfüggő nyomástenzort, amelynek meghatározásához az erőket számoló rutint kellett módosítani. A fagyáspont számolásához használt termodinamikai integrálás (3.5. fejezet) szintén speciális programot igényel. Ebben tulajdonképpen két erőszámítás fut, ugyanazon a konfiguráción a referencia rendszer és a vizsgált rendszer potenciáljával is ki számolja az erőket, majd ezeket a λ paraméternek megfelelően súlyozza. Ha a referencia potenciál geometriája nem egyezik meg a vizsgált potenciál geometriájával (például más a kötéshossz), akkor a kétféle erőszámításnál használt konfiguráció megfeleltetése gondot okozhat. Ha konfigurációt alapvetően az atomok pozícióival írnánk le, akkor a konfigurációkat úgy lehetne megfeleltetni, hogy az oxigének illetve a molekulák szimmetriatengelyei essenek egybe, a hidrogének pozíciója pedig különbözhet. Kvaternionok használatával azonban természetesen adódik, hogy a tömegközéppontok fognak egybeesni és a molekulák kvaternionokkal kifejezett orientációja fog megegyezni.

Jegek szimulációjakor gyakori, hogy egyensúlyban az elemi cella élhosszainak aránya nem egyezik meg a kiindulási konfigurációban lévő aránnyal. Ezért a szimulációs cella oldalait egymástól függetlenül kell változtatni, amihez a nyomástenzor diagonális elemeinek külön-külön történő számolása szükséges. A rendszer *extended Lagrange* függvénye ilyenkor nem egy (izotóp nyomás), hanem három (x, y és z irányú nyomás) extra változót tartalmaz, és így az integráló algoritmus is kis mértékben módosítanom kellett.

A néhány vízmolekulából álló klaszterek szerkezetének meghatározása tulajdonképpen egy sokdimenziós minimumkeresési feladat, amelyre két módszert is használtam: a SIMPLEX algoritmust[145] illetve *steepest descent* minimumkeresést. A SIMPLEX algoritmusban a vízmolekulák orientációját Euler szögekkel írtam le, mert a kvaternionok között fennálló kényszer ($q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$) feleslegesen bonyolítaná az algoritmust. A *steepest descent* minimumkeresést egy speciális MD kóddal végeztem, amelyből hiányoznak a kondenzált fázisok szimulációjához szükséges eljárások (periodikus peremfeltételek, Ewald összegzés stb.). A gradiens irányba történő elmozdulást a sebességek nagyon alacsony hőmérsékletre skálázásával értem el.

5. Vízmodell-fejlesztés

5.1. Előzmények

Amint azt már említettem a vízmodell-fejlesztés közvetlen előzménye a tudományos diákköri munkámon (Vízklaszterek vizsgálata klasszikus modellek segítségével) és a diplomamunkámon (Vizsgálatok a vízmolekula klasszikus modelljének fejlesztéséhez) alapuló két cikk volt.[56,136]

Az 1-6 molekulából álló klaszterek térszerkezetének és kötési energiájának vizsgálata[56] fontos irányvonalakat jelölt ki a későbbi modellfejlesztést illetően. Kiderült, hogy a SPC, TIP4P és TIP5P típusú töltéselrendezések közül csak TIP4P ad kvalitatíve helyes geometriájú klasztereket, az SPC illetve TIP5P töltéselrendezésen alapuló modellek elvethetők. Az izotróp polarizálhatóság szintén elengedhetetlen, ha polarizációt a vízmolekula síkjára korlátozzuk, akkor szintén kvalitatíve hibás klasztereket kapunk, ahol a sík jellegű konfigurációk túlságosan stabilak. A harmadik fontos következtetés pedig elsősorban a GCPM modell kapcsán az volt, hogy előnyös lehet ponttöltések helyett Gauss töltéseloszlásokat illetve Lennard-Jones potenciál helyett Buckingham potenciált használni.

A diplomamunkámban már saját vízmodellek fejlesztését mutattam be. A klaszterek vizsgálatakor kapott eredmények alapján úgy döntöttünk, hogy Gauss töltéseloszlásokat használó, a polarizációt *charge-on-spring* módszerrel kezelő vízmodellt fejlesztünk. A Gauss töltéseloszlások numerikusan sokkal stabilabbak a ponttöltéseknél, például Gauss töltéseket tartalmazó *charge-on-spring* modellben polarizációs katasztrófa elvileg nem léphet fel. A ponttöltéseknél a polarizációs katasztrófát úgy lehet elkerülni, ha nagy töltéseket teszünk a rúgó végére és ezért kicsit lesz a megnyúlása (pl. COS modellek), vagy ha egy eredetileg semleges site-ra helyezünk egy rúgóval összekötött töltéspárt (pl. SWM4 modellek). Azonban mindkét esetben megnő a töltött site-ok száma a polarizálatlan molekulában lévő 3-ról 4-re illetve 5-re. Gauss töltéseloszlásokat használva megtehetjük, hogy a polarizálatlan molekula töltéseit rúgókkal az eredeti pozíciójukhoz kötve kezeljük a polarizációt, így a modell továbbra is csak 3 töltött site-ot tartalmaz, lényegesen csökkentve a számítási költséget. Ezt az újítást a későbbi modellekben is megtartottam.

A diplomamunkámban (illetve a [136] cikkben) közölt modellben egy polarizálható töltés volt, a polarizálhatóság megegyezett a gázfázisban mért értékkel, és elsősorban azáltal próbáltam minél jobb modellt alkotni, hogy a molekulák közötti van der Waals kölcsönhatást leíró függvényt variáltam. Habár a Lennard-Jones illetve Buckingham potenciálok használata nagyon elterjedt, a van der Waals kölcsönhatást leíró függvény elvben tetszőleges alakú lehet,

amennyiben megfelel a fizikai realitásoknak (a végtelenben 0-hoz tart, a taszító ágon szigorúan monoton csökken stb.). Azonban kiderült, hogy ezzel nem lehet a modell eredményeit a kívánt mértékben javítani. Egy szokatlan alakú, sok paraméterrel rendelkező kölcsönhatási függvénnyel a későbbiekben egyéb problémák is felmerültek volna. A különböző típusú atomok közötti van der Waals kölcsönhatási függvény paramétereit általában az egy atomhoz rendelt kölcsönhatási paraméterekből számítják ki úgynevezett kombinációs szabályok használatával. (például a Lorentz-Berthelot szabály a Lennard-Jones potenciálra: $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$ és $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$). Amennyiben egy vizes oldatban a vízmolekulák eltérő alakú van der Waals kölcsönhatási függvényt használnak, mint a rendszer többi atomja, akkor nem használhatók kombinációs szabályok, és minden atomtípus esetén az atom-vízmolekula kölcsönhatásra meg kell adni egy függvényalakot illetve az abban lévő illeszthető paraméterek értékét. Ez nagyon sok paramétert és ezzel együtt nehézkes parametrizálást eredményezne. Ezért elvetettem a „nem konvencionális" van der Waals függvények használatát, a doktori munkám során fejlesztett vízmodellekben (egy kivétellel) az elektrosztatikus kölcsönhatások variálására helyeztem a hangsúlyt.

5.2. Az SPC és TIP4P töltéselrendezés

A különböző modellek vízklasztereinek térszerkezetét vizsgálva már a trimereknél adódott egy fontos kvalitatív különbség. A legalacsonyabb energiájú trimer illetve tetramer is gyűrűs szerkezetű, az SPC töltéselrendeződésű modellekben az összes atom - beleértve a hidrogéneket is - egy síkban van, TIP4P töltéselrendezés esetén viszont a hidrogénkötésben részt nem vevő hidrogének a gyűrű síkja alatt illetve felett helyezkednek el (1. ábra).[56] Mind a kísérleti eredmények,[34] mind a kvantumkémiai számítások[40-42] szerint az utóbbi a valós szerkezet. Felmerült a kérdés, hogy ez a különbség megjelenik-e valamilyen módon folyadék fázisban is. A folyadékok szerkezetét leggyakrabban párkorrelációs függvényekkel jellemzik, azonban ezek nem alkalmasak ilyen jellegű különbségek kimutatására. Ezért közvetlenül a 3 tagú gyűrűs elrendeződéseket kerestem NPT szimulációkból kimentett konfigurációkban, majd ezek térszerkezetét vizsgáltam.

Feltételezésünk szerint a különbséget az SPC és TIP4P modellek között elsősorban a negatív töltés elhelyezkedése okozza, ezért a TIP3P, SPC/E és TIP4P modelleket vizsgáltam, illetve két módosított modellt is készítettem. Az SPC/E és a TIP4P modelleknél elmozdítottam a negatív töltést a molekula szimmetriatengelyén a hidrogének felé, majd a töltések nagyságát (változatlan Lennard-Jones paraméterek mellett) beállítottam úgy, hogy

298 K-en és 1 bar nyomáson nagyjából 1 g/cm^3 legyen a sűrűség. A cél nem „pontos” modellek készítése volt, csupán annyi, hogy a sűrűségek ne legyenek nagyon távol a valós értéktől és a többi modell sűrűségétől, és így érdemben össze lehessen hasonlítani őket. Az SPC/E_mod modell töltéselrendezése TIP4P típusú. Az öt modell paramétereit a 3. táblázat foglalja össze.

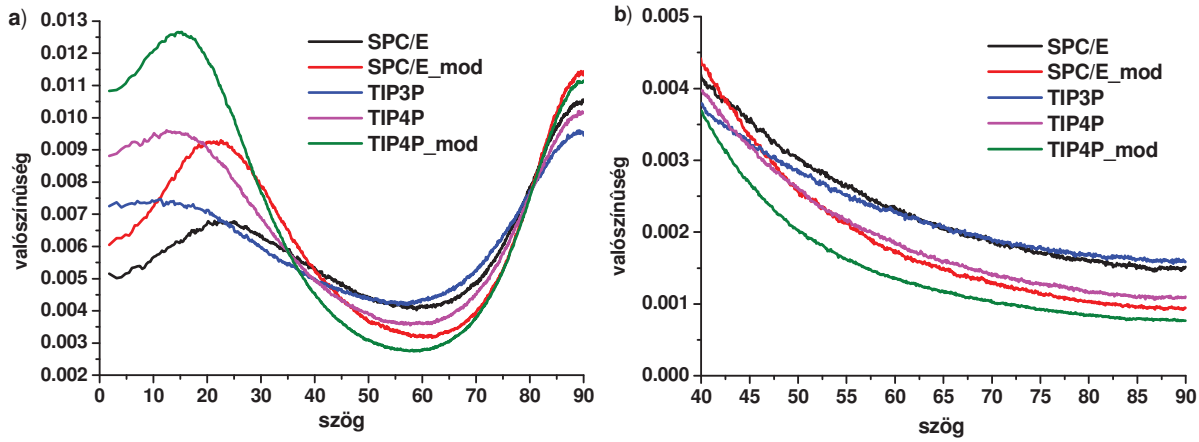
3. táblázat: a vízbeli trimerek vizsgálatához használt modellek paraméterei illetve a modellekkel szimulált víz sűrűsége és belső energiája 25°C-n és 1 bar nyomáson

modell	SPC/E	SPC/E_mod	TIP3P	TIP4P	TIIP4P_mod
d_{OH} (Å)	1.0000	1.0000	0.9572	0.9572	0.9572
θ_{HOH} (°)	109.47	109.47	104.52	104.52	104.52
d_{OM} (Å)	0.00	0.15	0.00	0.15	0.25
Q_H (esu)	0.4238	0.5150	0.4170	0.5200	0.6000
ε (kJ/mol)	0.6502	0.6502	0.6363	0.6487	0.6487
σ (Å)	3.1656	3.1656	3.1507	3.1536	3.1536
U (kJ/mol)	-41.5	-42.6	-40.0	-41.4	-41.8
ρ (g/cm^3)	0.998	0.997	0.984	0.991	1.021
μ (D)	2.351	2.114	2.347	2.177	1.936

A fenti modellekkel szobahőmérsékleten és 1 bar nyomáson futtattam szimulációkat. A trimerek kiválasztásának kritériuma az volt, hogy mindhárom oxigén-oxigén távolság legyen kisebb 3.2 Å-nél. Ezt az érték az oxigén-oxigén párkorrelációs függvény első minimumához esik közel, azaz az ennél kisebb távolságra lévő vízmolekulák egymás első koordinációs szférájában vannak. Kipróbáltam 3.2 Å-től eltérő küszöbértékeket is, de kisebb küszöbérték esetén nagyon lecsökkent a trimerek előfordulásának valószínűsége (amely egyébként sem túl nagy), míg nagyobb érték esetén jelentősen torzult geometriájú trimereket is kaptam, amelyek meghamisítják a statisztikát. Az így kapott trimerek közül kiválasztottam azokat, amelyek topológiailag megegyeznek a gázfázisú trimerrel, azaz elhagytam azokat, amelyekben egy vízmolekula kétszeres donor vagy kétszeres akceptor.

Minden trimerre kiszámoltam a három oxigént tartalmazó sík normálvektorának és az OH vektoroknak a szögét. Ennek eloszlása látható a 15.a) ábrán. A 90° körüli csúcs a közel a gyűrű síkjában lévő OH vektoroknak, a 0-40° közötti szélesebb csúcs pedig a hidrogénkötésben nem lévő OH vektoroknak felel meg. Az eloszlás alakját két tényező határozza meg, a modell geometriája illetve a negatív töltés távolsága az oxigéntől. Az SPC/E és SPC/E_mod modellek HOH kötésszöge és OH kötéshossza nagyobb, mint a TIP modelleké, és az eloszlásaikban az első csúcs ~10°-kal nagyobb szögnél jelenik meg. A TIP modellek geometriája a kísérleti gázfázisú geometriával egyezik meg, az SPC geometria

pedig a másik szélsőséges eset, tetraéderes kötésszöggel illetve 1 Å kötéshosszal. Vízben az átlagos kötéshossz és kötésszög e két extrémum között lehet valahol (0.97-0.98 Å illetve ~107°). A negatív töltés helye az eloszlás strukturáltságát befolyásolja, minél nagyobb a negatív töltések távolága az oxigéntől, az eloszlások élesebbek lesznek.



15. ábra: a) az OH vektorok és a gyűrű síkjának normálisa által bezárt szög eloszlása b) a hidrogénkötésben részt nem vevő OH vektorok és a gyűrű síkjának normálisa által bezárt szög eloszlása

Ezután különválogattam a hidrogénkötésben résztvevő és részt nem vevő hidrogéneket (ez geometriai alapon könnyen megtehető). A nem hidrogénkötött OH vektorok és a gyűrű síkjának normálisa által bezárt szög eloszlásának nagyobb szögekhez tartozó része látható a 15.b) ábrán. A 90°-os szög (ami a lapos trimert jelenti) előfordulásának valószínűsége erősen korrelál a negatív töltés oxigéntől való távolságával, a TIP3P és SPC/E modellekre a legnagyobb ($d_{OM} = 0$), míg a TIP4P_mod modellre ($d_{OM} = 0.25$ Å) már csak feleakkora. Tehát az SPC típusú modellek gázfázisban tapasztalt hibás viselkedésének nyomai a folyadék fázisban is megtalálhatók.

Noha ezek az eredmények nem járultak hozzá jelentősen a vízmodellek fejlesztéséhez, tovább erősítették azt a klaszterek vizsgálatánál tett megállapításunkat, hogy vízmodell fejlesztésénél TIP4P töltéselrendezésből kell kiindulni.

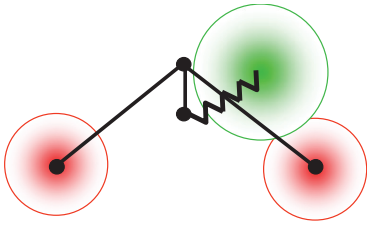
5.3. Első próbálkozások

5.3.1. BKd1 modell[146]

A van der Waals kölcsönhatási függvény variálásán alapuló modellek elvetése után visszatértem a szokásos exponenciális taszításból és r^{-6}-os vonzásból álló

$$U(r) = A\exp(-Br) - \frac{C}{r^6} \qquad (111)$$

Buckingham potenciálhoz, ahol *A*, *B* és *C* illesztendő paraméterek. A modell sematikus rajza a 16. ábrán látható. A geometriai paramétereket a gázfázisú mérési adatokból vettem: 0.9572 Å kötéshossz és 104.52°-os kötésszög.[147] A rúgót rögzítő site (M) távolságát az oxigéntől illetve a töltések nagyságát úgy határoztam meg, hogy a nem polarizált molekula dipólusmomentuma megegyezzen a kísérleti gáz fázisú értékkel, a kvadrupólusmomentumok pedig legkisebb négyzetes értelemben a lehető legközelebb legyenek a kísérleti gáz fázisú értékekhez. A hidrogénekre így +0.605 *e* nagyságú töltések kerültek, az OM távolság pedig 0.2667 Å-nek adódott. Polarizálhatóságra szintén a gázfázisú kísérleti értéket (1.444 Å^3) választottam. A van der Waals kölcsönhatás *A*, *B* és *C* paraméterén kívül a Gauss töltéseloszlások félértékszélességei (σ_H és σ_S) maradtak illeszthető paraméternek.



16. ábra: a BKd modellek felépítése

4. táblázat: a dimer karakterisztikus szöge a Gauss töltéseloszlások félértékszélességeinek függvényében

$\sigma_S\backslash\sigma_H$	0.35	0.36	0.37	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.47	0.48
0.61	77.6	76.0	74.4	72.7	71.1	69.5	67.8	66.2	64.6	63.1	61.6	60.1	58.7	57.4
0.62	76.0	74.3	72.7	71.0	69.3	67.7	66.0	64.4	62.7	61.1	59.6	58.1	56.6	55.3
0.63	74.4	72.7	71.0	69.3	67.6	65.9	64.2	62.5	60.9	59.2	57.6	56.1	54.6	53.2
0.64	72.8	71.1	69.4	67.7	65.9	64.2	62.5	60.8	59.1	57.4	55.8	54.2	52.6	51.2
0.65	71.3	69.6	67.8	66.1	64.3	62.6	60.8	59.0	57.3	55.6	53.9	52.3	50.7	49.2
0.66	69.8	68.1	66.3	64.5	62.7	60.9	59.1	57.4	55.6	53.8	52.1	50.5	48.9	47.4
0.67	68.4	66.6	64.8	63.0	61.2	59.4	57.5	55.7	53.9	52.1	50.4	48.7	47.1	45.6
0.68	67.0	65.2	63.4	61.5	59.7	57.8	56.0	54.1	52.3	50.5	48.7	47.0	45.4	43.8
0.69	65.6	63.8	61.9	60.1	58.2	56.3	54.4	52.5	50.7	48.9	47.1	45.4	43.7	42.2
0.70	64.3	62.4	60.6	58.7	56.7	54.8	52.9	51.0	49.1	47.3	45.5	43.8	42.1	40.6
0.71	63.0	61.1	59.2	57.3	55.3	53.4	51.4	49.5	47.6	45.7	43.9	42.2	40.6	39.0
0.72	61.7	59.8	57.9	55.9	53.9	51.9	50.0	48.0	46.1	44.2	42.4	40.7	39.0	37.5
0.73	60.5	58.5	56.6	54.6	52.5	50.5	48.5	46.6	44.6	42.7	40.9	39.2	37.5	36.0
0.74	59.3	57.3	55.3	53.2	51.2	49.1	47.1	45.1	43.1	41.2	39.4	37.7	36.0	34.5
0.75	58.1	56.0	54.0	51.9	49.8	47.7	45.7	43.6	41.7	39.8	37.9	36.2	34.6	33.0
0.76	56.9	54.8	52.7	50.5	48.4	46.3	44.2	42.2	40.2	38.2	36.4	34.7	33.1	31.6

A paraméterillesztést a klasztereken, azon belül is a dimeren kezdtem, mivel ennek tulajdonságai nagyon gyorsan számíthatók. Kiderült, hogy a dimer geometriáját meghatározó karakterisztikus szög (az O-O egyenes és az akceptor vízmolekula szimmetriatengelye által bezárt szög, lásd 1. ábra) a két σ paraméter összegétől függ. A karakterisztikus dimer szög kísérleti értéke 57°,[32] amit kvantumkémiai számítások is megerősítenek,[35-40] ezért a félértékszélességeket a 4. táblázatban látható sárga átlóból választottam $\sigma_H = 0.45$ Å és $\sigma_S = 0.63$ Å-nek. Ezután van der Waals paramétereket illesztettem a 25°C-os víz illetve 0°C-os jég sűrűségéhez és belső energiájához. Erre a modellre a későbbiekben BKd1 néven fogok hivatkozni.

5.3.2. BKd2 modell

A BKd1 modell nagy hibája, hogy túlbecsüli a dielektromos állandó értékét. Általános tapasztalat, hogy hasonló felépítésű vízmodelleknél a nagyobb átlagos dipólusmomentumhoz nagyobb dielektromos állandó tartozik. A vízben a molekulák átlagos dipóusmomentumának nagysága közvetlenül nem mérhető, közvetve, a röntgen szórási képből illetve a törésmutatóból 2.9-2.95 D-ra becsülték.[148,149] Az *ab initio* molekuladinamikai szimulációk eredményei széles tartományba esnek (2.4-3.0 D),[150-153] és az eredmény erősen függ attól, hogy hogyan osztjuk szét a teljes elektronsűrűséget az egyes molekulák között.[154] Ezért megbízható referenciaérték hiányában a klasszikus modellek nem illeszthetők az átlagos dipólusmomentumhoz, csak a dielektromos állandóhoz. A dielektromos állandó egyezését jellemzően a gázfázisú polarizálhatóságnál kisebb értékkel lehet elérni. Ez indokolható azzal, hogy a kondenzált fázisban a polarizálhatóság kisebb a gázfázisbeli értéknél a szomszéd molekulák elektronfelhőjének taszító hatása miatt. Kvantumkémiai számítások csökkenés mértékét 10% körülire becsülik, de az SWM4 modellekben ennél sokkal kisebb, ~30%-kal csökkentett polarizálhatóságot kellett alkalmazni, hogy a kísérleti dielektromos állandót megkapják. Ennek okára *Schropp* és *Tavan* világított rá.[155] A polarizálható modellek többségében egy pontszerű dipólusmomentum vagy egy rúgós töltés van, a térerősséget pedig csak ennek az egy site-nak a helyén, azaz molekulánként egy pontban határozzuk meg. Egy tipikus kondenzált fázisbeli konfigurációban azonban a térerősség az egy molekula által elfoglalt térfogaton belül is inhomogén. Ha a molekula által elfoglalt térfogatban megfelelő súlyozással átlagoljuk a térerősséget, akkor az egy pontban (*Schropp* és *Tavan* munkájában a tömegközéppontban) számolt térerősségnél kisebb értéket kapunk. Ezért ha az egy pontban számolt térerősséget használjuk a polarizálhatóságot csökkenteni kell, hogy ne kapjunk túl nagy indukált dipólusmomentumot. *Schropp* és *Tavan* $\alpha_{eff} = 0.68\,\alpha_0 = 0.98$ Å^3-t javasoltak, ami nagyon jól egyezik a két SWM4 modell dielektromos állandóhoz illesztett polarizálhatóságával (1.04 illetve 0.98 Å^3).[21,22]

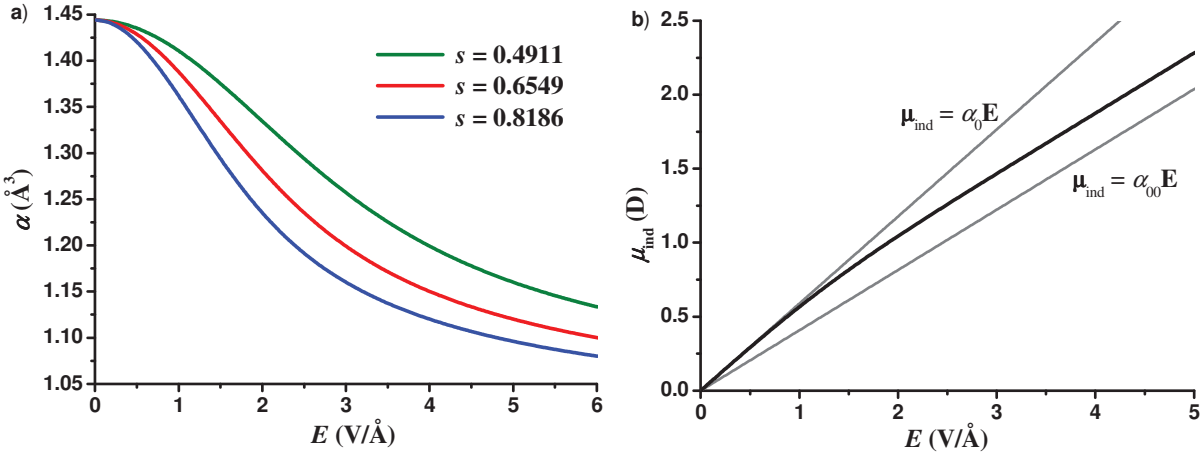
A csökkentett, de konstans polarizálhatóság helyett elegánsabb megoldásnak láttam, ha térerősség-függő polarizálhatóságot vezetek be, amely kis térerősségek esetén a gázfázisú értékhez tart, nagy térerősségek esetén pedig lecsökken. A választott függvényalak

$$\alpha(E) = \alpha_\infty + \frac{\sqrt{\pi}}{2}(\alpha_0 - \alpha_\infty)\frac{\mathrm{erf}\,(sE)}{sE} \tag{112}$$

ahol α_∞ és α_0 a végtelen nagy illetve a nulla térerősséghez tartozó polarizálhatóság, az *s* paraméter pedig azt befolyásolja, hogy a polarizálhatóság milyen gyorsan tart α_∞-hez. Az α_0 értéke adott, $\alpha_0 = 1.444$ Å^3. Az α_∞-t 1.0 Å^3-nek választottam, ez közel esik a *Schropp* és *Tavan* által javasolt effektív polarizálhatósághoz és az SWM4 modellek által használt értékhez. Az indukált dipólusmomentumot a

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha(E)\mathbf{E} = \alpha_\infty \mathbf{E} + \frac{\sqrt{\pi}}{2}(\alpha_0 - \alpha_\infty)\frac{\mathrm{erf}(sE)}{sE}\mathbf{E} \tag{113}$$

összefüggés adja meg. A 17. ábrán látható az $\alpha(E)$ függvény különböző *s* értékeknél, illetve az indukált dipólusmomentum a térerősség függvényében. Utóbbi kis térerősségeknél a $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha_0 \mathbf{E}$ egyeneshez illeszkedik, míg nagy térerősségek esetén a $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha_\infty \mathbf{E}$ egyenessel párhuzamos.



