

Санкт-Петербургский государственный университет  
Физический факультет  
Кафедра ядерно-физических методов исследования

Влияние изотопного замещения дейтерий-водород на подвижность  
молекул воды методом молекулярной динамики

ВКР студента:

Мацидон Марии Викторовны

Научный руководитель:

доцент, к. ф.-м. н.

Егоров Андрей Викторович

Рецензент:

ассистент, к. ф.-м. н.

Силантьева Ирина Александровна

Санкт-Петербург  
2018

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Краткий обзор современного состояния моделирования эффектов изотопного замещения водород- дейтерий в молекуле воды.....	5
Глава 2. Методика исследования.....	6
2.1. Рассмотренные модели молекулы воды.....	6
2.2. Методика моделирования.....	8
2.3. Физические характеристики, рассчитанные по итогам моделирования.....	8
Глава 3. Влияние изотопного замещения водород- дейтерий на микроструктуру и подвижность молекул воды в широком диапазоне температур.....	11
3.1. Плотность модельной воды.....	11
3.2. Микроструктура молекулы воды.....	12
3.3. Самодиффузия.....	14
3.4. Вращательная переориентация молекулы воды.....	16
Выводы.....	20
Список литературы.....	21
Приложения.....	23

## Введение

Изотопное замещение широко используется в экспериментальных методиках, в частности, в ядерном магнитном резонансе, как один из способов получить дополнительную информацию о структуре и молекулярной подвижности изучаемых систем. Однако, эксперимент позволяет получить только усредненные характеристики молекулярной системы. Это обусловлено тем, что молекулы в жидких фазах крайне подвижны, так как испытывают вращательное и поступательное движения, а многоатомные молекулы испытывают к тому же и конформационные переходы, и интерпретация экспериментально полученных величин приводит к необходимости использования модельных предположений о строении вещества. При этом не всегда представляется возможным независимо подтвердить или опровергнуть некоторые из модельных предположений, что приводит к существенным различиям в результатах, полученными разными авторами.

В качестве дополнения к экспериментальным методам целесообразно использовать компьютерное моделирование [1], которое позволяет получить детальную информацию о пространственной структуре молекул и их эволюции, и, в частности, метод молекулярной динамики [2]. Однако, многие методологические вопросы, имеющие отношение к моделированию эффектов изотопного замещения, не решены до сих пор. Например, для такой широко используемой системы как молекула воды, несмотря на многообразие существующих модельных представлений, проблема описания эффекта изотопного замещения протон-дейтерий не исследовалась систематически. В частности, не рассматривалось влияние изменения температуры системы на микроструктуру и молекулярную подвижность модельной воды. Один из основных нерешенных вопросов – является ли изменение массы водорода в

существующих моделях молекулы воды достаточным, или же требуется корректировка других параметров?

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики подробно рассмотрено влияние изотопного замещения протон- дейтерий на структурные и кинетические характеристики трех широко распространенных моделей молекулы воды (SPC/E [3], SPC-Fw [4] и TIP5P [5]) моделей молекулы воды в широком диапазоне температур. Основное внимание было уделено анализу изменений молекулярной подвижности при замещении атома водорода на дейтерий.

## **Глава 1. Краткий обзор современного состояния моделирования эффектов изотопного замещения водород- дейтерий в молекуле воды.**

Исследования по моделированию эффекта изотопного замещения для молекулы воды ведутся с 70-ых годов прошлого века [6 – 9], как для чистой воды, так и водных растворов, содержащих различные макромолекулы. Однако, в подавляющем большинстве работ использовались стандартные представления для модельных молекул воды, в которых масса атомов водорода заменялась на массу атомов дейтерия. Несмотря на широкую распространенность подобной практики, каких-либо систематических исследований, которые позволили бы ее обосновать, не проводилось. В то же время, авторы работ [10,11] пришли к заключению, что простое удвоение массы протонов не позволяет полностью смоделировать все эффекты, наблюдаемые при изотопном замещении. В работе [10] предложен эффективный трехточечный тип потенциала, основанный на широко распространенной трехцентральной модели SPCE, который использовался для оценки влияния изменения температуры на микроструктуру молекулы воды. Результаты моделирования, выполненного с использованием предложенного потенциала SPC / HW, показали хорошее согласие с экспериментальными значениями для ряда характеристик воды. При этом, какие-либо параметры, характеризующие молекулярную подвижность, не рассматривались. Однако, авторы ограничились рассмотрением свойств модельных систем только при комнатной температуре (исключение составили только данные по плотности для H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O). Таким образом, анализ литературных данных показывает, что решение задачи моделирования эффектов изотопного замещения водород-дейтерий для молекулы воды не может быть найдено без проведения дополнительного систематического исследования данного вопроса.

## **Глава 2. Методика исследования**

Важным этапом при реализации методов компьютерного моделирования является выбор модельных представлений, описывающих потенциал взаимодействия. Подобные модельные потенциалы разрабатываются либо на основе квантово-химических расчетов, либо с привлечением эмпирического подхода, когда модельные параметры подбираются таким образом, чтобы модель воспроизводила заданный набор свойств реальных систем.

### **2.1. Рассмотренные модели молекулы воды**

На сегодняшний день насчитывается существенно более 100 моделей молекулы воды, которые созданы для описания микроструктуры и тех или иных свойств воды в различных диапазонах температур и давлений. Существующие модели ориентированы на описание того или иного набора физических параметров. Однако, согласие с экспериментальными данными, в случае одного или нескольких свойств модельной воды, не гарантирует того, что все остальные характеристики будут отображены достоверно. Задачей данной работы является исследование влияния изотопного замещения водород-дейтерий на микроструктуру и молекулярную подвижность молекул воды в интервале температур от 243 до 383 К и атмосферном давлении. Возможность корректного описания эффектов изотопного замещения в рамках метода молекулярной динамики будет способствовать более полной интерпретации массива имеющихся экспериментальных данных и пониманию физических механизмов процессов ядерной магнитной релаксации в водных системах. В рамках данной работы для моделирования эффектов изотопного замещения были рассмотрены три существующие модели молекулы воды (см. Табл. 2.1.1.) : SPC/E (см. Рисунок 2.1), SPC-Fw (см. Рисунок 2.2) и TIP5P (см. Рисунок 2.3).

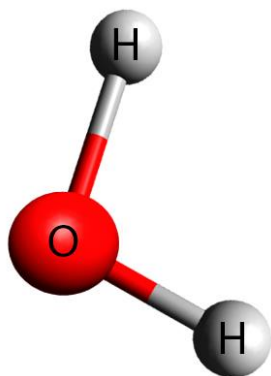


Рисунок 2.1.1: Схематичное изображение SPC/E модели молекулы воды.

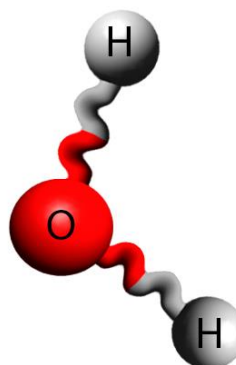


Рисунок 2.1.2: Схематичное изображение SPC-Fw модели молекулы воды.

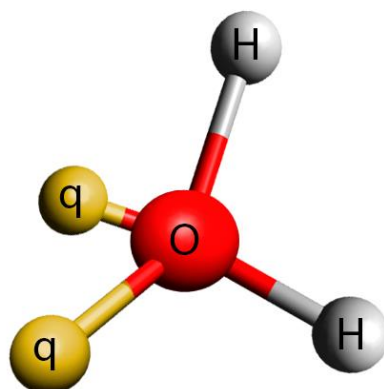


Рисунок 2.1.3: Схематичное изображение TIP5P модели молекулы воды.

SPC/E является одной из наиболее распространенных жестких трехцентровых моделей, хорошо воспроизводящих целый ряд свойств реальной воды в широком диапазоне внешних условий. TIP5P – это жесткая пятицентровая модель воды, в которой добавлены два дополнительных силовых центра. Предполагается, что наличие двух дополнительных центров позволяет лучше учесть объемное распределение заряда, характерное для реальной молекулы. В качестве третьего варианта была выбрана гибкая модель SPC-Fw, в которой допускаются внутримолекулярные колебательные

движения силовых центров.

Модель	O – H / O-q, Å	$\sigma$ , Å	$\langle \text{НОН} / \langle q\text{O}q \rangle$ °C	$q_{\text{O}},  e $	$q_{\text{H}},  e $	$\mathcal{E}$ , кДж/моль
SPC/E	1	3,166	109,47	0,8476	0,4238	0,65
SPC-Fw	1,012	3,166	113.24	-0,82	0,41	0,65
TIP5P	0,9572/0,7	3,12	104,52/109, 47	-	0,241	0,16

Таблица 2.1.1. Параметры модельных систем SPC/E, SPC-Fw, TIP5P, где O – H , O-q –длины связи,  $\sigma$ - параметр потенциала Леннарда- Джонса,  $q_{\text{O}}$  – заряд на модельном атоме кислорода,  $q_{\text{H}}$  – заряд на модельных атомах водорода.

## 2.2. Методика моделирования

Моделирование проводилось с помощью программного пакета MDynaMIX [12-17], реализующего метод классической молекулярной динамики. Расчеты выполнялись в NPT- ансамбле в кубической ячейке при девяти температурах (243К, 263К, 283К, 298К, 303К, 323К, 343К, 363К) и давлении в 1 атм. Давление и температура поддерживались постоянными при помощи термостата- баростата Хувера [14]. Геометрия модельных SPC/E и TIP5P молекул сохранялась при помощи алгоритма SHAKE [15]. Уравнения движения решались методом Верле. Шаг моделирования составлял 2фс для SPC/E и SPC-Fw, а для TIP5P модели- 0,5фс. Потенциалы кулоновских взаимодействий рассчитывались методом Эвальда. Каждую систему предварительно уравнивали 1нс. Затем из одной и той же начальной конфигурации запускалось моделирование обычной и тяжелой воды. Время моделирования составляло 1 нс для каждой системы.

## 2.3. Физические характеристики, рассчитанные по итогам моделирования



В данной работе рассчитывались следующие характеристики модельных систем:

1. Плотность вещества ( $\rho$ ).

Согласование значений плотности с экспериментальными является индикатором корректности выбранной модели и алгоритмов вычисления при моделировании.

2. Функция радиального распределения  $g(r)$ .

