

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**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*

Bevezetés, célkitűzések

A vízmolekula, amellet hogy az egyik legelterjedtebb molekula a bioszférában, a vegyész számára már önmagában is érdekes, hiszen a víznek egy egyszerű analóg molekulából állóanyaghoz, pl. a metánhoz képest több mint 60 anomális tulajdonsága van. A víz a leggyakoribb oldószer, az élőlényekben lejátszódó biokémiai folyamatok is vizes közegben mennek végbe. Ezért nem meglepő, hogy az irodalomban több mint 100 klasszikus mechanikai vízmodellt találhatunk.

Az utóbbi 10-15 évben a számítógépek kapacitásának jelentős növekedése lehetővé tette, hogy a széles körben elterjedt nem polarizálható modelleket a változatosabb környezetben is pontosabb eredményeket adó polarizálható modellekkel váltsuk fel. Ez a folyamat jelenleg is tart, azonban az eddig közölt polarizálható vízmodell teljesítménye nem érte el a legjobb nem polarizálható modell, a TIP4P/2005 szintjét. A doktori munkám célja a jelenlegi polarizálható modellek tesztelése, valamint egy olyan új polarizálható vízmodell fejlesztése volt, amely javítja a TIP4P/2005 modell polarizálhatóság hiányára visszavezethető hibáit, de közben a többi tulajdonság becslése nem romlik számottevően.

Korábbi tapasztalatok alapján az új vízmodellekben ponttöltések helyett Gauss töltéseloszlásokat használtam. Ezeket jelenleg egyik szimulációs programcsomag sem támogatja, de a Gauss töltéseloszlásokat használó vízmodellek szignifikánsabb jobb eredményei azt mutatják, hogy a jövőben érdemes lesz áttérni a ponttöltésekről Gauss töltéseloszlásokra. Ezért a doktori munkám fontos részét képezte a Gauss töltéseloszlásokat kezelő numerikus módszerek kidolgozása mind elméleti levezetések, mind a gyakorlatban felhasználható algoritmusok szintjén. A dolgozatban bemutatott eredményeket saját fejlesztésű szimulációs programokkal számítottam.

Eredmények

Szimulációs technológiai fejlesztések

- A molekuladinamikai szimulációkban az elektrosztatikus kölcsönhatásokat hosszútávú jellegük miatt speciális numerikus módszerekkel kell kezelni. A gyakorlatban két eljárás terjedt el, a közelítő jellegű reakcióter módszer és az egzakt Ewald összegzés. Levezettem az Ewald összegzés elektrosztatikus energiát, erőket és nyomástenzort megadó kifejezéseit Gauss töltéseloszlásokat tartalmazó molekuláris rendszerre.
- Az Ewald összegzés skálázódás szempontjából hatékony implementációjához a reciprok részben a gyors Fourier-transzformáción alapuló *Particle Mesh Ewald* (PME) algoritmust kell használni. Ez egy ponttöltésekre kidolgozott algoritmus, ami Gauss töltéseloszlásokra nem általánosítható. Ezért javasoltam egy módosított direkt részbeli energia-kifejezést, amely mellett a reciprok térben a PME továbbra is változatlan formában használható. Ennek a módszernek nagy előnye, hogy egyszerűen beépíthető a jelenlegi szimulációs programcsomagokba, amelyek így alkalmasak lesznek a ponttöltések mellett és Gauss töltéseloszlások együttes kezelésére is.
- Elméletileg levezettem és tesztfutásokkal igazoltam, hogy polarizálható modellek esetén a nyomást a nem polarizálható modellekre érvényes összefüggésekkel lehet számítani, amennyiben az indukált dipólusmomentumok az egyensúlyi pozíciójukban vannak.

Vízmodell-fejlesztés

- Megmutattam, hogy az SPC töltéselrendezést használó vízmodellek kvalitatíve rossz gázfázisbeli trimer geometriájának oka a negatív töltés oxigénre történő helyezése, illetve hogy ennek a hibás klaszter geometriának a nyomai a folyadék fázisban is kimutathatók.
- Kidolgoztam egy módszert amellyel a nagy nyomású jég VII fázist is jól leíró vízmodellt lehet alkotni. A módszer lényege, hogy a vízmolekulák közötti van der

Waals kölcsönhatást két potenciál lineáris kombinációjaként írjuk fel, az együtthatókat pedig attól tesszük függővé, hogy a molekulára inkább taszító, vagy inkább vonzó jellegű erők hatnak. A lineáris kombináció együtthatója jellemezheti a molekulák „méretét” az adott fázisban.