17. ábra: a) a polarizálhatóság térerősség-függése különböző *s* paramétereknél
b) az indukált dipólusmomentum térerősség-függése

Az $\alpha(E)$ illetve $\mu(E)$ függvények alakja elméletileg nem meghatározott, csupán néhány fizikai evidenciából származó követelménynek kell eleget tennie: $\mu(E)$-nek szigorúan monoton növekednie kell, illetve $E \to 0$ határértékben $\alpha(E)$-nek 1.444 Å^3-höz kell tartania. Az $E \to \infty$ határértékre nincs igazán fizikai megkötés, hiszen a molekula nagyon nagy térerősség hatására ionizálódik. Az általam választott függvényben nagy térerősségeknél a polarizálhatóság tart egy konstans értékhez, az indukált dipólusmomentum pedig lineárisan nő. A szintén térerősség-függő polarizálhatóságot használó COS/D modellben nagy térerősségeknél μ válik konstanssá, a polarizálhatóság pedig $\alpha \sim 1/E$ függvény szerint 0-hoz tart.[20] A parametrizálás során ugyanakkor törekedni kell arra, hogy a modellt értelmes

körülmények között használva lehetőleg ne kerüljön az $\alpha(E)$ függvény nagy térerősségű tartományába. (A COS/D modellre ez már szobahőmérsékletű vízben sem teljesül.)

Térerősség-függő polarizálhatóság esetén az indukált dipólusmomentumok létrehozásához szükséges munkát nem lehet az egyszerű (3) kifejezéssel számolni, hanem el kell végezni az

$$U_{self} = \int_0^{\mu'} E(\mu) d\mu = \int_0^{E'} E \frac{d\mu(E)}{dE} dE \tag{114}$$

integrált. ((3) is ebből jön ki, amennyiben $\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}$). Az indukált dipólusmomentum (113) kifejezését behelyettesítve az integrál analitikusan kiszámolható

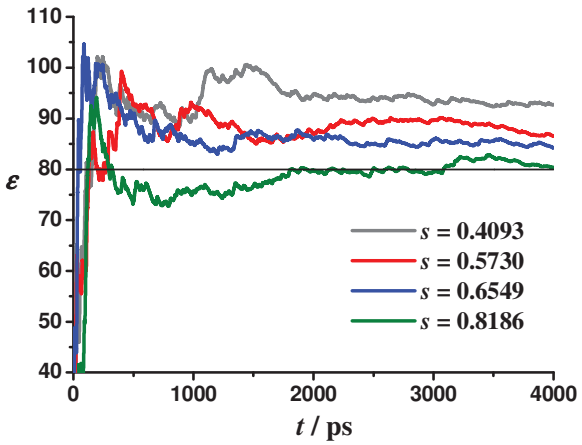
$$U_{self} = \frac{1}{2}\left(\alpha_\infty E^2 + (\alpha_0 - \alpha_\infty) \frac{1 - \exp(-s^2 E^2)}{s^2} \right) \tag{115}$$

(A COS/D modellben ezt az integrálást rosszul végezték el és hibás kifejezéssel számolják az energiát).

A BKd2 modellben[141] megtartottam a BKd1 modell geometriai paramétereit és a Gauss töltéseloszlások félértékszélességeit. Az *A*, *B* és *C* van der Waals paramétereket szintén a szobahőmérsékletű víz és a 0 °C-os jég sűrűségéhez illetve belső energiájához illesztettem, a polarizálhatóság csökkenését befolyásoló *s* paramétert pedig a víz dielektromos állandójához. Az 5. táblázatban és a 18. ábrán látható, hogy a várakozásoknak megfelelően az *s* paraméter növelésével az indukált dipólusmomentum, az átlagos polarizálhatóság és a dielektromos állandó is csökken. Amikor a dielektromos állandó eléri a kísérleti értéket, akkor az átlagos polarizálhatóság 1.28 Å^3, azaz nem lépünk át az $\alpha(E)$ függvény nagy térerősségű határesetébe, amikor is $\alpha \approx \alpha_\infty$ = 1.0 Å^3 lenne.

5. táblázat. Az *s* paraméter hatása BKd2 modell dielektromos tulajdonságaira

s (Å/V)	$\langle\mu\rangle$ (D)	$\langle\alpha\rangle$ (Å^3)	ε
0.4093	2.604	1.384	93
0.5730	2.567	1.342	87
0.6549	2.550	1.321	84
0.8186	2.527	1.280	80



18. ábra: a BKd2 modell dielektromos állandója különböző *s* értékeknél

5.3.3. BKd3 modell

A BKd2 modellben a polarizálhatóság csökkentését (részben) azzal indokoltuk, hogy kondenzált fázisban az elektronfelhő átrendeződése gátoltabb a szomszédos molekulák elektronfelhőjének taszító hatása miatt. Ez az effektus klasszikus modellben is megfogható. A van der Waals kölcsönhatási függvény az, amelyik kis távolságoknál az elektronfelhők átfedéséből származó taszítást, nagy távolságoknál pedig az elektronfelhő fluktuációi által keletkező dipólusmomentumok közötti vonzást igyekszik leírni. Amikor a molekula polarizálódik, átrendeződik az elektronfelhő és megváltozik a molekulák közötti van der Waals kölcsönhatás is. Ezért fizikailag reális, ha a van der Waals kölcsönhatási paramétereket egy olyan mennyiséghez csatoljuk, amelyik (a klasszikus mechanika keretein belül) az elektronfelhő átrendeződését jellemzi.

Fluctuating charge típusú modelleknél már található példa ilyen jellegű csatolásra. A TIP4P-FQ, az SPC-FQ[82] és az újabb, TIP4P-QDP[83] modellnek is létezik olyan változata,[156,157] amelyben a Lennard-Jones potenciál paraméterei nem konstansok, hanem a negatív site-on lévő töltés nagyságától függenek. Az $U(r) = Ar^{-12} - Cr^{-6}$ alakban felírt Lennard-Jones paraméterekre

$$\begin{aligned} A &= A_0 + A_1 \cdot Q_{avg,ij} + A_2 \cdot Q_{avg,ij}^2 \\ C &= C_0 + C_1 \cdot Q_{avg,ij} + C_2 \cdot Q_{avg,ij}^2 \end{aligned} \tag{116}$$

ahol $Q_{avg,ij} = (Q_{M,i} + Q_{M,j})/2$, a két kölcsönható molekula negatív site-jain lévő töltések átlaga. A van der Waals paraméterek $Q_{M,i}$-hez csatolása miatt természetesen megváltozik az erők és a nyomástenzor kifejezése is, de mivel a rendszer energiája egyébként is függött a $Q_{M,i}$ töltésektől, a megfelelő kifejezések levezetése elvi problémát nem okoz. A *fluctuating charge* típusú modellek a síkra korlátozott polarizálhatóság miatt fizikailag nem reálisak, és az eredményeik sem igazán jók. A fenti csatolás bevezetése azonban látványosan javít a folyadék-gőz egyensúlyi tulajdonságokon,[156,157] ahol a polarizáció minél jobb leírása különösen fontos.

A pontszerű dipólus illetve *charge-on-spring* modellekben természetes választás a van der Waals paramétereket az indukált dipólusmomentumokhoz csatolni. A BKd3 modellben a van der Waals kölcsönhatásokat $U(r) = Ar^{-10} - Cr^{-6}$ függvény írja le, az A és C paraméterek indukált dipólusokhoz csatolása után a rendszer potenciális energiája:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\mathbf{E}_i^0\boldsymbol{\mu}_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{T}_{ij}\boldsymbol{\mu}_j + \sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{\mu}_i^2}{2\alpha} + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\left[\frac{A_{ij}(\boldsymbol{\mu}_i,\boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^{10}} - \frac{C_{ij}(\boldsymbol{\mu}_i,\boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^{6}}\right] \tag{117}$$

ahol q_i a permanens töltéseket, $\boldsymbol{\mu}_i$ az indukált dipólusokat $\mathbf{E}_i^0$ a permanens töltésektől származó térerősséget jelöli, $\mathbf{T}_{ij}$ a dipól tenzor. Az i és j molekulák közötti van der Waals kölcsönhatás A és C paramétere ezen két molekula indukált dipólusától ($\boldsymbol{\mu}_i$ és $\boldsymbol{\mu}_j$) függ. Az indukált dipólusmomentumok „egyensúlyi" értékére $\partial U / \partial \boldsymbol{\mu}_i = 0$, ezt a (117) energia-kifejezésre alkalmazva

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha\left[\mathbf{E}_i^0 + \sum_{j\neq i}^{N}\mathbf{T}_{ij}\boldsymbol{\mu}_j - \sum_{j\neq i}^{N}\left(\frac{1}{r_{ij}^{10}}\frac{\partial A_{ij}}{\partial \boldsymbol{\mu}_i} - \frac{1}{r_{ij}^{6}}\frac{\partial C_{ij}}{\partial \boldsymbol{\mu}_i}\right)\right] \tag{118}$$

adódik. A zárójelben az első két tag összege nem más, mint a teljes elektromos térerősség ($\mathbf{E}_i$), a harmadik tag nélkül visszakapjuk a szokásos $\boldsymbol{\mu}_i = \alpha\mathbf{E}_i$ formulát. A van der Waals paraméterek indukált dipólusmomentum függése miatt egy fiktív elektromos tér jelenik negatív előjellel, azaz csökkentve a polarizációt. Ez a fiktív elektromos tér annál nagyobb, minél kisebb a molekulák közötti távolság, ezért csak kondenzált fázisokban jelentős, gáz fázisban gyakorlatilag nulla. Azaz pontosan azt az effektust fejezi ki klasszikus mechanikai eszközökkel, hogy a kondenzált fázisban a közvetlen szomszédok elektronfelhőjének taszító hatása miatt csökken a polarizálhatóság. A BKd3 modellben a van der Waals paraméterekre a

$$A_{ij} = A_0 + A_2\frac{\boldsymbol{\mu}_i^2 + \boldsymbol{\mu}_j^2}{2} \quad \text{és} \quad C_{ij} = C_0 + C_2\frac{\boldsymbol{\mu}_i^2 + \boldsymbol{\mu}_j^2}{2} \tag{119}$$

formulákat választottam, így az indukált dipólusmomentumra az alábbi kifejezés adódott

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha\left[\mathbf{E}_i - \boldsymbol{\mu}_i\sum_{j\neq i}^{N}\left(\frac{A_2}{r_{ij}^{10}} - \frac{C_2}{r_{ij}^{6}}\right)\right] \tag{120}$$

A BKd3 modell geometriája és töltések félértékszélessége megegyezik a BKd1 modellével. $\alpha = 1.444$ Å^3, hiszen most a polarizáció csökkenését nem a polarizálhatóság csökkentésével érjük és, mint a BKd2 modellben, hanem a van der Waals paraméterek indukált dipólusmomentumokhoz csatolásával. Az A_0, A_2, C_0 és C_2 paramétereket a víz dielektromos állandójához illetve a sűrűség-hőmérséklet függvényhez illesztettem. Utóbbi különösen fontos szerepet tölt be a vízmodellek parametrizálásában, amit a későbbiekben

részletesen elemzek. A BKd1, BKd2 és BKd3 modellek paramétereit a 6. táblázat foglalja össze, teljesítményük pedig a COS illetve SWM4 modellekkel összehasonlítva az 5.4. fejezetben kerül bemutatásra.

6. táblázat: A BKd modellek paraméterei

		BKd1	BKd2	BKd3
Geometria	d_{OH} (Å)	0.9572	0.9572	0.9572
	θ_{HOH} (°)	104.52	104.52	104.52
	d_{OM} (Å)	0.2667	0.2667	0.2667
Elektrosztatika	Q_H (e)	0.605	0.605	0.605
	Q_S (e)	-1.210	-1.210	-1.210
	σ_H (Å)	0.450	0.450	0.450
	σ_S (Å)	0.630	0.630	0.630
Polarizáció	α_0 (Å^3)	1.444	1.444	1.444
	α_∞ (Å^3)	-	1.000	-
	s (Å/V)	-	0.81857	-
van der Waals kölcsönhatás	A (kJ/mol)	420000	252000	-
	B (Å^{-1})	3.66	3.46	-
	C (kJ Å^6/mol)	3500	3930	-
	A_0 (kJ Å^{10}/mol)	-	-	409000
	A_2 (kJ Å^{10}/mol/D^2)	-	-	12000
	C_0 (kJ Å^6/mol)	-	-	4000
	C_2(kJ Å^6/mol/D^2)	-	-	-500

5.3.4. Egy változó méretű modell[158]

Ahogy az 5.4.5. fejezetben látni fogjuk, még a legjobb vízmodelleknek is gondot okoz az egyik jégmódosulat, a nagy nyomáson (>5 GPa) stabil jég VII sűrűségének becslése. A vízben valamint az alacsonyabb nyomású jégfázisokban egy vízmolekulának négy közvetlen szomszédja van, többé-kevésbé tetraéderes elrendezésben, és az oxigén-oxigén távolságok sem térnek el jelentősen. Ezzel szemben a jég VII kristályban az oxigének egy szabályos tércentrált köbös rácson helyezkednek el, minden oxigénnek nyolc egyenlő távolságra lévő szomszédja van. Ezek közül néggyel hidrogénkötést képez, azonban a másik néggyel jelentős van der Waals taszítás lép fel, amit nem kompenzál a hidrogénkötésből adódó elektrosztatikus vonzás (úgynevezett kontakt párok). A jég VII-ben ezért a vízmolekulák környezete kiugróan eltér a többi kondenzált fázisbeli környezettől, ezért becsülik rosszul még a legjobb vízmodellek is a jég VII kristály sűrűségét.

Modellfejlesztési szempontból nézve a probléma az, hogy a normál körülmények között illesztett van der Waals kölcsönhatás a jég VII-ben az kontakt párok miatt túlságosan

taszító, ezért kapunk a kísérletinél kisebb sűrűséget. Erre megoldást jelentene, ha a jég VII fázisban egy kevésbé taszító van der Waals potenciált használnák. E mögött egy olyan fizikai kép húzódik meg, hogy a jég VII-ben az egy molekulára eső térfogat, azaz a molekulák mérete jóval kisebb, mint a többi fázisban. A molekula méretét klasszikus potenciáloknál a van der Waals kölcsönhatási függvény paramétereivel szokták összekapcsolni, Lennard-Jones potenciál esetén például a σ paraméterrel. Exponenciális taszításnál a méret nem rendelhető közvetlenül az egyik paraméterhez, de például lehet arányos a van der Waals kölcsönhatási függvény minimumához tartozó távolsággal. A jég VII-ben kisebb a vízmolekuláink mérete, így rövidebb távolságnál van a van der Waals potenciál minimuma, azaz kisebb a taszítás.

Azonban egy modell paraméterei nem függhetnek attól, hogy milyen fázisban használjuk, ezért a következő megoldást alkalmaztam. Minden molekulához hozzárendeltem egy [0,1] intervallumba eső a molekula méretét jellemző paramétert (γ), két molekula közötti van der Waals kölcsönhatását pedig a

$$V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \gamma_{ij}\phi_1(\mathbf{r}_{ij}) + (1-\gamma_{ij})\phi_2(\mathbf{r}_{ij}) \tag{121}$$

egyenlettel definiáltam, ahol $\gamma_{ij} = (\gamma_i + \gamma_j)/2$, ϕ_2 a „nem összenyomott” ($\gamma \approx 0$) ϕ_1 pedig a „teljesen összenyomott” ($\gamma \approx 1$) molekulák közötti kölcsönhatás. A ϕ függvények alakja a szokásos (111) volt (exponenciális taszítás és r^{-6} vonzás). A γ paramétert egy minden molekulára külön számítható a méretet/összenyomottságot jellemző mennyiséghez kell kapcsolni. Egy MD szimulációban a molekulára ható erők nagyobb része kioltja egymást a vektori összegzésnél, a tömegközéppontra ható eredő erő abszolút értékben jóval kisebb, mint az egyes erők abszolút értékeinek összege. Az „összenyomottság” jellemzéséhez külön kell számolnunk a molekula tömegközéppontja felé mutató, taszító jellegű erőket, melyek összenyomják a molekulát, illetve tömegközépponttól kifelé mutató, vonzó jellegű erőket, melyek csökkentik az összenyomottságot. Ez az erők molekulapáronként számolásánál egyszerűen megtehető, csak skalárisan össze kell szorozni a két molekula site-jai között ható $\mathbf{f}_{iajb}$ erőt az $(\mathbf{r}_{ij}/|r_{ij}|)$ egységvektorral. Taszító jellegű erő esetén a skalárszorzat pozitív. Ezért az *i*-edik molekulára ható teljes összenyomó erő így definiálható:

$$CF_i = \sum_{j\neq i}^{N}\sum_{a,b}\mathbf{f}_{iajb}\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|} \tag{122}$$

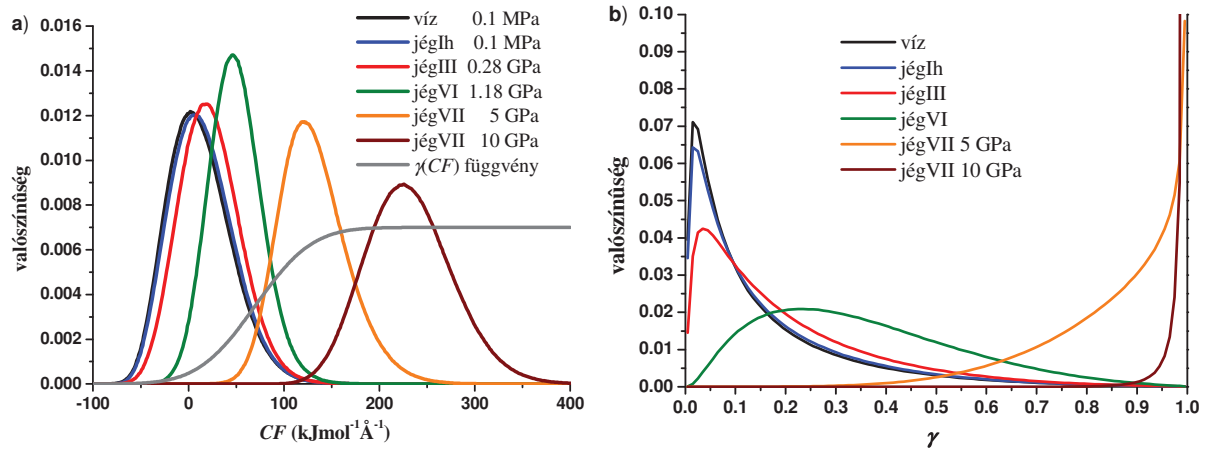
(A *CF* rövidítés a *compressing force*-ból ered.) A (122) egyenlet normálás nélkül az *i*-edik molekula hozzájárulását adja a viriálhoz (gyakorlatilag a nyomáshoz). A normálás növeli a

kevés, erősen kölcsönható szomszédos molekula szerepét és lecsökkenti a nagyszámú, de gyengén kölcsönható távoli molekula hatását.

A CF_i aktuális értéke lehet pozitív és negatív is, különböző az egyes molekulákra és változik az időben. A CF eloszlásával jól lehet jellemezni a fázis „összenyomottságát", amint azt a 19.a) ábra is mutatja. Az 1 bar nyomású víz illetve jég fázisokban a CF átlaga nulla körül van, a nagyobb nyomású jegekben pedig a külső nyomás növekedésével nő. Az alacsony nyomású fázisokban $\gamma \approx 0$, míg a nagy nyomású jég VII fázisban $\gamma \approx 1$ kell legyen, ezért a molekulák méretét a CF_i függvényében a

$$\gamma_i = 0.5\left[1 + erf\left((CF_i - G)H\right)\right] \tag{123}$$

egyenlettel adtem meg, ahol G és H illesztendő paraméterek. A (123) függvény a végleges G és H paraméterekkel szintén látható az 19.a) ábrán.



19. ábra: a) a CF eloszlása különböző fázisokban; b) a méretet jellemző γ paraméter eloszlása

A modell geometriai és elektrosztatikai paraméterei megegyeztek a BKd1 modellével (6. táblázat), a polarizálhatóság konstans 1.444 $Å^3$ volt. A nagy nyomásokon érvényes ϕ_1 potenciált a jég VII fázis sűrűség-nyomás függvényéhez illesztettem, az alacsony nyomásokon érvényes ϕ_2-t pedig a víz és a hexagonális jég sűrűségéhez és belső energiájához. A (123) függvény G és H paramétereit úgy választottam, hogy a közepes nyomású jég III és jég VI kristály sűrűsége is megfelelő legyen.

Az eredmények a 7. és 8. táblázatokban láthatók. A modell az alacsony és nagy nyomású fázisok sűrűségét is megfelelő pontossággal megadja, a legnagyobb hiba 1.4%, valamint jól becsüli a víz és hexagonális jég belső energiáját is. A γ méretparaméter eloszlásán látszik (19.b) ábra), hogy a vízben illetve hexagonális jégben a többnyire a ϕ_2

potenciál mozgatja a molekulákat, a jég VII-ben nagy nyomásokon pedig a ϕ_1. A jég VI fázisban a van der Waals kölcsönhatás ϕ_1 és ϕ_2 közötti.

7. táblázat: Különböző fázisok sűrűsége (ρ), belső energiája (U), átlagos dipólusmomentuma (μ), és átlagos γ paramétere. Zárójelben a kísérleti értékek szerepelnek.

	víz	jég Ih	jég III	jég VI
P (MPa)	0.1	0.1	280	1180
T (K)	298	273	250	225
U (kJ/mol)	-42.6 (-41.5)	-49.0 (-48.8)	-51.7	-51.2
ρ (g/cm^3)	0.999 (0.997)	0.919 (0.917)	1.154 (1.165[159])	1.391 (1.373[160])
$\langle\mu\rangle$ (D)	2.672	2.771	2.835	2.799
$\langle\gamma\rangle$	0.158	0.166	0.201	0.352

8. táblázat: a jég VII fázis tulajdonságai a nyomás függvényében. A hőmérséklet 300 K.

