

Víz szerkezetének modellezése széles hőmérséklet-tartományon

Soczó Bálint

BME Fizika BSc, III. évfolyam

Témavezetők:

Némethné Pethes Ildikó

tudományos főmunkatárs, HUN-REN Wigner FK

Dr. Asbóth János

Egyetemi docens

BME TTK, Elméleti Fizika Tanszék

és tudományos főmunkatárs, HUN-REN Wigner FK

Budapest

2024

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
1.1. A vízmodellek fejlődése a molekuladinamikában	3
1.2. A molekuladinamika mai állása	4
1.2.1. Megoldatlan problémák a víz szerkezetének modellezésében	4
1.2.2. A klasszikus MD előnyei komplexebb rendszerek szimulációjában	5
1.3. A párpotenciálok felépítése	5
2. Módszertan	6
2.1. GROMACS	6
2.2. Optimalizálási technikák és közelítések	7
2.3. A szimulált eredmények szerkezetvizsgálati feldolgozása	8
2.3.1. A modellek szerkezeti információtartalma	8
2.3.2. Szerkezetvizsgálati alapfogalmak	8
2.4. A felhasznált kísérleti adatok	11
2.5. Vizsgált vízmodellek	12
2.5.1. 3 site-os modellek	14
2.5.2. 4 site-os modellek	15
2.5.3. 5 és több site-os modellek	16
2.5.4. OPC3-POL	18
3. Munkafolyamat	18
3.1. Induló konfigurációk létrehozása	18
3.2. A szimuláció szakaszai	19
3.3. A szimulációk további paraméterei	20
3.4. A szimulációk vezérlése, az eredmények kiértékelésének folyamata	20
4. Eredmények	22
4.1. A szimulációk validálása fizikai mennyiségekkel	22
4.2. A szimulációs szerkezeti függvényének illeszkedése a kísérleti adatokhoz	25
4.3. A komplexitás és az illeszkedés kapcsolata	28
4.4. Tendenciák a víz szerkezetének modellezésében	30
4.5. A modellek által jósolt szerkezet összevetése	31
4.5.1. A modellek első O-O szomszéd távolsága	36
4.5.2. Flexibilis modellek	38
4.6. Hidrogénkötés-hálózat a vízben	40

4.7. Összefoglalás	43
5. Köszönetnyilvánítás	45
A. Függelék	45
A.1. A molekuladinamika elméleti alapjai	45
A.2. Egy MD szimuláció szakaszai	46
A.3. Potenciálparaméterek	49
A.4. Az SPC/Fw párkorrelációs függvénye	50
A.5. Eredmények táblázatosan	51

Absztrakt

A víz különleges tulajdonságai számos kutatási terület középpontjában állnak. Annak ellenére, hogy több évtizede próbálnak elméleti modelleket alkotni a víz szerkezeti és dinamikai jellemzőinek pontos leírására, eddig még nem született olyan kölcsönhatási potenciál, amely minden kísérletileg mérhető makroszkopikus tulajdonságot egyidejűleg reprodukálna. Munkám során több különböző Lennard-Jones típusú potenciál alkalmazásával készítettem molekuladinamikai szimulációkat, melynek során 4 ezer vízmolekulából álló rendszereket vizsgáltam széles hőmérséklet-tartományon. A szimulációk során kapott részecskekonfigurációkból parciális radiális eloszlásfüggvényeket számítottam, amelyekből neutron- és röntgendiffrakciós szerkezeti függvényeket állítottam elő. Ezeket kísérleti adatokkal [1] [2] vetettem össze, amelyek megfeleltek a szimulált hőmérsékleteknek. A vízmodellek közül a TIP4P-típusú [3] modellek szerepeltek a legjobban, ezek mutatták a legjobb illeszkedést a kísérleti adattal a teljes hőmérséklet-tartományon. Továbbá a modellek megbízhatóságáról szerzett ismeretek segítségével a víz hidrogénkötés-hálózatának tulajdonságait is vizsgáltam, többek között, hogy mekkora az olyan molekulák aránya, amelyek kétszer donorként, kétszer akzeptorként vesznek részt hidrogénkötésben.

1. Bevezetés

A víz, bár alkotóeleme az egyik legegyszerűbb molekula, viselkedésének teljes körű modellezése még mindig kihívást jelent, különösen sok részecskét tartalmazó rendszerek esetében. Az izolált vízmolekulát kvantummechanikai módszerekkel viszonylag jól le tudjuk írni, azonban a vízmolekulák közötti kölcsönhatások, például az intermolekuláris hidrogénkötések, továbbra is bonyolult feladatot jelentenek a modellezés szempontjából. A víz egyedi tulajdonságai, mint például a magas olvadás- és forráspont, nagyrészt ezen hidrogénkötésekből fakadnak, amelyek kulcsfontosságúak a viselkedésének megértéséhez. Feltételezhető, hogy egy olyan modell, amely pontosabban írja le ezen kötések távolságát, gyakoriságát és

szögeloszlását, nemcsak a víz szerkezetét, hanem a viselkedésének egyéb aspektusait is megbízhatóbban képes előre jelezni és a szimulációs paraméterekre kevésbé érzékeny [4].

A vizet azért is kritikus megérteni, mert az élet elengedhetetlen építőeleme, mindenütt megtalálható. Ahhoz, hogy mélyebben megérthessük a fehérjék, nukleinsavak vagy akár a cukrok viselkedését biológiai folyamatokban, alapvető, hogy pontos képet alkossunk a vízről, amely oldószerként vagy környező közegként hat rájuk. Különösen fontos ez szobahőmérsékleten, ahol a biológiai folyamatok túlnyomó része zajlik.

Dolgozatom célja, hogy különböző vízmodellek összehasonlításával betekintést nyerjek a folyékony víz szerkezeti viselkedésébe. Mind újabb, mind a leggyakrabban használt korábbi modelleket megvizsgáltam klasszikus molekuladinamikai (MD) szimulációkkal, hogy szerkezeti szempontból mennyire egyeznek a diffrakciós mérések eredményeivel. Az újabb modellek kifejlesztéséhez gyakran fejlettebb *ab initio* technikákat [5], illetve mesterséges intelligenciát (pl. [6], [7]) is alkalmaztak. A korábbi modellek viszonyítási pontként szolgálnak, amelyek összehasonlítása az újabb modellekkel lehetővé teszi annak megállapítását, hogy szerkezeti szempontból valóban fejlődtek-e a vízmodellek, vagy esetleg hasonló eredményekkel találkozunk, mint két évtizeddel ezelőtt. Az újabb modellek általában bonyolultabbak, kihasználva a megnövekedett számítási kapacitást, mint például a TIP7P [8] esetében. Az összehasonlítás révén arra is választ kaphatunk, hogy a nagyobb komplexitású modellek szerkezeti szempontból pontosabb képet adnak-e.

1.1. A vízmodellek fejlődése a molekuladinamikában

A víz az egyik első folyadék volt, amit elkezdtek molekuladinamikai (MD) szimulációkkal vizsgálni. Az egyik első vízmodell a Mercedes Benz [9] volt. Arról kapta a nevét, hogy a modellben éppúgy, mint az autómárka logójában, a vízmolekula három atomja 120° -os szöget zár be egymással. Ez azonban csak 2 dimenzióban jó modell, 3D-ben már nem írja le megfelelően a valóságot.

Ezzel egyidejűleg létrejöttek pontosabb modellek is, amelyek a víz 3 atomján kívül, még két nemkötő elektronpár (lone-pair) részecskét is tartalmaztak. Bár ezen modellek közül az ST2 [10] a víz néhány tulajdonságát egész pontosan visszaadta, az 1970-es években még nem volt akkora számítási kapacitás, hogy 100-200 molekulánál nagyobb rendszert szimuláljanak.

Több részecskéből álló rendszerek vizsgálatához szükség volt egyszerűbb modellekre. Ezt a célt szolgálta Berendsen SPC [11] (simple point charge) modellje, ami már csak a két hidrogénatomból és az oxigénatomból áll. A modellt a mai napig gyakran használják egyszerűsége miatt, egyik újra paraméterezett változata, a TIP3P [12] is nagyon elterjedt. Ahogy fejlődtek a számítógépek, lehetővé vált több részecskéből álló modellek, mint a TIP5P [13], flexibilis modellek, mint a SPC/Fw [14], és polarizálható modellek, mint a SWM4-NDP [15] szimulálása is.

1.2. A molekuladinamika mai állása

A vízmolekulák szimulálásához az évek során számos modellt hoztak létre, gyakran biológiai és gyógyszerkutatási célokra. Gyakran előfordul, hogy egy modell egy adott tulajdonság pontos visszaadásához szükséges finomhangolása más tulajdonságok rovására történik. Ennek megfelelően egyik modell sem tekinthető általános érvényűnek, mivel mindegyiket egy vagy több specifikus tulajdonság pontos reprodukálására paraméterezték. Vannak olyan modellek, amelyek jól visszaadják a termodinamikai tulajdonságokat, például a hőtágulási együtthatót vagy az olvadáspontot, míg más modellek pontosabban írják le az elektrosztatikai kölcsönhatásokat.

1.2.1. Megoldatlan problémák a víz szerkezetének modellezésében

A különböző tulajdonságokra való finomhangolás során a szerkezeti pontosság gyakran háttérbe szorul, így a modell bár jól előre jelzi a molekula viselkedését bizonyos szempontok szerint, szerkezeti szempontból nem feltétlenül tükrözi pontosan a valóságot, különösen nem a hőmérséklet függvényében. A szerkezet a molekuláris rendszerek egyik legalapvetőbb tulajdonsága, nem érzékeny a szimuláció megvalósításának részleteire, továbbá könnyen kiszámítható és összevethető a kísérleti eredményekkel. Emiatt kiválóan alkalmas a modellek validálására. A szerkezet nem megfelelő modellezése a többi tulajdonság reprodukálását is nehezíti [16].

Azok a modellek, amelyek a szerkezet pontos visszaadására törekednek, gyakran nem a mérhető szerkezeti függvényekkel vetik össze az eredményeiket, hanem az ezekből származtatott „kísérleti” radiális eloszlásfüggvényekkel [17]. A modelleket a szerkezeti információ figyelembevételének szintje alapján három kategóriába sorolhatjuk.

Az első kategóriába tartozó modellek egyáltalán nem optimalizálnak explicit módon szerkezeti célfüggvényekre, csupán a modell paraméterezése során figyelik, hogy az eredményként kapott struktúra elfogadható-e. Ide sorolható a legtöbb klasszikus vízmodell, amelyet széles körben használnak, például az SPC[11] és TIP4P [3], de az újabb TIP7P [8] is.

A második kategóriába eső modellek a szerkezet bizonyos jellemzőit, például az O-O parciális párkorrelációs eloszlásfüggvény ($g(r)$) első csúcsának helyét és esetleg magasságát veszik figyelembe, vagy a "kísérleti" koordinációs számot próbálják reprodukálni. Az OPC[5] és TIP5P-2018[18] modellek például ebbe a kategóriába tartoznak. Az ilyen megközelítés hasznos lehet, de nem ad teljes képet a víz szerkezetéről, különösen akkor, ha a távolabbi szomszédok szerepe is fontos.