Для построения функции радиального распределения необходимо рассчитать расстояния между всеми возможными типами атомных пар в системе, что реализуется посредством моделирования. Вычисляется по формуле:

$$g(r) = 4\pi r^2 R(r)^2$$

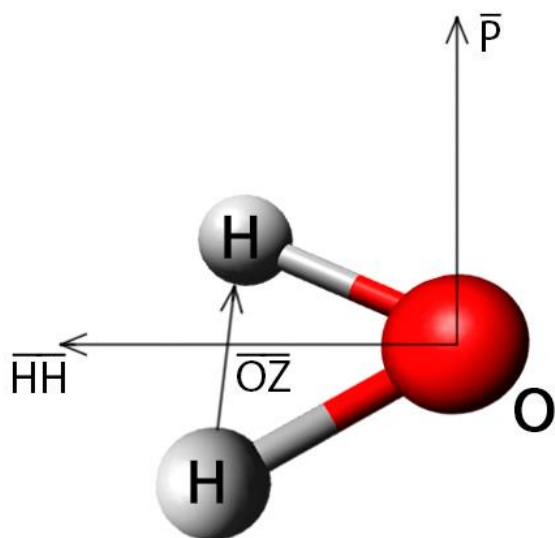
3. Коэффициент самодиффузии ( $D$ ).

Создание моделей воды основывается на согласии значений одной или нескольких ее характеристик с экспериментальными. Коэффициент самодиффузии редко выступает в качестве калибровочного параметра моделей, в следствие чего представляет интерес для исследования и анализа. Вычисляется через среднеквадратичное смещение за промежуток времени:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\overline{r(t)} - \overline{r(0)}|^2 \rangle, \text{ где } \overline{r(t)} \text{ описывает положение частицы в момент времени } t, \text{ а } \overline{r(0)} \text{ - в начальный момент времени.}$$

4. Функция автокорреляции вращательных переориентаций молекулы воды.

Позволяет описать скорость изменения ориентации молекул воды относительно выделенных направлений. Вращение молекулы воды



рассматривалось относительно направлений  $\overline{HN}$ ,  $\bar{P}$ ,  $\overline{OZ}$ , представленных на Рисунке.2.4.

Функция автокорреляции имеет вид:

$C_a(t) = \langle P_1[u_a(t)u_a(o)] \rangle$ , где  $P_1$ -полином Лежандра первой степени,  $u_a$ - единичный вектор, характеризующий ориентацию молекул воды.

Рисунок 2.3.1. Молекула воды и соответствующие оси вращения.

### Глава 3. Влияние изотопного замещения водород- дейтерий на микроструктуру и подвижность молекул воды в широком диапазоне температур

#### 3.1. Плотность модельной воды

Моделирование исследуемых систем проводилось в NPT- ансамбле в кубической ячейке при постоянных температурах 243К, 263К, 283К, 298К, 303К, 323К, 343К, 363К и давлении в 1 атм. Одной из существенных характеристик, позволяющих оценить качество использованных модельных представлений, является плотность модельной системы. Расчет плотности был произведен для всех рассмотренных систем. Полученные результаты представлены в Таблице 3.1.1 и на Рис. 3.1.1. и 3.1.2. Соответствующие экспериментальные значения в табличной форме приведены в Приложении 1, а также показаны на Рис. 3.1.1. и 3.1.2.

Т, К	$\rho, \text{г/м}^3$					
	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O		
	SPC/E	SPC-Fw	TIP5P	SPC/E	SPC-Fw	TIP5P
243	1,0116	1,0121	0,9702	1,0117	1,1271	1,0620
263	1,0085	1,0063	0,9810	1,1236	1,1287	1,0957
283	1,0043	0,9984	0,9876	1,1254	1,1193	1,0967
298	0,9984	0,9958	0,9791	1,1070	1,1143	1,0966
303	0,9897	0,9968	0,9802	1,1024	1,0999	1,0889
323	0,9850	0,9856	0,9732	1,0928	1,0961	1,0724
343	0,9685	0,9623	0,9485	1,0828	1,0830	1,0524
363	0,9592	0,9518	0,9357	1,0584	1,0595	1,0373
383	0,9324	0,9473	0,8949	1,0476	1,0536	0,9954

Таблица 3.1.1. Плотность воды, полученная при моделировании SPC/E, SPC-Fw, TIP5P моделей молекулы воды.

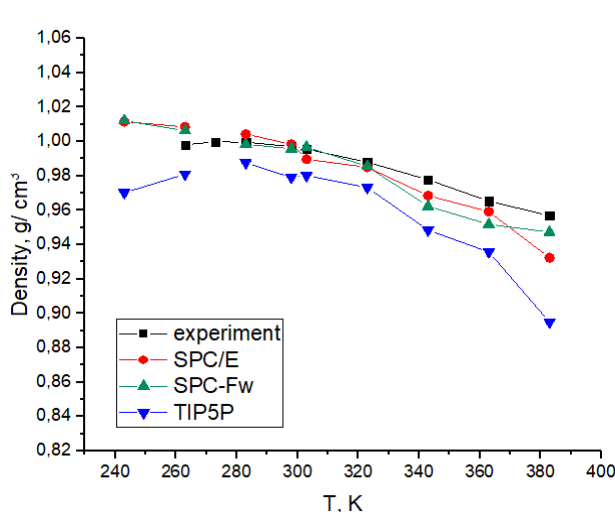


Рисунок 3.1.1. Значения экспериментальной и смоделированной плотностей для H<sub>2</sub>O.

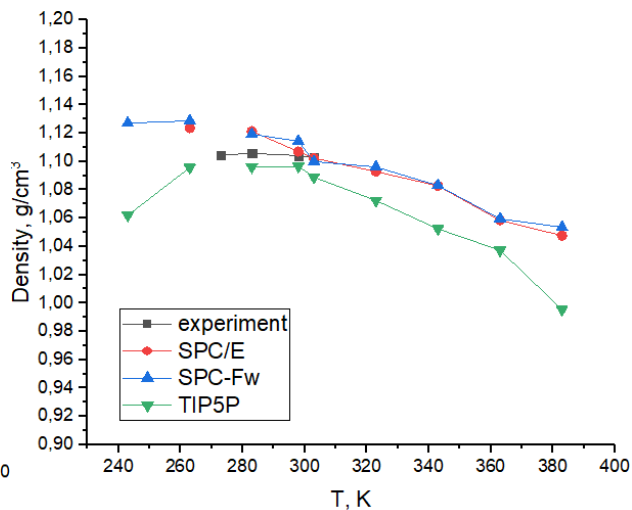


Рисунок 3.1.2. Значения экспериментальной и смоделированной плотностей для D<sub>2</sub>O.

Сравнение полученных результатов показало, что использование SPC/E и SPC-Fw приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными в случаях H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, чем TIP5P модель. В интервале температур от 283 до 363 К отличие расчетных значений для модели SPC/E от экспериментальных для H<sub>2</sub>O составляет не более 1%. Модель TIP5P дает заниженную плотность (разница свыше 6%) для всего спектра исследуемых температур.

### 3.2. Микроструктура молекулы воды

Функции радиального распределения позволяют провести анализ микроструктуры исследуемой системы, в частности, определяют вероятность обнаружения частицы данного вида на определенном расстоянии от частицы другого типа. В рамках работы был проведен расчет функций радиального распределения вида кислород- кислород и кислород- водород для каждой из температур при моделировании SPC/E, SPC-F, TIP5P моделей молекулы воды. Полученные результаты для комнатной температуры (298 K) представлены на Рис.3.2.1- 3.2.3. Эволюция функций радиального распределения с ростом температуры представлена в Приложении 2. для всех рассмотренных моделей.

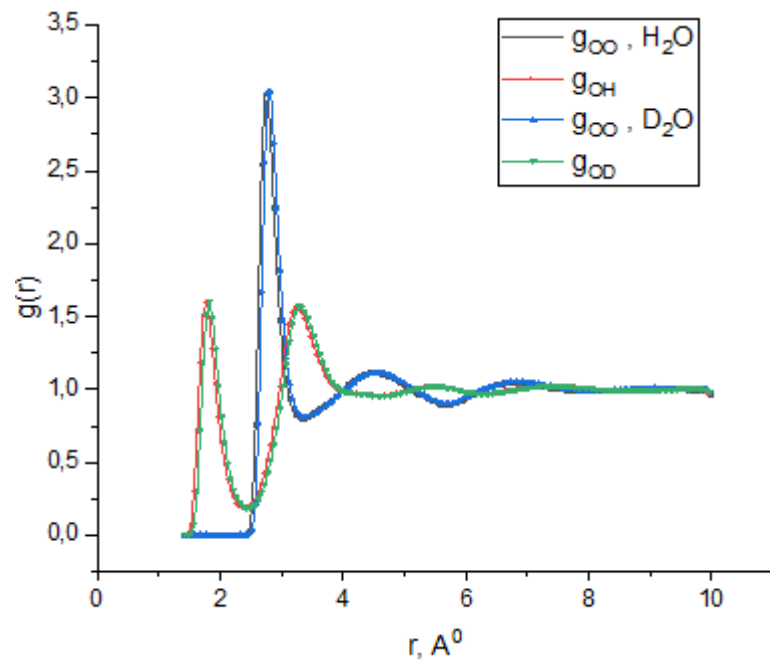


Рисунок 3.2.1.  $g(r)$  для SPC/E модели молекулы воды при  $T=298$  К.

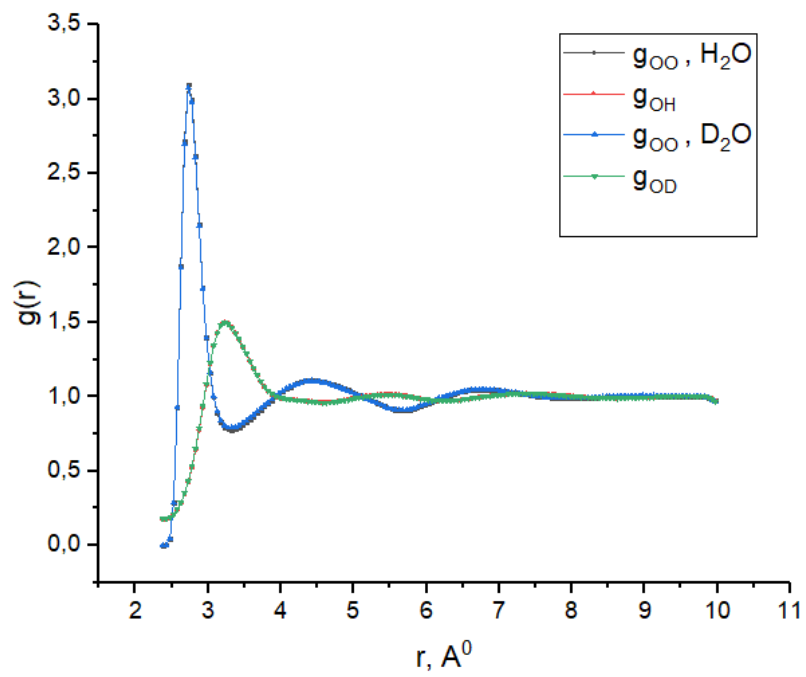


Рисунок 3.2.2.  $g(r)$  для SPC-Fw модели молекулы воды при  $T=298$  К.