- Javasoltam három vízmodellt (BKd1-3), amelyek gázfázisú geometriát, Gauss töltéseloszlásokat és Buckingham potenciált használnak, a polarizációt pedig charge-on-spring módszerrel, egy polarizálható töltés segítségével írják le. Részletesen teszteltem a BKd és az utóbbi időben publikált COS és SWM4 modelleket, meghatározva a szobahőmérsékletű víz tulajdonságait, a sűrűség-hőmérsékletfüggvényüket, a folyadék-gőz egyensúlyi görbéket, a víz-jég fázisegyensúlyhoz kapcsolódó tulajdonságaikat illetve a különböző jégfázisok sűrűségét. Kiderült, hogy a BKd modellek jelentősen előrelépést jelentenek a COS és SWM4 modellekhez képest, elsősorban a fázisegyensúlyi tulajdonságok tekintetében. A gáz fázisban a polarizálhatóság miatt jobbak a jelenlegi legjobb, nem polarizálható vízmodellnél, a TIP4P/2005-nél is, azonban a kondenzált fázisok tulajdonságaiban nem érik el a TIP4P/2005 szintjét.
- A vízmodellek parametrizálása szempontjából az alábbi következtetéseket vontam le. A dielektromos állandóhoz és a víz sűrűség-hőmérséklet függvényéhez mindenképpen illeszteni kell a modellt, mert direkt illesztés nélkül esetleges, hogy ezek a tulajdonságok megfelelően pontosak lesznek-e. A sűrűség-hőmérséklet függvény alacsony hőmérsékletű régiója a fagyáspont tulajdonságokkal, a magas hőmérsékletű részbeli meredekség pedig a folyadék-gőz egyensúlyi tulajdonságokkal mutat szoros korrelációt. Ezért a sűrűség-hőmérséklet függvényhez illesztés garantálja, hogy ezek fázisegyensúlyi tulajdonságok is megfelelőek lesznek. A fagyáspont szempontjából érdemes a 0°C-n számolt víz-jég entalpiakülönbséget a kísérlethez illeszteni.
- A BKd modellekkel szerzett tapasztalatok alapján fejlesztettem a BK3 vízmodellt, amelynek fő újítása, hogy nem csak a negatív, hanem mind a három töltés részt vesz a polarizációban. A polarizálhatóságot a töltések között azok

nagyságával arányosan osztottam szét, a van der Waals kölcsönhatásokat Buckingham potenciállal írtam le. A BK3 egy relatíve egyszerű és az egy vízmolekulára méréssel meghatározott tulajdonságokat teljes mértékben követő modell. A kötéshossz a kondenzált fázisokban mért érték körüli, a polarizálatlan molekula dipólus- és kvadrupólus-momentuma a lehető legjobban egyezik a kísérletivel, és a polarizálhatóságra is a gázfázisú kísérleti értéket használtam. A modellt elsősorban a víz sűrűség-hőmérséklet függvényéhez illeszttem.

- Részletesen vizsgáltam a BK3 vízmodell tulajdonságait a hőmérséklet és a nyomás függvényében, meghatároztam a folyadék-gőz egyensúlyi görbét, a fagyáspontját, valamint a víz számos anomális tulajdonságát. A TIP4P/2005-tel összehasonlítva a BK3 vízmodell jelentősen jobb azokban a tulajdonságokban, ahol a polarizáció jelentős szerepet játszik (dielektromos állandó, gőznyomás, párolgáshő, gáz fázisú tulajdonságok), és eközben a többi (elsősorban kondenzált fázisokhoz köthető) tulajdonságra is legalább ugyanolyan pontosságú becslést ad. A BK3 kvantitatív pontossággal leírja a víz számos anomális tulajdonságát: a sűrűség-maximumot illetve annak nyomás hatására történő eltolódását, a kompresszibilitás-minimumot, az alacsony hőmérsékleten nyomás hatására növekvő diffúziós állandót és a különböző jégfázisok sűrűségeit. Kvalitatíve megadja az alacsony hőmérsékleten nyomás hatására csökkenő viszkozitást is. A BK3 tudásunk szerint a vízmolekula legjobb polarizálható modellje.

Az értekezés alapját képező publikációk

P. T. Kiss, A. Baranyai

Sources of the deficiencies in the popular SPC/E and TIP3P models of water.