P (GPa)	5	10	15	20	25
ρ (g/cm^3)	1.720	1.912	2.038	2.140	2.228
ρ_{expt} (g/cm^3)[161]	1.740	1.885	2.019	2.143	2.256
U (kJ/mol)	-47.1	-44.5	-38.7	-32.2	-25.5
$\langle\mu\rangle$ (D)	2.778	2.881	2.949	3.002	3.048
$\langle\gamma\rangle$	0.852	0.995	1.000	1.000	1.000

Ennek a méretváltozáson alapuló modellnek két hátránya is van. Az egyik a nem egzakt, csak kis időlépésekre alkalmazható algoritmus (az erők számolásához szükség van a γ_i értékekre, de a γ_i-k a CF_i-ken keresztül függenek az erőktől).[158] A másik pedig, hogy nem tiszta víz szimulációjára csak akkor használható, ha valamilyen módon definiáljuk víz-egyéb atom/molekula kölcsönhatásokat, amit nehéz a szokatlan alakú víz-víz van der Waals kölcsönhatásokkal egységes rendszerbe illeszteni. Ezért ennek a modellnek a továbbfejlesztésével illetve részletesebb vizsgálatával nem foglalkoztam.

5.4. A COS, SWM4 és BKd modellek tesztelése

A legtöbb polarizálható vízmodelleknél a szerzők leginkább csak a paraméter-illesztéshez használt, ezért pontosan becsült tulajdonságokat közölték, és a modellek teljesítményének részletesebb vizsgálatára a későbbiekben sem került sor. Ezért saját modelljeinket, illetve az utóbbi időben fejlesztett, ígéretesnek tűnő *charge-on-spring* típusú modelleket alaposan teszteltem, a szobahőmérsékletű víz tulajdonságai mellett vizsgáltam a modellek viselkedését a hőmérséklet függvényében, a különböző jégfázisok sűrűségét, a

folyadék-gőz egyensúlyi görbéket illetve a fagyáspontot is. A tulajdonságok meghatározásához alkalmazott módszereket a 3.5. fejezetben részletesen bemutattam, ezért ebben a fejezetben csak az eredményeket diszkutálom. Ezek az eredmények nemcsak azért fontosak, mert így valós képet kaptunk a modellek teljesítményéről, hanem azért is, mert rámutattak, hogy a paraméterillesztésnél mely tulajdonságokat érdemes előtérbe helyezni.

5.4.1. Szobahőmérsékletű víz tulajdonságai

A szobahőmérsékletű víz tulajdonságait a BKd, COS/G és SWM4 modellekkel a 9. táblázatban láthatjuk. Összehasonlításképpen a legjobb nem polarizálható modell, a TIP4P/2005 eredményeit is feltüntettem. A víz sűrűsége és belső energiája az illesztendő tulajdonságok között volt mind a hét modellre. A belső energia kísérleti értékénél a -43.5 kJ/mol a 2.2 fejezetben kifejtett „klasszikus határérték", a BKd1 és BKd3 modellek energiája ehhez van közel. A sűrűségeknél érdemes megjegyezni, hogy a COS modellekben az elektrosztatikus kölcsönhatásokat eredetileg reakciótér módszerrel kezelték és így illesztették a sűrűséget, míg én következetesen az Ewald összegzést használtam.

9. táblázat: a szobahőmérsékletű víz tulajdonságai a BKd, COS és SWM4 modellekkel

	U (kJ/mol)	ρ (g/cm^3)	D (10^{-9} m^2/s)	ε	C_p (J/K/mol)	α_p (10^{-4} K^{-1})	κ_T (10^{-6} bar^{-1})
expt	-41.5 (-43.5)	0.997	2.3	78	75.3	2.56	45.3
BKd1	-42.8	1.002	2.33	102	90	4.35	41
BKd2	-41.6	0.999	2.97	80	86	5.30	41
BKd3	-43.6	0.997	2.43	76	89	2.21	45
COS/G2	-41.6	1.003	2.02	106	128	4.87	40
COS/G3	-41.4	1.006	2.55	105	97	6.75	38
SWM4-DP	-41.6	0.995	2.41	75	97	5.94	41
SWM4-NDP	-41.5	0.997	2.44	74	96	7.05	40
TIP4P/2005	-47.7	0.997	2.06, 2.49	58	88	2.8	46

A fajhőt mindegyik modell túlbecsüli, de ez általánosan igaz a klasszikus vízmodellekre, és csak a hidrogén mozgásának kvantumos jellegét figyelembe véve lehet korrigálni.[70] A kompresszibilitás és a diffúziós állandó értékek elfogadhatóak, tekintve hogy ezekre nem történt direkt illesztés. Jelentős különbség a modellek között csak a dielektromos állandóban van. A BKd2, BKd3 és SWM4 modellek illesztve lettek a dielektromos állandóhoz, a BKd1 és a COS modellek azonban nem. Ez látszik az eredményeken is, a dielektromos állandóhoz nem illesztett modelleknél jelentős a hiba. A COS modellek kapcsán

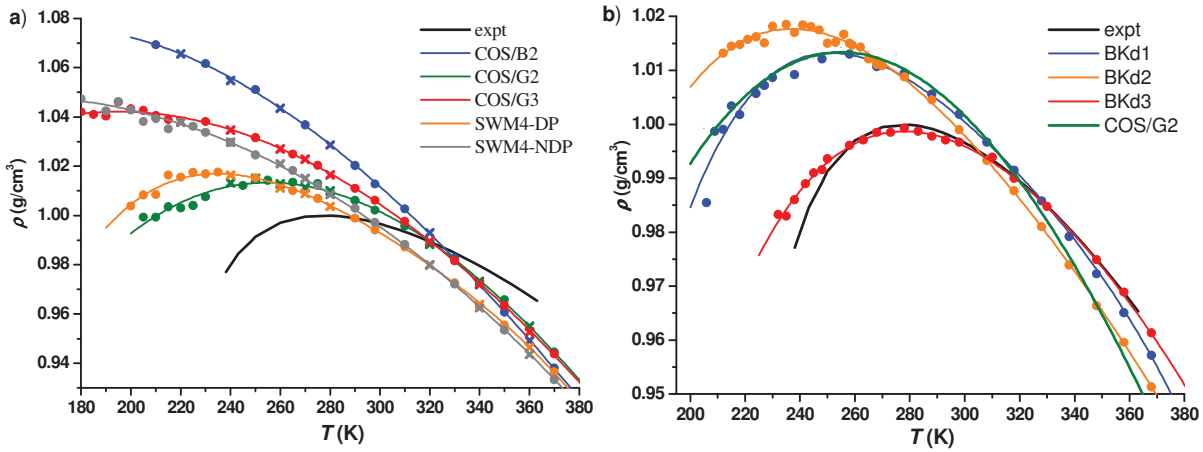
kiderült, hogy a reakciótérrel illetve Ewald összegzéssel számolt dielektromos állandó jelentősen különbözik egymástól (88 illetve 106), ezért véleményem szerint a dielektromos állandó számolásakor mindig az egzakt Ewald összegzést kell(ene) használni. Ha csak a szobahőmérsékletű víz 9. táblázatbeli tulajdonságait nézzük, akkor a TIP4P/2005 a rossz dielektromos állandója és az alacsony belső energia miatt alulmarad a polarizálható modellekkel szemben. A paraméterillesztéssel kapcsolatban az a következtetés vonható le, hogy a szobahőmérsékletű dielektromos állandóhoz feltétlenül illeszteni kell a modellt, még akkor is, ha ez nagyon számításigényes (a dielektromos állandó megbízható számításához hosszú trajektóriák szükségesek.)

5.4.2. Sűrűség-hőmérséklet függvény

A víz talán legismertebb anomális tulajdonsága, hogy sűrűsége nem monoton változik a hőmérséklet függvényében, hanem 4 °C-on maximuma van (*temperature of maximum density*, TMD). A nem polarizálható modellek vizsgálata során kiderült, ez az anomália kvalitatíve szinte minden vízmodellel leírható, azonban a sűrűségmaximum helyében és értékében jelentős eltérések vannak.[48] Meg kell megjegyezni, hogy a sűrűségek és a TMD is érzékeny a hosszútávú kölcsönhatások pontos kezelésére, illetve alacsony hőmérsékleten hosszú futások szükségesek, hogy a sűrűség sokaságátlaga konvergáljon. Ezért a TMD pontos meghatározására csak az utóbbi 20 évben volt lehetőség.

A COS, SWM4 és BKd modellek sűrűség-hőmérséklet függvényét a 180-370 K hőmérséklet-tartományban számoltam ki. Alacsony hőmérsékleten és a TMD közelében sűrűbben 3-5 K-enként, magasabb hőmérsékleten 10 K-enként végeztem szimulációkat. Az eredmények rendszerméret-függetlenségét úgy igazoltam, hogy a szimulációk egy részét 300, másik részét 432 molekulával végeztem. Az így kapott sűrűség-hőmérséklet függvények a 20. ábrán láthatók.

A vizsgált polarizálható modellek sűrűség-hőmérséklet függvénye (a BKd3 kivételével) túl meredek, a sűrűségmaximum jóval alacsonyabb hőmérsékletnél van, mint a kísérleti 277 K, a maximális sűrűség pedig nagyobb, mint 1.000 g/cm^3. Az általam meghatározott illetve az irodalomban korábban közölt sűrűségmaximumokat a 10. táblázat foglalja össze.



20. ábra: a) a COS és SWM4 modellek sűrűség-hőmérséklet függvénye b) a BKd modellek sűrűség-hőmérséklet függvénye. A körök a 432, a keresztek a 300 molekulával végzett szimulációk eredményei, a folytonos vonalak a szimulációval maghatározott pontokra illesztett harmad- illetve negyedfokú görbék.

A COS/B2 és SWM4-NDP modellek sűrűségmaximuma a vizsgált hőmérséklet-tartományon kívül esik. A $\rho(T)$ függvény alakjából feltételezhető a sűrűségmaximum létezése, melynek helye az illesztett polinomok alapján meghatározható, de ez az értékek inkább csak becslés, mivel egy ~40 K-es extrapoláción alapul. A COS/G3 és SWM4-DP modellek eredménye valamelyest jobb, de még mindig jelentősen különbözik a kísérletitől. Az SWM4 és COS modellek közül egyértelműen a COS/G2 modellé a legjobb sűrűség-hőmérséklet függvény. A 20.b) ábrán ezért ezt a modellt hasonlítottam össze a BKd modelljeinkkel. (Felhívnám a figyelmet arra, hogy az 20.a) és b) ábra sűrűségtengelyének skálája különbözik!) A BKd2 modell a COS/G2-höz nagyon hasonló eredményeket ad a 300 K alatti régióban, ennél magasabb hőmérsékleten pedig jobbat, hiszen a sűrűsége kevésbé meredeken csökken a növekvő hőmérséklettel. A BKd2 modell $\rho(T)$ függvénye a BKd1-énél kissé rosszabb, habár szobahőmérsékletű tulajdonságokban a BKd2 a jobb. Ez jól mutatja a szélesebb állapotjelző-tartományt átfogó parametrizálás szükségességét. A BKd3 modellt a sűrűség-hőmérséklet függvényhez (is) illesztettem, ennek eredményeként itt csak 250 K-nél alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik érezhető eltérés a kísérletitől. Megjegyzendő, hogy a TIP4P/2005 modell szintén nagyon pontosan leírja kísérleti sűrűség-hőmérséklet függvényt, 250 K alatti hőmérsékleteken még a BKd3-nál is pontosabb eredményeket ad.[8,64]

A BKd modellek $\rho(T)$ függvénye a Gauss töltéseloszlásoknak köszönhetően magas hőmérsékleteken kevésbé meredek, mint a COS és SWM4 modelleké. A magyarázathoz tekintsünk egy rendszert 298 K-en, ahol a van der Waals kölcsönhatásból adódó taszítást az elektrosztatikus kölcsönhatások összességében vonzó hatása egyenlíti ki. Ha ezt az elektrosztatikus vonzást ponttöltések helyett Gauss töltésekkel hozzuk létre, akkor ehhez a

ponttöltéseknél nagyobb abszolút értékű Gauss töltésekre van szükség (a (64) egyenlet szerint ugyanis két Gauss töltés között kisebb a kölcsönhatási energia, mint két ugyanakkora ponttöltés között). Növelve a rendszer hőmérsékletét a töltések távolabb kerülnek egymástól, de nagyobb abszolút értékű Gauss töltések közötti vonzás kisebb mértékben fog csökkenni, mint a ponttöltések közötti.

10. táblázat: klasszikus vízmodellek sűrűségmaximuma

Nem polarizálható modellek			Polarizálható modellek		
	TMD (K)	ρ_{TMD} (g/cm^3)		TMD (K)	ρ_{TMD} (g/cm^3)
SPC[59]	228[48]	1.008	TIP4P-FQ[82]	280[162]	1.004
SPC/E[4]	241[163]	1.012	PPC[15]	278[15]	1.004
TIP3P[5]	182[48]	1.038	BSV[16]	278[164]	1.10
TIP4P[5]	253[48]	1.008	GCP[24]	255[24]	1.013
TIP4P-Ew[7]	**274**[7]	**1.000**	AMOEBA[25]	292[165]	0.999
TIP4P/2005[8]	**278**[8,64]	**1.001**	**iAMOEBA**[55]	**277**[55]	**0.997**
TIP4P/2005f[28]	**280**[28]	**1.000**	COS/B2[18]	170[49]	1.076
TIP4PQ/2005[69]	**278**[72]	**1.001**	COS/G2[19]	256[49]	1.014
TIP4P/Ice[166]	295[48]	0.994	COS/G3[19]	210[49]	1.039
TIP4Q[167]	**275**[167]	**0.999**	SWM4-DP[21]	229[49]	1.017
TIP5P[9]	285[168]	0.989	SWM4-NDP[22]	165[49]	1.045
TIP5P-Ew[10]	282[10]	1.004	BKd1[146]	256[49]	1.013
			BKd2[141]	237[49]	1.018
			BKd3[49]	**278**[49]	**0.999**

A 10. táblázatban félkövérrel jelöltem azokat a modelleket, ahol direkt illesztés történt a sűrűség-hőmérséklet függvényre. Habár a TIP5P-Ew, a PPC és a TIP4P-FQ direkt illesztés nélkül is jól adja a TMD-t, ez csak szerencsés véletlen, e modellek sűrűség-hőmérséklet függvénye[10,15,162] gyakorlatilag csak ebben az egy pontban illeszkedik a kísérleti görbére. Amennyiben azt szeretnénk, hogy a modellünk helyes sűrűség-hőmérséklet függvényt adjon, akkor erre közvetlenül illesztenünk kell, csak a szobahőmérsékletű tulajdonságokhoz illesztés nem garantálja a modell helyes viselkedését szélesebb hőmérséklet-tartományban még egy olyan alapvető tulajdonságra sem, mint a sűrűség.

5.4.3. Gáz fázis tulajdonságai

Klaszterek

Az 1-6 molekulából álló vízklaszterek alacsonyabb energiájú konformereinek kötési energiáját, illetve dimer esetén a geometriát leíró két paramétert tartalmazza a 11. táblázat a kvantumkémiai eredményekkel összehasonlítva A polarizálhatóság, amint az el is várható, jelentősen javít a klaszterek tulajdonságain a TIP4P/2005 modellhez képest. Minden a

11. táblázatban szereplő polarizálható modell dipólusmomentuma nem polarizált állapotban megegyezik a kísérleti értékkel (1.855 D). Amennyiben ez nem teljesülne (például COS/B2 modell), akkor a klaszterek tulajdonságai is jelentősen rosszabbak lennének.

11. táblázat: a BKd, COS és SWM4 modellek klasztereinek kötési energiája (E / kJ/mol) a dimer oxigén-oxigén távolsága (d_{OO} / Å) és karakterisztikus szöge (θ / °), a kvantumkémiai számítások (QC) eredményeivel összehasonlítva

		QC	BKd1	BKd2	BKd3	COS/G2	COS/G3	SWM4 -DP	SWM4 -NDP	TIP4P/ 2005
dimer	E	-20.92[36] -20.71[35] -20.67[38] -20.92[40]	-20.82	-20.82	-22.41	-21.00	-20.50	-21.68	-21.55	-28.71
	d_{OO}	2.907[38] 2.933[38] 2.915[40] 2.895[40] 2.911[169]	2.866	2.853	2.815	2.809	2.865	2.822	2.828	2.770
	θ	57.8[169]	56.6	56.5	56.6	74.6	51.3	70.2	70.7	49.0
trimer	E	-61.92[41] -63.9[42] -66.1[43]	-61.41	-61.25	-66.23	-59.65	-57.81	-60.41	-60.03	-76.98
tetramer	E	-115.6[43]	-106.2	-105.6	-112.6	-105.6	-102.3	-105.5	-105.0	-128.3
pentamer	E	-151.8[43]	-140.7	-139.6	-148.6	-138.6	-136.9	-139.9	-139.1	-167.3
prism	E	-192.0[43] -183.2[44]	-184.2	-182.3	-194.9	-180.7	-173.0	-179.7	-178.9	-216.5
cage	E	-191.6[43] -182.9[44]	-183.2	-181.6	-193.5	-180.7	-174.7	-181.0	-180.1	-218.0
book	E	-190.8[43] -181.2[44]	-179.2	-177.5	-188.9	-177.4	-173.3	-178.3	-177.6	-212.4
cyclic	E	-187.4[43] -178.9[44]	-173.8	-172.1	-183.2	-170.6	-169.5	-172.7	-171.7	-204.2

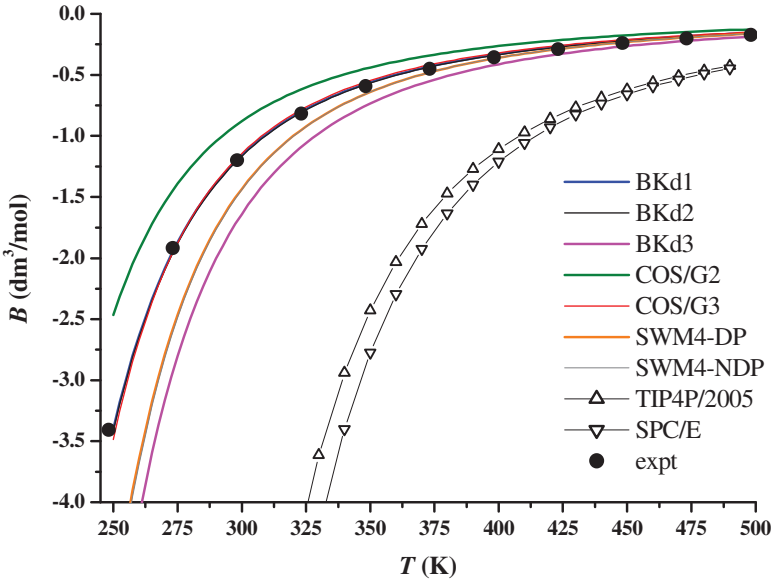
A dimer kötési energiájára a különböző magas szintű kvantumkémiai számítások egységes eredményt adnak (-20.8 ± 0.2 kJ/mol). Ehhez képest a SWM4 dimerek kötési energiája kicsit, a BKd3 dimeré viszont jelentősen alacsonyabb. Az oxigén-oxigén távolságok tekintetében a kvantumkémiai eredmények között már nagyobb az eltérés, a BSSE-nek (*basis set superposition error*) és az alkalmazott bázis méretének is jelentős a hatása.[38,40] Az mindenesetre megállapítható, hogy a klasszikus modellekkel, még a polarizálhatókkal is rövidebb oxigén-oxigén távolságokat kapunk. A BKd1 és BKd2 modellek relatíve nagyobb O-O távolsága az exponenciális taszításnak köszönhető. A dimer karakterisztikus szögét csak

a BKd modellek becsülik pontosan, a COS/G2 és SWM4 modellek 70° körüli karakterisztikus szöge pontatlan potenciális-energia felületre utal.

A nagyobb klaszterek kötési energiáira a BKd3 és COS/G3 kivételével hasonló értékeket adnak a polarizálható modellek, a hexamerek kötési energiái *Losada* és *Leutwyler* kvantumkémiai számításaival[44] mutatnak jó egyezést. A *Xantheas* által meghatározott kötési energiák[43] ennél körülbelül 10 kJ/mol-lal mélyebbek, a BKd3 modellel kapott kötési energiák ezekhez az értékekhez esnek közel. A COS/G3 modell szisztematikusan magasabb kötési energiákat ad. A hexamerek energiasorrendjében a COS/G3 és SWM4 modellek felcserélik a *prism* és a *cage* konformert. A sorrendcsere önmagában még nem lenne nagy hiba, mivel ennek a két konformernek közel azonos az energiája, azonban ezeknél a modelleknél az energiakülönbség is jelentős (> 1 kJ/mol). A COS/G3-nál ráadásul *book* konformer is alacsonyabb energiájú a *prism*-nél. A klaszterekre összességében a BKd1 és BKd2 modellek adják a legjobb eredményeket.

Második viriál együttható

A 21. ábrán látható a vizsgált modellek második viriál együtthatója a hőmérséklet függvényében. A polarizálható modellek mellett az SPC/E és a TIP4P/2005 eredményét is feltüntettem. A nem polarizálható modellek erősen alulbecsülik a második viriál együtthatót, mivel a konstans 1.855 D-nál nagyobb dipólusmomentum miatt a két molekulából álló konfigurációk energiája alacsony lesz a (38) integrálban. Általános tapasztalat, hogy nem polarizálható modellekre a második viriál együttható hibája arányos a modell permanens dipólusmomentumával.[74,170]



21. ábra: a második viriál együttható hőmérsékletfüggése

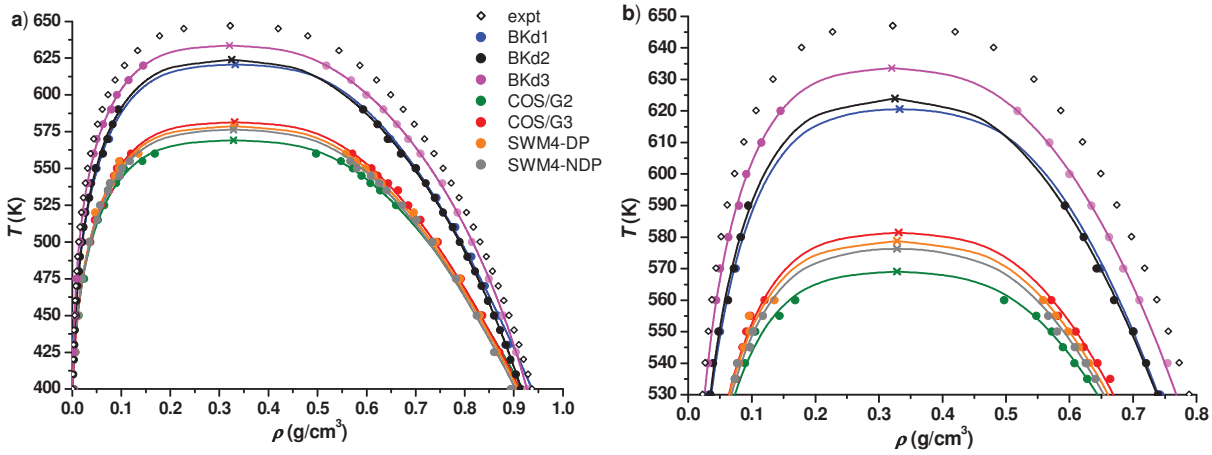
A BKd1 és BKd2 modellek eredménye tökéletesen egyezik a kísérletivel, habár egyiket sem illesztettem sem a második viriál együtthatóhoz, sem a dimer teljes potenciális-energia felületéhez. Mindkét modell exponenciális taszítást használ, és a dimer energiája és geometriája is nagyon hasonló (11. táblázat). A GCPM modell is nagyon pontosan becsüli a második viriál együtthatót,[89,90] és ennek dimere is BKd1-hez hasonló tulajdonságokkal rendelkezik.[24,56] Ezek alapján úgy tűnik, hogy a második viriál együtthatót direkt illesztés nélkül is megkaphatjuk, ha dimer kötési energiáját 20.7-20.8 kJ/mol értékre, az O-O távolságot pedig 2.85-2.87 Å-re állítjuk be (exponenciális taszítást használó modellek esetén!) A BKd3 modellben az exponenciális taszítás helyett, r^{-10}-es taszítás van, a dimer energiája mélyebb, az O-O távolság pedig rövidebb, ezzel összhangban a második viriál együttható becslése is pontatlanabb.