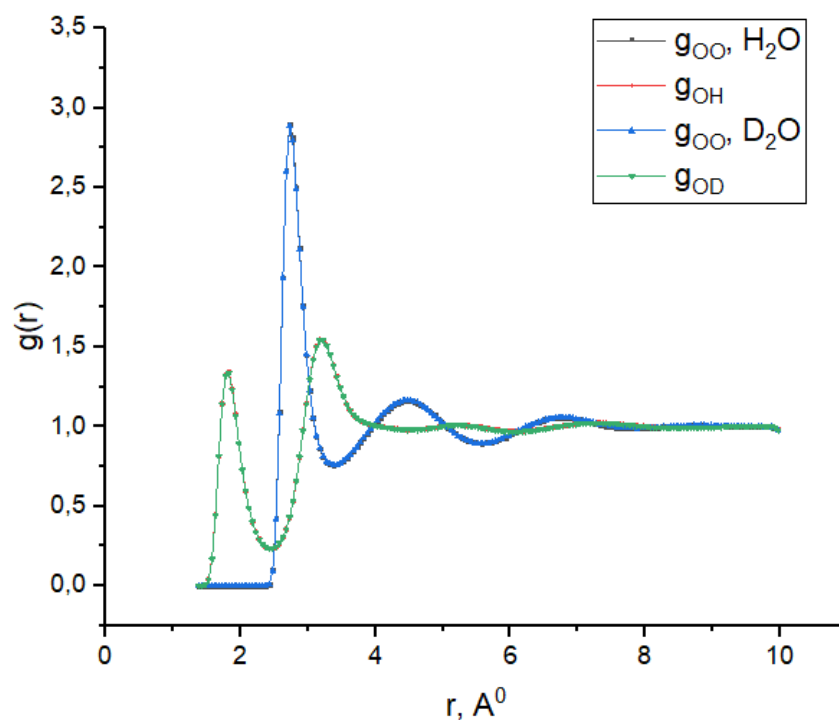


Рисунок 3.2.3.  $g(r)$  для TIP5P модели молекулы воды при  $T=298$  К.

Из сопоставления функций радиального распределения на Рис 3.2.1. -3.2.3. можно заключить, что изменение массы атома водорода не приводит к сколько-нибудь заметным различиям в микроструктуре молекулы воды для SPC-Fw и TIP5P моделей. Из Приложения 2. можно заметить, что значения функций радиального распределения для трех рассмотренных моделей различаются незначительно, и происходят их качественно верные изменения с ростом температуры: первый максимум размывается при высоких температурах, второй – практически исчезает.

### 3.3. Самодиффузия

В Таблице 3.3.1. и на Рисунках 3.3.1. - 3.3.2. приведены коэффициенты самодиффузии [18-23] модельных молекул  $H_2O$  и  $D_2O$  для всего набора рассмотренных температур. В Приложении 3. представлены экспериментальные значения коэффициентов самодиффузии из нескольких источников. Для дальнейшего анализа и сравнения полученных результатов

были выбраны экспериментальные данные H<sub>2</sub>O (а) и D<sub>2</sub>O (b) из Приложения 3, Таблица 3.1. и Рисунков 3.1. - 3.2.

T, K	D, 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /c					
	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O		
	SPCE	SPC-F	TIP5P	SPCE	SPC-F	TIP5P
243	0,43	0,48	0,06	0,40	0,41	0,02
263	0,96	0,91	0,48	0,85	0,89	0,41
283	1,68	1,75	1,44	1,48	1,68	1,26
298	2,27	2,43	2,46	2,07	2,27	2,28
303	2,64	2,89	2,91	2,27	2,47	2,56
323	3,69	3,96	4,64	3,43	3,43	4,35
343	5,06	5,24	6,93	4,33	4,58	6,32
363	6,48	6,88	9,45	5,84	5,88	8,34
383	8,28	8,72	12,41	7,35	7,61	10,92

Таблица 3.3.1. Коэффициенты самодиффузии для молекул H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O при различных температурах, полученные из результатов моделирования.

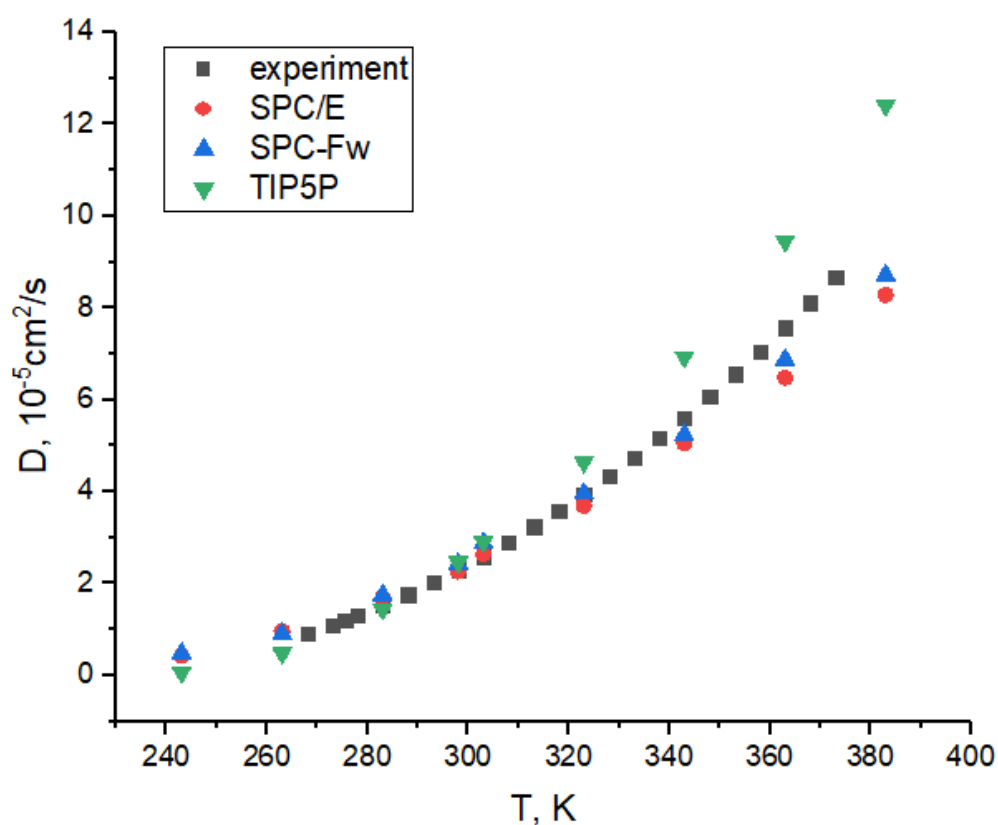


Рисунок 3.3.1. Коэффициенты самодиффузии для H<sub>2</sub>O при различных температурах.

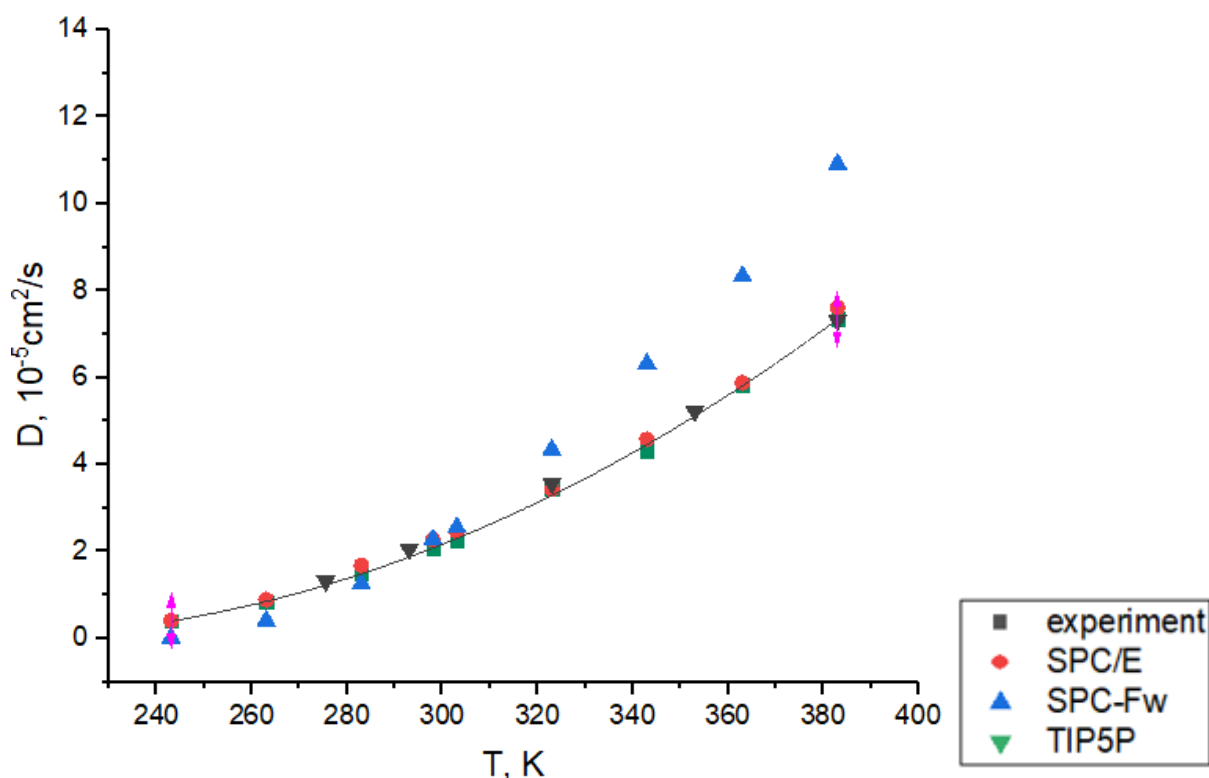


Рисунок 3.3.2. Коэффициенты самодиффузии для D<sub>2</sub>O при различных температурах.

Коэффициенты самодиффузии D<sub>2</sub>O ниже, чем у H<sub>2</sub>O не более, чем на 15%, что является качественно правильным и ожидаемым результатом. Из сопоставления коэффициентов самодиффузии на Рис 3.3.1. - 3.3.2. можно заметить, что согласие с экспериментальными данными показывают SPC/E и SPC-Fw модели. Данные, полученные с использованием TIP5P, значительно завышены относительно экспериментальных. Однако, коэффициент самодиффузии является усредненной характеристикой, которая не описывает полностью весь спектр возможных движений модельной молекулы воды.