Journal of Chemical Physics, **134**, 054106 (2011)

P. T. Kiss, A. Baranyai

Transferable model of water with variable molecular size.

Journal of Chemical Physics, **134**, 214111 (2011)

A. Baranyai, P. T. Kiss

Polarizable model of water with field-dependent polarization.

Journal of Chemical Physics, **135**, 234110 (2011)

P. T. Kiss, A. Baranyai

On the pressure calculation for polarizable models in computer simulation.

Journal of Chemical Physics, **136**, 104109 (2012)

P. T. Kiss, A. Baranyai

Density maximum and polarizable models of water.

Journal of Chemical Physics, **137**, 084506 (2012)

P. T. Kiss, P. Bertsyk, A. Baranyai

Testing recent charge-on-spring type polarizable water models. I. Melting temperature and ice properties.

Journal of Chemical Physics, **137**, 194102 (2012)

P. T. Kiss, A. Baranyai

Testing the recent charge-on-spring type polarizable water models. II. Vapor-liquid equilibrium.

Journal of Chemical Physics, **137**, 194103 (2012)

P. T. Kiss, A. Baranyai

A systematic development of a polarizable potential of water.

Journal of Chemical Physics, **138**, 204507 (2013)

P. T. Kiss, A. Baranyai,
Anomalous properties of water predicted by the BK3 model.
Journal of Chemical Physics, **140**, 154505 (2014)

Az értekezés témájában megjelent további publikációk

P. T. Kiss, A. Baranyai
Clusters of classical water models.
Journal of Chemical Physics, **131**, 204310 (2009)

A. Baranyai, P. T. Kiss
A transferable classical potential for the water molecule.
Journal of Chemical Physics, **133**, 144109. (2010)

P. T. Kiss, M. Darvas, A. Baranyai, P. Jedlovsky
Surface properties of the polarizable Baranyai-Kiss water model.
Journal of Chemical Physics, **136**, 114706 (2012)

Az értekezés témájához nem kapcsolódó publikációkT. Turanyi, T. Nagy, I.
G. Zsely, M. Cserhati, T. Varga, B. T. Szabo,
I. Sedyo, P. T. Kiss, A. Zempleni, H. J. Curran
Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements.
International Journal of Chemical Kinetics, **44**, 284 (2012)

A. R. Imre, A. Baranyai, U. K. Deiters, P. T. Kiss, T. Kraska, S. E. Quinones Cisneros
Estimation of the thermodynamic limit of overheating for bulk water from interfacial
properties.
International Journal of Thermophysics, **34**, 2053 (2013)

P. T. Kiss, A. Baranyai
A new polarizable force field for alkali and halide ions
Journal of Chemical Physics, **141**, 114501 (2014)

Konferencia-előadások

A. Baranyai, P. T. Kiss, *A transferable model of water*, 32nd International Conference on Solution Chemistry, La Grande Motte, Franciaország, 2011

A. Baranyai, P. T. Kiss, *A transferable model for water*
8th Liquid Matter Conference, Bécs, Ausztria, 2011

A. Baranyai, P. T. Kiss, *A transferable classical polarizable model for the water molecule*, 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal, Kanada, 2012

P. T. Kiss, A. Baranyai, *From high pressure ice to gas clusters of water*, European Molecular Liquids Group Annual Meeting, Eger, Magyarország, 2012

P. T. Kiss, A. Baranyai, *Polarizable, transferable potentials for water and alkali- and halide ions*, Molecular Liquids Group Annual Meeting, Lille, Franciaország, 2013

P. T. Kiss, *Handling of the Gaussian charge distributions in computer simulations*, Central European Statistical Mechanics Mini-meeting, Budapest, Magyarország, 2014

Poszterek

A. Baranyai, P. T. Kiss, *A transferable classical potential for the water molecule*, 8th Liblice Conference, Brno, Csehország, 2010

P. T. Kiss, A. Baranyai, *Clusters of classical water models*, 8th Liblice Conference, Brno, Csehország, 2010

P. T. Kiss, A. Baranyai, *Liquid-vapor equilibrium properties of a water model with nonlinear polarization*, 8th Liquid Matter Conference, Bécs, Ausztria, 2011

P. T. Kiss, András Baranyai, *A systematic development of a polarizable potential of water*, 9th Liquid Matter Conference, Lisszabon, Portugália, 2014

P. T. Kiss, András Baranyai, *A new polarizable force field for alkali and halide ions*, 9th Liquid Matter Conference, Lisszabon, Portugália, 2014