A harmadik, legpontosabb kategóriába tartozó modellek a teljes $g(r)$ -t használják szerkezeti célfüggvényként, beleértve nemcsak az O-O, hanem az O-H és H-H parciális radiális eloszlásfüggvényeket is. Az ilyen modellek meglehetősen ritkák, és az általam vizsgált modellek közül csak az OPTI-1T és OPTI-3T[7] modellek tartoznak ide. Valamint néhány — általam nem vizsgált — bonyolultabb modell [19]

[20]. Fontos megjegyezni, hogy még a legpontosabb, harmadik kategóriába eső modellek sem használják a teljes szerkezeti függvényt, amely közvetlenebb kapcsolatot jelentene a kísérleti adatokkal. Bár a párkorrelációs függvény a molekulák közötti távolságeloszlást leírja, nem tartalmaz minden információt a rendszer szerkezetéről, különösen a közepes és hosszabb távú rendekről. A $g(r)$ bármilyen hibája vagy torzulása jelentős hatással van a teljes szerkezeti képre. Ráadásul, mivel a $g(r)$ nem mérhető közvetlenül, az értéke függ az előállítás részleteitől és az alkalmazott közelítésektől. Ezért a modellek validálásakor a szerkezeti függvény figyelembevétele megbízhatóbb eredményeket adhat, továbbá kevésbé érzékeny a szimulációs paraméterekre.

1.2.2. A klasszikus MD előnyei komplexebb rendszerek szimulációjában

A molekulák mozgását a potenciálfüggvényük határozza meg. A klasszikus mechanikán alapuló modellek egyik fő előnye, hogy a potenciálparaméterek meghatározása ab initio módszerekkel is történhet, majd ezeket felhasználva klasszikus szimulációk futtathatók. Ezáltal a modell viszonylag pontos, miközben a számítási igény jóval alacsonyabb, mint ha a szimulációk is kvantummechanikai alapúak lennének. Ezek a modellek lehetővé teszik nagyobb molekuláris rendszerek viselkedésének vizsgálatát nagyságrendekkel nagyobb időtartományon, ami különösen fontos komplex rendszerek szimulálásánál és egyes tulajdonságok kiszámításánál.

Az ilyen szimulációk kiegészítik a kvantummechanikai módszereket, például a sűrűségfüggvény-elmélet (DFT) alapú szimulációkat [21], lehetőséget adva arra, hogy nagy rendszerek viselkedését szélesebb idő- és térszkálán tanulmányozzuk.

Ezért a klasszikus szimulációk napjainkban is fontos szerepet játszanak nemcsak az alkalmazott, hanem az alap kutatásokban is. Amíg potenciálmodellek folyamatos finomításával egyre pontosabb eredmények érhetők el, elméleti szempontból is nélkülözhetetlenek maradnak. Mivel lehetőséget adnak nagy rendszerek hosszú távú viselkedésének vizsgálatára, továbbra is hasznos eszközöknek bizonyulnak a kvantummechanikai szimulációkkal párhuzamosan.

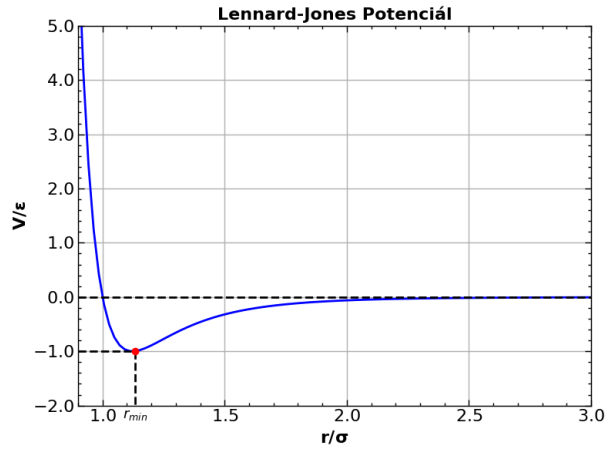
1.3. A párpotenciálok felépítése

Az egyes atomokra ható — nem kényszer — erők a potenciális energia r szerinti deriváltjával számíthatók ki: $F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i}$. A szimuláció során a részecskék mozgását ezek az erők és a kényszerek irányítják. Ezért az MD szimulációk pontossága nagy mértékben függ a használt potenciálmodelltől. A legegyszerűbb potenciálmodellek az effektív párpotenciálok, amelyek csak két részecske közötti kölcsönhatást veszik figyelembe. Bár az ilyen modellek kevésbé pontosan írják le például bizonyos kémiai reakciók részleteit, számítási szempontból lényegesen egyszerűbbek. Amennyiben egy rendszer egyensúlyi viselkedését szeretnénk vizsgálni, a klasszikus párpotenciálok kellően pontosak lehetnek.

A 6-N típusú Lennard-Jones (LJ) potenciál (1. ábra) a részecskék közötti van der Waals kölcsönhatást modellezi. Pozitív tagja egy „puha-taszító” kölcsönhatást ír le, míg negatív, hatodfokú tagja a London-diszperziós kölcsönhatást modellezi. Míg a vonzó tag fizikai alapja jól ismert, a taszító tag kitevője gyakran 12, hogy a vonzó tag négyzete legyen, ezzel egyszerűsítve a számításokat. A kölcsönhatást a következő egyenlet írja le:

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

Ahol r a részecskék közötti távolság, σ az energiaminimum helyét meghatározó paraméter, ε pedig a potenciál nagyságát skálázó paraméter. A potenciál minimuma a $r_{\text{min}} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ helyen van, ahol a potenciál értéke $-\varepsilon$.



1. ábra. A Lennard-Jones potenciált szemléltető ábra.

Az MD szimulációk során a Lennard-Jones (LJ) kölcsönhatást mellett a Coulomb-kölcsönhatást is figyelembe vesszük. Ezek együttesen alkotják a nem-kötő energiatagokat:

$$V_{\text{non-bonded}}(r) = V_{\text{LJ}}(r) + V_{\text{Coulomb}}(r) \quad (2)$$

Fontos megjegyezni, hogy az általam vizsgált modellek figyelmen kívül hagyják a molekulán belüli van der Waals és Coulomb kölcsönhatásokat. Flexibilis modellek esetén az egyes intramolekuláris kötések külön potenciátagokkal jellemezzük, amelyekkel az összenergia kiegészül. Ezen kívül, bár a legtöbb modellnél csak az oxigénatom rendelkezik nem nulla LJ paraméterekkel, vannak olyan modellek (például a TIP7P [8]), amelyeknél kezelni kell az O-H LJ-kölcsönhatásokat is valamilyen kombinációs szabály alapján. Ezek részleteiről bővebben a függelékben (A.1. fejezet) írok.

2. Módszertan

2.1. GROMACS

A szimulációk a GROMACS [22] programmal történtek. A GROMACS az egyik legnépszerűbb molekuladinamikai szimulációs szoftver. Jól karbantartott, és számos hasznos eszközzel rendelkezik. A program

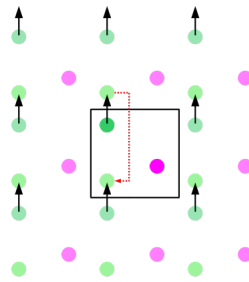
talán legnagyobb előnye, hogy nagyon hatékonyan használja ki mind a CPU, mind a GPU erőforrásokat is. Emiatt komplexebb vagy nagyobb rendszerek szimulálásához is kiváló. A legtöbb számítási algoritmus párhuzamosított, ami nagyságrendnyi különbséget jelen a futásidőben.

A GROMACS sok potenciálmodellt (force field) előre beépítve tartalmaz, így a régebbi modellek egy része eleve rendelkezésemre állt. A program további nagy előnye, hogy sok beépített segédprogramot is tartalmaz, amelyek a futás előkészítéséhez, és az eredmények kiértékeléséhez is nagyon hasznosak, és mivel ezek a GROMACS fájlformátumokat figyelembe véve készültek, nagyon hatékonyak is. Emellett mind a főprogram, mind a segédprogramok használata jól dokumentált, ezért pontosan lehet tudni egyes elemek hogyan működnek.

2.2. Optimalizálási technikák és közelítések

Az eddig említett algoritmusok mellett léteznek olyan módszerek, amelyek nagymértékben növelik a szimulációk teljesítményét és pontosságát. Ezek közül most kettőt emelek ki.

Az első megoldás a periodikus határfeltétel (PBC). Bár a szimulációk során véges dobozokat használunk, a rendszer végtelenné tehető azáltal, hogy a dobozokat egymás mellé másoljuk. Amikor egy részecske eléri a doboz szélét, nem visszapattan, hanem a szemközti oldalon lép be újra. Továbbá az erők számításakor minden részecskénél a többi részecske legközelebbi periodikus képét vesszük figyelembe. Így elkerülhető, hogy a doboz szélén lévő atomok kevesebb kölcsönhatásban vegyenek részt, mint a középben lévők, ami fizikailag valótlan eredményekhez vezetne. A módszer, mint bármilyen közelítés, nem a pontos valóságot írja le, így különböző mennyiségek számításakor figyelembe kell venni, az ún. végesdoboz effektust.



2. ábra. A PBC-t szemléltető ábra. A lila színű központi atomhoz képest a zöld atom távolsága a PBC-nek köszönhetően nem változik meg egy doboz élhossznyival, amikor a doboz egyik végéről hirtelen a másikba kerül [23].

Egy másik rendkívül hasznos módszer a Particle mesh Ewald (PME) [24] algoritmus, amely az Ewald-féle összegzési módszert alkalmazza az elektrosztatikus kölcsönhatások hatékonyabb kiszámítására. Az elektrosztatikus kölcsönhatás lassabban cseng le, mint a LJ-potenciál, így nem lehet nagyobb távolságokra egyszerűen figyelmen kívül hagyni, de explicit kiszámolni nagyon erőforrásigényes. Erre jelent megoldást

az, hogy csak egy bizonyos levágási érték alatt számoljuk ki a részecskék közötti egzakt kölcsönhatásokat, utána PME-vel közelítjük azokat. Az eredeti $\mathcal{O}(n^2)$ komplexitású összegzés helyett, amely minden részecskét minden másikkal párosít, a PME egy sokkal jobban skálázható $\mathcal{O}(n \log n)$ algoritmus. Néhány korábbi modell még a PME technika alkalmazása előtti időkből származik, ezért az akkor számolt pl. sűrűség értékek kissé eltérnek az általam számolt; a hosszú távú kölcsönhatásokat PME módszerrel kezelő-eredményektől.

2.3. A szimulált eredmények szerkezetvizsgálati feldolgozása

2.3.1. A modellek szerkezeti információtartalma

A szimulációk során alkalmazott kényszerek, amelyek a molekulákat egyben tartják, korlátozzák az intramolekuláris mozgások és kölcsönhatások vizsgálatát, hiszen ezeket a kényszerek szabják meg. A flexibilis modellek esetében valamivel nagyobb szabadság van az intramolekuláris mozgásokban, de ott is érvényesülnek bizonyos kényszerek. Az intermolekuláris szerkezet olyan információt hordoz, ami nem közvetlenül származik a szimulációs paraméterekből, ezeknek a jellemzőknek a vizsgálata a szimulációk egyik fő célja. Bár a modell paraméterei alapvetően minden szerkezeti információt tartalmaznak, ezek a tulajdonságok csak a szimuláció során, a részecskék dinamikus viselkedéséből és kölcsönhatásaiból tárulnak fel.

Az új információ abban rejlik, hogy a szimuláció során a molekulák milyen távolságra és szögben helyezkednek el egymáshoz képest, illetve hogy milyen gyakorisággal alakulnak ki köztük hidrogénkötések. Ezenkívül a különböző elméleti modellek kísérleti adatokkal való összevetése rávilágít azokra a kompromisszumokra, amelyek a nem szerkezeti paraméterek optimalizálása során elkerülhetetlenek. Például a HUANG modell jól visszaad számos egyéb tulajdonságot [25], de a kísérleti szerkezeti adatokkal kevésbé egyezik, mint sok másik modell (lásd 4. táblázat).