### 3.4. Вращательная переориентация молекулы воды

Дополнительно были рассчитаны функции автокорреляции вращательных переориентаций молекулы воды:



1. Функция автокорреляции вращательной переориентации вектора, соединяющего атомы водорода молекулы воды ( $\overline{HH}$ );
2. функция автокорреляции вращательной переориентации вектора, сонаправленного вектору дипольного момента молекулы воды ( $\overline{P}$ );
3. функция автокорреляции вращательной переориентации вектора, перпендикулярного плоскости модельной молекулы воды ( $\overline{OZ}$ ).

Рассчитанные функции с хорошей точностью были аппроксимированы экспонентой и охарактеризованы одним временем корреляции. Полученные значения времен корреляции приведены в Таблицах 3.4.1. - 3.4.3., а также представлены на Рисунке 3.4.1.

Т, К	Время корреляции, пс (SPC/E)					
	$\overline{HH}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{P}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{OZ}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{HH}$ , D <sub>2</sub> O	$\overline{P}$ , D <sub>2</sub> O	$\overline{OZ}$ , D <sub>2</sub> O
243	33,81	36,17	25,28	29,36	31,47	21,01
263	11,12	11,9	8,07	15,91	15,91	10,73
283	7,28	6,99	4,67	7,68	8,46	5,13
298	5,09	5,32	3,51	5,34	5,57	3,65
303	4,28	4,52	2,83	5,11	5,42	3,39
323	3,04	3,37	2,09	3,29	4,01	2,26
343	2,25	2,43	1,48	2,6	2,82	1,77
363	1,72	1,85	1,19	2,01	2,22	1,3
383	1,28	1,48	0,94	1,37	1,48	0,89

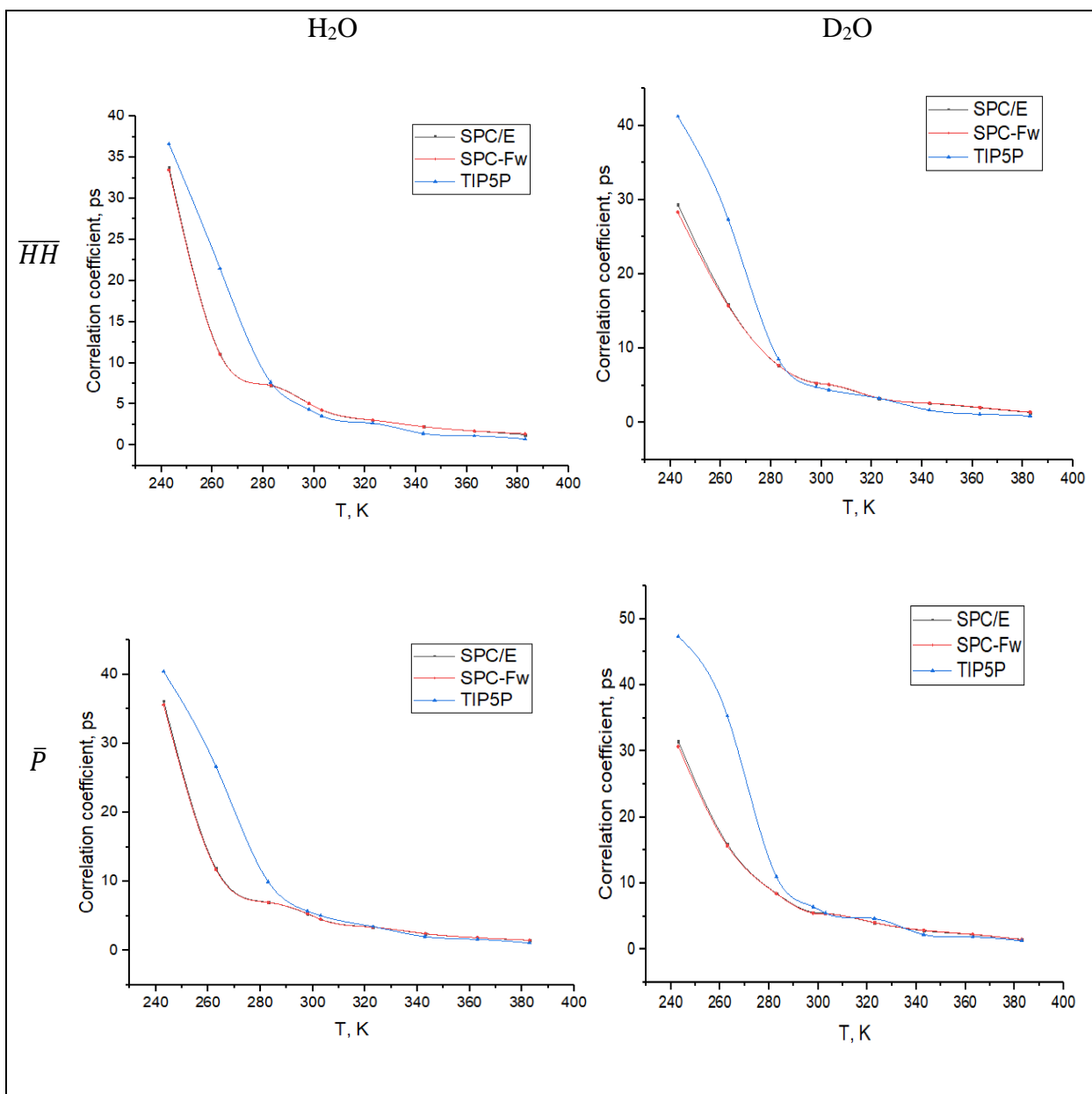
Таблица 3.4.1. Времена корреляции вращательной переориентации молекул воды при различных температурах для SPC/E модели.

Т, К	Время корреляции, пс (SPC-Fw)					
	$\overline{HH}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{P}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{OZ}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{HH}$ , D <sub>2</sub> O	$\overline{P}$ , D <sub>2</sub> O	$\overline{OZ}$ , D <sub>2</sub> O
243	33,47	35,61	24,02	28,32	30,71	20,43
263	11,07	11,71	7,89	15,73	15,66	10,57
283	7,27	6,96	4,70	7,71	8,42	5,15
298	5,07	5,34	3,51	5,31	5,48	3,66
303	4,29	4,51	2,85	5,13	5,37	3,40
323	3,05	3,37	2,09	3,29	4,04	2,24
343	2,25	2,44	1,49	2,63	2,88	1,72
363	1,73	1,85	1,20	2,04	2,25	1,26
383	1,39	1,50	0,91	1,40	1,46	0,92

Таблица 3.4.2. Времена корреляции вращательной переориентации молекул воды при различных температурах для SPC-Fw модели.

T, K	Время корреляции, пс (TIP5P)					
	$\overline{HH}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{P}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{OZ}$ , H <sub>2</sub> O	$\overline{HH}$ , D <sub>2</sub> O	$\overline{P}$ , D <sub>2</sub> O	$\overline{OZ}$ , D <sub>2</sub> O
243	36,63	40,42	32,52	41,23	47,36	38,65
263	21,51	26,65	19,50	27,38	35,32	24,87
283	7,65	9,95	7,10	8,52	10,99	7,67
298	4,34	5,71	3,80	4,79	6,43	4,32
303	3,55	5,04	3,24	4,39	5,47	3,84
323	2,67	3,46	2,64	3,27	4,64	2,93
343	1,41	2,00	1,25	1,66	2,23	1,49
363	1,12	1,61	1,02	1,14	1,86	1,09
383	0,74	1,09	0,67	0,89	1,26	0,79

Таблица 3.4.3. Времена корреляции вращательной переориентации молекул воды при различных температурах для TIP5P модели.



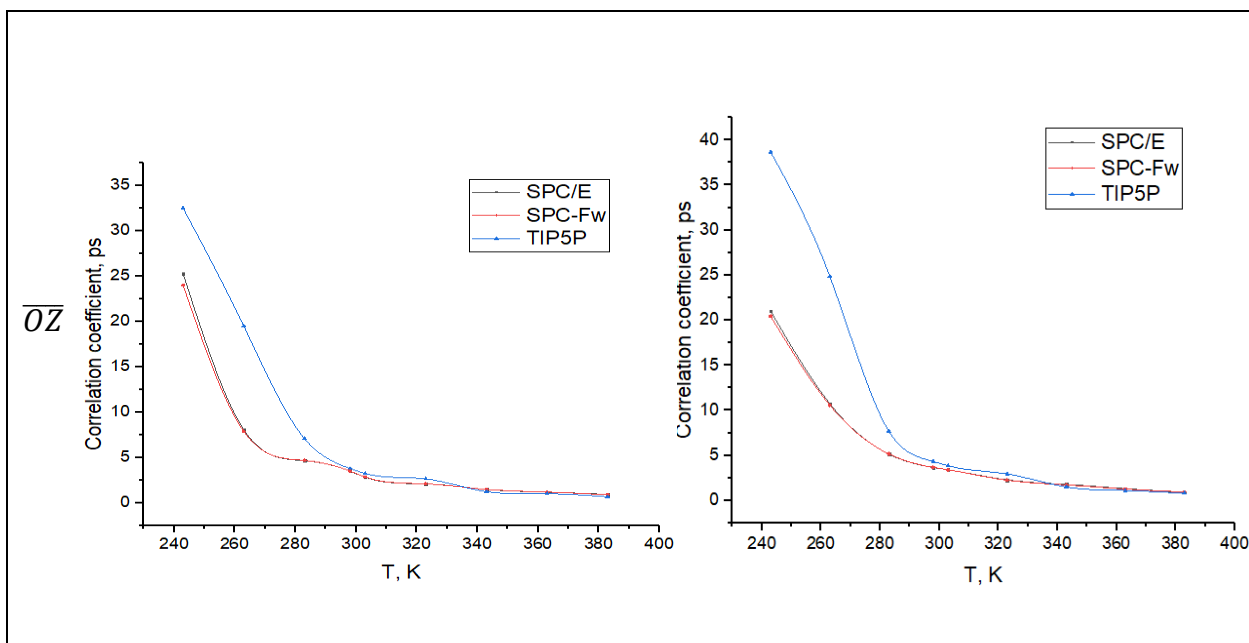


Рисунок.3.4.1. Зависимость времен корреляции от времени для выделенных направлений ( $\overline{HH}$ ,  $\overline{P}$ ,  $\overline{OZ}$ ) для  $H_2O$  и  $D_2O$ .

Из Рисунка 3.4.1. можно заметить, что различие результатов для SPC/E и SPC-Fw моделей незначительно. Значения для TIP5P сильно завышены относительно остальных моделей. При более высоких температурах, начиная с 298 K, все из представленных моделей совпадают с незначительной погрешностью. Ожидаемо, что изотопное замещение протон - дейтерий приводит к систематическому замедлению вращательной переориентации молекул воды, однако, этот эффект проявляется по-разному: значения времен корреляции для  $H_2O$  превосходят времена корреляции в  $D_2O$ .