A két SWM4 modell szinte pontosan ugyanazokat a kísérletinél alacsonyabb értékeket adja a viriálra, míg a COS/G2 modell viriálja a kísérletinél magasabb. Ebből is látható, hogy a polarizáció bevezetése önmagában nem garantálja a gázfázisú tulajdonságok pontos becslését. A COS/G3 modell viriál együtthatója a pontatlan klaszter eredmények ellenére nagyon jó, ami valószínűleg annak a következménye, hogy a potenciális energia felület hibái szerencsésen kioltják egymást a (38) konfigurációkon végigfutó integrálban.

5.4.4. Folyadék-gőz egyensúly

Egyensúlyi folyadék- és gőzsűrűségek, kritikus pont

Az egyensúlyi sűrűségeket a hőmérséklet függvényében a szokásos módon ábrázolva 22. ábrán mutatom be. A pontok a szimuláció eredményei, a folytonos vonalak az (52) és (53) egyenletek alapján illesztett folyadék- és gőzsűrűségek, az extrapolált kritikus pontot x jelöli.



22. ábra: a COS, SWM4 és BKd modellek folyadék-gőz egyensúlyi görbéi

A ponttöltést használó modellek (COS és SWM4) jelentősen alulbecsülik a folyadék- és túlbecsülik a gőzsűrűségeket, különösen magasabb hőmérsékleten. Az irodalomból ismert még néhány polarizálható, ponttöltést használó modell (SPC/P, TIP4P/P, SCPDP, DC, BSV) folyadék-gőz egyensúlyi görbéje, amelyek ugyanezt a viselkedést mutatják.[171-176] Habár a BKd modellek szintén alulbecsülik az egyensúlyi folyadék-sűrűségeket, ezek szignifikánsan jobbak, mint az COS és SWM4 modellek eredményei. Az állapotjelzők kritikus pontbeli értékét a 12. táblázat foglalja össze.

12. táblázat: a COS, SWM4 és BKd modellek kritikus pontja

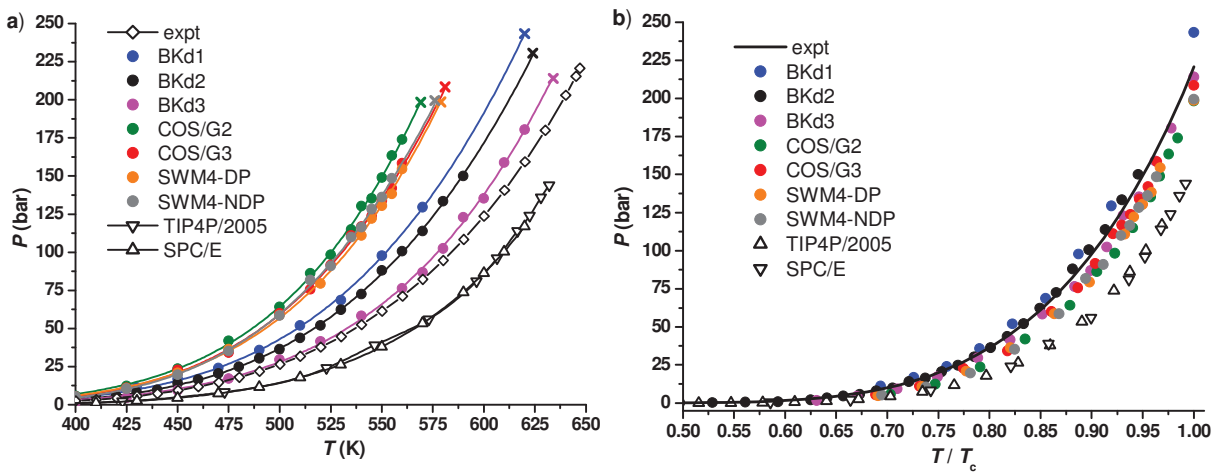
	T_c (K)	ρ_c (g/cm^3)	P_c (bar)
expt	647	0.322	220
COS/G2	569	0.329	198
COS/G3	581	0.331	208
SWM4-DP	579	0.329	199
SWM4-NDP	576	0.329	199
BKd1	620	0.333	243
BKd2	624	0.325	231
BKd3	634	0.320	214
TIP4P/2005	640	0.310	146

Erős korreláció figyelhető meg a víz 1 bar nyomáshoz tartozó sűrűség-hőmérséklet függvényén a magas hőmérsékletű rész meredeksége és a kritikus hőmérséklet között. A COS és SWM4 modelleknél ez a meredekség nagyon nagy, ennek megfelelő a kritikus hőmérséklet nagyon alacsony, ~70 K-nel alacsonyabb a kísérletinél. A BKd1-2 modelleknél a meredekség kisebb, a kritikus hőmérséklet is közelebb van a valóshoz (~25 K az eltérés), a legjobb kritikus hőmérséklete pedig a BKd3 modellnek van, amelynél a $\rho(T)$ függvény magas hőmérsékleten gyakorlatilag megegyezik a kísérletivel. A kritikus pont szempontjából $\rho(T)$ függvény meredeksége az érdekes, nem a konkrét sűrűség értékek. Erre példa a BKd1 és BKd2 modell, az előbbi sűrűségei 300 K felett nagyobbak, (20.b) ábra), de a két függvény meredeksége közel azonos, és a kritikus hőmérsékleteik is gyakorlatilag megegyeznek. A $\rho(T)$ függvény alacsony hőmérsékletű viselkedése sem számít, lásd a COS/G2 modellt; a ponttöltést használó modellek közül ennek a legalacsonyabb kritikus hőmérséklete, annak ellenére, hogy alacsony hőmérsékleten a legjobb $\rho(T)$ függvényt adja.

A kritikus sűrűség minden modellel jól becsülhető, a BKd2 és BKd3 modellek egy kicsit jobbnak tűnnek ebből a szempontból. Tapasztalataim szerint a kritikus hőmérséklet nem érzékeny az extrapolációhoz használt (52) és (53) egyenletekben figyelembe vett tagok számára, a kritikus sűrűség azonban igen, melynek hibája ezért ±0.06 g/cm^3. A 12. táblázatbeli sűrűségek így a kísérletivel jól egyezőnek tekinthetők.

Egyensúlyi gőznyomás

Az SPC/E és TIP4P/2005 modellek alulbecsülik a gőznyomást (23.a) ábra), ez a legnagyobb hiányosságaik egyike. A második viriál együttható mellett a gőznyomás az a tulajdonság, ahol a polarizáció bevezetésétől lényeges javulás várható a nem polarizálható modellekhez képest. Ez igaz is a kritikus hőmérsékletet legpontosabban becsülő BKd3 modellre. A BKd1 és BKd2 modellek túlbecsülik a gőznyomást, a hiba abszolút értékben a nem polarizálható modellekéhez hasonló nagyságú. A BKd1 és BKd2 modellek nagyobb gőznyomása azonban fizikailag reálisabb, mivel e modellek kritikus hőmérséklete alacsonyabb a kísérletinél, és ugyanakkora kritikus nyomás esetén alacsonyabb kritikus hőmérséklethez magasabb gőznyomásoknak kell tartozni. A COS és SWM4 modellek gőznyomása sokkal nagyobb a kísérletinél, de a jóval alacsonyabb kritikus hőmérséklet miatt ez várható is.

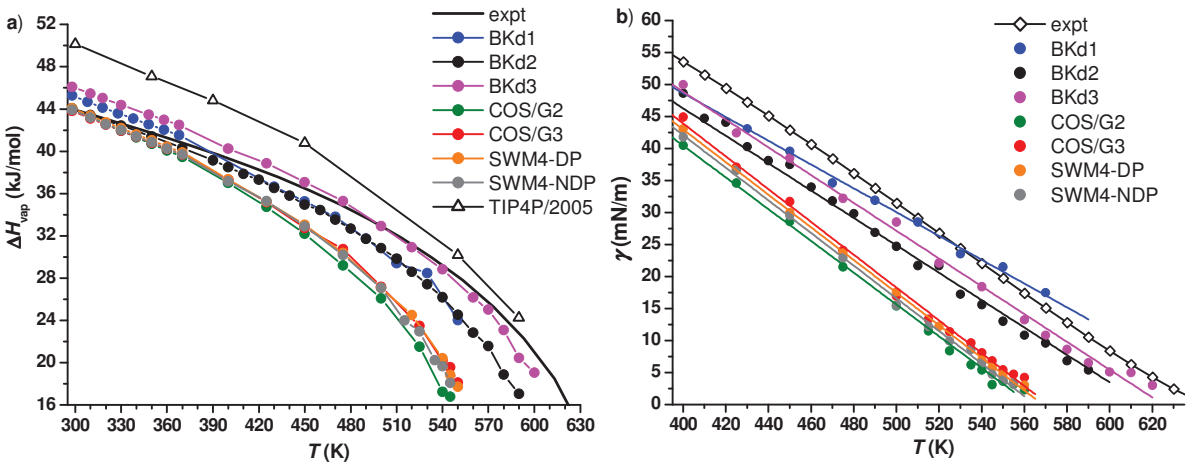


23. ábra: a) az egyensúlyi gőznyomás valós hőmérsékleti skálán b) az egyensúly gőznyomás a redukált hőmérséklet függvényében. Az x a kritikus pontot jelöli.

A gőznyomást a valós hőmérséklet helyett a redukált hőmérséklet (T / T_c) függvényében ábrázolva (23.b) ábra) a polarizálható és nem polarizálható modellek közötti különbség jól látható. A polarizálható modellek eredményei a kísérleti görbe körül helyezkednek el, ami azt jelenti, hogy a kísérletitől nagyobb gőznyomásuk konzisztens az alacsonyabb kritikus hőmérsékletükkel. Ha a kritikus hőmérsékletek pontosak lennének, akkor a gőznyomások is jól illeszkednének a kísérletihez (lásd BKd3 modell). Az SPC/E és TIP4P/2005 modellek ezzel szemben a nagyon pontos kritikus hőmérsékletük ellenére alulbecsülik a gőznyomást.

Párolgáshő

A 24.a) ábrán látható a párolgáshő hőmérséklet-függése, amely minden modellre meredekebben csökken a kísérletinél, de Gauss töltések használata esetén kevésbé meredek, mint a ponttöltéseknél. A nagyobb meredekség miatt nem lehet egyszerre a szobahőmérsékletű párolgáshő és a kritikus hőmérséklet is pontos. A szobahőmérsékletű párolgáshőhöz (44 kJ/mol) illesztett modellek kritikus hőmérséklete így alacsonyabb, a hiba a COS és SMW4 modelleknél ~70 K, a BKd1-2 modelleknél a kisebb meredekség miatt csak ~25 K. A TIP4P/2005 modell párolgáshője a *polarization self energy* (lásd 15. oldal) miatt a szobahőmérsékleten sokkal magasabb a kísérletinél (50.2 kJ/mol), így a kritikus hőmérséklet közel lehet a kísérletihez. Ha a parametrizáláskor elhagynánk a *polarization self energy*-t, akkor a párolgáshő szobahőmérsékleten lenne pontos, és a kritikus hőmérsékletet alulbecsülnénk, ahogy az az SPC, TIP4P és TIP5P modellek esetén történik.[62,73,74,168,170,177] Ezek kritikus hőmérséklete a COS és SWM4 modelleknek hasonló. A BKd3 modell a két véglet között helyezkedik el, a szobahőmérsékletű párolgáshő kicsit magas, a kritikus hőmérséklet pedig kicsit alacsony.



24. ábra: a) a párolgáshő hőmérséklet-függése. b) a felületi feszültség hőmérséklet-függése.

Felületi feszültség

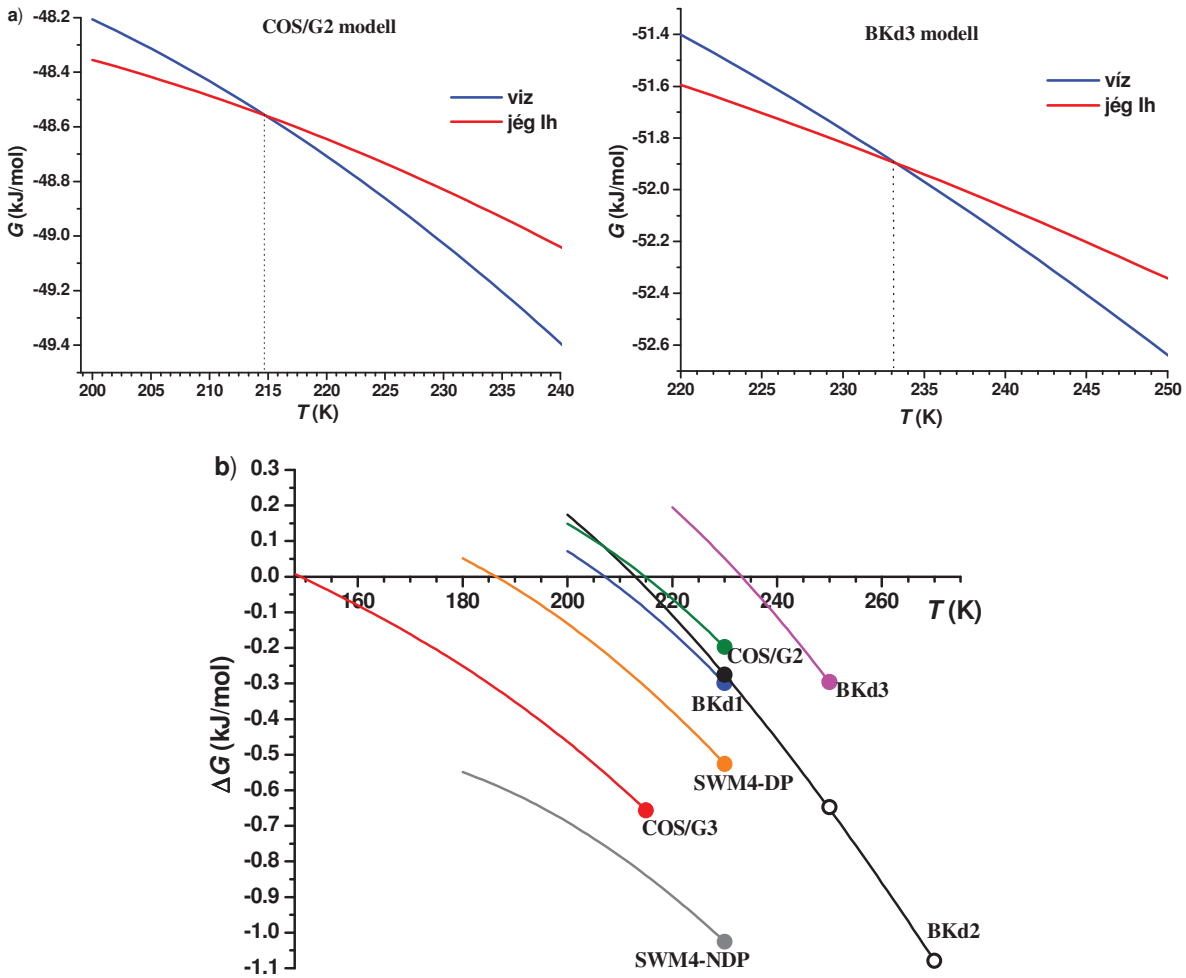
Amint az a 24.b) ábrán látható, a modellek felületi feszültség-hőmérséklet függvényei közel lineárisak. Valójában van egy inflexiós pont ezen a függvényen, azonban ennek a finom effektusnak a szimulációval történő meghatározásához a jelen munkában alkalmazottnál nagyobb rendszerre lenne szükség.[178] A BKd1 modell $\gamma(T)$ függvénye 530 K-nél metszi a kísérleti görbét, a többi modell $\gamma(T)$ függvénye párhuzamos a kísérletivel. Az alacsony kritikus hőmérsékletnek megfelelően a felületi feszültségek is alacsonyabbak, a hiba arányos

a kritikus hőmérséklet becslésében elkövetett hibával. A többi folyadék-gőz egyensúlyi tulajdonsághoz hasonlóan itt is BKd3 modell eredményei a legjobbak, a hiba ~4 mN/m a teljes hőmérséklet-tartományban.

5.4.5. Fagyáspont és jég fázisok sűrűsége

A 3.5. fejezetben bemutatott fagyáspont-számítási módszerek a termodinamikai integrálást választottam. Ehhez első lépésben egy referencia modellt kell választani, melynek fagyáspontja ismert. A COS/G3 modellhez a SPC/E-t (T_m = 215 K[52,66,67]), a BKd3-hoz a TIP4P/2005-t (T_m = 250 K[52,66,67]), a többi modellhez a TIP4P-t használtam (T_m = 230 K[52,66,67,132,179]). A BKd2 modell esetén a TIP4P referencia mellett a TIP4P/2005-ből illetve a TIP4P/Ice-ból (T_m = 270 K[66,67]) kiindulva is megismételtem a fagyáspont meghatározását, hogy ellenőrizzem a szabadenergia-számítás pontosságát. A referencia-modell fagyáspontján termodinamikai integrálással meghatároztam a vizsgált modell víz és hexagonális jég fázisának szabadentalpia-különbségét. A különbség meghatározásához nincs szükség a referencia modell fagyáspontbeli szabadentalpiájának ismeretére, elegendő annyit tudnunk, hogy a fagyásponton vagyunk, amikor is a folyadék és szilárd fázis szabadentalpiája megegyezik. Amennyiben a referencia modell szabadentalpiája is ismert, akkor nem csak szabadentalpia-különbséget, hanem abszolút szabadentalpiát is lehet számítani.[144] Ezután a szabadentalpia, illetve a szabadentalpia-különbség hőmérséklet-függését a (62) Gibbs-Helmholtz egyenlet numerikus integrálásával határoztam meg. A 25.a) ábrán a szabadentalpia-hőmérséklet függvények láthatók két modellre, a 25.b) ábrán pedig a víz és jég szabadentalpia-különbsége. A pontok a termodinamikai integrálással meghatározott ΔG értékeket jelentik a referencia-modellek fagyáspontján.

Próbálkoztam a COS/B2 modell fagyáspontjának meghatározásával is, de a termodinamikai integrálás során nagy λ értéknél (0.9306) a szilárd fázis megolvadt. Ekkor a rendszer már gyakorlatilag a COS/B2 potenciál szerint mozog, azaz a COS/B2 modell jég fázisa nem stabil a referenciaként használt SPC/E fagyáspontján, 215 K-en. Homogén fázisú szimulációkból megállapítottam, hogy 170 K-nél magasabb hőmérsékleten a jég 2 ns alatt megolvad. Korábbi tapasztalatok szerint homogén MD szimulációkban a jég ~90 K-nel a tényleges fagyáspontja felett olvad meg, ezért joggal feltételezhető, hogy a COS/B2 modell fagyáspontja 100 K alatt van.



25. ábra: a) víz és jég Ih fázisok szabadentalpia-hőmérséklet függvénye a COS/G2 és BKd3 modellekkel
b) a víz-jég Ih szabadentalpia-különbség a hőmérséklet függvényében

Az SWM4-NDP modell $\Delta G(T)$ függvényéből látható, hogy a fagyáspont biztosan 120 K alatt van, és valószínű, hogy ΔG a teljes hőmérséklet-tartományban negatív. Azaz 1 bar-on a víz fázis minden hőmérsékleten stabilabb, mint a hexagonális jég, és fagyáspont nem létezik. Ez nem zárja ki a folyadék-szilárd egyensúlyi pont létezését 1 bar-on egy másik jégfázissal (leginkább a jég II jön szóba), de erősen feltételezhető, hogy az SWM4-NDP modell fázisdiagramja kvalitatíve hibás. *Gladich és Roeselová* szintén meghatározták az SWM4-NDP modell fagyáspontját *free surface* módszerrel és a mi eredményünknek ellentmondó 185±10 K-t kaptak.[180] Azonban ilyen alacsony hőmérsékleten a jég olvadása már (szimulációs léptékben nézve) nagyon lassú lehet, ezért nem állapítható meg egyértelműen, hogy a jég teljesen megolvadna-e vagy sem. *Gladich és Roeselová* munkájában egy 40 ns hosszúságú trajektóriát vizsgált, a rács 185 K-en nem omlott össze, de keletkeztek benne erősen rendezetlen részek. Ez a példa is mutatja, hogy fagyáspont-számításra direkt módszerek csak magasabb hőmérsékleteken alkalmasak, ahol egy reális hosszúságú trajektórián megtörténik az olvadás illetve fagyás.

A BKd, COS és SWM4-DP modellekre a fagyáspontot sikerült meghatározni, ezek a fázisegyensúlyhoz tartozó egyéb tulajdonságokkal együtt a 13. táblázatban vannak összefoglalva.

13. táblázat: a COS, SWM4 és BKd modellek víz-jég Ih fázisegyensúlyi tulajdonságai. Az olvadáspontot T_m jelöli, a *v* és *j* indexek a víz illetve jég fázisra utalnak.

	expt	BKd1	BKd2	BKd3	COS/G2	COS/G3	SWM4-DP	TIP4P/2005
T_m (*K*)	273.15	207	213	233	215	149	186	250
ρ_v (g/cm^3)	0.999	0.993	1.013	0.983	1.003	1.034	0.990	0.993
ρ_j (g/cm^3)	0.917	0.926	0.927	0.921	0.945	0.926	0.927	0.921
H_v (kJ/mol)		-44.01	-41.82	-42.45	-42.67	-46.87	-44.79	-44.75
H_j (kJ/mol)		-46.25	-44.95	-46.20	-45.15	-47.93	-46.38	-49.58
ΔH (kJ/mol)	6.01	2.24	3.13	3.74	2.49	1.06	1.58	4.83
ΔS (J/Kmol)	22.0	10.8	14.7	16.1	11.6	7.1	8.5	19.3
dp/*dT* (bar/K)	-135	-83	-89	-130	-105	-35	-69	-135
TMD (K)	277	251	237	278	255	195	235	277
T_m – TMD (K)	4	44	24	45	40	46	49	27
ΔH (273 K)	6.01	4.73	5.05	5.34	4.96		4.53	5.67
ΔS (273 K)	22.0	21.3	22.7	22.4	21.8		21.4	22.6

A polarizálható modellek közül a víz-jég Ih fázisegyensúlyi tulajdonságokat a BKd3 modell becsüli a legjobban, de még ez is jelentősen elmarad a TIP4P/2005-től. A fagyáspont minden modell esetén alacsony, a hiba akár 120 K is lehet (COS/G3), az olvadáshő és olvadási entrópia is pontatlan. Az alacsony olvadáspont miatt a fázisegyensúlyi sűrűségek kísérletivel történő szigorú összehasonlításának nincs igazán értelme. A COS/G2 modell 0.945 g/cm^3-es jég sűrűsége, illetve a COS/G3 modell 1.034 g/cm^3-es víz sűrűsége viszont nyilvánvalóan túl nagy. *Vega* és munkatársai azt találták, hogy TIP4P típusú nem polarizálható modellekre a TMD és a fagyáspont közötti különbség ~24 K, TIP5P típusúakra pedig ~11 K.[48] Polarizálható modellekre ez az érték ~45 K, de a korreláció kevésbé szigorú (lásd BKd2 modell). A TMD és a fagyáspont közötti különbség minden esetben jóval nagyobb a valós 4 K-nél.

Felmerül a kérdés, hogy mi áll a polarizálható modellek alacsony olvadáspontjának hátterében. A 13. táblázat utolsó két sorában a kísérleti fagyásponton számított entalpia- és entrópiakülönbségek láthatóak. (A COS/G3 modell jege homogén NPT szimulációban is megolvad ezen a hőmérsékleten) Az entrópiakülönbségek jól egyeznek a kísérletivel, a gond a túl kicsi entalpiakülönbség. A 273 K-en számolt víz-jég entalpiakülönbség jól korrelál a fagyásponttal, ezért vízmodellek parametrizálásakor ezt érdemes figyelembe venni, hiszen a fagyásponttal ellentétben ez egy egyszerűen egy gyorsan számolható mennyiség.