2.3.2. Szerkezetvizsgálati alapfogalmak

A folyadékok atomi szintű szerkezetének kvantitatív vizsgálatához elengedhetetlen a párkorrelációs függvények ($g(r)$) használata, mivel ezek segítségével jellemezhető a szerkezet az amorf rendszerekben, ahol a periodicitás hiányzik. A függvény egy központi atomtól mért r távolságban adja meg a relatív sűrűséget, lehetővé téve az atom környezetének leírását. Az átlagos sűrűségtől való eltérések vizsgálatával rendezettség mintázatok tárhatók fel a rendszerben.

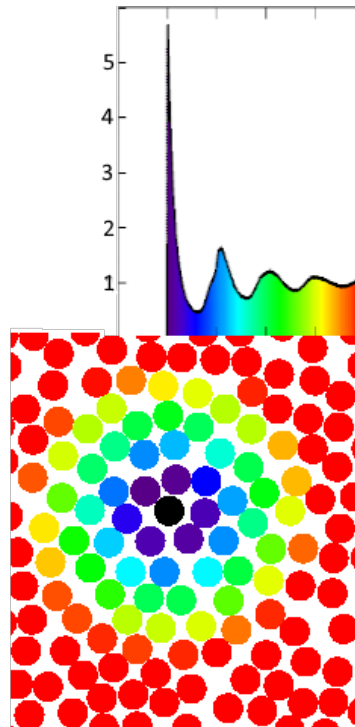
$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_{\text{átlag}}} \quad (3)$$

Ha például a $g(r)$ értéke egy tartományon belül jól elkülöníthetően magasabb értéket vesz fel, mint a környezete, akkor ez jelzi az első vagy a többedik szomszéd távolságát az atomtól. Ezt a kiemelkedést

csúcsok formájában figyelhetjük meg a $g(r)$ függvényben, amelyek a szomszédos atomok preferált távolságát jelzik. Ezek a csúcsok, mint korrelációk, szerkezeti információt hordoznak. Az atomok közötti rövidtávú korrelációk a kölcsönhatásaik szabályszerűségeire utalnak, amelyek számos anyagi tulajdonság megértéséhez nyújtanak alapot.

Az ideális gáz esetében a párkorrelációs függvény $g(r)$ konstans 1, mivel feltételezzük, hogy a részecskék között nincs kölcsönhatás, így az atomok közötti távolságok véletlenszerűen oszlanak el. Nem lehet semmiféle korrelációról beszélni. Ezzel szemben egy kristályos anyagban a $g(r)$ függvény éles csúcsok sorozatát mutatja, mivel a kristályszerkezet periodikus. A csúcsok magassága (ez ideális esetben végtelen) és pozíciója a kristály szerkezetére jellemző, és jól meghatározott szomszédsági távolságokat jelez.

Nagy r -re a $g(r)$ függvény az anyag típusától függően viselkedik. Folyadékban, ahol hosszú távon nincs rendezett szerkezet, a $g(r)$ függvény — ahogy az a 3. ábrán is látható — r növekedésével tart az 1-hez. Ez kontrasztban áll a kristályos anyagokkal, ahol a $g(r)$ függvény hosszabb távolságokon is csúcsokat mutat, jelezve a távoli szomszédok közötti periodikus korrelációkat.



3. ábra. Folyadékok párkorrelációs függvényét szemléltető illusztráció

Többkomponensű rendszerek esetén a parciális párkorrelációs függvény, $g_{ij}(r)$, egy adott típusú központi atom körüli szerkezetet ír le, de csak egy bizonyos fajta referenciaatomot vesz figyelembe. Például, az OH parciális párkorrelációs függvény a hidrogénatomok relatív sűrűségét adja meg az oxigénatomoktól mért távolság függvényében. Ez segít megérteni, hogyan rendeződnek el a hidrogénatomok az oxigénatomok körül, ami különösen fontos a hidrogénkötések vizsgálatában. Mivel itt sok atom körüli sűrűségfluktuációt vizsgálunk, az egyedi rendellenességek — amennyiben a mintavétel elég nagy — kiátlagolódnak, és az átlagtól való eltérés rendszerszintű jelenségek következtében jelenik meg.

A szimulált rendszerből számított párkorrelációs függvényeket valamilyen módon össze kell vetni a valós kísérleti adatokkal. Mivel a párkorrelációs információt közvetlenül nem lehet mérni, közvetett leképezési módszerek szükségesek, amelyek segítségével a párkorrelációs függvények, illetve a parciális párkorrelációs függvények előállíthatók.

Erre a célra gyakran neutron- és röntgendiffrakciós technikákat alkalmaznak. A két technika közötti alapvető különbség abban rejlik, hogy a röntgenfotonok az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba, míg a neutronok az atommagokkal. Ennek eredményeképpen a röntgendiffrakciós szórás intenzitás függ az atomi rendszerek elektroneloszlásától, vagyis az atomok elektronszerkezetétől és rendszámától, a szórás viszonyait a Q függő alaki tényező $f(Q)$ írja le. Ezzel szemben a neutron-diffrakció az atommagokkal való kölcsönhatáson alapul, ahol a koherens szórás hossza b határozza meg a szórás mértékét, amely csak az atommag viszonyaitól függ. Mivel a neutronok nem lépnek kölcsönhatásba az elektronokkal, eltérő súlyokkal szóródhatnak ugyanolyan atomokon, mint a röntgenfotonok. Így a neutrontdiffrakció gyakran kiegészíti a röntgendiffrakciót, különösen az alacsony rendszámú vagy könnyű elemek esetében, amelyek röntgensugarakkal nehezebben észlelhetők.

A kísérleti adatok és a szimulált párkorrelációs függvény közötti kapcsolatot a mért intenzitásokból számított szerkezeti függvény adja meg (4). A szerkezeti függvény, $S(Q)$, az intenzitás eloszlását az inverz térben ($\text{\AA}^{-1}$) írja le. Egykomponensű rendszerek esetében a Q -térből inverz Fourier-transzformálással áttérve az r -térbe ($\text{\AA}$) megkapjuk a kísérleti párkorrelációs függvényt:

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int r[g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Q} dr \quad (4)$$

A többkomponensű rendszerekben azonban a parciális $g(r)$ függvények és az azokból számított parciális szerkezeti függvények (5) különböző súlyokkal (7, 8) járulnak hozzá a teljes párkorrelációs függvényhez (6).

$$S_{ij}(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int r (g_{ij}(r) - 1) \sin(Qr) dr \quad (5)$$

$$S(Q)^{(X,N)} = \sum_{i \leq j} \left[w_{ij}^{(X,N)}(Q) \left(1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int r (g_{ij}(r) - 1) \sin(Qr) dr \right) \right] \quad (6)$$

$$w_{ij}^{(N)} = \frac{(2 - \delta_{ij}) b_i b_j c_i c_j}{\langle b \rangle^2} \quad (7)$$

$$w_{ij}^{(X)} = \frac{(2 - \delta_{ij}) f_i(Q) f_j(Q) c_i c_j}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (8)$$

Ahol c_i az adott atom relatív koncentrációja a vizsgált anyagban, b_i az adott atommag koherens szórás hatáskeresztmetszete neutronokra. A $f_i(Q)$ az atomok alaki tényezője. A gyakorlatban az alaki tényezőket Gauss-görbék összegével közelítjük (9). A jelen munkában az oxigén paramétereire [26] szolgáltam referenciául, a hidrogén együtthatóit [27]-t használtam fel.

$$f(Q) = \sum_i a_i e^{-b_i \left(\frac{Q}{4\pi}\right)^2} + c \quad (9)$$

Egy többkomponensű rendszer teljes szerkezeti függvényéből nem lehet Fourier-transzformálással egyértelműen előállítani a parciális párkorrelációs függvényeket, de fordítva ezt könnyedén meg lehet tenni. Ha tehát rendelkezésünkre áll egy kísérletből származó szerkezeti függvény, ez nem jelenti, hogy ismerjük az atomi konfigurációt, amely ezt a szerkezeti függvényt eredményezi. Célunk egy ilyen konfiguráció megtalálása. Egy adott szerkezeti függvényt nem csak egy atomi konfiguráció tud eredményezni, ezért a keresésünk nem lehet teljesen véletlenszerű, bele kell vinnünk a fizikai elvárásainkat. Itt jön képbe a szimuláció: a szimuláció lehetőséget ad arra, hogy az atomi elrendezéseket vizsgáljuk, majd ezekből a parciális párkorrelációs függvényekből előállítsuk a szerkezeti függvényt.

A szimulációból származó szerkezeti információ viszont nem biztos, hogy jól tükrözi a valóságot. Hogy erről meggyőződjünk, össze kell vetni a kísérleti eredményekkel. A szimuláció célja, hogy a rendszerek dinamikai viselkedéséből származó szerkezetet előállítsa, amelyet utólag elemzünk annak érdekében, hogy olyan atomi konfigurációt találjunk, amelyből számított parciális párkorrelációs függvények alapján előállított szerkezeti függvény a lehető legjobban illeszkedik a kísérleti szerkezeti függvényhez. Az illeszkedés mértékét az R_w -értékkel (R-faktor) számszerűsítjük. Minél kisebb az R-faktor, annál jobb az illeszkedés a szimulációs és kísérleti szerkezeti függvény között.

$$R_w = \frac{\sqrt{\sum_i (S_{\text{exp}}(Q_i) - S_{\text{sim}}(Q_i))^2}}{\sqrt{\sum_i (S_{\text{exp}}(Q_i))^2}} \quad (10)$$

Ahol $S_{\text{exp}}(Q_i)$ a kísérleti szerkezeti függvény értéke, $S_{\text{sim}}(Q_i)$ a szimulált szerkezeti függvény értéke, az i index pedig az i -edik adatpontot jelöli.

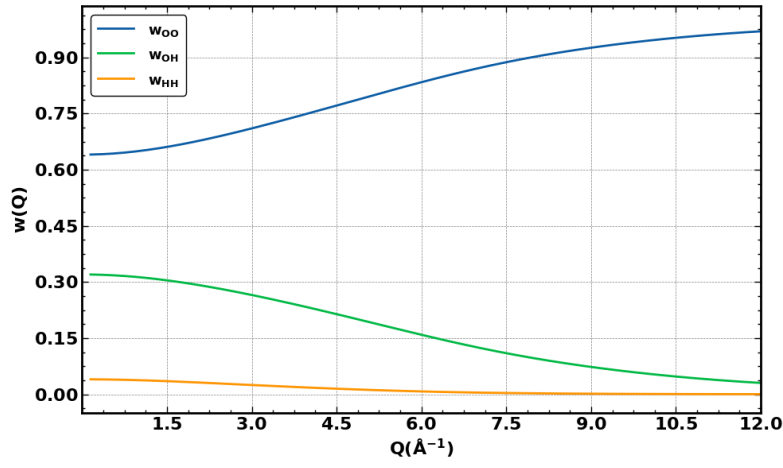
2.4. A felhasznált kísérleti adatok

A modellek az alábbi hőmérsékleteken szimuláltam: 254,1 K, 268,1 K, 284,5 K, 295,1 K, 323,7 K, 342,7 K és 365,9 K. Ezekhez a [1] cikkben közölt intenzitásokból röntgendiffrakciós szerkezeti függvényeket állítottam elő, az alábbi, szintén a cikkben használt összefüggés alapján:

$$S_X(Q) - 1 = \frac{I_X(Q)/3 - \langle f(Q)^2 \rangle}{\langle f(Q) \rangle^2}, \quad (11)$$