## Выводы

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики было рассмотрено влияние изотопного замещения протон - дейтерий на характеристики модельной воды в широком диапазоне температур. Для расчета плотности использование SPC/E и SPC-Fw приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными в случаях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , чем TIP5P модель. В интервале температур от 283 до 363 К отличие расчетных значений для модели SPC/E от экспериментальных для  $\text{H}_2\text{O}$  составляет не более 1%. Модель TIP5P дает заниженную плотность (разница свыше 6%) для всего спектра исследуемых температур. Для расчета функций радиального распределения изменение массы атома водорода не приводит к сколько-нибудь заметным различиям в микроструктуре молекулы воды для SPC-Fw и TIP5P моделей. Значения функций радиального распределения для трех рассмотренных моделей различаются незначительно, и происходят их качественно верные изменения с ростом температуры. Коэффициенты самодиффузии  $\text{D}_2\text{O}$  ниже, чем у  $\text{H}_2\text{O}$  не более, чем на 15%, согласие с экспериментальными данными показывают SPC/E и SPC-Fw модели. Данные, полученные с использованием TIP5P, значительно завышены относительно экспериментальных. Значения времен корреляции вращательных переориентаций для TIP5P сильно завышены относительно остальных моделей. При более высоких температурах, начиная с 298 К, все из представленных моделей совпадают с незначительной погрешностью. Очевидно, что нецелесообразно использование TIP5P модели в связи с тем, что данная модель позволяет получить значения, несогласованные с множеством экспериментальных (за исключением функций радиального распределения).

## Список литературы

1. Егоров А.В., Комолкин А.В. / Компьютерное моделирование процессов ядерной магнитной релаксации в жидкостях / СПбГУ- 2013.
2. Комолкин А.В., Шеляпина М. Г. / Метод молекулярной динамики/ СПб.: Изд-во «Соло»- 2007.
3. Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. / The missing term in effective pair potentials / J. Phys. Chem. – 1987. - **91**, - P.6269.
4. Toukan K., Rahman A. / Molecular-dynamics study of atomic motions in water / Phys. Rev. – 1985. - **31**, - P.2643.
5. Mahoney M.W., Jorgensen W.L. / A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions / J. Chem. Phys. – 2000. - **112**, - P.8910.
6. Martí J., Padró J.A., Guàrdia E. / A molecular dynamics study of heavy water steam / J. Mol. Phys. - 1995. – **86**, - P.263.
7. Sobrado P., Fitzpatrick P.F. / Solvent and primary deuterium isotope effects show that lactate CH and OH bond cleavages are concerted in Y254F flavocytochrome b(2), consistent with a hydride transfer mechanism / Biochemistry. – 2003. – **42**, - P.15208.
8. Tinsley R.A., Harris D.A., Walter N.G. /Significant kinetic solvent isotope effects in folding of the catalytic RNA from the hepatitis delta virus / J. Am.Chem.Soc. – 2003. – **125**, - P.13972.
9. Cioni P., Strambini G.B. / Effect of heavy water on protein flexibility / J. Biophys. – 2002. – **82**, - P.3246.
10. Grigera J. Raul / An effective pair potential for heavy water / J. Chem. Phys. - 2001. – **114**, - P.8064.
11. ChIalvo A.A., Horita J. / Vapor–liquid equilibria and thermophysical behavior of the SPC-HW model for heavy water / J. Mol. Sim. - 2005. - **31**, -P.14.
12. Head-Gordon T., Hura G. / Water Structure from Scattering Experiments and Simulation / Chem. Rev. – 2002. - **102**, - P.2651.

13. Lyubartsev A. P., Laaksonen A. /M.DynaMix- a scable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures/ *Comp. Phys. Comn.* - 2000. – **128**, – P.565.
- 14.Egorov A.V., Komolkin A.V., Chizhik V.I., et al. / Molecular dynamics simulation of the structure of water in a wide temperature range / *Russ. J. Phys. Chem. A* -2000. - **74**, No 10. - P.1650.
- 15.Egorov A.V., Komolkin A.V., Chizhik V.I., et al. /Temperature and concentration effects on Li<sup>+</sup> - ion hydrogen. A molecular dynamics simulation study / *J. Phys. Chem. B* -2003. - **107**, - P.3234.
16. Ebner C., Sansone R., Probst, M. / Quantum chemical study of the interaction of nitrate anion with water / *Int. J. Quant. Chem.* 1998. - **70**, - P.877.
17. Megyes T., Balint S. / Solution Structure of NaNO<sub>3</sub> in Water: Diffraction and Molecular Dynamics Simulation Study / *J. Phys. Chem.* – 2009. - **113**, - P.4054.
18. Soper A.K., Phillips M.G. / A new determination of the structure of water at 25 C / *J. Chem. Phys.* -1986. - **107**, - P.47.
19. Guillot B. / A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water / *J. Mol. Liq.* - 2002. – **101**, - P.219.
20. Soper A.K., Silver R.N. / Hydrogen-Hydrogen Pair Correlation Function in Liquid Water / *Phys. Rev. Let.* – 1982. – **49**, - P.471.
21. Narten A.H. / Liquid Water: Atom Pair Correlation Functions from Neutron and X-Ray Diffraction / *J. Chem. Phys.* -1972. - **56**, - P.5681.
22. Narten A.H., Levy H.A. / Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction / *J. Chem. Phys.* -1971. - **55**, - P.2263.
23. Gillen Kenneth T., Douglass D.C., Hoch M.J.R. / Self-Diffusion in Liquid Water to -31°C / *J. Chem. Phys.* -1972. - **57**, - P.5117.
24. Simpson J.H., Carr H.Y. / Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water/ *Phys. Rev.* – 1958. – **111**, - P.1201.
25. Soper A.K. / The structure of liquid water at room temperature / *J. Chem. Phys.* -1984. - **88**, - P.187.

26. Wilbur D. J., DeFries T., Jonas J. / Self-diffusion in compressed liquid heavy water / J. Chem. Phys. – 1976. - **65**, - P.1783.
27. Yoshida K., Wakai C., Matubayasi N., Nakahara M. / A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions / J. Chem. Phys. – 2005. - **123**, - P.164506.

## Приложения

### Приложение 1

Т, К	$\rho$ , г/м <sup>3</sup>	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
243	-	-
263	0,99815	-
273	0,999841	1,1046
283	0,9997	1,1057
298	0,99707	1,1042
303	0,995646	1,1028
323	0,98803	-
343	0,97778	-
363	0,96535	-
383	0,95683	-

Таблица 1.1. Экспериментальные значения плотности.

### Приложение 2

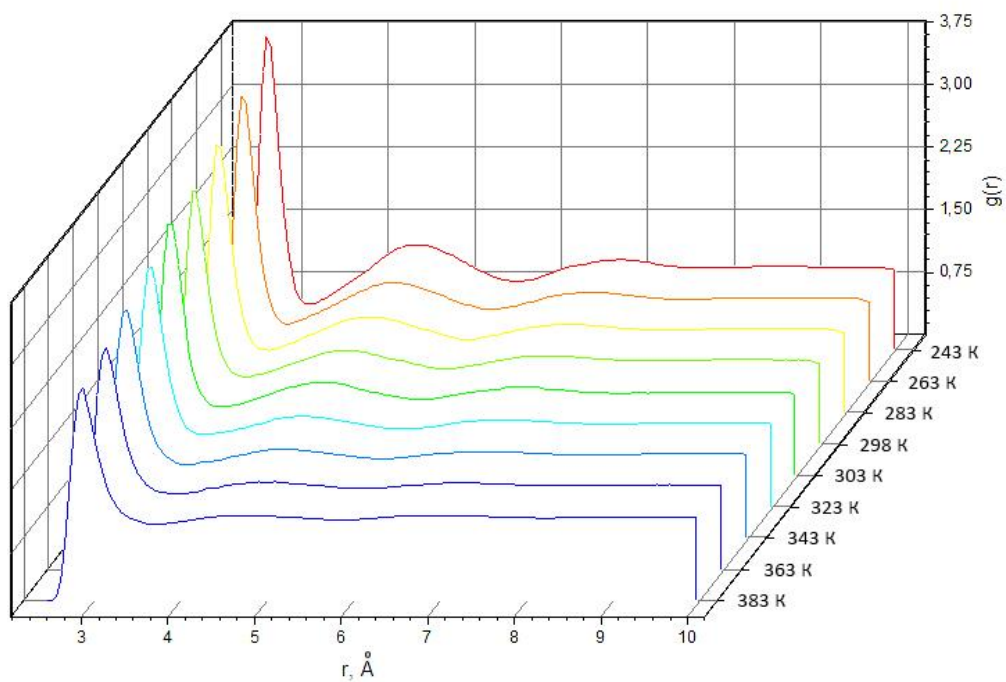


Рисунок 2.1.  $g(r)_{oo}$  для SPC/E модели молекулы  $H_2O$ .

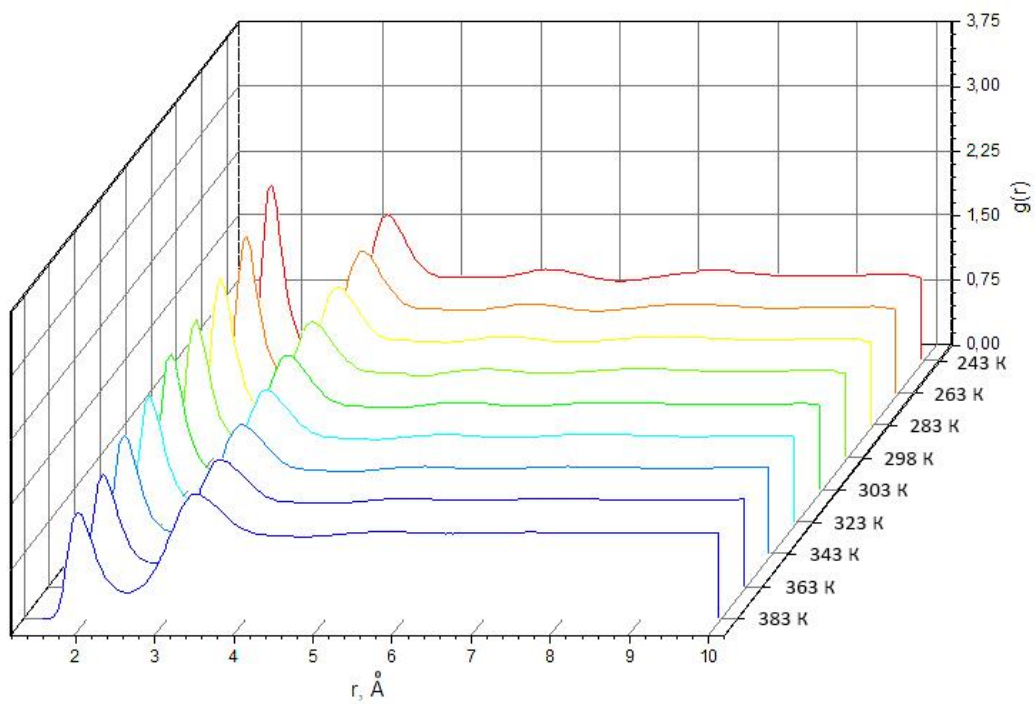


Рисунок 2.2.  $g(r)_{oH}$  для SPC/E модели молекулы  $H_2O$ .