Ha a polarizálható modellekből a sűrűség-hőmérséklet függvényük (20. ábra) alacsony hőmérsékletű régiója alapján a következő rangsor állítható fel: a legrosszabb a COS/B2 (legnagyobb meredekség, nagy sűrűségek) és az SWM4-NPD, őket követik sorrendben a COS/G3, SWM4-DP, BKd2, majd a COS/G2 és BKd1 (ezek nagyon hasonlóak), végül a legjobb a BKd3. A fagyáspontok pontosan ugyanezt a sorrendet követik, és még az is teljesül, hogy a $\rho(T)$ függvény alacsony hőmérsékletű régiójában hasonló modelleknek (BKd2, BKd1 és COS/G2) hasonló a fagyáspontja. A $\rho(T)$ magas hőmérsékletű része ugyanakkor nem mutat korrelációt a fagyásponttal.

A tetragonális elemi cellával rendelkező jégfázisok sűrűségei a 14. táblázatban láthatók. Az alacsony olvadáspont miatt a COS/G3 és SWM4-NDP modellek jég Ih kristálya nem szimulálható 273 K-en. A jég Ih sűrűségek a COS/G2 kivételével megfelelő pontosságúak. A COS/G2 és az SWM4-NDP modellek jég III fázisa kissé sűrű, a jég VI fázis pedig kissé híg a COS/G3 és SWM4-NDP modellekkel, de ez eredmények összességében elfogadhatóak.

14. táblázat: különböző jégfázisok sűrűségei a COS, SWM4 és BKd modellekkel

	jég Ih	jég III	jég VI	jég VII	jég VII	jég VII
T (K)	273	250	225	300	300	300
P (GPa)	0	0.28	1.18	5	10	20
expt	0.917[50]	1.165[159]	1.373[160]	1.740[161]	1.885[161]	2.143[161]
BKd1	0.916	1.167	1.371	megolvad	1.803	2.024
BKd2	0.917	1.164	1.372	megolvad	megolvad	megolvad
BKd3	0.915	1.161	1.381	1.672	1.830	2.032
COS/G2	0.933	1.183	1.379	1.571	1.745	1.935
COS/G3	megolvad	1.160	1.339	megolvad	1.716	1.889
SWM4-DP	0.912	1.172	1.351	megolvad	1.730	1.906
SWM4-NDP	megolvad	1.181	1.338	1.572	1.720	1.893
TIP4P/2005	0.915	1.160	1.380	1.641	1.782	1.957

A nagy nyomású jég VII fázisban azonban súlyos hibák jelentkeznek. A jég VII kristály nem stabil a BKd2 modellel, valamint 5 GPa nyomáson megolvad a BKd1, COS/G3 és SWM4-NDP modellekkel is. 10 és 20 GPa-on a nagy nyomás ugyan stabilizálja a kristályt, de a sűrűsége jelentősen kisebb a kísérletinél. A relatív hiba a COS és SWM4 modellekre 8-12 %, a BKd1 és BKd3 modellek hibája körülbelül fele ekkora. Összességében a vizsgált polarizálható modellek közül egyedül a BKd3 ad megfelelő eredményt valamennyi jégfázis sűrűségére.

5.4.6 Tanulságok

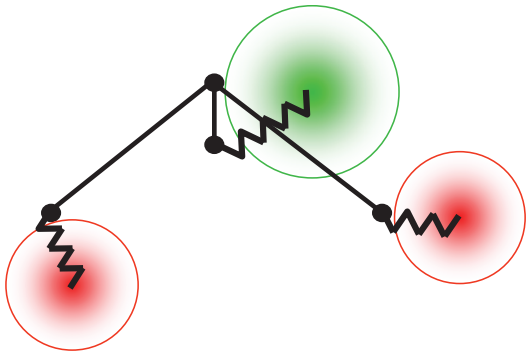
A COS, SWM4 és BKd modellek részletes teszteléséből az alábbi következtetéseket lehetett levonni. A polarizálhatóság miatt a gáz fázishoz kapcsolódó tulajdonságok (klaszterek, második viriál együttható, gőznyomás) jelentősen javulnak a TIP4P/2005 modellhez képest, kondenzált fázisban azonban a TIP4P/2005 még mindig kétségtelenül jobb (különösen igaz ez a sűrűség-hőmérséklet függvényre és a fagyáspontra). A BKd modellek, főképp a BKd3 egyértelmű előrelépést jelentenek a COS és SWM4 modellekhez képest. A BKd modellek jobb teljesítménye a Gauss töltéseloszlásoknak illetve az exponenciális taszításnak köszönhető.

A vízmodellek parametrizálásával kapcsolatban is fontos következtetéseket lehetett levonni. A dielektromos állandót és a víz sűrűség-hőmérséklet függvényét mindenképp figyelembe kell venni, különben esetleges, hogy ezek a tulajdonságok illeszkednek-e a kísérleti értékekhez. A $\rho(T)$ függvény kulcsfontosságú, mivel a folyadék-gőz egyensúlyi tulajdonságok e függvény magas hőmérsékletű részének meredekségével, a víz-jég Ih fázisegyensúlyi tulajdonságok pedig a $\rho(T)$ függvény alacsony hőmérsékletű részével állnak erős korrelációban. Ezért ha a $\rho(T)$ függvény megfelelő, akkor a folyadék fázist két oldalról határoló fázisegyensúlyi görbék is megfelelőek lesznek. Ezen kívül érdemes a szobahőmérsékletű párolgáshőt a kísérletinél nagyobbra választani, a fagyáspont szempontjából pedig érdemes figyelni a 0°C-n számolt víz-jég entalpiakülönbségre.

5.5. A BK3 vízmodell

Amint az előző fejezetben láttuk, a BKd3 modell jelentős előrelépés a COS és SWM4 modellekhez képest, azonban kondenzált fázisban még mindig nem éri el a nem polarizálható TIP4P/2005 modell szintjét. Ezért felmerült a kérdés, hogy hogyan lehetne a BKd modelleket továbbfejleszteni. Korábban próbálkoztunk a van der Waals kölcsönhatást leíró függvény variálásával. Módosítottuk a függvényalakot, de ekkor a vízmolekula egyéb molekulákkal történő kölcsönhatásának leírása válik nehézkessé, és az eredmények sem javulnak számottevően. A függvényalak megtartása mellett hozzácsatoltuk az eredetileg konstans van der Waals paramétereket egy dinamikai változóhoz (BKd3 modell). Ez ugyan látványos javulást hozott az eredményekben, de azok még mindig nem érték el a kívánt szintet.

Ezért a BK3 modellben az elektrosztatikus kölcsönhatásokra helyeztük a hangsúlyt, a korábban használt egy helyett három indukált dipólusmomentummal írva le a polarizációt. Gyakorlatban ez azt jelentette, hogy nem csak a negatív, hanem a pozitív töltések is egy rúgóval a molekula egy fix pontjához vannak kapcsolva (26. ábra). Pozitív töltéseknél a fix pontok a hidrogén atomok, negatív töltésnél pedig egy pont a molekula szimmetriatengelyén az oxigén és a hidrogének között. (A nem polarizált molekula TIP4P töltéselrendeződésű.) A teljes polarizálhatóságot szét kellett osztani a 3 töltés között. Ha ezt a kémiai intuíciónk alapján tesszük meg, akkor a polarizációnak csak egy kis hányadát rendelnénk a pozitív töltésekhez, a nagyobb rész a negatív töltésre kerülne. A töltések szerepe azonban a molekula körüli elektromos tér létrehozására, illetve a más molekulák által keltett elektromos térrel való kölcsönhatás leírása. Ebből a szempontból a három töltés egyenrangú szerepet játszik, ezért a polarizációt a töltések nagyságának abszolút értékével arányosan osztottuk szét, azaz a negatív töltésre a teljes polarizáció fele, a pozitív töltésekre pedig a negyede került. Ez azzal az előnnyel is jár, hogy a rúgók megnyúlása közel ugyanakkor lesz.



26. ábra: A BK3 vízmodell sematikus ábrája

Mivel alapvetően kondenzált fázisokra koncentráltunk az OH kötéshosszt megnöveltük a gázfázisbeli 0.9572 Å-ről 0.9750 Å-re. Különböző mérési eredmények alapján az átlagos kötéshossz ekörül az érték körül van a vízben.[50] A kötésszöget nem változtattuk, mivel tapasztalataink szerint ennek gyakorlatilag nincs hatása a termodinamikai tulajdonságokra. A töltések nagyságát és az M site távolságát az oxigéntől most is úgy határoztam meg, hogy a nem polarizált molekula kvadrupólusmomentumai legkisebb négyzetes értelemben a legközelebb legyenek a gázfázisú kísérleti értékekhez, miközben a dipólusmomentumot 1.855 D-on (a gázfázisú kísérleti érték) rögzítettem. A van der Waals kölcsönhatást exponenciális taszítással és r^{-6}-os vonzással írtam le.

A modellben így öt illesztendő paraméter maradt, a Gauss töltéseloszlások félértékszélességei és az *A*, *B*, *C* van der Waals paraméterek. Az előző fejezetben leírt tapasztalatok alapján a paraméterillesztésnél az elsődleges cél a kísérleti sűrűség-hőmérséklet függvény reprodukálása volt. A polarizálhatóságot a BKd2 modellhez hasonlóan a dielektromos állandóhoz terveztem illeszteni, de kiderült, hogy erre nincs szükség, ugyanis a kísérleti gázfázisú polarizációt (1.44 $Å^3$) használva a BK3 modell szobahőmérsékletű

dielektromos állandója megegyezik a kísérleti értékkel. A sűrűség-hőmérséklet függvény mellett a parametrizálásnál figyeltem, hogy a hexagonális jég sűrűsége, a víz-jég entalpiakülönbség 273 K-en, a szobahőmérsékletű víz diffúziós állandója és a dimer kötési energiája és geometriája is megfelelő legyen, de ezekre nagyobb hibakorlátot engedtem meg. A diffúziós állandó tapasztalataim szerint erősen korrelál a belső energiával. A belső energiát egyáltalán nem illesztettem, annak értékét tulajdonképp az határozta meg, hogy mikor kapunk megfelelő diffúziós állandót. A modell paramétereit a 15. táblázat foglalja össze, ahol a polarizálatlan molekula multipólusmomentumai is láthatóak a kísérletivel összehasonlítva.

15. táblázat: a BK3 modell paraméterei és multipólus-momentumai

		BK3	kísérlet
Geometria	d_{OH} (Å)	0.9750	0.9572[a], 0.96-0.985[b]
	θ_{HOH} (°)	104.52	104.52[a], 105-110[b]
	d_{OM} (Å)	0.2667	
Elektrosztatika	Q_H (e)	0.584	
	Q_S (e)	-1.168	
	σ_H (Å)	0.400	
	σ_S (Å)	0.710	
Polarizáció	α (Å^3)	1.44	1.44[a]
	α_H (Å^3)	0.36	
	α_S (Å^3)	0.72	
van der Waals kölcsönhatás	A (kJ/mol)	322000	
	B (Å^{-1})	3.56	
	C (kJ·Å^6/mol)	3320	
Multipólus-momentumok	μ (D)	1.855	1.855
	Q_{XX} (DÅ)	2.660	2.626
	Q_{YY} (DÅ)	-2.335	-2.493
	Q_{ZZ} (DÅ)	-0.325	-0.134

[a] gáz fázisú érték[75,147]
[b] kondenzált fázisbeli értékek [47,50]

A polarizálhatóság illetve dielektromos állandó kapcsán már említettem *Schropp* és *Tavan* munkáját,[155] amelyben megmutatták, hogy miért kell kondenzált fázisban a gázfázisúnál kisebb polarizálhatóságot alkalmazni. A molekulán belül a térerősség inhomogén, ennek ellenére azt csak egy pontban számoljuk ki (illetve annyi pontban, ahány indukált dipólus van a modellben), ahelyett hogy az egész molekula térfogatára átlagolnánk. MD szimulációkból kimentett konfigurációk vizsgálatával megállapították, hogy a molekula térfogára átlagolva a térerősséget a tömegközépponton számoltnál ~30%-kal kisebb értéket kapunk. Ezért azt javasolták, hogy a klasszikus vízmodellek $\alpha_{eff} = 1$ Å^3 értéket használjanak a polarizálhatóságra. Ez megegyezik az SWM4 modellek dielektromos állandóhoz illesztett polarizálhatóságával, ami alátámasztja elgondolásaikat. A BKd2 modellben térerősség-függő

polarizálhatóságot alkalmaztam, melyet szintén a dielektromos állandóhoz illesztettem. Az átlagos polarizálhatóság itt 1.28 $Å^3$-nek adódott, ami látszólag ellentmond *Schropp* és *Tavan* elgondolásainak. Azonban a BKd2 modellben Gauss töltéseloszlások vannak. Ezt tulajdonképpen olyan, mintha a negatív töltés site körüli térfogatban egy Gauss függvénnyel súlyozva átlagolnánk a térerősséget. A negatív töltés Gauss eloszlása nem terjed ki a molekula teljes térfogatára, ezért a gázfázisúnál még mindig kisebb, de az 1.0 $Å^3$-nél nagyobb polarizálhatóság kell a kísérleti dielektromos állandó reprodukálásához. A BK3 modellben 3 helyen számolunk térerősséget, ráadásul mindhárom egy Gauss töltéseloszlás középpontja. Ezek lényegében lefedik a molekula teljes térfogatát, így implicit módon megvalósul a térerősség egész molekula-térfogatra történő átlagolása. Ezért nem kellett a gázfázisú polarizálhatóságot csökkenteni a BK3 modellben a kísérleti dielektromos állandó eléréséhez.

5.6. A BK3 vízmodell tesztelése

Ebben a fejezetben a BK3 modell tulajdonságait mutatom be, összehasonlításként a TIP4P/2005 és a GCPM modelleket választottam. Az előbbi a legjobb, nem polarizálható vízmodell, utóbbi pedig felépítésében hasonlít a BK3-ra (Gauss töltéseloszlások, exponenciális taszítás), és az irodalom valamint az 5.4. fejezet eredményeinek ismeretében állítható, hogy a COS és SWM4 modelleknél lényegesen jobb.

5.6.1. Szobahőmérsékletű víz tulajdonságai

A víz 298 K-en és 1 bar nyomáson számolt tulajdonságait a 16. táblázat foglalja össze.

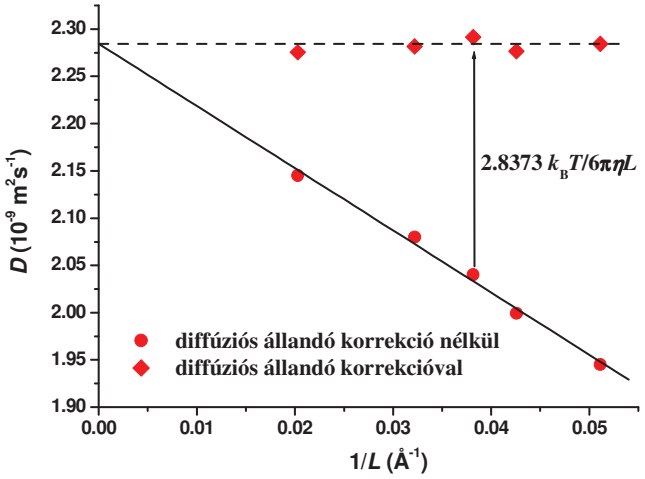
16. táblázat: szobahőmérsékletű víz tulajdonságai a BK3, TIP4P/2005 és GCPM modellekkel.

	expt.	BK3	TIP4P/2005	GCPM
U (kJ mol^{-1})	-41.5 (-43.5)	-43.32(2)	-47.7	-44.8
ρ (g cm^{-3})	0.997	0.9974(2)	0.997	1.007
D (10^{-9} m^2s^{-1})	2.30	2.28(4)	2.06*, 2.49	2.26*
η (mPa·s)	0.896	0.951(7)	0.855, 0.83	
C_p (J mol^{-1} K^{-1})	75.3	91.9(9)	88	94
κ_T (10^{-6} bar^{-1})	45.3	44.4(7)	46	
α_p (10^{-4} K^{-1})	2.56	3.01(8)	2.8	4.2
ε	78.4	79(3)	58	84(15)
μ (D)	-	2.644(2)	2.305	2.72
T_{md} (K)	277	275(3)	278	255

* méretfüggés-korrekció nélküli értékek

A három modell közül egyik sem volt illesztve, a belső energiához a BK3 modell belső energiája nagyon közel van a *Guillot* és *Guissani* által[45] javasolt -43.5 kJ/mol-hoz. A TIP4P/2005 belső energiája lényegesen alacsonyabb a *polarization self energy* miatt. A víz sűrűsége 298 K-en szigorúan illesztendő tulajdonság volt mind a BK3, mind a TIP4P/2005 modellnél, ezért a jó egyezés elvárt. A GCPM a folyadék-gőz egyensúlyra és a kritikus pontra lett illesztve, ezért a szobahőmérsékletű tulajdonságai kevésbé jók, belső energiája alacsony, a víz sűrűsége pedig nagyon nagy, ami egy komoly hátránya a modellnek.

A BK3 modell diffúziós állandója nagyon jól egyezik a kísérletivel. Ennek számítása során figyelembe vettük, hogy a diffúziós állandó periodikus peremfeltételekkel számolva még relatíve nagy rendszerek esetén is jelentős méretfüggést mutat. Ezért különböző méretű rendszereket használva extrapolációval határoztam meg a diffúziós állandót. A 27. ábrán jól látható, hogy a (48) korrekcióval is pontosan megkapható a végtelen méretű rendszerre extrapolált érték. Ehhez ugyan a viszkozitás ismerete szükséges, de nem kell több különböző méretű rendszeren megismételni a számítást. A TIP4P/2005 modell diffúziós állandója korrekció nélkül kisebb, korrekcióval együtt viszont nagyobb, mint a kísérleti érték. A GCPM kísérletivel jól egyező eredménye szintén nem tartalmazza a korrekciót, ráadásul ezt egy kicsi, 256 molekulát tartalmazó rendszerben számították, ahol a korrekció értéke $0.3 \cdot 10^{-9}$ m^2/s körül van.



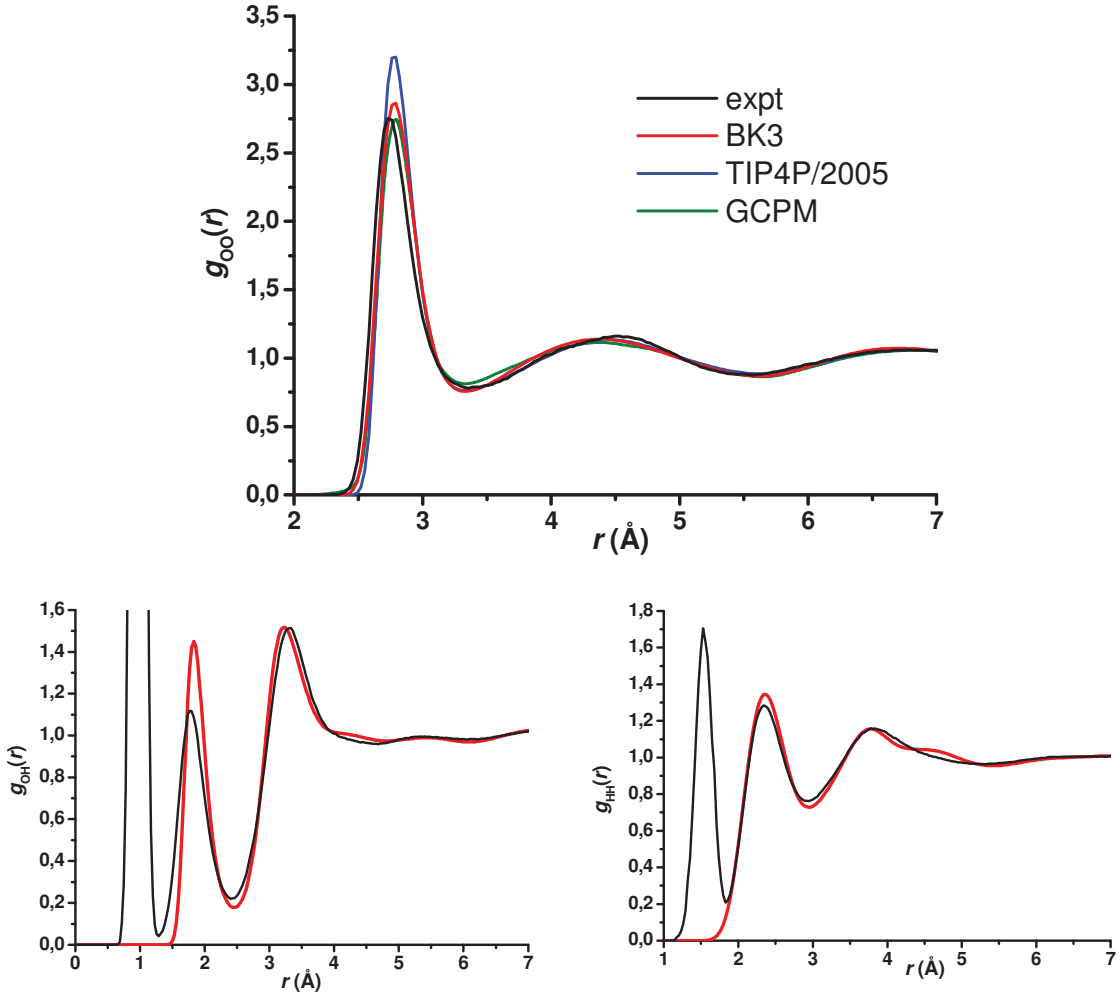
27. ábra: a diffúziós állandó rendszerméret-függése és a (48) korrekció hatása

A BK3 viszkozitása a kísérletinél némileg nagyobb, a TIP4P/2005-é némileg kisebb, a GCPM modellre viszkozitása jelenleg nem ismert. A hőkapacitás túl magas mindhárom modellre. Kompresszibilitást a GCPM modellre még nem közöltek, a másik két modell a kísérletivel jól egyező eredményt ad. Nem ilyen jó az egyezés a hőtágulási együtthatóra, a TIP4P/2005 itt kicsit jobb a BK3-nál. A sűrűség, fajhő, kompresszibilitás és hőtágulási együttható hőmérséklet-függését a következő fejezetben részletesen elemzem.

Oldószer molekulák modelljeinél a dielektromos állandó kulcsfontosságú tulajdonság, hiszen ez határozza meg az elektrosztatikus kölcsönhatások árnyékoltságát. A nem polarizálható modellek általában alulbecsülik ezt a tulajdonságot, ahogyan a TIP4P/2005 is. A GCPM irodalomban közölt dielektromos állandója inkább egy előzetes eredménynek

tekintendő a nagy hibahatár miatt. A BK3 modell (az illesztésnek köszönhetően) nagyon pontosan becsüli ezt a tulajdonságot.

A folyadék struktúráját elsősorban a párkorrelációs függvényekkel jellemezhetjük, ezek láthatóak a 28. ábrán.