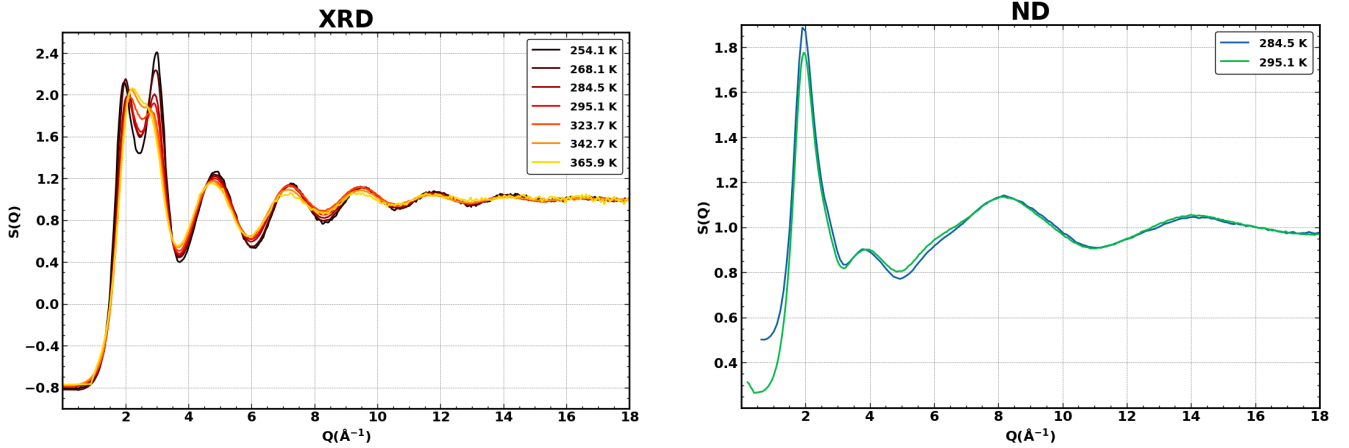
ahol $I_X(Q)$ a koherens differenciális röntgenszórási hatáskeresztmetszet.

A teljes folyadékfázist lefedő röntgendiffrakciós szerkezeti függvényeket neutrodiffrakciós adatokkal egészítettem ki két hőmérsékleten, szobahőmérséklet közelében [2] [28], amelyeket nem könnyű (H_2O), hanem nehézvíz (D_2O) mintán mértek, mivel deutérium esetén jobb a jel-zaj viszony, mint hidrogén esetén. A neutrodiffrakciós szerkezeti függvényben az O-H és H-H parciális szerkezeti függvények nagyobb súllyal szerepelnek ($w_{OO} = 9,2\%$, $w_{OD} = 42,25\%$, $w_{DD} = 48,55\%$), így ezen párok kísérlettel való egyezése jobban vizsgálható. Röntgendiffrakció esetén ahogy Q nő, úgy a hidrogén súlya gyorsabban csökken, mint az oxigéné, ezért ebben az esetben az O-O parciális szerkezeti függvény súlya meghatározó (4. ábra).



4. ábra. A különböző parciális szerkezeti függvények súlya a teljes szerkezeti függvényben Q függvényében röntgendiffrakcióra. A hidrogén alaki tényezője Q növekedésével gyorsabban csökken, mint az oxigéné, így röntgendiffrakció esetén az oxigén nagyobb súllyal járul hozzá a szerkezeti függvényhez.

A két neutroindiffrakciós adat közeli hőmérsékletű mérésekből származik, és egymáshoz képest kis eltéréseket tartalmaz (1b. ábra) Mivel különböző publikációkból származnak, nem tudhatjuk, hogy ez az eltérés milyen arányban származik mérési bizonytalanságból vagy a kiértékelési módszer különbségeiből. Emiatt előnyös mindkét neutroindiffrakciós adat használata, mert így ezek információtartalma kiegészíti egymást. A szerkezeti függvényekkel történő összehasonlításakor a szobahőmérsékleten készült adathoz kivétel nélkül alacsonyabb R-faktort kaptam (lásd F3. táblázat), ami arra utal, hogy ennek a mérésnek kisebb a bizonytalansága.



(a) A használt röntgen adatok a vizsgált Q tartományon.

(b) A használt neutroindiffrakciós adatok a vizsgált Q tartományon.

2.5. Vizsgált vízmodellek

A munkám során összesen 34 különböző vízmodellt hasonlítottam össze, amelyek több szempontból is eltérhetnek egymástól, mint például a részecskeszám, töltésmegoszlás vagy Lennard-Jones paraméterek. A víz mindegyik modellben természetesen három atommal van reprezentálva, azonban a komplexebb

modellek további, virtuális részecskéket is tartalmazhatnak. Ezek a virtuális részecskék lehetnek mereven kötöttek a valódi részecskékhez, vagy rugalmasan változtatható pozíciójúak.

A GROMACS szimulációs szoftverben a merev virtuális részecskéket egyszerűen virtuális részecskéknek nevezik, míg a rugalmas, Drude részecskéket 'shell' részecskéknek hívják. A továbbiakban én is ezt a terminológiát fogom használni.

A virtuális részecskék segítségével a molekulák polaritását és az elektronfelhő alakját lehet pontosabban modellezni. Ezeknek a részecskéknek tömege mindig 0, de töltéssel rendelkeznek, és egy előre meghatározott távolságra helyezkednek el az atomoktól. A shell részecskék pedig a környező molekulák által indukált polarizáció modellezésére szolgálnak. A shell részecske egy központi atomhoz — az általam vizsgált vízmodellek esetében az oxigénatomhoz — van rugalmasan rögzítve. A shell részecske és az atom közötti távolságot egy rugalmas potenciálfüggvény határozza meg, így a rendszer teljes energiájába a rugalmas potenciális energia is beleszámít.

Mivel a shell részecskék modellezése során a polarizációra reagáló dinamikus viselkedést kell figyelembe venni, gyakrabban kell a rendszer energiáját mintavételezni, ami jelentősen növeli a számítási igényt.

Érdemes részletesebben kitérni a különböző vízmodellek típusaira, mivel a későbbiekben tárgyalt szerkezeti eltérések a modellek felépítésében gyökereznek. Fontos megjegyezni, hogy molekuladinamikai szimulációkban a részecskéket gyakran "site"-oknak nevezik, ezzel utalva arra, hogy a szimuláció során egyes site-ok virtuálisak. Ezek a site-ok lehetnek valódi atomok vagy virtuális részecskék, amelyeket a kölcsönhatási modellek egy részeként kezelünk. A kölcsönhatások számítása ezek között a site-ok között történik, függetlenül attól, hogy virtuális vagy valós részecskékről van szó. A modellek besorolását a 2. táblázat, a potenciálparamétereket pedig a függelék F1. és F2. táblázatai tartalmazzák.

Modell	Site-ok száma	Publikálás éve	Specialitás	Szerző(k)
SPC	3	1981	-	Berendsen et al. [11]
SPC/E	3	1987	-	Berendsen et al. [29]
SPC/Fw	3	2006	flexibilis	Paesani et al. [14]
TIP3P	3	1983	-	Jorgensen et al. [12]
TIP4P	4	1983	-	Jorgensen et al. [3]
TIP4P/Ew	4	2004	-	Horn et al. [30]
TIP5P	5	2000	-	Mahoney, Jorgensen [13]
TIP5P/Ew	5	2004	-	Rick [31]
TIP4P/2005	4	2005	flexibilis	Abascal, Vega [32]
TIP4P/2005F	4	2011	-	González, Abascal [33]
TIP4Q	4	2011	-	Alejandre et al. [34]
HUANG	4	2012	-	Huang et al. [25]
SWM4-DP	4+1	2003	polarizálható	Lamoureux et al. [35]
SWM4-NDP	4+1	2006	polarizálható	Lamoureux et al. [15]
SWM6	6+1	2013	polarizálható	Yu, Lopes [36]
TIP4P-FB	4	2014	-	Wang et al. [37]
TIP3P-FB	3	2014	-	Wang et al. [37]
TIP4P- ε	4	2014	-	Fuentes-Azcatl, Alejandre [38]
TIP4P/ ε_{flex}	4	2021	flexibilis	Fuentes-Azcatl [39]
OPC	4	2014	-	Izadi et al. [5]
OPC3	3	2016	-	Izadi, Onufriev [40]
SPC/ ε	3	2015	-	Fuentes-Azcatl et al. [41]
TIP4P-D	4	2015	-	Piana et al. [42]
TIP5P-2018	5	2018	-	Khalak et al. [18]
TIP3P-ST	3	2019	-	Qiu et al. [43]
TIP4P-ST	4	2019	-	Qiu et al. [43]
ML-TIP3P	3	2019	nem 0 LJ _H	Loeffler et al. [44]
TIP7P	7	2019	nem 0 LJ _H	Zhao et al. [8]
FBA/ ε	3	2020	flexibilis	Fuentes-Azcatl, Barbosa [45]
TIP4P-BG	4	2021	-	Ye et al. [46]
OPC3-POL	3+1	2022	polarizálható	Xiong et al. [47]
OPTI-1T	3	2023	-	Perrone et al. [7]
OPTI-3T	3	2023	-	Perrone et al. [7]
ECCw2024	3	2024	-	Chamorro et al. [48]

2. táblázat. A vizsgált modellek

2.5.1. 3 site-os modellek

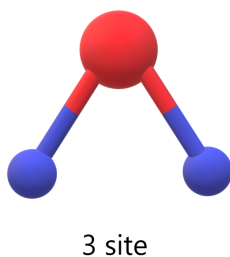
A 3 site-os modellek állnak a legközelebb a legegyszerűbb vízmodellhez, mivel ezek mindegyike egy alap H_2O molekulát ír le (lásd 5. ábra). Bár első ránézésre ezek a modellek azonosnak tűnhetnek, valójában lényeges különbségek vannak közöttük. Ezek a különbségek a töltésmegoszlásban, a Lennard-Jones (LJ) paraméterekben, valamint a molekulák geometriájában mutatkoznak meg. Az egyes atomokra eső töltésértékek finomítása a kvantummechanikai számítások előrehaladásával egyre pontosabbá vált,

így az az elektronfelhő alakját jobban tükrözi. Az eltérések másik oka lehet az optimalizáció egy adott mennyiségre, hogy a modell egyes tulajdonságai jobban illeszkedjenek a kísérleti adatokhoz.

A 3 site-os modellek többsége, az SPC/Fw és FBA/ ε kivételével, merev, vagyis nem egy potenciál-függvény, hanem kényszerek tartják össze a molekulát. A kötéshosszak és a HOH kötésszögek rögzítettek, így az azonos modell esetén a molekulák geometriai formája mindig ugyanaz.

A két rugalmas modell esetében a kötéshosszak és a kötésszögek kényszerek helyett harmonikus potenciálokkal vannak definiálva (F5 és F6 egyenletek, lásd függelék). Ez a megközelítés bár pontosabb, mivel a természetben a molekulák soha nem merevek, nagyobb számítási igényt eredményez, mivel a teljes energiakifejezés két további taggal bővül. A számítási kapacitást tovább növelte a tény, hogy ezeket a modelleket kisebb, 0,5 fs-os lépésközzel kellett szimulálni, hogy a szimuláció stabil maradjon. A merev testek modellezése csupán egy közelítés a természetes viselkedéshez, míg a rugalmas modellek képesek jobban visszaadni a valódi intramolekuláris mozgásokat.

A különböző modelltípusokat az alábbiakban -kizárólag illusztrációs szándékkal készült- ábrákon szemléltetem, amelyeket Paint3D-ben [49] készítettem.



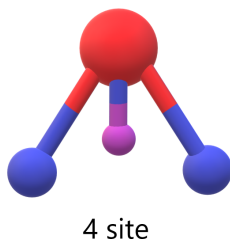
5. ábra. A vízmolekula sematikus rajza. A piros gömb az oxigénatomot, a kék gömbök a hidrogénatomokat jelképezik.