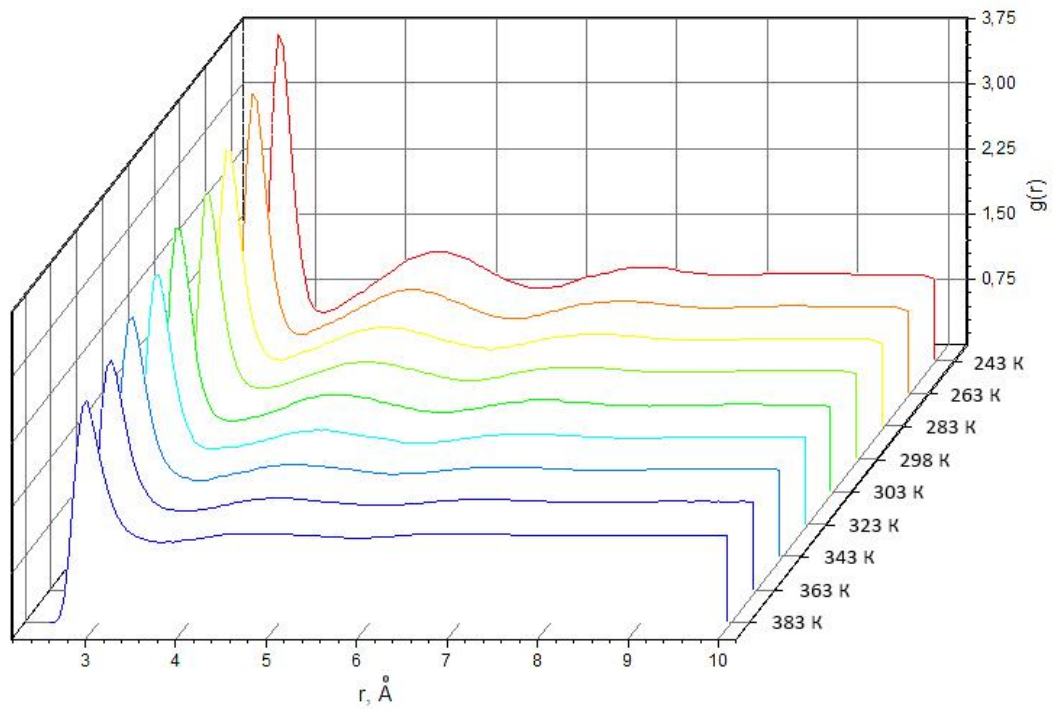


Рисунок 2.3.  $g(r)_{OO}$  для SPC/E модели молекулы  $D_2O$ .

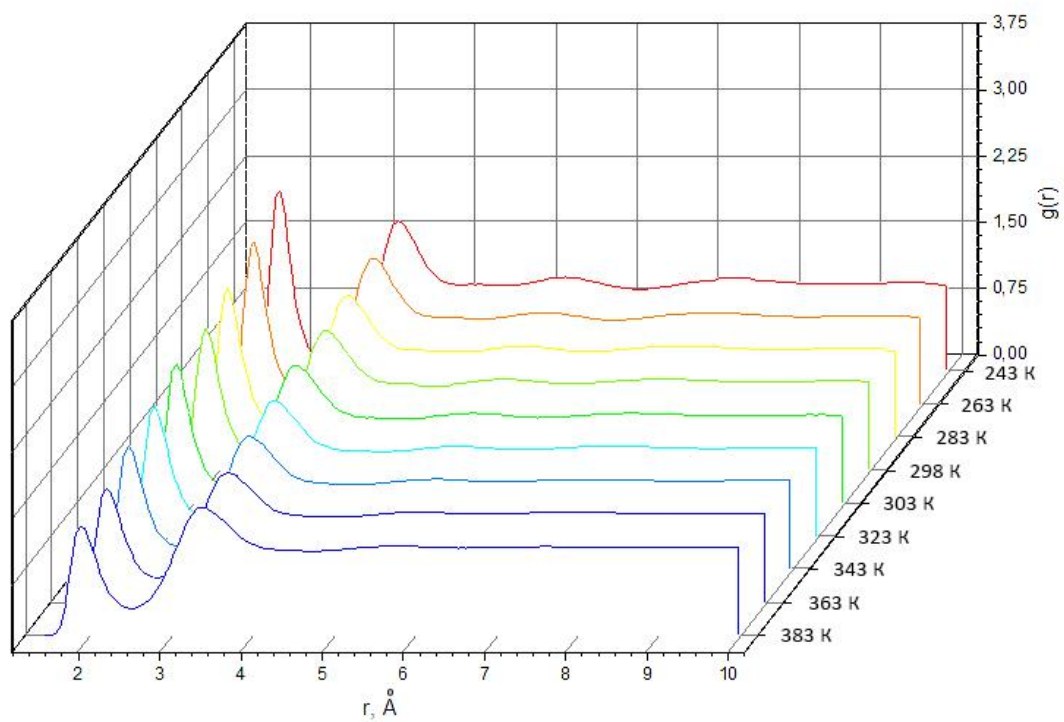


Рисунок 2.4.  $g(r)_{OD}$  для SPC/E модели молекулы  $D_2O$ .

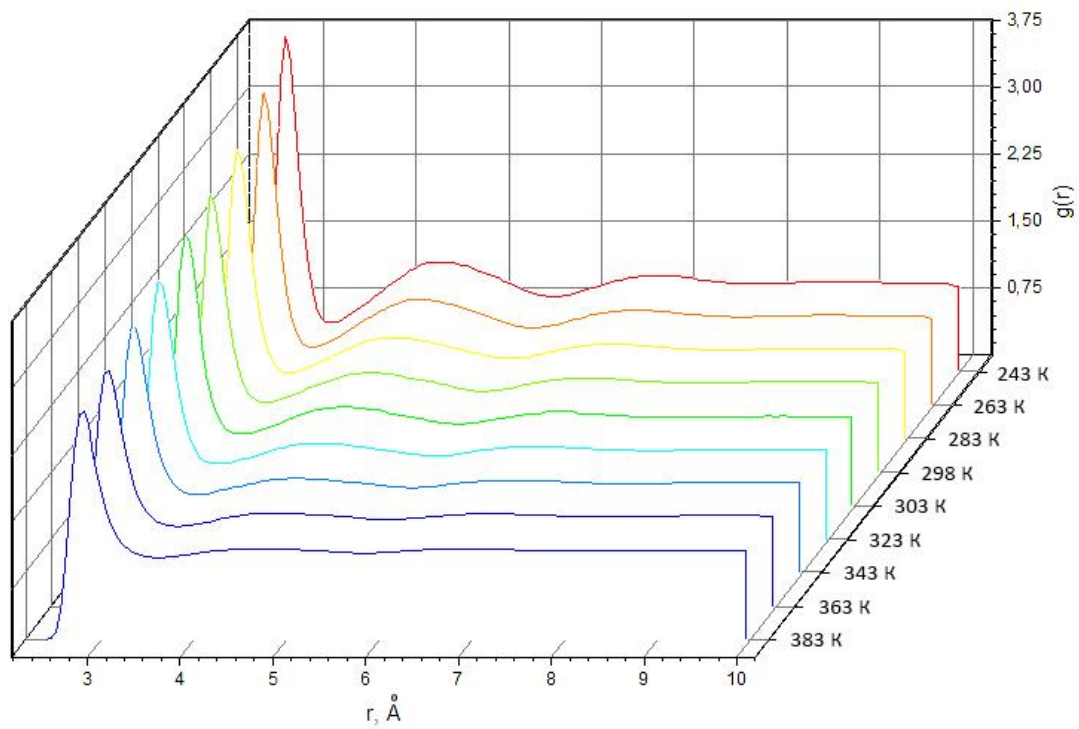


Рисунок 2.5.  $g(r)_{OO}$  для SPC-F модели молекулы  $H_2O$ .

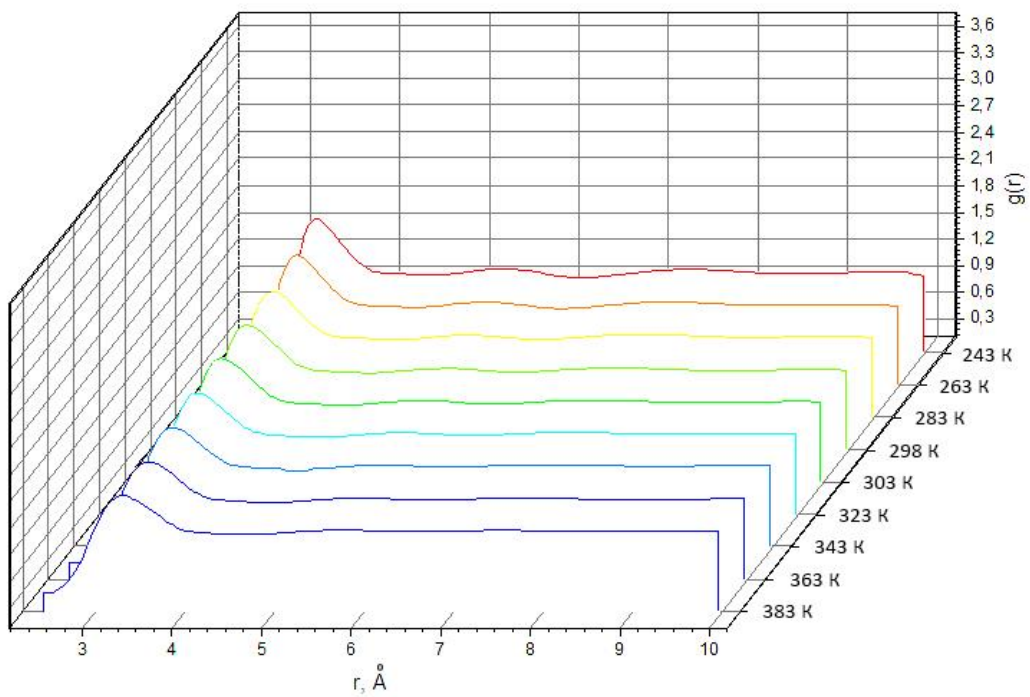


Рисунок 2.6.  $g(r)_{OH}$  для SPC-F модели молекулы  $H_2O$ .