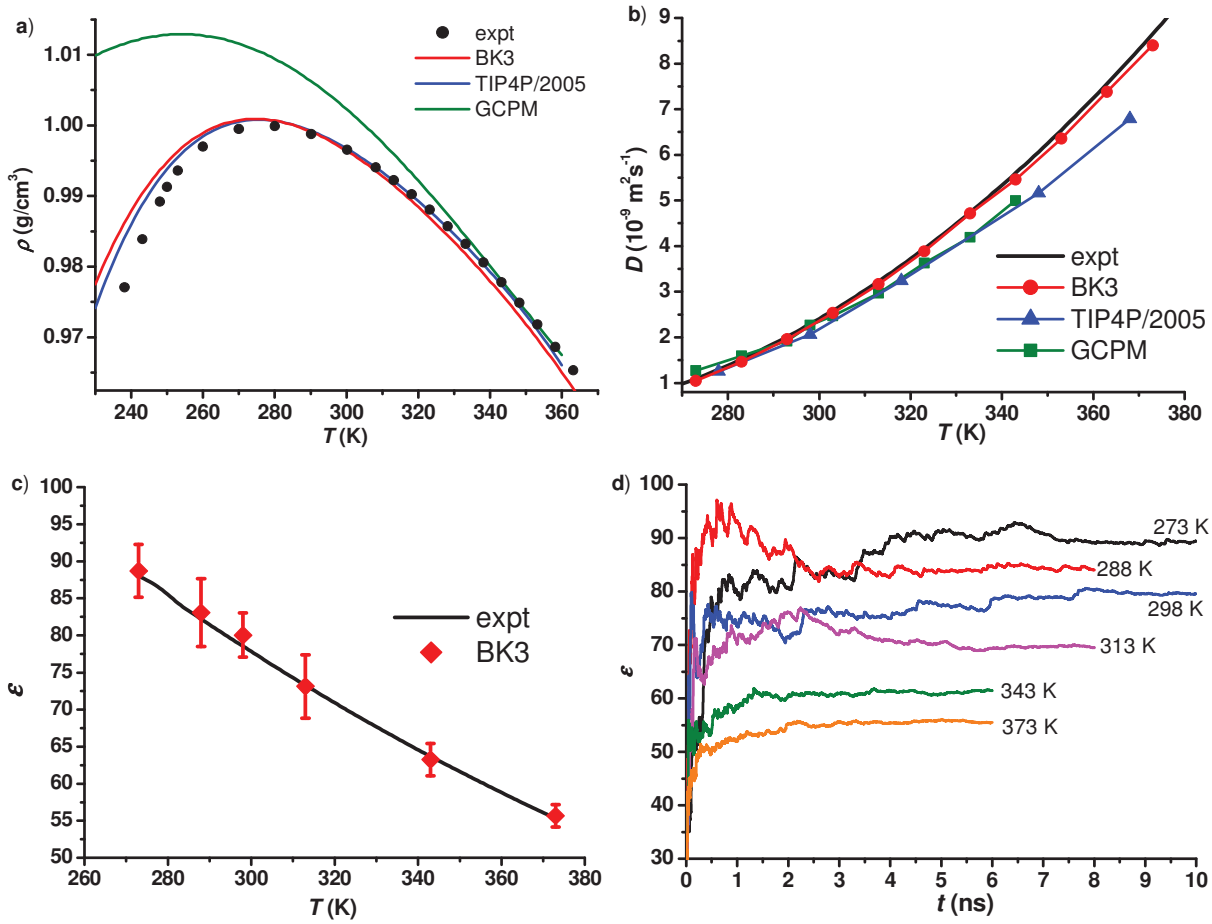
28. ábra: párkorrelációs függvények vízben 298 K-en, 1 bar nyomáson

Az oxigén-oxigén párkorrelációs függvény első csúcsa túl magas a TIP4P/2005 modellre, ami a meredek r^{-12}-es taszítás következménye. Exponenciális taszítást használva (GCPM és BK3 modellek) ez a csúcsmagasság megfelelő. A három modell közül a BK3 OO párkorrelációs függvénye van legközelebb a kísérletihez, a GCPM modell első minimuma kissé sekély. Figyelembe véve párkorrelációs függvények meghatározásának bizonytalanságát[181,182] a TIP4P/2005 magas első csúcsát leszámítva mindhárom modell OO párkorrelációs függvénye megfelelő. A kísérleti OH és HH párkorrelációs függvények első csúcsa az intramolekuláris távolságokból származik. Merev, klasszikus modell esetén ezek a távolságok rögzítettek, ezért nem szokás őket feltüntetni a modell párkorrelációs

függvényében. A BK3 modell HH párkorrelációs függvénye hibahatáron belül megegyezik a kísérletivel. A kísérleti OH párkorrelációs függvény második csúcsa a hidrogénkötésekből származik, a donor molekula OH kötésének megnyúlásával a hidrogén és az akceptor oxigén közötti távolság csökken. Ez a megnyúlás merev modellben nem következhet be, ezért kapunk a BK3 modellel a kísérletinél nagyobb távolságnál kezdődő és magasabb csúcsot. Az OH párkorrelációs függvény többi része viszont jól illeszkedik a kísérletire.

5.6.2. Hőmérsékletfüggés

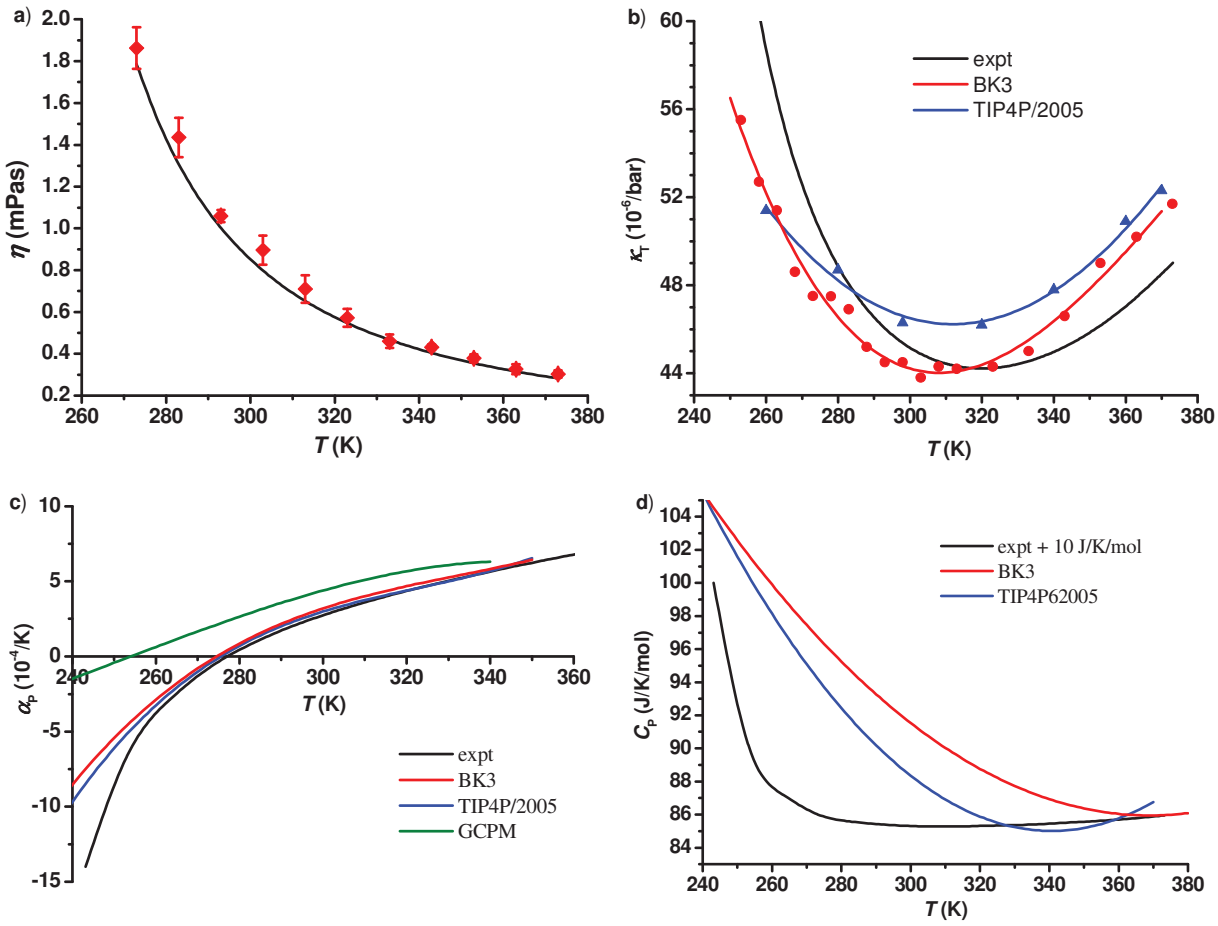
A sűrűség-hőmérséklet függvény fontosságát, valamint azt, hogy ezt a tulajdonságot direkt illesztés nélkül nem lehet reprodukálni az 5.4.2 fejezetben már kifejtettem. A 29.a) ábrán látszik, hogy a kritikus ponthoz illesztett GCPM modell $\rho(T)$ függvénye magas hőmérsékleten jól illeszkedik a kísérletihez, de alacsony hőmérsékleten túl nagy a modell sűrűsége. A BK3 és TIP4P/2005 modellek illesztve vannak a $\rho(T)$ függvényhez, az illesztés a TIP4/2005 esetén jobban sikerült, de az eltérés a kísérletitől mindkét modellnél nagyon kicsi.



29. ábra: a) a sűrűség, b) a diffúziós állandó c) a dielektromos állandó hőmérséklet-függése 1 bar nyomáson d) a dielektromos állandó számításának konvergenciája

A BK3 modell diffúziós állandó-hőmérséklet függvénye nagy pontossággal követi a kísérleti görbét a 0-100 °C tartományban. (29.b) ábra) A TIP4P/2005 és a GCMP modelleknél nem alkalmazták a méretfüggés-korrekciót. A korrekció javítana a magas hőmérsékletű eredményeiken, de elrontaná az egyezést szobahőmérséklet környékén. A BK3 modell dielektromos állandója csak szobahőmérsékleten van illesztve, ennek ellenére a teljes 0-100 °C hőmérséklet tartományban nagyon jól egyezik a kísérleti értékkel. A 29.c) ábrán lévő hibahatárokat 5 különböző trajektórián számolt dielektromos állandó szórásából határoztam meg. A megfelelő konvergencia eléréséhez a hőmérséklettől függően 6-10 ns hosszúságú futásokra volt szükség (29.d) ábra).

A 30.a) ábrán látható a BK3 modell viszkozitás hőmérséklet-függése. A jó egyezés a kísérleti adatokkal azért figyelemre méltó, mert a viszkozitás egyáltalán nem szerepelt az illesztendő tulajdonságok között, és eddigi tudásunk alapján egyik illesztendő tulajdonsággal sem áll olyan jellegű korrelációban, mint például a fagyáspont a sűrűség-hőmérséklet függvénnyel.



30. ábra:a) a viszkozitás, b) az izoterm kompresszibilitás, c) a hőtágulási együttható
d) az izobár fajhő hőmérséklet-függése 1 bar nyomáson

A fluktuációkhoz kapcsolható tulajdonságok hőmérsékletfüggése látható a 30.b), c) és d) ábrákon. A fajhőt és a hőtágulási együtthatót a $H(T)$ és $\rho(T)$ függvényekre illesztett polinomok analitikus deriváltjaiból kaptam, a kompresszibilitást a (44) fluktuációs formulából számoltam. Az 30.b) ábrán a pontok a szimulációk eredményeit, a folytonos vonal az ezekre illesztett polinomot jelölik. A polinom-illesztés csökkenti a szimulációk hibájából adódó zajt, ami fluktuációból számolt mennyiségeknél a szokásostól nagyobb lehet. A kísérleti kompresszibilitás-hőmérséklet függvénynek minimuma van 320 K-nél, amit a TIP4P/2005 és BK3 modellek megfelelő pontossággal le is írnak, a relatív hiba mindenhol kisebb 10%-nál. A BK3 modell $\kappa_T(T)$ függvénye nagyon hasonló a kísérletihez, a minimum mélysége is pontos, csak 10 K-nel el van tolódva az alacsonyabb hőmérsékletek felé. A TIP4P/2005 $\kappa_T(T)$ függvénye alacsony hőmérsékleten nem elég meredek, és a minimum mélysége is kevésbé pontos. A GCPM túlbecsüli a hőtágulási együtthatót (30.c) ábra), és a TMD-je is alacsony (255 K). A TIP4P/2005 és a BK3 modellek TMD-je pontos, a BK3 hőtágulási együttható görbéje kicsit rosszabb, mint a TIP4P/2005-é, de mindkettő nagyon közel van a kísérletihez. A fajhő esetén a kísérleti adatok 10 J/K/mol-lal el vannak tolva a jobb összehasonlítás kedvéért, mivel mindhárom modell túlbecsüli a fajhőt. Ezt a magmozgás kvantumos effektusainak elhanyagolása okozza, ezért a tisztán klasszikus modellek keretein belül nem is javítható.[70] A TIP4P/2005 és BK3 modellek fajhőjének a kísérletihez hasonlóan van minimuma, de annál magasabb hőmérsékleten, és a fajhő túl lassan csökken a túlhűtött víz régióban (< 273 K). A 30.d) ábra alapján a TIP4P/2005 valamivel jobbnak tűnhet a BK3-nál, a fajhők kísérletitől való eltérése sokkal nagyobb, mint a modellek közötti különbség.

5.6.3. Gáz fázis tulajdonságai

Klaszterek

A BK3 modell parametrizálásakor a dimer tulajdonságai nem voltak elsődlegesek, így kötési energia kicsi magasabb, a karakterisztikus szög pedig kicsit kisebb lett, de ezek összességében a kvantumkémiai eredményekkel jól egyezőnek mondhatók. (Különösen ha összevetjük az 11. táblázatbeli polarizálható modellek eredményeivel.)

A nagyobb méretű klaszterek kötési energiája szintén megfelelő, a hexamerek energiasorrendje is jó. Kisebb hiba, hogy a *prism-cyclic* energiakülönbséget a BK3 modell túlbecsüli. A GCPM klaszterek tulajdonságai kicsit jobbak a BK3-énál, de ez el is várható, hiszen a GCPM gázfázisú geometriát használ és a folyadék-gőz egyensúlyra van illesztve, míg a BK3 modellben a gázfázisúnál nagyobb az OH kötéshossz, és elsődlegesen a

kondenzált fázis tulajdonságaihoz illesztettem. A TIP4P/2005 klaszterek energiája nagyon alacsony, akárcsak a többi nem polarizálható modellé.

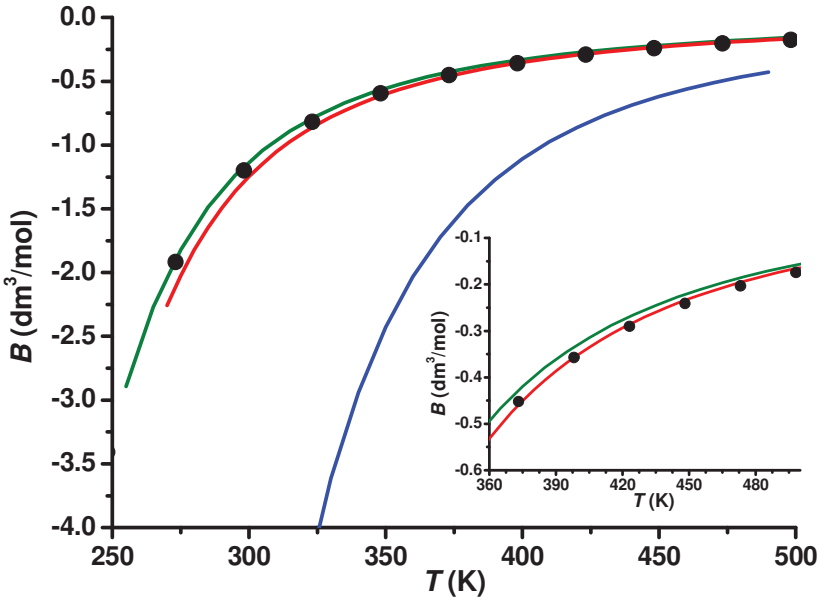
17. táblázat: A BK3, GCPM és TIP4P/2005 modellek klasztereinek kötési energiája (E / kJ/mol) és a dimer geometriája: oxigén-oxigén távolság (d_{OO} / Å) és karakterisztikus szög (θ / °), a kvantumkémiai számítások eredményeivel (QC) összehasonlítva.

		QC[35-44]	BK3	GCPM	TIP4P/2005
dimer	E	(-20.67)-(-20.92)	-20.63	-20.77	-28.71
	d_{OO}	2.895-2.933	2.874	2.877	2.770
	θ	57.8	53.6	55.3	49.0
trimer	E	(-61.92) - (-66.1)	-64.23	-60.67	-76.98
tetramer	E	-115.6	-109.0	-106.4	-128.3
pentamer	E	-151.8	-143.3	-142.9	-167.3
prism	E	-192.0, -183.2	-192.4	-181.8	-216.5
cage	E	-191.6, -182.9	-190.5	-181.9	-218.0
book	E	-190.8, -181.2	-183.0	-180.5	-212.4
cyclic	E	-187.4, -178.9	-175.8	-177.3	-204.2

A BK3 modell nagyobb méretű klasztereinek kötési energiája szintén megfelelő, a hexamerek energiasorrendje is jó. Kisebb hiba, hogy a *prism-cyclic* energiakülönbséget túlbecsüli. A GCPM klaszterek tulajdonságai kicsit jobbak a BK3-énál, de ez el is várható, hiszen a GCPM gázfázisú geometriát használ és a folyadék-gőz egyensúlyra van illesztve, míg a BK3 modellben a gázfázisúnál nagyobb az OH kötéshossz, és elsődlegesen a kondenzált fázis tulajdonságaihoz illesztettem. A TIP4P/2005 klaszterek energiája nagyon alacsony, akárcsak a többi nem polarizálható modellé.

Második viriál együttható

A BK3, GCPM és TIP4P/2005 modellek második viriál együtthatója a 31. ábrán látható. A nagy permanens dipólusmomentum miatt a TIP4P/2005 körülbelül 5-6-szorosan alulbecsüli a második viriált. A BK3 és a GCPM viszont nagyon pontos eredményeket adnak. Alacsony hőmérsékleten a GCPM jobb a BK3-nál, magas hőmérsékleten fordított a helyzet.



31. ábra: A BK3 (piros), GCPM (zöld) és TIP4P/2005 (kék) modellek második viriál együtthatója. A fekete körök a kísérleti értékeket jelzik.

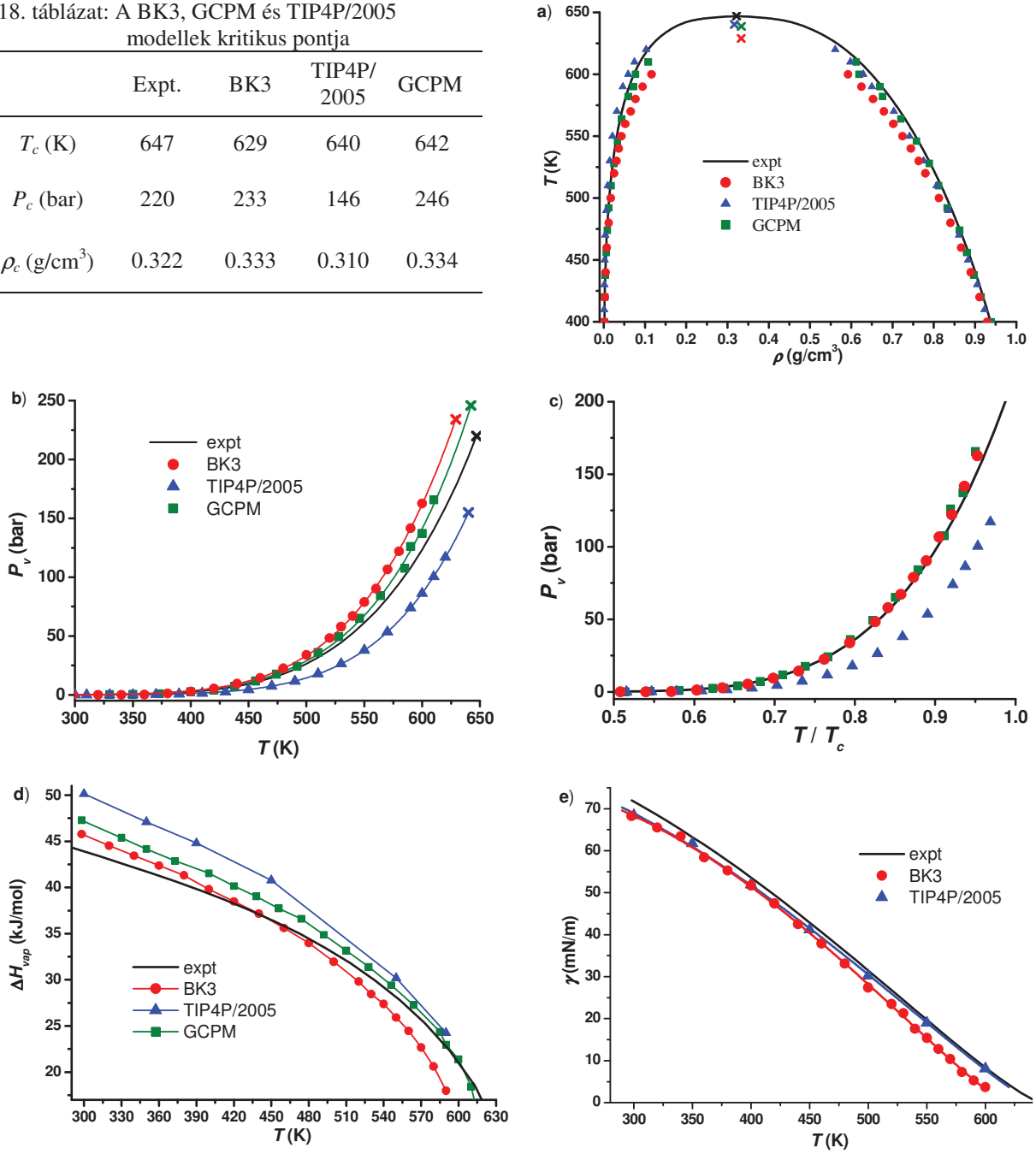
5.6.4. Folyadék-gőz egyensúly

A BK3, GCPM és TIP4P/2005 modellek egyensúlyi folyadék- és gőzsűrűségei a 32.a) ábrán láthatók, a kritikus pontbeli tulajdonságokat az 18. táblázat foglalja össze. A BK3 modell kritikus hőmérséklete kicsit alacsonyabb a kísérleti értéknél. Ennen megfelelően az egyensúlyi folyadéksűrűségek kisebbek, a gőzsűrűségek pedig nagyobbak. A víz sűrűség-hőmérséklet függvénye és a kritikus hőmérséklet közötti korreláció itt is megfigyelhető. A BK3 modell $\rho(T)$ függvénye magas hőmérsékleten kissé meredekebb a kísérletinél, és a GCPM és TIP4P/2005 $\rho(T)$ függvényénél is. Ennek megfelelően a kritikus hőmérséklet is némileg alacsonyabb, $T_c = 629$ K. Ez azonban kifejezetten jónak mondható, mivel a legtöbb polarizálható modell kritikus pontja 600 K alatt van (lásd 12. táblázat)[171-176].

A 32.b) és c) ábrákon az egyensúlyi gőznyomás és a kritikus nyomás láthatók. A TIP4P/2005 gőznyomása alacsony, a BK3 és a GCPM modellek gőznyomása közel van a kísérletihez, de annál kicsit magasabb. A gőznyomást a redukált hőmérséklet függvényében ábrázolva látható, hogy a BK3 és GCPM magasabb gőznyomása konzisztens az alacsonyabb kritikus hőmérsékletükkel. A kritikus nyomást a BK3 modell becsüli a legjobban.

18. táblázat: A BK3, GCPM és TIP4P/2005 modellek kritikus pontja

	Expt.	BK3	TIP4P/ 2005	GCPM
T_c (K)	647	629	640	642
P_c (bar)	220	233	146	246
ρ_c (g/cm^3)	0.322	0.333	0.310	0.334



32. ábra: a BK3 modell folyadék-gőz egyensúlyi tulajdonságai

A 32.b) és c) ábrákon az egyensúlyi gőznyomás és a kritikus nyomás láthatók. A TIP4P/2005 gőznyomása alacsony, a BK3 és a GCPM modellek gőznyomása közel van a kísérletihez, de annál kicsit magasabb. A gőznyomást a redukált hőmérséklet függvényében ábrázolva látható, hogy a BK3 és GCPM magasabb gőznyomása konzisztens az alacsonyabb kritikus hőmérsékletükkel. A kritikus nyomást a BK3 modell becsüli a legjobban.