2.5.2. 4 site-os modellek

A 4 site-os modellekben a negyedik részecske egy virtuális részecske, amely a két hidrogén és az oxigénatom síkjában helyezkedik el (lásd 6. ábra). Ez a részecske a HOH szög szögfelezőjén található, az oxigénatomtól modellenként eltérő távolságra. A virtuális részecske alkalmazásával pontosabban modellezhetők olyan tulajdonságok, mint például a vízmolekulák dipólmomentuma. Ezeknél a modelleknél a negatív töltés nem közvetlenül az oxigénatomhoz, hanem a virtuális részecskéhez tartozik, így a negatív töltés középpontja eltolható az oxigénatomtól.

Az általam vizsgált modellek közül a TIP4P/2005f és a TIP4P/ ε_{flex} flexibilis modellek. A TIP4P/ ε_{flex} az SPC/Fw modellhez hasonlóan mind a kötésszögeket, mind a kötéstávokat harmonikus potenciállal írja le. A TIP4P/2005f esetében viszont a kötéstávokat a Morse-potenciál (F8) határozza meg, amely a

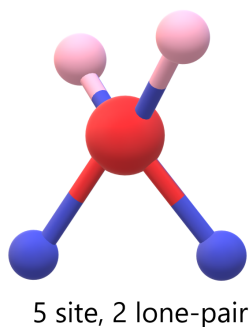
harmonikus potenciálnál fizikai szempontból realistább leírást nyújt a molekuláris kötésekre, különösen nagyobb deformációk esetén, ahol lecseng, ezzel modellezve a kötés disszociációját.



6. ábra. A 4 site-os vízmolekula sematikus rajza. A lila gömb a H_2O molekula által meghatározott síkban található virtuális részecskét jelöli.

2.5.3. 5 és több site-os modellek

Az 5 site-os modellek közül két különböző típust vizsgáltam. Az egyik lehetőség, hogy modellezzük a hidrogénkötésben gyakran résztvevő nemkötő elektronpárokat, két ún. lone-pair részecskével, az ilyen modellek a TIP5P, TIP5P/Ew, és TIP5P-2018. Ezek a modellek főként a töltéeloszlásukban különböznek egymástól és ebben a sorrendben egymás leszármazottainak tekinthetők,



7. ábra. Az 5 site-os molekula sematikus rajza, a két lone-pair részecskével, amelyeket a rózsaszín gömbök jelölnek.

A másik lehetőség az 5 site-os modelleknél, hogy a dipólmomentumot reprezentáló, a HOH-szögfelezőnél található virtuális részecskén kívül a molekulát egy, az oxigénatomhoz kötött shell részecskével polarizálhatóvá tesszük (8. ábra). Ilyen modellek például az SWM4-DP és az SWM4-NDP. A két modell közötti különbség, hogy az SWM4-DP esetében a shell részecske (drude particle) pozitív töltésű, míg az SWM4-NDP esetében negatív töltésű, ami a valóságban is elvárható a polarizált atomtól.

A GROMACS-ban a shell részecskéknél nincs tömegük, ezért nem mozgathatók egyszerű mechanikai egyenletekkel. Ehelyett minden szimulációs lépésnél egy szélsőértékkereső algoritmus határozza meg az

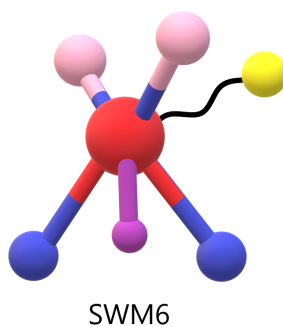
energia alapján az optimális pozíciójukat, ami jelentős számítási erőforrásokat igényel, és kisebb időlépést is megkövetel a stabilitás érdekében, ami tovább növeli a számítási igényt.

Fontos megjegyezni, hogy az MD-ben a shell részecskéket nem minden esetben kezelik site-ként, innen ered a 4-es szám az SWM4 modellek nevében. Így ezeket a modelleket lehet 4 site-osnak vagy 5 site-osnak is tekinteni. Én, mivel komplexitásban inkább az 5 site-os modellekhez állnak közelebb, ebbe a kategóriába soroltam őket. A modelleket összefoglaló 2. táblázatban és az ábrákon azonban a gyakoribb konvenciót követtem, itt a shell részecske létét +1-es jelöléssel tüntettem fel.



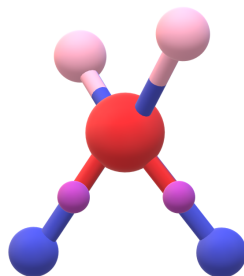
8. ábra. A sárga részecske a shell részecskét jelöli, a fekete hullámos vonallal a polarizálható kötést, mint "rugót" illusztráltam.

Az általam vizsgált legmodernebb és egyben legbonyolultabb klasszikus vízmodellek a 7 site-os molekulák. Ezek közül két modellt vizsgáltam: az SWM6-ot és a TIP7P-t. Az SWM6 lényegében a két 5 site-os modell konfigurációinak egyesítéséből áll. Tehát a modell tartalmazza mindkét lone-pair részecskét, ugyanakkor polarizálható is, és emellett egy, a vízmolekulák dipólmomentumát pontosabban reprodukáló virtuális site is szerepel benne.



9. ábra. Az SWM6-os vízmodell sematikus rajza.

A TIP7P viszont egy eltérő megközelítést alkalmaz a víz modellezésére. A modell két lone-pair részecske mellett két további virtuális részecskén helyezi el az oxigénatom negatív töltését. Ezek a virtuális részecskék az oxigén és a hidrogénatomok közötti vonalon helyezkednek el, körülbelül félúton (10. ábra). Az atomok pozitív töltéssel rendelkeznek, és az atomtörzseket reprezentálják, míg a negatív töltés a virtuális részecskékre oszlik el.



TIP7P

10. ábra. A TIP7P modell sematikus rajza.

2.5.4. OPC3-POL

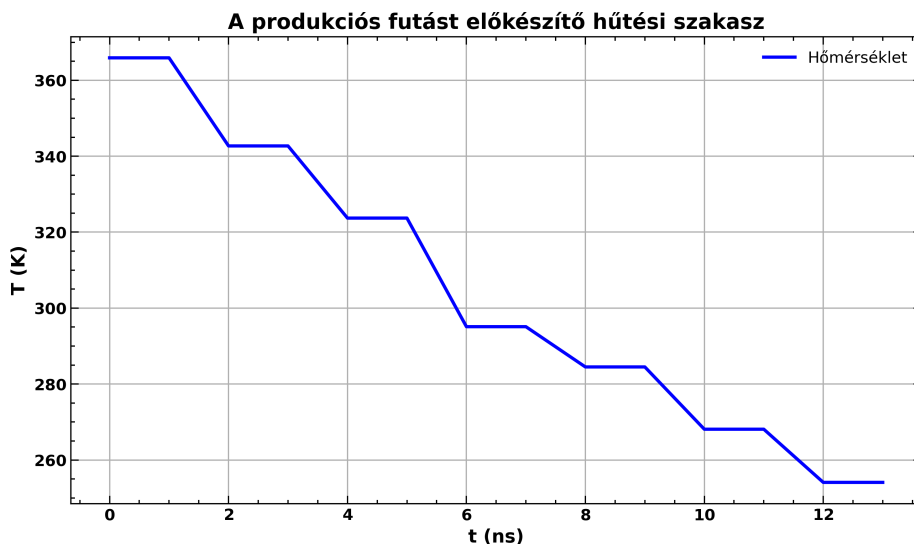
A polarizálható, 3 site-os OPC3-POL eltér a többi polarizálható modelltől. Ennél a modellnél, a polarizációt nem egy shell részecskével, hanem egy tömeggel rendelkező részecskével modellezzük (GROMACS szóhasználatnál ez is atomnak minősül). Ennek a polarizációját harmonikus potenciál írja le, ahol a site egyensúlyi helyzete egybeesik az oxigénatoméval. Ezzel a megközelítéssel elkerülhető a kisebb lépésköz használata, és mivel a polarizációt modellező site-nak van tömege, nincs szükség a shell részecskénél alkalmazott algoritmusra. Így a számítási kapacitás egy nagyságrenddel csökken, ami jelentős előnyt jelent.

3. Munkafolyamat

3.1. Induló konfigurációk létrehozása

A szimulációk futtatásához szükséges egy kiinduló konfigurációs fájl, ami a részecskék kezdeti koordinátáit tartalmazza. Ehhez először készíteni kell egy néhány molekulát tartalmazó rendszert (dobozt), majd ezen molekulák véletlenszerű elrendezésével elkészíthető a kezdeti konfiguráció. Minden szimulációt kocka alakú dobozban futtattam, amelyek kezdetben merev falúak voltak. A víz sűrűségét 1000kg/m^3 -nek becsülve 4000 vízmolekula $\sim 4,93\text{nm}$ -es élhosszú kockának megfelelő térfogatot tölt ki. A doboz méretét ennél valamivel nagyobbra vettem (5 nm), hogy a szimuláció energiaminimalizálási fázisában az atomok szabadabban mozoghassanak, így gyorsabban érik el a minimális energiakonfigurációt.

Mivel a vizsgált vízmodellek többsége nem található meg alapértelmezett formában a GROMACS-ban, a megfelelő szimulációk futtatásához saját magam készítettem el a topológia fájlokat, amelyek a modellek potenciálparamétereit tartalmazzák. A szimulált modellek alapján létrehoztam a szükséges molekulákat, beleértve a virtuális részecskéket is. A publikációkban közölt geometriai információk alapján kiszámítottam a részecskék egymáshoz viszonyított helyzetét. Ezután az egyik részecskét, általában az oxigént, az origónak választottam, és a molekula minden részecskéjének koordinátáit rögzítettem.



11. ábra. A különböző kísérleti diffrakciós adatoknak megfelelő hőmérsékletű rendszerek előkészítése, több szakaszban történő hűtéssel.

Ezen egy molekula alapján építette fel a GROMACS a többi molekulát a rendszerben. Az immár több molekulából álló koordináta fájl segítségével a kiinduló dobozt felépítettem, majd a dobozzal a szimulációt futtattam.

3.2. A szimuláció szakaszai

Ahogy az megszokott az MD szimulációk futtatásakor, az energia-minimalizálási (EM) és egyensúlyos (EQL) szakaszokat további alrészekre bontottam.

Az első EM szakasz rövidebb, és itt megengedett, hogy a molekulák geometriája változzon. A második EM szakaszban azonban a nem flexibilis modellek esetében már kényszerekkel rögzítem a kötéstávokat és kötésszögeket, ez a SETTLE [50] algoritmus. A kényszereket minden további szakaszban ezzel az algoritmussal valósítottam meg. A két szakasz közül az első EM szakasz rövidebb, 1000 lépésből áll, míg a második szakasz hosszabb, 50 000 lépéses. Az első EM szakasz nélkül nem lehetne hatékonyan csökkenteni az energiaértéket, így ez a szakasz kritikus a konvergencia eléréséhez.

Az egyensúlyos több szakaszban történt. Először magas hőmérsékleten (365,9 K) állandó térfogat, majd állandó nyomás (1 bar) mellett, összesen 2,1 ns alatt engedtem a rendszert egyensúlyba kerülni. Majd ezt követően elkezdtem hűteni az 11. ábrának megfelelő módon. Két vizsgálni kívánt hőmérséklet közötti szakasz minden esetben 1 ns-ig tartott és ugyanúgy 1 ns-ig hagytam, hogy egy adott hőmérsékleten a rendszer egyensúlyosodjon, állandó nyomás mellett. A rendszert így 254 K-ig hűtöttem 7 lépésben, ami 13 ns-ot vett igénybe.