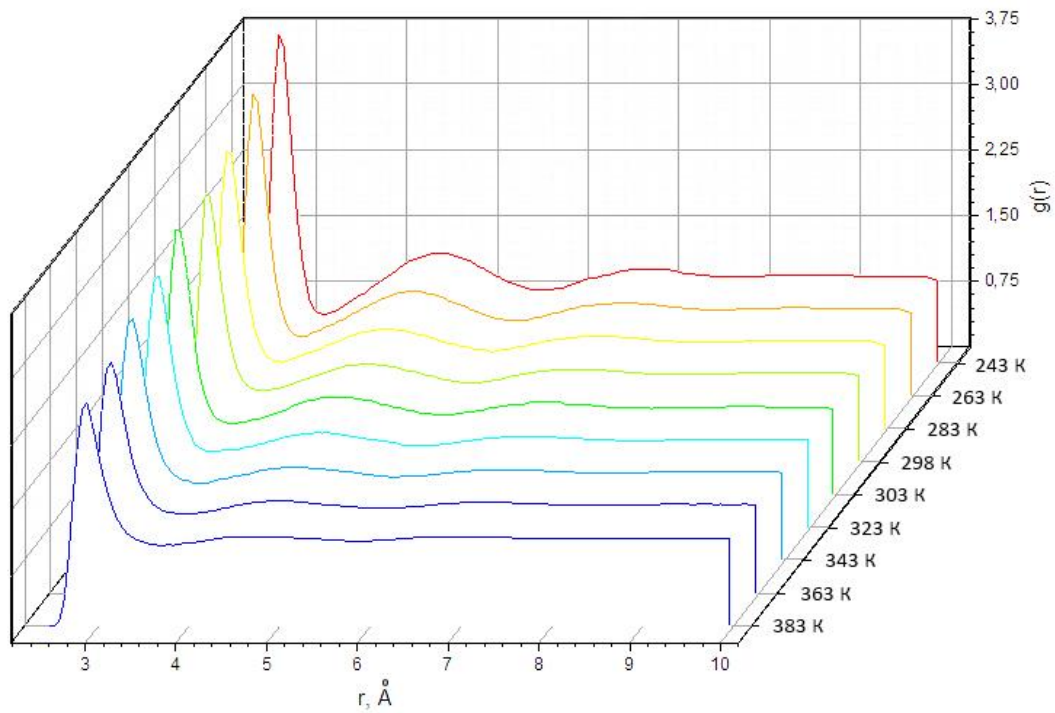


Рисунок 2.7.  $g(r)_{OO}$  для SPC-F модели молекулы  $D_2O$ .

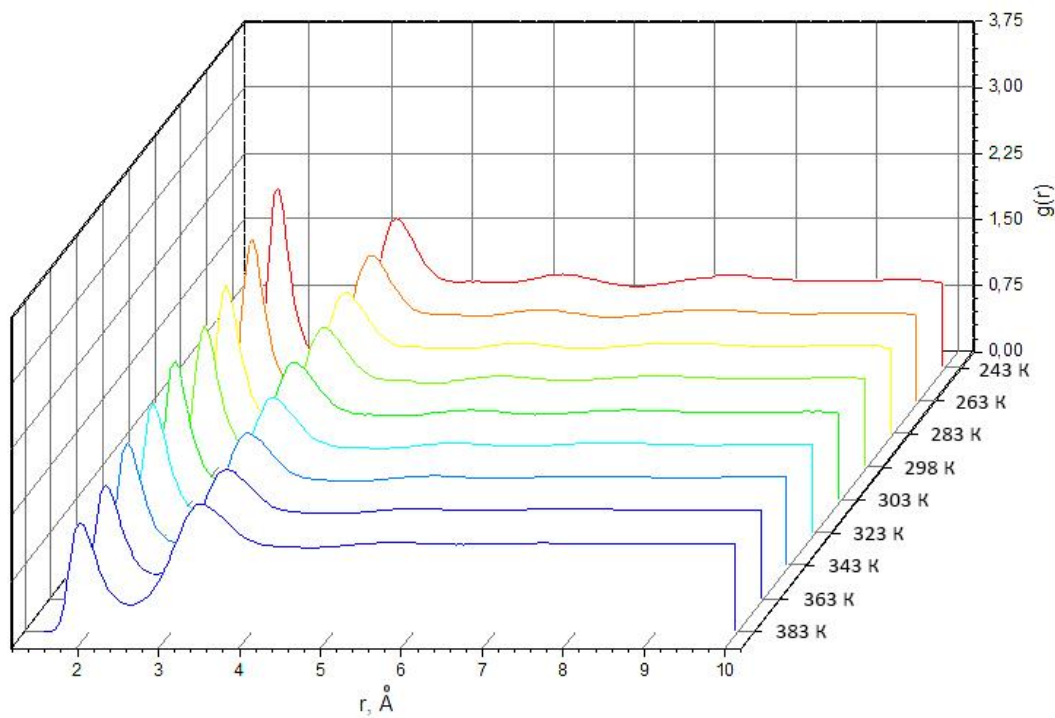


Рисунок 2.8.  $g(r)_{OD}$  для SPC-F модели молекулы  $D_2O$ .

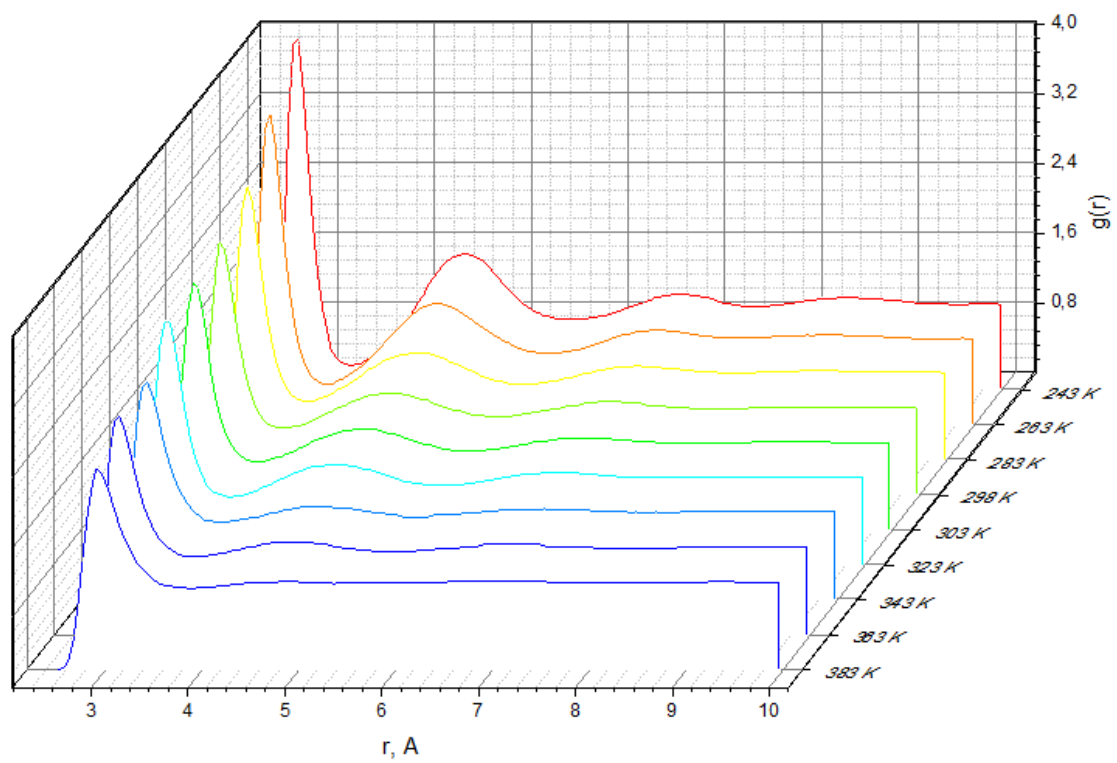


Рисунок 2.9.  $g(r)_{OO}$  для TIP5P модели молекулы  $H_2O$ .

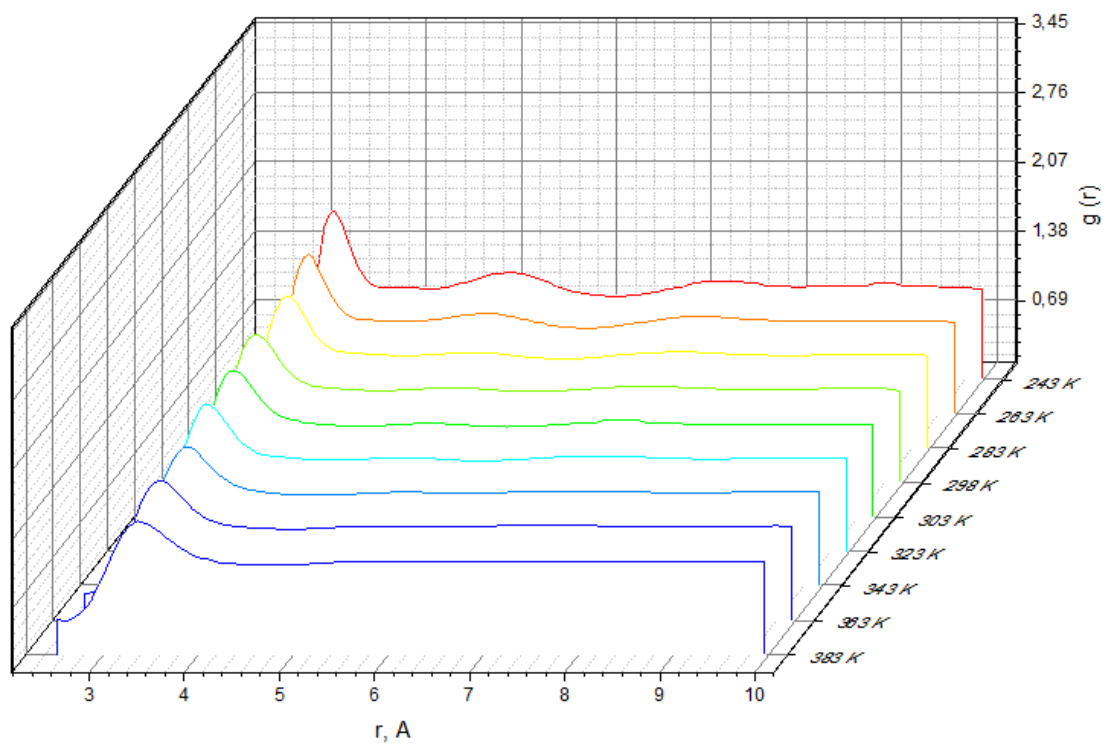


Рисунок 2.10.  $g(r)_{OH}$  для TIP5P модели молекулы  $H_2O$ .