A felületi feszültség szobahőmérsékleten a GCPM modellel 68.85 mN/m-nek[183] a BK3 modellel 68.2 mN/m-nek, a TIP4P/2005-tel 69.2 mN/m-nek[184] adódik, mindhárom érték közel van a kísérleti 72 mN/m-hez. A felületi feszültség a kritikus pontban nullához tart, ezért egy jobb kritikus hőmérsékletű modellnek várhatóan jobb lesz a felületi feszültség-hőmérséklet függvénye is. Ennek megfelelően a TIP4P/2005 magasabb hőmérsékleten kicsit jobb a BK3-nál, ugyanakkor a *charge-on-spring* típusú polarizálható modellel összehasonlítva közül a BK3 adja a legjobb eredményeket (lásd a 24.b) ábrát). A GCPM modell felületi feszültségének hőmérséklet-függését eddig nem közölték.

A párolgáshő hőmérsékletfüggését mutatja a 32.d) ábra. A kísérleti függvény 44 kJ/mol-ról indul 298 K-en és 0-hoz tart a kritikus pontban. A TIP4P/2005 párolgáshője szobahőmérsékleten nagyon magas (50.2 kJ/mol), ezért a kísérleti kritikus hőmérséklet környékén éri el a nullát. A GCPM-nél szintén 640 K körül válik nullává a párolgáshő, de ehhez a kisebb meredekség miatt szobahőmérsékleten a TIP4P/2005-énél kisebb, 47.4 kJ/mol párolgáshő tartozik. A BK3 modell szobahőmérsékletű párolgáshője 45.8 kJ/mol-ra adódott (nem illesztett mennyiség), így várható volt, hogy a kritikus hőmérséklete alacsonyabb lesz.

5.65. Fagyáspont és jég fázisok sűrűsége

A BK3 modell fagyáspontját termodinamikai integrálással határoztam meg, referencia modellnek a TIP4P/2005-t és a TIP4P/Ice-t használtam. A fagyáspontok és a szilárd-folyadék egyensúlyhoz tartozó egyéb termodinamikai tulajdonságok a 19. táblázatban vannak összefoglalva. A GCPM modell fagyáspontjára vonatkozóan nem található adat az irodalomban, de a víz $\rho(T)$ függvényének alacsony hőmérsékletű régiója és a fagyáspont közötti korreláció miatt joggal feltételezhető, hogy jóval alacsonyabb a kísérletinél.

A BK3 és TIP4P/2005 modellek víz-jég Ih fázisegyensúlyi viselkedése nagyon hasonló. A fagyáspont 250 K, a kísérletinél 23 K-nel alacsonyabb. Ez elsőre nagy eltérésnek tűnhet, de figyelembe véve a többi polarizálható modell eredményét (13. táblázat) a 250 K a legjobb. Léteznek ugyan ennél magasabb fagyáspontú modellek, de ezeknél valamely más tulajdonságban elfogadhatatlanul nagy hiba jelenik meg. Például a TIP5P modell fagyáspontja 270 K[52,66179,185], de a hexagonális jég sűrűsége 0.97-0.98 g/cm^3, a kritikus hőmérséklete pedig csak 521 K.[168,177] A polarizálható modellek közül a POL4D-nek van a BK3-énál magasabb fagyáspontja (260 K), de ez azzal jár, hogy a dimer energiája túl alacsony (-23.53 kJ/mol), a víz sűrűség-hőmérséklet függvénye pedig nagyon meredek magas hőmérsékleteken[68], így vélhetően a kritikus hőmérséklete is nagyon alacsony. A BK3 olvadási entalpiája, alacsonyabb a kísérletinél, az illesztésnél ugyanis arra törekedtünk, hogy a víz-jég

entalpiakülönbség 273 K-en legyen ~6 kJ/mol, ennél alacsonyabb hőmérsékleteken viszont kisebb lesz. Az egyensúlyi víz és jég Ih sűrűségek valamint a fázisegyensúlyi görbe meredeksége 1 bar-nál mind a BK3, mind a TIP4P/2005 modellel pontosan megkapható.

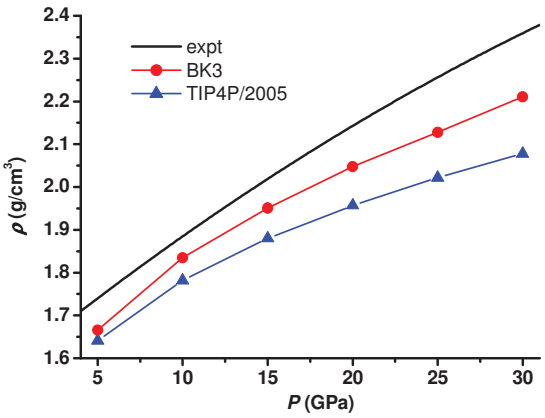
19. táblázat: a BK3 és TIP4P/2005 modell víz-jég Ih fázisegyensúlyi tulajdonságai

	Expt.	BK3	TIP4P/2005
T_m (K)	273.15	250(3)	250
ρ_l (g/cm^3)	0.999	0.995	0.993
ρ_s (g/cm^3)	0.917	0.924	0.921
H_l (kJ/mol)		-40.52	-44.75
H_s (kJ/mol)		-45.24	-49.58
ΔH (kJ/mol)	6.01	4.72(4)	4.83
ΔS (J/Kmol)	22.0	18.9	19.3
dp/dT (bar/K)	-137	-136	-135

A tetragonális jégfázisok sűrűségei a BK3 és TIP4P/2005 modellre a 20. táblázatban láthatók, a jég VII kristály sűrűségét a nyomás függvényében a 33. ábra mutatja. A GCPM modell jégfázisainak sűrűségére nincs adat az irodalomban. Meg kell jegyezni, hogy a BK3 modell nincs illesztve a hexagonális jégen kívül más jégmódosulat sűrűségéhez, míg a TIP4P/2005 a jég II, III és V fázisokhoz is illesztve lett.[8] A BK3 és a TIP4P/2005 nagyon hasonló, a kísérleti értékkel jól egyező értéket ad a hexagonális jég (Ih), a jég III és a jég VI sűrűségére is, egyértelműen jobbat, mint a COS vagy SWM4 modellek (14. táblázat). A nagy nyomású jég VII sűrűségét a BK3 modell sem adja pontosan, ugyanakkor az eltérés a kísérletitől körülbelül a feleakkora, mint a TIP4P/2005 modellel (33. ábra).

20. táblázat: különböző jégfázisok sűrűségei

jégfázis	Ih	III	VI	VII	VII
P (GPa)	0	0.28	1.18	5	20
T (K)	273	250	225	300	300
Expt.	0.917	1.165	1.373	1.740	2.143
BK3	0.920	1.160	1.385	1.662	2.051
TIP4P/2005	0.915	1.160	1.380	1.641	1.957



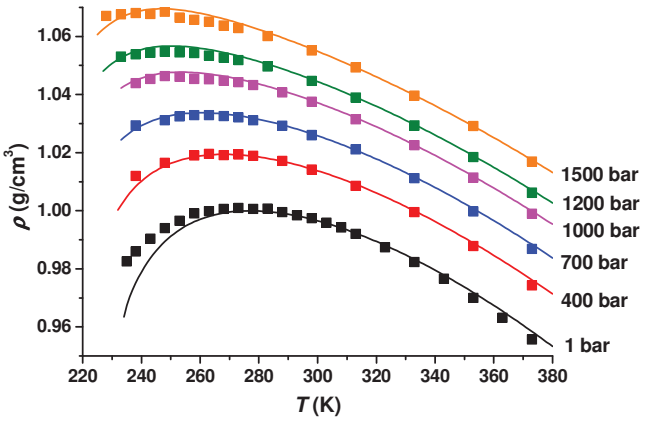
33. ábra: a jég VII kristály sűrűsége a nyomás függvényében

5.6.6. Anomáliák

A víz számos anomális tulajdonsággal rendelkezik, ezek egy része a folyadék fázis tulajdonságainak nem monoton hőmérséklet- illetve nyomásfüggése. Az ezeken a függvényeken megjelenő minimumok és maximumok több hatás eredőjeként jönnek létre, amennyiben a modellben e hatások közül valamelyik túlsúlyba kerül, az a szélsőérték helyének durva eltolódását vagy akár eltűnését is okozhatja. Ezért e szélsőértékek meghatározása jelenti a vízmodellek legszigorúbb tesztjét. Ebben a fejezetben négy, a nyomás növelésére megjelenő anomáliával foglalkozok.

A víznek alacsony hőmérsékleten erősen tetraéderes rendezettsége van, ami a kisebb sűrűséget eredményez. Egy „normális" anyagban növelve a hőmérsékletet nő a hőmozgás és csökken a sűrűség. Csakhogy a vízben a nagyobb hőmozgás a tetraéderes struktúrát is összetöri, ami viszont növeli a sűrűséget. E két hatás eredőjeként lesz egy maximum a sűrűség-hőmérséklet függvényen. A nagyobb nyomás hatása abban mutatkozik meg, hogy „segít" lerombolni a tetraéderes rendezettséget, ezért a sűrűségmaximum alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik. A tetraéderes struktúra összeomlása növeli a molekulák mozgékonyságát, ezért alacsony hőmérsékleten növelve a nyomást a diffúziós állandó nőni fog, míg magas hőmérsékleten, ahol a tetraéderes szerkezet már eleve összeomlott a hőmozgás miatt, a diffúziós állandó csökken a nyomás növelésével. Ugyanez a hatás a viszkozitásban is megjelenik, alacsony hőmérsékleten a nyomás növelésével a viszkozitás először csökkenni kezd, és egy jól definiált minimum jelenik meg a viszkozitás-nyomás függvényen, míg magas hőmérsékleten a viszkozitás monoton nő a nyomás növelésével.

Pi és munkatársai megállapították, hogy a TIP4P/2005 modell nagy pontossággal leírja a sűrűségmaximum nyomás hatására történő eltolódását.[64] A BK3 modellre számolt sűrűség-hőmérséklet függvényeket mutatja a 34. ábra. A négyzetek a szimulációk eredményei, a folytonos vonalak az IAPWS állapotegyenletből[186] számolt görbék. Az IAPWS a víz szabadenergia-függvényét a sűrűség és hőmérséklet függvényében megadó sokparaméteres illesztett állapotegyenlet, amelyből a kísérletileg mérhető termodinamikai mennyiségek nagy pontossággal adódnak. Ezért az IAPWS állapotegyenletből számolt tulajdonságok kezelhetők kísérleti értékként. A BK3 modell a víz sűrűségének hőmérséklet- és nyomásfüggését is nagy pontossággal leírja a széles 230-380 K hőmérséklet- és 1-1500 bar nyomástartományban. A TMD eltolódása is nagyon pontosan becsülhető a BK3 modellel (21. táblázat), az eltolódás mértéke 1 K / 50 bar, összhangban az IAPWS állapotegyenlettel és korábbi kísérleti eredményekkel.[187]

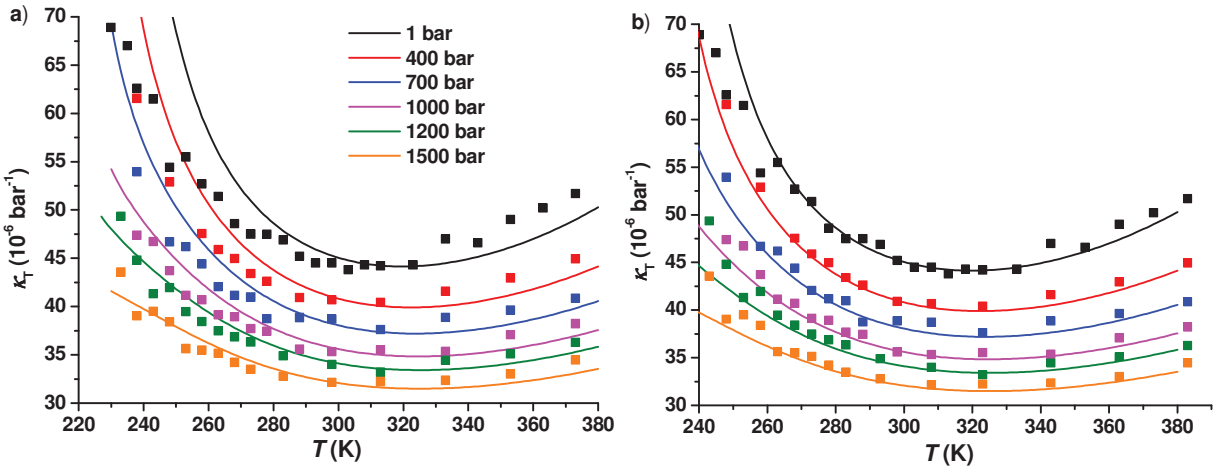


34. ábra: a víz sűrűségének hőmérséklet és nyomásfüggése a BK3 modellel

21. táblázat: a TMD eltolódása nyomás hatására

P (bar)	expt (IAPWS)	BK3	TIP4P/ 2005
1	277	275	277
400	268	267	270
700	261	262	
1000	254	254	256
1200	250	249	
1500	247	244	244

A kompresszibilitás-hőmérséklet függvénynek minimuma van nem csak 1 bar nyomáson, hanem egyéb nyomásokon is. A BK3 modell kompresszibilitás-hőmérséklet izobárjai az 35.a) ábrán láthatók. Az egyezés a kísérleti görbékkel nem túl pontos, azonban a modell eredményeit 10 K-nel eltolva (35.b) ábra) nagyon jó egyezést mutat a kísérletivel, nem csak 1 bar-on, hanem nagyobb nyomásokon is. A 10 K-es eltolódás valószínűleg az alacsonyabb olvadáspont következménye. A kompresszibilitást fluktuációból számítottam, így a szimulált adatok szórása kicsit nagyobb, még a 100 ns hosszúságú trajektóriák ellenére is.

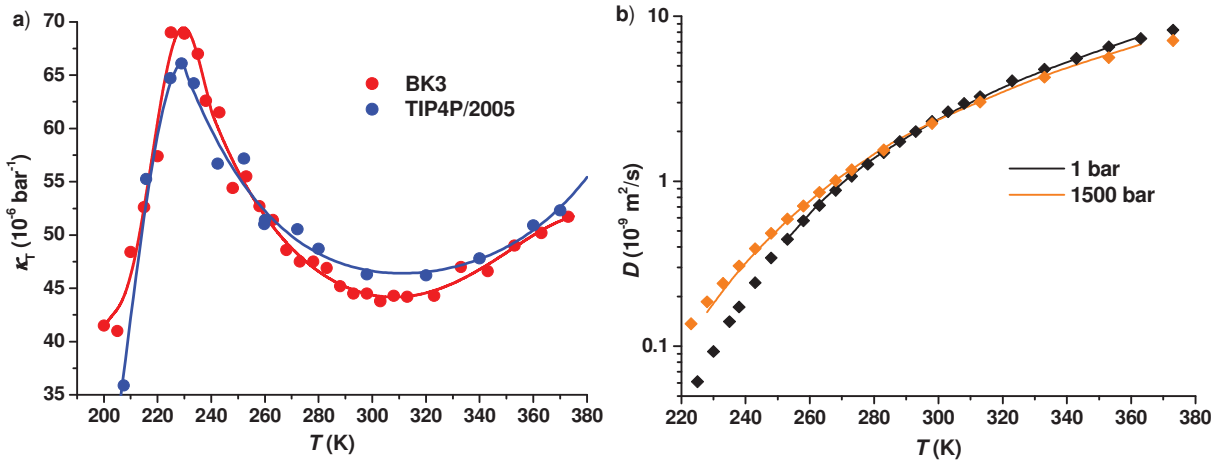


35. ábra: a) a kompresszbilitás hőmérséklet-függése különböző nyomásokon
b) ugyanez a modell eredményeit 10 K-nel eltolva

A kompresszibilitásnak nem csak minimuma, hanem maximuma is van a túlhűtött víz tartományban, ahogy az a 36.a) ábrán látható (a folytonos vonal itt csak a szimulációs pontokra illesztett függvény, nem a kísérleti értéket jelöli). A kompresszibilitás maximum magasabb nyomáson is megjelenik, a maximumhoz tartozó hőmérséklet-nyomás értékek az

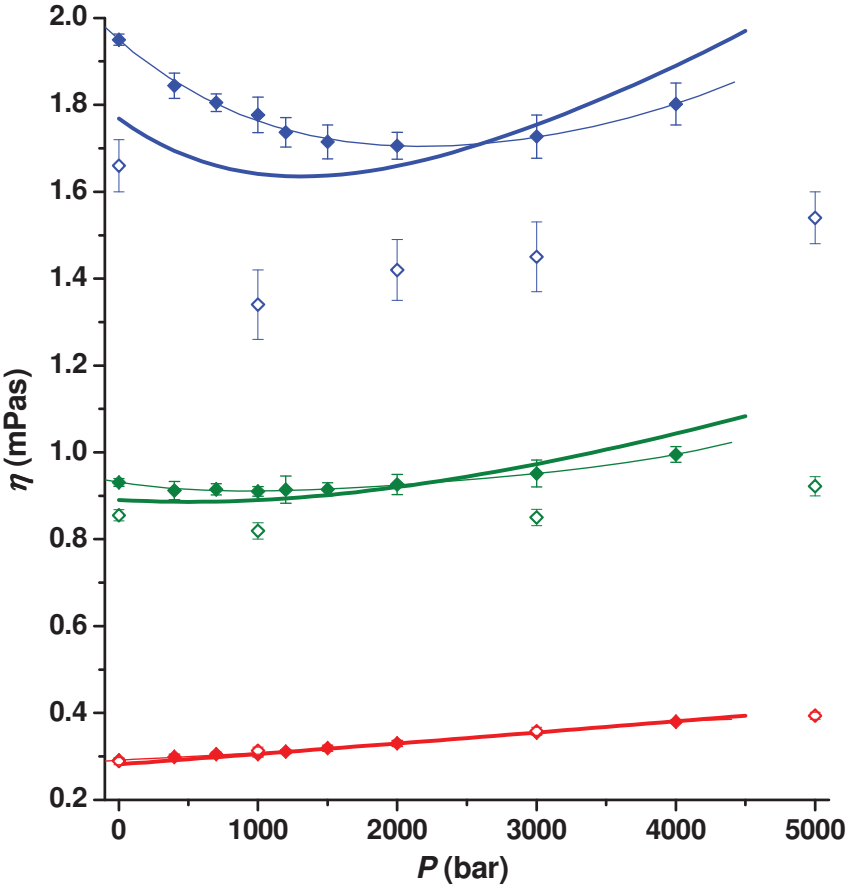
úgynevezett *Widom-line*-t alkotják a fázisdiagramon. A *Widom-line* a feltételezett alsó kritikus pontba fut be, ami a kompresszibilitás-maximumokból így meghatározható,[188] de jelen munkában ez nem volt célunk.

A BK3 modell diffúziós állandójának hőmérsékletfüggését 1 és 1500 bar-on az 36.b) ábra mutatja. A pontok a szimulációk eredményeit, a folytonos vonalak a kísérleti adatokat ábrázolják. A modell eredményei nagyon jól illeszkednek a kísérleti adatokhoz, és kvantitatíve leírják azt az anomáliát, hogy alacsony hőmérsékleten a nyomás növelése növeli az öndiffúzió sebességét.



36. ábra: a) a kompresszibilitás-hőmérséklet függvény szélsőértékei
b) a BK3 diffúziós állandójának hőmérséklet-függése kis- és nagy nyomáson

A viszkozitás nyomásfüggését 0, 25 és 100°C-n számítottam ki a BK3 modellre, a TIP4P/2005 eredményeit az irodalomból[189] vettem. (37. ábra). A vastag folytonos vonalak a kísérleti adatokat,[190] az üres négyzetek a TIP4P/2005 modell, a teli négyzetek a BK3 modell eredményeit jelölik a becsült hibahatárokkal együtt. A vékony folytonos vonal a BK3 modell eredményeire illesztett polinom. A színek a hőmérsékletet jelentik, kék: 273 K, zöld: 298 K, piros 373 K. 373 K-en mindkét modell pontosan becsüli a viszkozitást, a relatív hiba kisebb, mint 2%. Alacsonyabb hőmérsékleten a hiba nő, szobahőmérsékleten a BK3 modell eredményei még kvantitatíve is többé-kevésbe jók, de 0°C-n már csak kvalitatív az egyezés a kísérletivel. A minimum létezése a viszkozitás-nyomás függvényen 0°C-n ugyanakkor mutatja, hogy a BK3 modell leírja a nagyobb nyomás struktúraromboló hatását. A TIP4P/2005-tel összehasonlítva pedig a BK3 modell egyértelműen jobb, különösen alacsony hőmérsékleteken.



37. ábra: a viszkozitás nyomásfüggése 3 kőmérsékleten.
A szimbólumok jelentését lásd a szövegben.

A 22. táblázatban a *Vega* és *Abascal* által használt pontrendszer szerint értékeltem a BK3, SWM4-DP és COS/G2 modellek teljesítményét.[54] A pontszámokat a modell eredményének a kísérletitől való eltérése határozta meg, ha a relatív hiba abszolút értéke %-ban 0.5δ-nál kisebb, akkor a pontszám 10, ha 0.5-1.5δ közötti, akkor 9, stb. A BK3 modell (8.5 pont) jelentősen jobb a TIP4P/2005-nél (7.2 pont), a COS és SWM4 modellek azonban el vannak maradva (5.8 pont). A 22. táblázatban a polarizálható modelleknél ugyan van még néhány kitöltetlen mező, de ez a végső pontszámot gyakorlatilag nem befolyásolja. A BK3 a TIP4P/2005 modell azon hibáit javítja, amelyek a polarizálhatóság hiányának következményei: a kritikus nyomás, a gőznyomás, a második viriál együttható és a dielektromos állandóbeli hibákat. A magmozgások kvantumos jellegének elhanyagolásából adódó eltérések (fajhő, részben az olvadáspont és olvadáshő) továbbra is fennállnak. A BK3 modell legnagyobb erőssége a kondenzált fázisok sűrűséginek illetve a víz dielektromos és dinamikai tulajdonságainak (öndiffúziós együttható, viszkozitás, relaxációs idő) nagyon pontos becslése.