Mielőtt tovább csökkentettem volna a hőmérsékletet, eltároltam a részecskék helyzetét és sebességét, ez a konfiguráció szolgált később indulási konfigurációként az adott hőmérsékletű produkciós futáshoz, amely egy 1 ns hosszú NVT szimuláció volt. A produkciós futásban a doboz méretét az NPT szakasz

utolsó mentett állapota határozta meg. Pontosabb lett volna több állapotot átlagolni, ezzel csökkentve a sűrűségfluktuációt. Azonban ez az egyszerűsítés nem befolyásolja észlelhető módon a vizsgálni kívánt mennyiségeket, és így valóban egyensúlyi konfigurációt kapunk, hiszen ekkor a rendszert nem kényszerítjük kisebb térfogatra vagy tágulásra. A trajektóriákat 10 ps-onként mentettem el, így a számolt mennyiségek 100 konfiguráció átlagából lettek számolva.

3.3. A szimulációk további paraméterei

A szimulációk a GROMACS 2020.5-ös [51] verzióval készültek.

Minden NVT és NpT szakaszban Nosé-Hoover termosztátot használtam [52], amely megfelelően stabilan tartotta a hőmérsékletet a szimulációk alatt. Az NpT szakaszokban a nyomást a Parrinello-Rahman barosztát [53] [54] szabályozta, amely a doboz méretének dinamikus változtatásával biztosította a nyomáskényszer fenntartását. A hőmérséklet csatolási tényező 1 ps, a barosztát esetében a csatolási tényező 2 ps volt. Ez a termosztát-barosztát kombináció pontosabb eloszlásfüggvényeket eredményezett, és bár nagyobb számítási igényt jelentett, a víz egyszerű molekulaszervezete miatt ez nem okozott problémát. Mind a LJ, mind az elektrosztatikus kölcsönhatásoknál, 1 nm levágási távolságot használtam, efölött a LJ kölcsönhatásokat teljesen elhanyagoltam, az Coulomb-kölcsönhatást pedig a PME algoritmussal közelítettem.

A flexibilis modelleket kisebb, 0,5 fs-os lépésközzel szimuláltam a futás stabilitása érdekében. Ennél nagyobb lépésköz használata esetén a sűrűség értéke függött a lépésköztől, ami jelezte, hogy az még nem elegendően kicsi. A shell részecskét tartalmazó, polarizálható modelleknél 1 fs-os lépésközt használtam, hogy stabil legyen a szimuláció, ahogy azt ezen modellek készítői is javasolják cikkeikben. A többi modell esetében a standard 2 fs-os lépésközt választottam, amely megfelelő egyensúlyt biztosított az időskálák stabilitása és a számítási hatékonyság között, valamint összhangban volt a modellek készítői által használt lépésközzel. Ebben az esetben a szimuláció trajektóriájából számolt mennyiségek már nem változnak, ha tovább csökkentjük az időlépést, így nincs szükség kisebb lépésközzre.

3.4. A szimulációk vezérlése, az eredmények kiértékelésének folyamata

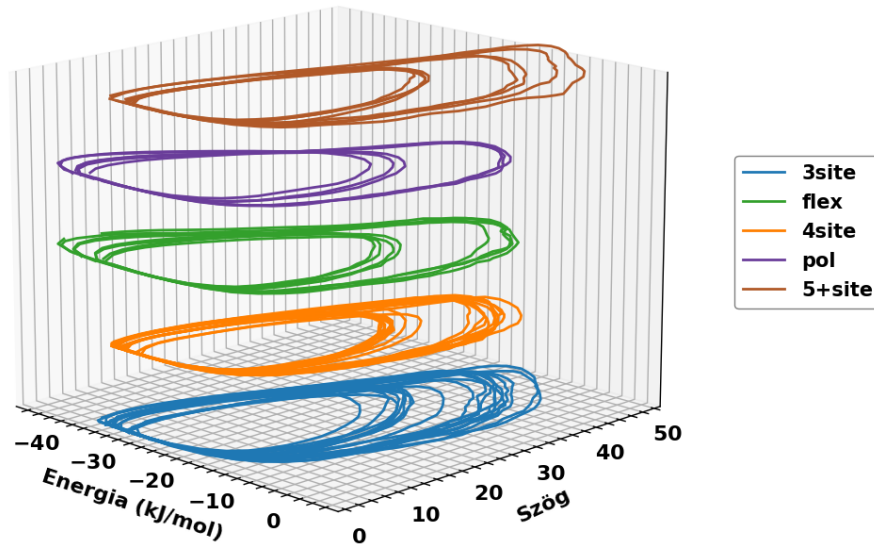
A különböző hőmérsékleteken történő NVT futásokat előkészítő hűtési folyamat öt szakaszból állt (2 EM, 2 EQL és maga a hűtés), ami a 34 modell esetén 170 különálló futást jelentett. A hűtést követő, a modellenként hét különböző hőmérsékletre tartozó NVT szimuláció további 238 futást von maga után. Ezek feldolgozása során összességében több ezer fájl keletkezett. Az adatok feldolgozásának, és futások, számolások rendszerezett vezérlésének biztosítása érdekében minden lépést automatizáltam. A szimulációk elindításától az eredmények kiértékeléséig és vizualizálásáig minden folyamat Bash és Python szkriptek segítségével történt. Így a munkafolyamat egységesített és könnyebben reprodukálható.

A szimulációs eredmények feldolgozásához a GROMACS beépített függvényeit használtam. A Fourier-transzformációkat a kutatócsoportunk által készített szkripttel végeztem, melyet Temleitner László fejlesztett, kifejezetten a szimulációs adatok hatékony feldolgozására. Az ábrák elkészítéséhez a Python Matplotlib [55] könyvtárát használtam.

A szimulációkból származó részecskekonfigurációk alapján kiszámoltam a parciális párkorrelációs függvényeket, amelyekből megkaptam a rendszer szerkezeti függvényeit. Ezeket összehasonlítottam a rendelkezésre álló kísérleti adatokkal, hogy validáljam a szimulációs modelleket és eredményeket. Az illeszkedést $18 \text{ \AA}^{-1}$ -ig számoltam.

Ezen kívül a GROMACS beépített segédprogramjaival kiszámoltam a diffúziós állandót és a sűrűséget. Továbbá a hidrogénkötésekre jellemző mennyiségek kiszámításához a Bakó Imre által készített, témavezetőm Némethné Pethes Ildikó által továbbfejlesztett programot használtam.

A hidrogénkötéseket klasszikusan többféleképpen is lehet definiálni, nincs egyértelmű definíció rájuk. Leggyakrabban geometriai vagy energetikai definíciót szoktak használni. A 12. ábrán megfigyelhető, az energia és a szög nem független mennyiségek, így az egyik mennyiség valamelyest meghatározza a másikat is, így egyszerűsíthetünk azzal, ha csak az egyikre fogalmazunk meg feltételt a hidrogénkötések definiálásakor. Én egy gyakran használt geometriai definíciót alkalmaztam, mely szerint a hidrogénkötés hossza $d_{O...H}$ nem haladhatja meg a $2,5 \text{ \AA}$ -öt, és a $HO...O$ szög kisebb, mint 30° .



12. ábra. A $d_{O...H} < 2,5 \text{ \AA}$ feltételnek megfelelő hidrogénkötések eloszlása modellek típusa szerint csoportosítva, az energia és a $HO...O$ szög függvényében. A kontúrvonalon belül található a hidrogénkötések 90%-a az adott modell esetében. Az átláthatóság érdekében a különböző típusú görbéket függőlegesen eltoltam.

4. Eredmények

4.1. A szimulációk validálása fizikai mennyiségekkel

A szimulációk validálása érdekében további alapvető fizikai mennyiségeket is kiszámítottam, mint például a diffúziós állandót és a sűrűséget. Ezek az értékek közvetlen összehasonlításra kerültek a modellek készítőinek publikált eredményeivel, biztosítva a szimulációk pontosságát. A modellek sűrűségeit három kivétellel sikerült $1\text{--}2\text{ kg/m}^3$ -en belül reprodukálni. Az SWM6 esetében néhány pontban eltértem a modell alkotóitól a szimulációs paraméterekben. A TIP4P-BG esetében azonos paraméterek mellett is voltak kisebb eltérések, míg az ML-TIP3P modell készítői által közölt sűrűségértékeket egyáltalán nem sikerült reprodukálni. A diffúziós állandót az Einstein-konvencióval számoltam, a következő képlet segítségével, amelyet a GROMACS `gmx msd` modulja használ:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{6t},$$

ahol $\mathbf{r}(t)$ a részecske pozíciója az idő függvényében, $\mathbf{r}(0)$ pedig a kezdeti pozíció. A számításokat a produkciós futásként szolgáló NVT szimulációk trajektóriáival végeztem el, 100 konfiguráció felhasználásával, amelyek 1 ns hosszúságú trajektóriából származtak. Az illesztést az első és az utolsó 10%-ot kihagyva végzem el, hogy a kezdeti relaxációs és végső zajos szakaszok ne torzítsák az eredményeket.

A diffúziós állandók kiszámításakor észrevettem, hogy a rendszer kifejezetten érzékeny több szimulációs paraméterre is, mint például a dobozméret és a rendszer sűrűsége. Erre magyarázatot jelenthet a dobozméret esetén a végesdoboz-effektus [56], sűrűség esetében pedig az, hogy kisebb sűrűség mellett a részecskék ritkábban lépnek kölcsönhatásba egymással, így kevesebb akadályba ütközve mozoghatnak. Ez azt eredményezi, hogy nem tudom az adatokat összevetni mások eredményeivel, mert míg én 4000 molekulás rendszerekkel dolgoztam, addig mások, pláne régebbi modellek esetében, kevesebbel. Mivel a rendszerek korrekt szimulálása ilyen körülményes, ha diffúziós állandót szeretnénk számítani, ez már egy külön munka részét fogja képezni.

Mivel a modellek által produkált sűrűség, így a dobozok mérete is, nagyon hasonló, ezért az ezekre számolt diffúziós állandók jól összevethetőek egymással. Ezáltal meg lehet vizsgálni a modellek egymáshoz viszonyított mozgékonyágát, például hogy az értékek hőmérsékleti skálán történő konstans eltolással mennyire hozhatók összhangba egymással. Ha ilyen eltolás alkalmazható, érdemes lehet a szerkezeti függvényeket is ennek megfelelően egy eltolással kezelt hőmérsékleti skálán elemezni, és a kísérleti adatokat ennek megfelelően hidegebb vagy melegebb körülményekhez igazítani.

Ezenkívül a diffúziós állandó megmutatja, hogy mennyire függetlenek egymástól a 10 ps különbséggel készült mintavételek. Ha egy modell diffúziós állandója jelentősen kisebb, mint a sok szimulációból leszűrt tapasztalat szerint elegendő, néhány $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ nagyságrendbe eső érték, akkor célszerű lehet a produkciós futás során nagyobb időlépésként és hosszabb időtartamon gyűjteni a konfigurációkat.

Bár a sűrűség kiszámítása elsődlegesen a szimulációk validálását szolgálja, lehetőséget ad arra is, hogy ezeket az értékeket összevessük a rendelkezésre álló kísérleti adatokkal az irodalomból. Ezáltal a modelleket nemcsak a szimulációs eredmények alapján, hanem kísérleti összehasonlítás révén is értékelhetjük. Noha ez nem a fő célkitűzéseim közé tartozik, kiegészítő eszközként szolgál a modellek pontosságának és megbízhatóságának felmérésében. A modellek készítői néhol eltérő paraméterek mellett futtatták a szimulációikat. Én viszont ezt egységesítettem, a fentebb részletezett (3.3 fejezet) módon.