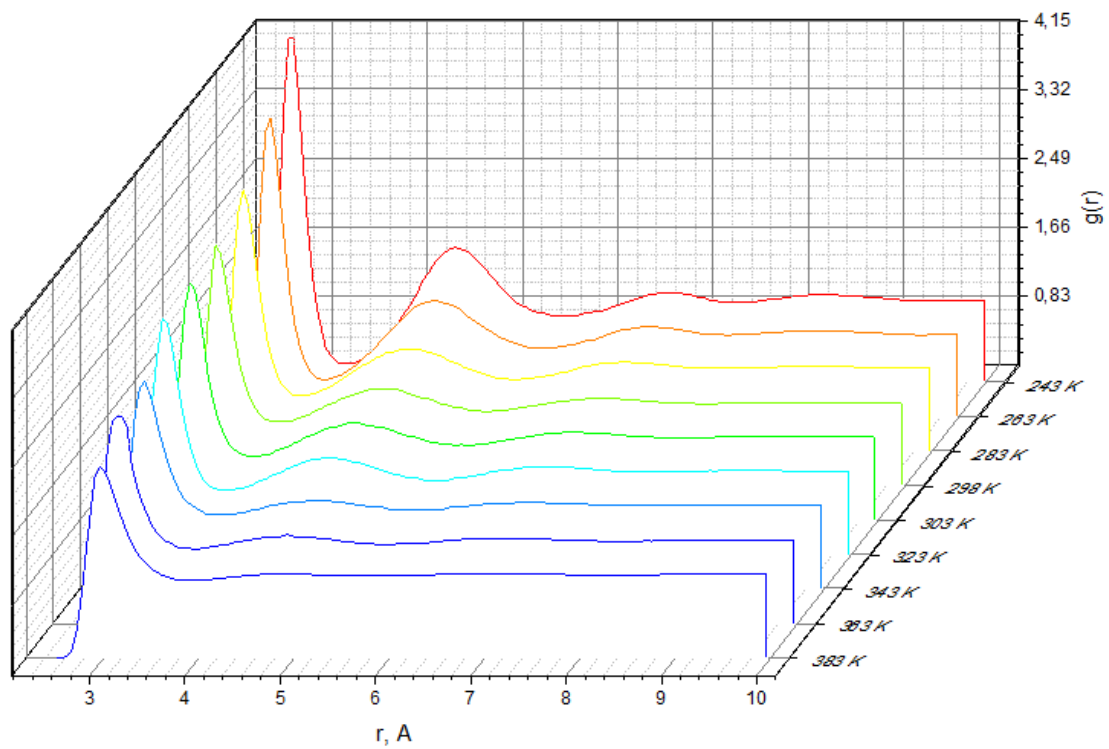


Рисунок 2.11.  $g(r)_{OO}$  для TIP5P модели молекулы  $D_2O$ .

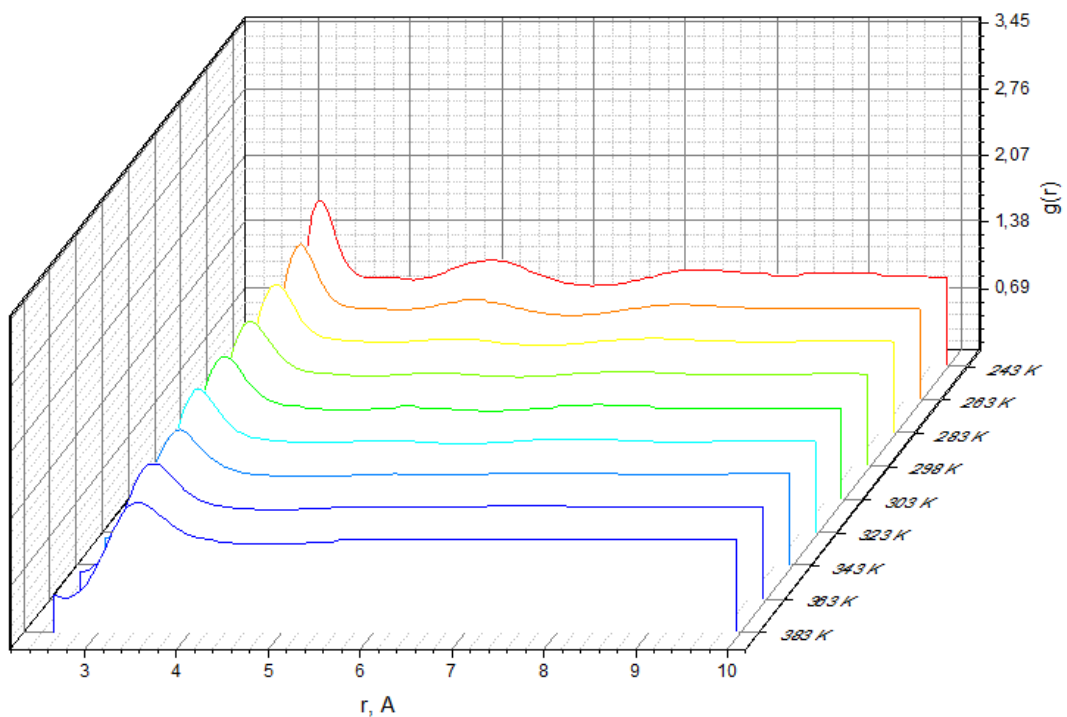


Рисунок 2.12.  $g(r)_{OD}$  для TIP5P модели молекулы  $D_2O$ .

### Приложение 3

T, K	D, 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /c					
	H <sub>2</sub> O (a)	H <sub>2</sub> O (b)	H <sub>2</sub> O (c)	D <sub>2</sub> O (a)	D <sub>2</sub> O (b)	D <sub>2</sub> O (c)
268	0,913	-	-	-	-	-
273	1,099	0,97	-	-	-	-
275,5	1,199	-	-	-	1,32	-
278	1,303	1,16	-	-	-	1,015
283	1,525	1,36	-	-	-	-
288	1,765	1,58	-	-	-	-
293	2,023	1,85	-	-	2,05	-
298	2,299	2,13	-	-	-	1,872
303	2,594	2,46	2,61	2,06	-	-
308	2,907	2,79	-	-	-	-
313	3,238	3,14	-	-	-	-
318	3,588	3,52	3,52	2,84	-	2,979
323	3,956	3,94	-	-	3,57	-
328	4,344	4,37	-	-	-	-
333	4,748	4,82	4,52	3,72	-	-
338	5,172	5,3	-	-	-	-
343	5,615	5,78	-	-	-	-
348	6,078	6,27	-	-	-	-
353	6,557	6,81	5,97	5,01	5,23	-
358	7,056	7,26	-	-	-	-
363	7,574	7,75	-	-	-	-
368	8,111	8,20	-	-	-	-
373	8,667	8,65	7,67	6,41	-	-
383	-	-	-	-	7,32	-

Таблица 3.1.

Экспериментальные значения коэффициентов самодиффузии. Значения H<sub>2</sub>O (a) представлены из [26], H<sub>2</sub>O (b) представлены из [24], H<sub>2</sub>O (c) представлены из [27], D<sub>2</sub>O (a) представлены из [27], D<sub>2</sub>O (b) представлены из [26], D<sub>2</sub>O (c) представлены из [25],

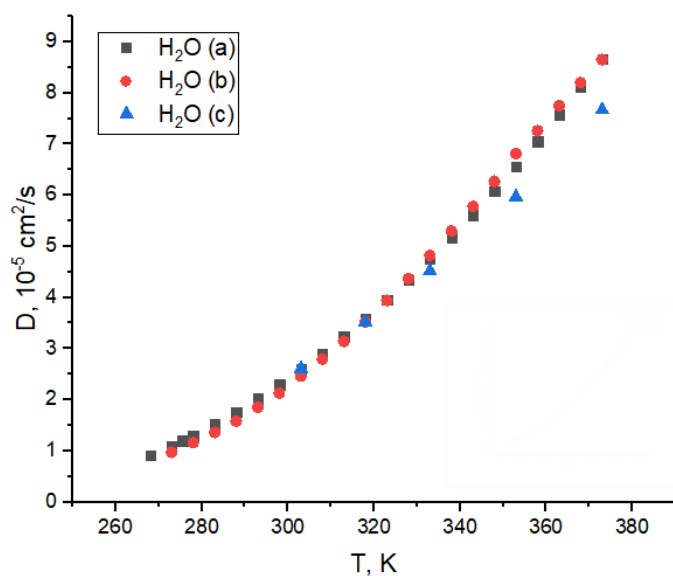


Рисунок 3.1. Экспериментальные значения коэффициента самодиффузии для  $\text{H}_2\text{O}$ .

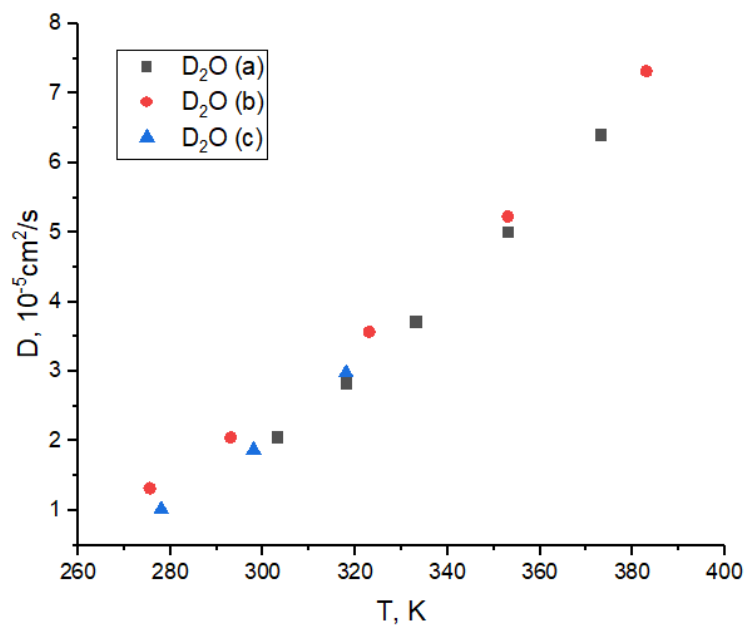


Рисунок 3.2. Экспериментальные значения коэффициента самодиффузии для  $\text{D}_2\text{O}$ .