22. táblázat: a TIP4P/2005, BK3, SWM4-DP és COS/G2 modellek teljesítményének részletes összehasonlítása

tulajdonság	expt	δ	TIP4P/2005		BK3		SWM4-DP		COS/G2	
			érték	pont	érték	pont	érték	pont	érték	pont
párolgáshő és olvadáshő (kJ/mol)										
ΔH_{melt}	6.02	5	4.85	6	4.72	6	1.58	0	2.49	0
ΔH_{vap}	44.02	2.5	50.17	4	45.78	8	44.06	10	44.04	10
kritikus pont										
T_c (K)	647.1	2.5	640	10	629	9	579	6	569	5
ρ_c (g/cm^3)	0.322	2.5	0.31	9	0.333	9	0.329	9	0.329	9
P_c (bar)	220.64	5	146	3	233	9	199	8	198	8
felületi feszültség (mN/m)										
σ [300K, 1bar]	71.73	2.5	69.3	9	68.3	8	67.4	8	66	7
σ [450K, 1bar]	42.88	2.5	41.8	9	40.4	8	33.3	1	31.6	0
víz-jég Ih fázisegyensúly										
T_m (K)	273	2.5	252	7	250	7	186	0	215	2
ρ_v (g/cm^3)	0.999	0.5	0.993	9	0.995	9	0.990	8	1.003	9
ρ_l (g/cm^3)	0.917	0.5	0.921	9	0.924	8	0.927	8	0.945	4
dP/dT (bar/K)	-137	5	-135	10	-136	10	-69	0	-105	5
sűrűségmaximum és folyadék-gőz egyensúlyi sűrűségek										
TMD (K)	277	2.5	278	10	275	10	235	4	255	7
ρ [298K] (g/cm^3)	0.997	0.5	0.993	9	0.994	9	0.991	9	1.001	9
ρ [400K] (g/cm^3)	0.9375	0.5	0.93	8	0.929	8	0.901	2	0.904	3
ρ [450K] (g/cm^3)	0.8903	0.5	0.879	7	0.878	7	0.835	0	0.833	0
izoterm kompresszibilitás (10^{-6} bar^{-1})										
κ_T [298K, 1bar]	45.3	5	46	10	44.3	10	41.2	8	40.3	8
κ_T [360K, 1bar]	47	5	50.9	8	49.5	9	51.9	8	53.4	7
gázfázisú tulajdonságok										
P_g [350K]	0.417	5	0.13	0	0.48	7	1.27	0	1.57	0
P_g [450K]	9.32	5	4.46	0	10.8	7	20.82	0	23.64	0
B_2 [450K]	-238	5	-635	0	-231	9	-231	9	-176	5
izobár fajhő (J/K/mol)										
C_p[víz, 298K]	75.3	5	88.3	7	92	6	96.5	4	101.8	3
C_p[jég Ih, 250K]	34.7	5	58.6	0	58.2	0	62.6	0	60.7	0
dielektromos állandó										
ε [víz, 298K]	78.5	5	58	5	79	10	75	9	108	2
ε [jég Ih, 240K]	107	5	53	0						
arány	1.36	5	0.91	3						
T_m-TMD-T_c arányok										
T_m / T_c	0.422	5	0.394	9	0.397	9	0.321	5	0.378	8
TMD / T_c	0.428	5	0.434	10	0.437	10	0.406	9	0.448	9
TMD - T_m (K)	4	5	26	6	25	6	49	2	40	3
jégfázisok sűrűségei (g/cm^3)										
ρ [Ih, 250K, 1bar]	0.92	0.5	0.921	10	0.924	9	0.916	9	0.938	6
ρ [II, 123K, 1bar]	1.19	0.5	1.199	8						
ρ [V, 223K, 5.3kbar]	1.283	0.5	1.272	8						
ρ [VI, 225K, 11kbar]	1.373	0.5	1.38	9	1.383	9	1.351	7	1.379	9
víz sűrűsége nagy nyomáson (g/cm^3)										
ρ [373K, 10kbar]	1.201	0.5	1.204	10	1.203	10	1.176	6	1.189	8
ρ [373K, 20kbar]	1.322	0.5	1.321	10	1.323	10	1.289	5	1.305	7
öndiffúziós állandó (cm^2/s)										
ln$D$ [278K]	-11.24	0.5	-11.27	9	-11.30	9	-11.01	6	-11.32	9
ln$D$ [298K]	-10.68	0.5	-10.79	8	-10.70	10	-10.49	6	-10.71	9
ln$D$ [318K]	-10.24	0.5	-10.39	7	-10.25	10	-10.09	7	-10.23	10
E_a (kJ/mol)	18.4	5	16.2	8	17.4	9	15.6	7	18.14	10
viszkozitás (mPa·s)										
η [298K, 1bar]	0.896	5	0.855	9	0.951	9	0.695	6	0.953	9
η [373K, 1bar]	0.284	5	0.289	10	0.286	10	0.255	8	0.271	9
relaxáiós idők (ps)										
t_2^{HH} [298K]	2.36	5	2.3	9	2.31	10	1.96	7	2.441	9
struktúra, párkorrelációs függvények hibája										
χ^2 [$F(Q)$]		5	8.5	8						
χ^2 [overall]		5	14.8	7						
fázisdiagram				8						
átlagos pontszám				**7.2**		**8.5**		**5.8**		**5.8**

6. Összefoglalás

Doktori munkám során a vízmolekula klasszikus modelljének fejlesztésével foglalkoztam. A vízmolekula dipólusmomentuma kondenzált fázisokban ~40%-kal nagyobb, mint gáz fázisban, ezért egy transzferábilis vízmodelleknek mindenképp figyelembe kell vennie a polarizációt. Saját, klaszterek vizsgálata során szerzett tapasztalataim, illetve főként *Carlos Vega* csoportjának nem polarizálható modelleken végzett széleskörű vizsgálatai alapján a modellfejlesztésnél a következőkből indultam ki. A vízmodellben a pozitív töltést a hidrogénekre, a negatív töltést pedig a molekula szimmetriatengelyén, az oxigén és a hidrogének közé kell helyezni. A polarizálhatóságnak izotrópnak kell lennie, és előnyös lehet ponttöltések helyett Gauss töltéseloszlások, Lennard-Jones potenciál helyett Buckingham potenciál használata. A polarizációt kezelésére a *charge-on-spring* módszert választottam.

Elsőként egyetlen indukált dipólusmomentumot tartalmazó modellek fejlesztésével próbálkoztam (BKd1, BKd2, BKd3). Részletesen vizsgáltam az általam létrehozott modellek, illetve az irodalomban nem régen közölt *charge-on-spring* típusú modellek tulajdonságait. Kiderült, hogy ezek gáz fázisban a polarizálhatóság miatt lényegesen jobbak, mint a jelenlegi legjobb nem polarizálható modell, a TIP4P/2005, kondenzált fázisokban azonban messze elmaradnak annak teljesítményétől. Ezek a vizsgálatok rámutattak a klasszikus vízmodellek tulajdonságai között meglévő korrelációkra is, amelyeket kihasználhatunk a modell paramétereinek illesztésénél.

A következő modellben három indukált dipólusmomentumot használtam, és a parametrizálásnál kihasználtam a korábbi vizsgálataim során felfedezett korrelációkat. A BK3 modell kondenzált fázisokban is kismértékben felülmúlja a TIP4P/2005-t, a gáz fázishoz kapcsolódó tulajdonságokban pedig sokkalta jobb annál. Tudomásunk szerint összességében jelenleg ez a legjobb polarizálható vízmodell.

A vízmodell-fejlesztés mellett doktori munkám jelentős eredménye, hogy levezettem az elektrosztatikus kölcsönhatások numerikus kezelésére alkalmas Ewald összegzést Gauss töltéseloszlások esetére. Javasoltam egy eljárást, amellyel a Gauss töltéseloszlásokat a már meglévő szimulációs programokba minimális változtatással be lehet építeni, megtartva ponttöltésekre már kidolgozott, optimalizált algoritmusokat (*Particle Mesh Ewald*). Ezt az algoritmust a népszerű GROMACS programcsomagba be is illesztettük, amely így alkalmas lesz nem csak a BK3 vízmodell, hanem egyéb, újonnan fejlesztett, Gauss töltéseloszlásokat használó modellek kezelésére is.

7. Summary

The main goal of my PhD work was to develop a new molecular model of water for classical simulations. The dipole moment of water changes more than 40% when moving from gas to condensed phases. Thus, it is essential to build in polarizability to obtain good estimates of measurable properties. Our previous study for gas clusters and earlier results in the literature, in particular the detailed investigation of the nonpolarizable water models by Vega and coworkers, pointed to several essential features of the model. The negative charge should not be placed on the oxygen but on the main axis closer to the hydrogens. The polarizability should be isotrop, and it would be advantageous to use Gaussian charge distributions and Buckingham potential instead of the usual point charges and Lennard-Jones potential. To handle the polarizability the charge-on-spring method is more convenient than polarizable point dipoles.

First, I tried to develop water models with a single polarizable charge-on-spring (BKd1, BKd2, BKd3). I examined extensively the performance of our and some recently developed charge-on-spring type water models. It turned out that these models, thanks to the polarizability, are much better in gas phase, than the best nonpolarizable model, TIP4P/2005, but in condensed phases they are still far behind the performance of TIP4P/2005. These investigations revealed strong correlation between the phase equilibrium properties and the density-temperature function, which can be utilized for efficient parametrization of water models.

In the final model there are three polarizable charges, and during the parametrization the previously mentioned correlations were utilized. The BK3 model not only more superior in gas phase or related properties but its predictions are also slightly better in condensed phases. To our knowledge, now the BK3 is the best polarizable, classical model of the water molecule.

Besides the BK3 model there are some important results in the field of simulation technology. I derived expressions of the Ewald sum for Gaussian charge distributions, which is necessary to handle the long range character of the electrostatic interactions. I suggest an algorithm to introduce the Gaussian charge distributions to existing programs, which keeps the optimized Particle Mesh Ewald algorithm in the reciprocal space. We install this algorithm to the popular GROMACS program package, so it would be able to handle not just our BK3 water model, but any model with Gaussian charge distributions.

Hivatkozások

[1] F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.,* **60**, 1545 (1974)
[2] G. C. Lie, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys*., **64**, 2314 (1976)
[3] H. L. Lemberg, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys*.,**62**,1677 (1975)
[4] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Srtaatsma, *J. Phys. Chem*., **91**, 6269 (1987)
[5] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983)
[6] A. Glattli, X. Daura, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.*, **116**, 9811 (2002)
[7] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9665 (2004)
[8] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **123**, 234505 (2005)
[9] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000)
[10] S. W. Rick, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6085 (2004)
[11] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström, B. Jönsson, *Mol. Phys*., **68**, 563 (1989)
[12] P. Cieplak, P. Kollman, T. Lybrand, *J. Chem. Phys*., **92**, 6755 (1990)
[13] U. Niesar, G. Corongiu, E. Clementi, G. R. Kneller, D. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem*., **94**, 7949 (1990)
[14] L. X. Dang*, J. Chem. Phys*., **97**, 2659 (1992)
[15] I. M. Svishchev, P. G. Kusalik, J. Wang, R. J. Bovd, *J. Chem. Phys*., **105**, 4742 (1996)
[16] J. Brodholt, M. Sampoli, and R. Vallauri, *Mol. Phys*., **86**, 149 (1995)
[17] L. X. Dang, T.-M. Chang, *J. Chem. Phys*., **106**, 8149 (1997)
[18] H. Yu, T. Hansson, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys*., **118**, 221 (2003)
[19] H. Yu, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys*., **121**, 9549 (2004)
[20] A-P. E. Kunz, W. F. van Gunsteren, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 11570 (2009)
[21] G. Lamoureux, A. D. MacKerell Jr., B. Roux, *J. Chem. Phys*., **119**, 5185 (2003)
[22] G. Lamoureux, E. Harder, I. V. Vorobyov, B. Roux, A. D. MacKerell Jr., *Chem. Phys. Lett*. **418**, 245 (2006)
[23] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8274 (1996)
[24] P. Paricaud, M. Predota, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys*., **122**, 244511 (2005)
[25] P. Ren, J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5933 (2003)
[26] K. Toukan, A. Rahman, *Phys. Rev. B*, **31**, 2643 (1985)
[27] M. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.,* **97**, 1990 (1992)
[28] M. A. Gonzalez, J. F. Abascal, *J. Chem. Phys.*, **135**, 224516 (2011)
[29] I. G. Tironi, R. M. Brunne, W. F. van Gunsteren, *Chem. Phys. Lett*., **250**, 19 (1996)
[30] L. A. Curtiss, D. J. Frurip, M. Blader, *J. Chem. Phys*., **71**, 2703 (1979)
[31] T. R. Dyke, K. M. Mack, J. S. Muenter, *J. Chem. Phys*., **66**, 498 (1977)
[32] J. A. Odutola and T. R. Dyke, *J. Chem. Phys*., **72**, 5062 (1980)
[33] K. A. Franken, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2865 (1994)
[34] N. Pugliano, R. J. Saykally, *Science*, **257**, 1937 (1992)
[35] D. Feller, *J. Chem. Phys*., **96**, 6104 (1992)
[36] M. W. Feyereisen, D. Feller, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem*., **100**, 2993 (1996)
[37] W. Klopper, M. Schütz, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys*., **103**, 1085 (1995)
[38] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys*., **104**, 8821 (1996)
[39] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys*., **116**, 1479 (2002)
[40] A. Halkier, H. Koch, P. Jorgensen, O. Christiansen, I. M. Beck Nielsen, T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.*, **97**, 150 (1997)
[41] J. E. Fowler, H. F. Schaefer III*, J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 446 (1995)

[42] O. Mó, M. Yánez, J. Elguero, *J. Chem. Phys*., **97**, 6628 (1992)
[43] S. S. Xantheas, C. J. Burnham, R. J. Harrison, *J.Chem.Phys*., **116**, 1493 (2002)
[44] M. Losada, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys*., **117**, 2003 (2003)
[45] B. Guillot, Y. Guissani, *J. Chem. Phys.*, **114**, 6720 (2001)
[46] D. P. Fernandez, Y. Mulev, A. R. H. Goodwin, J. M. H. L. Sengers, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, 33 (1995)
[47] M. Chaplin, http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html
[48] C. Vega, J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.*, **123**, 144504 (2005)
[49] P. T. Kiss, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **137**, 084506 (2012)
[50] V.F. Petrenko and R.W. Withworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, New York, 1999)
[51] C. Vega, E. Sanz, J. L. F. Abascal, E. G. Noya, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 153101, (2008)
[52] C. Vega, E. Sanz, J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.*, **122**, 114507 (2005)
[53] E. Sanz, C. Vega, J. L. F. Abascal, L. G. MacDowell, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 225701 (2004)
[54] C. Vega, J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19663 (2011)
[55] L.-P. Wang, T. Head-Gordon, J. W. Ponder, P. Ren, J. D. Chodera, P. K. Eastman, T. J. Martinez, V. S. Pande, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9956 (2013)
[56] P. T. Kiss, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 204310 (2009)
[57] J. L. F. Abascal, C. Vega, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2775 (2007)
[58] J. L. F. Abascal, C. Vega, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 237801 (2007)
[59] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, *Intermolecular Forces* (Reidel, Dordrecht, 1981)
[60] Y. Guissani, B. Guillot, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8221 (1993)
[61] J. Alejandre, D. J. Tildesley, G. A. Chapela, *J. Chem. Phys.*, **102**, 4574 (1995)
[62] J. R. Errington, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7470 (1998)
[63] T. M. Hayward, I. M. Svishchev, *Fluid Phase Equlib.*, **182**, 65 (2001)
[64] H. L. Pi, J. L. Aragones, C. Vega, E. G. Noya, J. L. F. Abascal, M. A. Gonzalez, C. McBride, *Mol. Phys.*, **107**, 365 (2009)
[65] J. L. Aragones, E. G. Noya, J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **127**, 154518 (2007)
[66] R. G. Fernandez, J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **124**, 144506 (2006)
[67] C. Vega, M. Martin-Conde, A. Patrykiejew, *Mol. Phys.*, **104**, 3583 (2006)
[68] L. Viererblova, J. Kolafa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19925 (2011)
[69] C. McBride, C. Vega, E. G. Noya, R. Ramirez, L. M. Sesé, *J. Chem. Phys.*, **131**, 024506 (2009)
[70] C. Vega, M. M. Conde, C. McBride, J. L. F. Abascal, E. G. Noya, R. Ramirez, L. M. Sesé, *J. Chem. Phys.*, 132, 046101 (2010)
[71] C. McBride, E. G. Noya, J. L. Aragones, M. M. Conde, C. Vega, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10140 (2012)
[72] E. G. Noya, C. Vega, L. M. Sesé, R. Ramirez, *J. Chem. Phys.*, **131**, 124518 (2009)
[73] C. Vega, J. L. F. Abascal, I. Nezbeda, *J. Chem. Phys.*, **125**, 034503 (2006)
[74] A. A. Chialvo, A. Bartók, A. Baranyai, *J. Mol. Liq.*, **129**, 120 (2006)
[75] W. F. Murphy, *J. Chem. Phys.,* **67**, 5877 (1977)
[76] Y. Tu, A. Laaksonen, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 283 (2000)
[77] M. Panhuis, P. L. A. Popelier, R. W. Munn, J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7951 (2001)
[78] A. Morita, S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11987 (1999)
[79] E. V. Tsiper, *Phys. Rev. Lett*., **94**, 013204 (2005)
[80] G. Maroulis, *J. Chem. Phys.,* **94**, 1182 (1991)

[81] A. Baranyai, A. Bartók, *J. Chem. Phys.*, **126**, 184508 (2007)
[82] S. W. Rick, S. J. Stuart, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6141 (1994)
[83] B. A. Bauer, G. L. Warren, S. Patel, *J. Chem. Theory Comput.*, **5**, 359 (2009)
[84] M. Alfredsson, J. P. Brodholt, K. Hermanson, R. Vallauri, *Mol.Phys.*, **94**, 873 (1998)
[85] T. P. Straatsma, J. A. McCammon, *Mol. Simul.*, **5**, 1881 (1990).
[86] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of Liquids* (Oxford University, Oxford, 1987)
[87] M. Sega, C. Schröder, *J. Phys. Chem A*, DOI**:** 10.1021/jp507419e
[88] W. Yu, P. E. M. Lopes, B. Roux, A. D. MacCerell, *J. Chem. Phys.*, **138**, 034508 (2013)
[89] K. M. Benjamin, A. J. Schultz, D. A. Kofke, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16021 (2007)
[90] K. M. Benjamin, A. J. Schultz, D. A. Kofke, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 7810 (2009)
[91] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **126**, 014101, (2007)
[92] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3685 (1984)
[93] G. Bussi, T. Zykova-Timan, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **130**, 074101, (2009)
[94] G. J. Martyna, D. J. Tobias, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4177 (1994)
[95] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, M. L. Klein, *Mol. Phys.*, **87**, 1117 (1996)
[96] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984)
[97] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984)
[98] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695 (1985)
[99] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980)
[100] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **34**, 2499 (1986)
[101] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, B. Moran, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1818 (1982)
[102] D. J. Evans, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3297 (1983)
[103] A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **126**, 184111 (2007)
[104] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.*, **23**, 327 (1977)
[105] H. C. Andersen, *J. Comput. Phys.*, **52**, 24 (1983)
[106] V. Krautler, W. F. van Gunsteren, P. H. Hünenberger, *J. Comput. Chem.*, **22**, 501 (2001)
[107] S. Miyamoto, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **13**, 952 (1992)
[108] P. Gonnet, *J. Comput. Phys.*, **220**, 740 (2007)
[109] P. Gonnet, J. H. Walther, P. Koumoutsakos, *Comp. Phys. Comm.*, **180**, 360 (2009)
[110] R. Edberg, D. J. Evans, G. P. Morriss, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6933 (1986)
[111] A. Baranyai, D. J. Evans, *Mol. Phys.*, **70**, 53 (1990)
[112] I. G. Tironi, R. Sperb, P. E. Smith, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5451 (1995)
[113] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936)
[114] T. A. Andrea, W. C. Swope, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4576 (1983)
[115] N. Karasawa, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7320 (1989)
[116] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993)
[117] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8577 (1995)
[118] J. Kolafa, *J. Comput. Chem.*, **25**, 335, (2003)
[119] J. Genzer, J. Kolafa, *J. Mol. Liq.*, **109**, 63 (2004)
[120] G. Lamoureux, B. Roux, *J. Chem. Phys.*, **119**, 3025 (2003)
[121] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).
[122] F. Sokolic, Y Guissani, G. Baranovic, *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 513 (1986).
[123] I.-C. Yeh, G. Hummer, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15873 (2004)
[124] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, *Mol Phys.*, **99**, 283 (2001)
[125] D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149 (1993)

[126] D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **78**, 1331 (1993)
[127] Ley-Koo and M. S. Green, *Phys. Rev. A*, **23**, 2650 (1981)
[128] F. J. Wegner, *Phys. Rev. B*, **5**, 4529 (1972)
[129] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures* (Butterworths, London, 1982)
[130] L. B. Pártay, Gy. Hantal, P. Jedlovszky, Á. Vincze, G. Horvai, *J. Comput. Chem.*, **29**, 945 (2008)
[131] E. M. Blokhuis, D. Bedeaux, C. D. Holcomb, J. A. Zollweg, *Mol. Phys.*, **85**, 665 (1995)
[132] J. Wang, S. Yoo, J. Bai, J. R. Morris, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.*, **123**, 036101 (2005)
[133] P. T. Kiss, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **138**, 204507 (2013)
[134] P. T. Kiss, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **136**, 104109 (2012)
[135] M. J. Louwerse, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 138 (2006)
[136] A. Baranyai, P. T. Kiss, *J. Chem. Phys.*, **133**, 144109, 2010
[137] D. M. Heyes, *Phys. Rev. B*, **49**, 755 (1994)
[138] G. Hummer, N. Gronbech-Jensen, M. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2791 (1998)
[139] E. de Miguel, G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164109 (2006)
[140] P. Jedlovszky, L. B. Pártay, A. P. Bartók, V. P. Voloshin, N. N. Medvedev, G. Garberoglio, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.*, **128**, 244503 (2008)
[141] A. Baranyai, P. T. Kiss, *J. Chem. Phys.*, **135**, 234110 (2011)
[142] H. F. Trotter, *Proc. Amer. math. Soc.*, **10**, 545, (1959)
[143] D. Rozmanov, P. G. Kusalik, *Phys. Rev. E*, **81**, 56706 (2010)
[144] P. T. Kiss, P. Bertsyk, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **137**, 194102 (2012)
[145] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.*, **7**, 308 (1965)
[146] P. T. Kiss, M. Darvas, A. Baranyai, P. Jedlovszky, *J. Chem. Phys.*, **136**, 114706 (2012)
[147] W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler*, J. Chem. Phys*., **24**, 1139 (1956)
[148] Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haeffner, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9206 (2000)
[149] A. V. Gubskaya, P. G. Kusalik, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5290 (2002)
[150] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, R. Car, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9080 (1993)
[151] P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3572 (1999)
[152] P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3308 (1999)
[153] L. D. Site, A. Alavi, R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.*, **96**, 1683 (1999)
[154] E. R. Batista, S. S. Xantheas, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6011 (1999)
[155] B. Schropp, P. Tavan, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6233 (2008); *ibid.*, **114**, 2051 (2010)
[156] B. Chen, J. Xing, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2391 (2000)
[157] B. A. Bauer, S. Pater, *J. Chem. Phys.*, **131**, 084709 (2009)
[158] P. T. Kiss, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 214111 (2011)
[159] J. D. Londono, W. F. Kuhs, J. L. Finney, *J. Chem. Phys*.,**98**, 4878 (1993); B.Kamb, A. Prakash, *Acta Crystallographica*, **B24**, 1317 (1968)
[160] W. F. Kuhs, J. L. Finney, C. Vettier, D. V. Bliss, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3612 (1984); B. Kamb, *Science*, **150**, 205 (1965)
[161] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, C. S. Zha, L. W. Finger, D. E. Cox, *Nature*, **330**, 737 (1987)
[162] S. W. Rick, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2276 (2001)
[163] T. Bryk, A. D. J. Haymet, *Mol. Simul.*, **30**, 131 (2004)
[164] P. Jedlovszky, R. Vallauri, *Mol. Phys.*, **97**, 1157 (1999)
[165] P. Ren, J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13427 (2004)
[166] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **122**, 234511 (2005)
[167] J. Alejandre, G. A. Chapela, H. Saint-Martin, N. Mendoza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19728 (2011)

[168] M. Lísal, J. Kolafa, I. Nezbeda, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8892 (2002)
[169] M. L. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2279 (1986)
[170] A. Baranyai, A. Bartók, *J. Chem. Phys.*, **124**, 074507 (2006)
[171] K. Kiyohara, K. E. Gubbins, A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, **94**, 803 (1998)
[172] B. Chen, J. J. Potoff, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2378 (2000)
[173] E. M. Yezdimer, P. T. Cummings, *Mol. Phys.*, **97**, 993 (1999)
[174] J. L. Rivera, M. Predota, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 189 (2002)
[175] L. X. Dang, T.-M. Chang, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3522 (2002)
[176] P. Jedlovszky, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.*, **122**, 081101 (2005)
[177] M. Lísal, I. Nezbeda, W. R. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7412 (2004)
[178] Sega M, Horvai G, Jedlovszky P, *Langmuir*, **30**, 2969 (2014)
[179] Y. Koyama, H. Tanaka, G. Gao, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.*, **121**, 7926 (2004)
[180] I. Gladich, M. Roeselova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 11371, (2012)
[181] A. K. Soper, *Chem. Phys.*, **258**, 121 (2000)
[182] I. Bakó, G. Pálinkás, T. Grósz, S. Bálint, G. Tóth, T. Radnai, *J. Mol. Liq.*, **198**, 5 (2014)
[183] J. L. Rivera, F. W. Starr, P. Paricaud, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, **125**, 094712 (2006).
[184] C. Vega, E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, **126**, 154707 (2007)
[185] H. Nada, J. P. J. M. van der Eerden, *J. Chem. Phys.*, **118**, 7401 (2003)
[186] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys, Chem. Ref. Data*, **31**, 387, (2002)
[187] R. A. Fine, F. J. Millero, *J. Chem. Phys.*, **63**, 89 (1975)
[188] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **133**, 234502 (2010)
[189] M. A. Gonzalez, J. F. Abascal, *J. Chem. Phys.*, **132**, 096101 (2010)
[190] K. E. Bett, J. B. Cappi, *Nature*, **207,** 620 (1965)