A sűrűség befolyásolja a szerkezetet is, hiszen ha sűrűbben vagy ritkábban helyezkednek el a molekulák, akkor a szomszédos molekulák távolsága is törvényszerűen meg kell változzon. Ezért feltételezhető, hogy a sűrűség kísérleti értékét pontatlanul reprodukáló modellek szerkezeti függvényeinek illeszkedése sem fog olyan jól igazodni a diffrakciós adatokhoz, mint egy ilyen szempontból pontosabb modell. Ha összevetjük a 3 és a 4 táblázatokat, akkor valóban sok modell szerepel mindkét lista tetején, mint például a TIP4P-FB és TIP4P/2005, de találunk ellenpéldát is. Az SWM4-DP a szerkezet leírásának szempontjából a legjobb modellekhez sorolható, noha a sűrűséget a 10. legpontatlanabbul írja le. Viszont, ha megnézzük, még így is csak 1%-os a sűrűség relatív hibája. Tehát továbbra is áll a jelen munkában mintavételezett modellekre, hogy a sűrűség pontos leírása elengedhetetlen a szerkezet pontos leírásához. Nagyobb relatív hiba a sűrűségben nagyobb hibát eredményez a diffrakciós adathoz való illeszkedésben is, mint például a HUANG vagy az ML-TIP3P modell esetében.

	Sűrűség (kg/m ³) különböző hőmérsékleteken							
Adatsor	254,1 K	268,1 K	284,5 K	295,1 K	323,7 K	342,7 K	365,9 K	Átlagos eltérés (kg/m ³)
Kísérlet[57]*	994,09	999,23	999,62	997,8	988,1	978,42	964,06	0
TIP4P-FB	994,59	998,17	999,4	996,91	987,69	978,7	964,64	0,56
TIP4P/2005f	991,26	997,77	999,26	997,21	988,08	978,45	962,81	0,93
TIP4P-ST	996,46	999,36	999,45	998,3	989,15	980,02	964,74	0,93
TIP4P/ ε_{flex}	995,78	999,64	1000,5	998,42	988,38	977,71	962,01	0,95
TIP3P-ST	997,74	1000,44	999,91	997,68	989,06	978,88	964,55	1,03
ECCw2024	992,52	999,29	1000,74	997,89	988,4	976,75	961,48	1,06
TIP7P	994,03	998,93	1000,32	997,24	987,13	977,16	960,12	1,11
TIP4P/2005	994,41	999,95	998,84	998,53	987,02	976,72	961,44	1,14
OPC	998,14	1001,92	999,94	997,61	988,03	978,27	964,9	1,19
SPC/ ε	999,12	1000,31	998,85	997,66	987,3	977,45	963,22	1,38
TIP4P/ ε	997,21	998,93	998,23	996,61	986,52	976,02	961,21	1,83
FBA/ ε	994,98	997,58	996,76	995,14	984,99	975,85	962,72	2,15
TIP4Q	994,93	998,22	997,45	995,61	984,94	974,99	961,32	2,22
TIP5P-2018	996,28	1001,02	1000,2	997,57	984,35	972,47	954,82	3,39
TIP4P-D	995,53	997,6	995,09	993,55	982,85	973,44	962,09	3,44
TIP4P/EW	994,9	997,84	997,35	994,95	982,73	971,37	953,74	4,29
TIP4P-BG	1002,27	1005,03	1005,01	1002,97	989,09	979,5	960,3	4,34
TIP3P-FB	1003,88	1003,27	999,42	996,49	983,05	971,34	954,18	5,34
OPC3	1006,23	1005,22	1001,01	997,09	982,5	970,53	953,1	6,38
OPTI-3T	1013,41	1011,22	1005,97	1002,4	987,24	973,54	956,66	7,91
SPCE	1012,31	1010,3	1005,18	999,98	984,12	970,92	952,13	8,63
TIP5P/EW	987,96	1003,09	1007,38	1004,29	985,41	967,37	938,82	9,03
OPTI-1T	1001,97	1000,06	994,07	989,77	973,86	961,54	943,53	10,56
TIP4P	1007,18	1006,39	1000,08	995,68	977,05	961,23	939,5	10,8
SWM4-DP	1013,74	1009,23	1002,9	997,73	978,17	962,98	940,9	11,65
SPC/FW	1020,3	1019,04	1014,53	1010,7	995,26	981,36	964,07	11,99
OPC3-POL	1021,99	1015,71	1005,74	1000,03	980,52	965,06	946,26	13,07
SWM6	1020,46	1020,69	1015,56	1009,77	989,12	971,33	947,03	14,41
SWM4-NDP	1025,02	1017,83	1007,57	1001,1	978,61	960,38	938,47	16,27
TIP3P	1019,27	1009,62	997,58	988,35	961,98	943,06	915,7	22,41
SPC	1001,94	996,04	986,45	980,12	956,74	940,03	917,72	22,57
HUANG	1050,7	1039,67	1025,87	1017,43	992,11	975,39	955,05	22,71
TIP5P	969,13	983,16	987,59	984,95	965,94	946,73	917,32	23,79
ML-TIP3P	1097,84	1084,56	1070,23	1060,68	1035,7	1018,79	996,91	63,34

3. táblázat. Számolt sűrűségértékek a vizsgált vízmodellekre és kísérleti összefüggésből interpolált adatra, a vizsgált hőmérsékletekre. Az utolsó oszlopban a kísérlettől való eltérés abszolútértékének átlaga látható.

* A 0 °C alatti értékek a kísérleti adat extrapolációjából származnak.

4.2. A szimulációs szerkezeti függvényének illeszkedése a kísérleti adatokhoz

A modelleket az adott hőmérséklethez tartozó kísérleti görbékkel összevetve kiszámítottam az R-faktorokat, amelyeket az F3. táblázat tartalmaz. Mivel azonban a különböző hőmérsékletekhez tartozó mérések eltérő technikákkal készültek, az ezekhez számított R-faktorokat nem lehet közvetlenül összehasonlítani. Az R-faktor nagysága függ a mérési bizonytalanságoktól, így az értékek önmagukban kevésbé informatívak. Az eltérések értékelése inkább relatív összehasonlításban ad megbízható képet a modellek teljesítményéről. Ezért a különböző mérések közvetlen összehasonlítása csak a megfelelő normálás után lehetséges. A vízmodellek egymással való összehasonlításakor ezért a 4. táblázatban közölt R-faktor értékek az adott adathoz legjobban illeszkedő modell R-faktorához normáltak. A röntgendiffrakciós R-faktorok esetében a táblázatban az "1"-es értékek 254 K-en és 268 K-en körülbelül 15%-os eltérésű illeszkedést jelentenek. Az eltérés magasabb hőmérsékleteken 8-9%-ra csökken. Neutrondiffrakciós adatoknál az illeszkedés általában rosszabb: 283 K-en a legalacsonyabb R-faktor 15% körüli értéket mutat, a szobahőmérsékletű mérés esetén pedig 24%-ot.

Modell	254,1 K	268,1 K	284,5 K	284,5 K -nd	295,1 K	295,1 K -nd	323,7 K	342,7 K	365,9 K	295,1 K átlag	átlag
TIP4P/ ε	1,18	1,31	1,44	1,1	1,3	1,31	1,37	1,58	1,39	1,3	1,28
TIP4P/2005	1,16	1,3	1,41	1,1	1,31	1,28	1,36	1,58	1,47	1,29	1,28
TIP4Q	1,18	1,3	1,38	1,16	1,27	1,33	1,32	1,56	1,45	1,3	1,3
TIP4P/EW	1,22	1,37	1,56	1,03	1,36	1,25	1,49	1,68	1,6	1,3	1,3
TIP4P/2005f	1,25	1,4	1,58	1,06	1,48	1,16	1,57	1,68	1,5	1,32	1,3
TIP4P-FB	1,19	1,33	1,51	1,09	1,35	1,29	1,37	1,7	1,51	1,32	1,31
TIP4P-ST	1,2	1,36	1,51	1,11	1,43	1,28	1,47	1,67	1,52	1,35	1,32
SWM4-DP	1,3	1,32	1,42	1,21	1,29	1,39	1,35	1,49	1,4	1,34	1,33
TIP4P	1,29	1,38	1,47	1,06	1,33	1,27	1,42	1,79	1,7	1,3	1,33
TIP5P-2018	1,2	1,32	1,44	1,19	1,26	1,44	1,31	1,53	1,42	1,35	1,34
TIP4P/ ε_{flex}	1,39	1,53	1,84	1,12	1,65	1	1,67	1,89	1,66	1,32	1,36
TIP7P	1,27	1,39	1,51	1,17	1,41	1,4	1,49	1,7	1,56	1,4	1,38
OPC3	1,36	1,51	1,67	1,16	1,54	1,07	1,68	2,02	1,7	1,3	1,38
OPTI-3T	1,4	1,49	1,62	1,21	1,47	1,1	1,62	1,85	1,76	1,29	1,38
TIP4P-D	1,27	1,32	1,46	1,25	1,37	1,44	1,46	1,55	1,42	1,4	1,38
ECCw2024	1,04	1,19	1,32	1,28	1,12	1,86	1,2	1,4	1,33	1,49	1,4
SWM4-NDP	1,46	1,45	1,55	1,25	1,43	1,47	1,44	1,54	1,45	1,45	1,42
TIP4P-BG	1,36	1,6	1,93	1	1,72	1,22	1,82	2,13	1,86	1,47	1,44
OPTI-1T	1,29	1,37	1,49	1,22	1,38	1,63	1,48	1,82	1,58	1,51	1,46
TIP5P/EW	1,75	1,62	1,61	1,25	1,38	1,48	1,36	1,76	1,61	1,43	1,47
SWM6	1,5	1,62	1,93	1,16	1,74	1,32	1,66	1,91	1,67	1,53	1,48
SPC/E	1,47	1,6	1,84	1,32	1,75	1,16	1,85	2,16	1,94	1,46	1,52
SPC-EPS	1,39	1,64	1,93	1,34	1,78	1,22	1,96	2,16	1,9	1,5	1,55
TIP5P	1,93	1,87	1,94	1,15	1,65	1,42	1,65	2,03	1,87	1,53	1,57
SPC	1,69	1,73	1,93	1,36	1,76	1,19	1,9	2,24	1,92	1,48	1,58
TIP3P-FB	1,47	1,64	1,95	1,41	1,79	1,26	2,19	2,28	2,15	1,53	1,63
OPC	1	1	1	1,93	1	3	1	1	1	2	1,73
SPC/FW	1,58	1,77	2,13	1,58	2,01	1,42	2,22	2,56	2,2	1,71	1,78
TIP3P	1,93	1,86	2,16	1,5	1,92	1,81	1,95	2,07	1,98	1,87	1,82
TIP3P-ST	1,65	1,98	2,52	1,62	2,42	1,67	2,63	2,87	2,49	2,04	2,01
FBA/ ε	1,58	1,81	2,17	1,91	2,1	1,96	2,31	2,5	2,16	2,03	2,01
OPC3-POL	2,13	2,24	2,79	3,4	2,7	3,99	3,01	3,19	2,79	3,34	3,19
ML-TIP3P	4,08	4,04	5,68	2,89	5,34	3,78	5,44	4,86	3,89	4,56	4,05
HUANG	4,03	4	5,62	3,24	5,43	3,85	5,46	5,09	4,13	4,64	4,18

4. táblázat. Az adott kísérleti adathoz legjobban illeszkedő modellre normált R-faktor értékek. Ha nincs másként jelezve, a referencia röntgendiffrakciós adat. Az utolsó oszlopban a röntgendiffrakciós adatokhoz való illeszkedésekből számolt átlag és a neutroindiffrakciós illeszkedésekből számolt átlag számtani közepe szerepel, így a kétféle technikát egyenlő súllyal vesszük figyelembe. Megjegyzés: a 284,5 K és 295,1 K jelölések neutroindiffrakciós adatok esetében nem magukra az adatokra hanem a szimulációs hőmérsékletre vonatkoznak, és bár a mérések valójában nem pontosan ezen a hőmérsékleten készültek, a különbségek hibahatáron belül vannak, ami a szimulációk szórása alapján a tapasztalat szerint néhány kelvin eltérést jelent.

A vízmodellek illeszkedésének elemzése alapján néhány fontos, általános következtetést tudunk levonni a modellek szerkezeti illeszkedéséről. Az eredmények alapján egyértelműen a TIP4P-család bizonyult

a legjobbnak, különösen a TIP4P/2005 és a TIP4P/ ϵ modellek, amelyek szinte minden hőmérsékleti tartományban kiemelkedően jól illeszkedtek a kísérleti adatokhoz. Mindkét modell átlagos relatív R-faktor értéke 1,28 volt, ami a legjobb illeszkedést jelenti az összes modell közül. Ezek a modellek nemcsak röntgendiffrakciós, hanem neutrondiffrakciós adatokhoz is jól illeszkednek, különösen szobahőmérséklet környékén, ez alapján a teljes szerkezetet pontosan írják le, nem csak az O atomok egymáshoz viszonyított távolságát.

A TIP4P/2005 továbbfejlesztett változataira (például TIP4P-FB, TIP4P-ST) is érdemes külön kitérni. Az elmúlt években megjelent modellek, amelyek ezt az általánosan sikeres vízmodellt finomították, megtartották annak főbb szerkezeti jellemzőit, miközben tovább javították a szerkezeti illeszkedést. A TIP4P-FB és TIP4P-ST még mindig az élvonalban helyezkedik el, és azt mutatja, hogy a finomhangolás sikeres volt és nem ment a pontos szerkezet rovására. Viszont nincs olyan modell, ami szerkezeti szempontból szignifikánsan jobb eredményt tudna nyújtani, mint a TIP4P/2005.

A 3 site-os modellek közül az OPTI-3T és az OPC3 mutatták a legjobb illeszkedést szobahőmérséklet környékén, azonban teljesítményük jelentősen romlott, amikor ettől a hőmérséklettartománytól eltávolodtunk. Ez összhangban áll azzal a ténnyel, hogy ezek a modellek erősen a szobahőmérsékleti szerkezeti adatokra lettek optimalizálva, és nem általánosították őket szélesebb hőmérsékleti skálára. Az említett modellek kiváló illeszkedése a neutrondiffrakciós adatokhoz kiemeli az O-H és H-H parciális párkorrelációs függvények (vagy közvetlenül a neutrondiffrakciós adatok) figyelembevételének fontosságát a paraméter-optimalizálás során.

Ezzel szemben az OPC modell röntgendiffrakciós adatokra jelentősen jobban illeszkedett, mint a többi modell. A neutrondiffrakciós adatokkal viszont jelentősen rosszabbul teljesített. Ez azt jelzi, hogy bár a modell jól reprodukálta az O-O távolságok első csúcsát, az O-H és H-H távolságok leírása már nem volt megfelelő, ezek pontos leírása nem képezte részét az optimalizációs folyamatnak a modell paraméterezésekor. Emellett a modell geometriája jelentősen eltér a megszokott értékektől, ami közvetett módon az intermolekuláris szerkezetre is kihatással van. Ez a különbség azért is jelentős, mert a modell sok összehasonlításban jól szerepel [58][59], ezért egyre népszerűbb.

A TIP3P modell feljavításának szánt változatok (például TIP3P-FB, TIP3P-ST, ML-TIP3P) nem bizonyultak különösebben sikeresnek szerkezeti szempontból. A TIP3P-ST és ML-TIP3P átlagos illeszkedésében rosszabb is, mint az eredeti. Ez alapján a TIP3P-típusú modellek kevésbé alkalmasak szerkezetvizsgálatra, és ezen egyelőre a modell finomhangolása sem tudott változtatni.

Fontos kiemelni, hogy az első 10-15 helyezett modell relatív R-faktorai közel vannak egymáshoz: az értékek 1,29 és 1,4 között mozognak, ami kevesebb, mint 10%-os relatív különbséget jelent az illeszkedések között. Figyelembe véve a kísérleti adatok bizonytalanságait, ez az eltérés nem tekinthető szignifikánsnak. Ez alapján szerkezetvizsgálatra ezek közül bármelyik modell megfelelően alkalmazható. A választást inkább más tulajdonságok pontos leírása és a rendelkezésre álló számítási kapacitás határozza meg. A

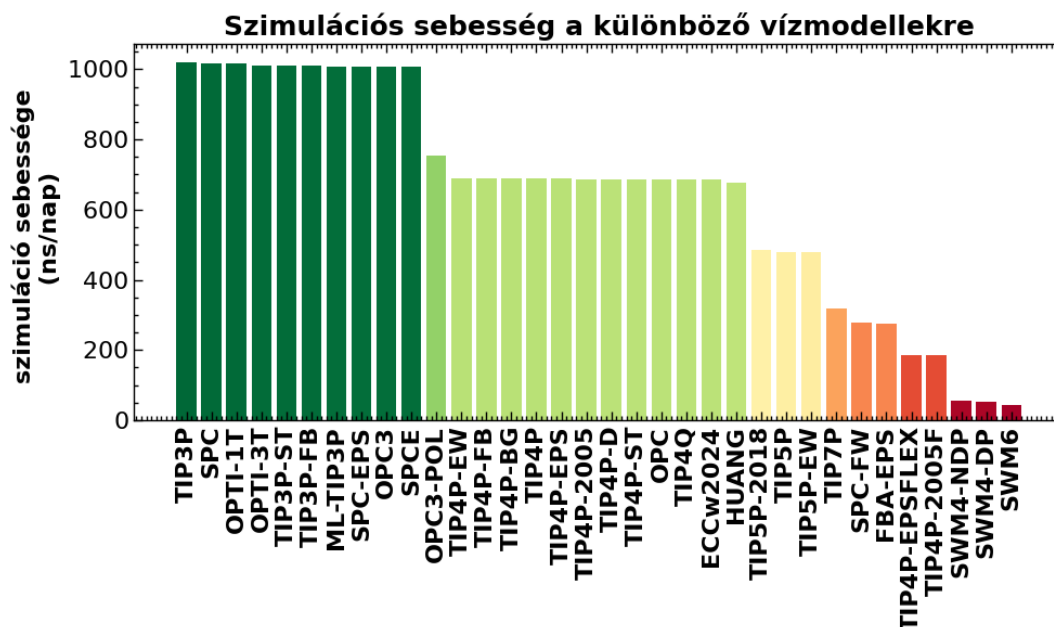
legjobban illeszkedő modellek között találunk 3, 4, és több site-os, flexibilis, merev, valamint polarizálható modelleket is, tehát a modell típusa se nem garantálja se nem zárja ki a jó illeszkedés lehetőségét. Azonban ha valaki kizárólag a szerkezet pontos visszaadására koncentrál, az OPC3 vagy az OPTI-3T a legköltséghatékonyabb választás.

A legrosszabbul az OPC3-POL, ML-TIP3P és HUANG modellek teljesítettek, jelentősen eltérve a kísérleti szerkezeti függvényektől. A HUANG modell különösen gyenge eredményt mutatott, az átlagos relatív R-faktora 4,18 volt, ami a teljes mintavétel legrosszabb értéke. Mindhárom modell esetében a röntgen- és neutrondiffrakciós adatokhoz való illeszkedés egyaránt rossz volt a teljes vizsgált hőmérséklet-tartományban. Az ML-TIP3P és HUANG modelleknél, ahol összehasonlítási alapunk van, egyértelműen kijelenthető, hogy a paraméterezés nem tükrözi pontosan a szerkezetet. De mivel csak egy ilyen modell van, az OPC3-POL eredményessége nehezen értékelhető.

Összességében megállapítható, hogy a szerkezet még pontosabb leírása ilyen komplexitás mellett továbbra is kihívást jelent. Az elmúlt közel 20 évben nem sikerült olyan modellt létrehozni, amely szerkezeti szempontból egyértelműen felülmúlná a TIP4P/2005-öt. Ennek ellenére számos új modell született, amelyek képesek reprodukálni a TIP4P/2005 szerkezeti illeszkedését, miközben más tulajdonságokat pontosabban írnak le, így általánosan is jobb modelleknek tekinthetők. Az is világosan látszik, hogy a kötéstávok és kötésszögek explicit optimalizálása nélkül nem várható jó szerkezeti illeszkedés. Az O-O szomszédtávolságok kizárólagos optimalizálása sem elegendő, mint ahogyan az az OPC modell esetén is megfigyelhető volt. Ha a teljes szerkezet pontos leírása a cél, akkor elengedhetetlen az O-H és H-H távolságok figyelembevétele és optimalizálása. Ehhez pedig elengedhetetlen a neutrondiffrakciós kísérleti adatokkal való összevetés, amely érzékenyebb a hidrogénatomok helyzetére.

4.3. A komplexitás és az illeszkedés kapcsolata

A pontosabb modellezés érdekében sok vízmodell esetében újabb részecskékkal vagy kifinomultabb potenciálokkal modellezték a vízmolekulákat. A 3 site-os modellek és a flexibilis vagy a polarizálható modellek között szimulációs sebességben akár egy nagyságrendnyi különbség is lehet, így ezekről jogosan várható el, hogy pontosabbak is legyenek (13. ábra). Ha nem így lenne, az Occam borotvája elv alapján értelmüket veszítenék. Bár számos tulajdonság van, amit nem vizsgáltam, egy ilyen modellnek, mivel pontosabban írja le a molekula viszonyait, a szerkezetet is pontosabban kellene tudnia modellezni.



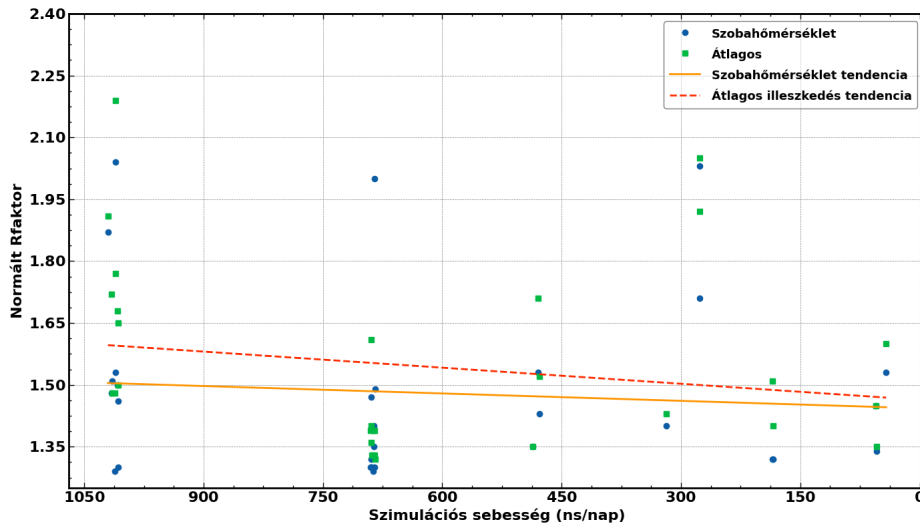
13. ábra. Szimulációs sebesség a különböző modellekre, 4000 szimulált molekula esetén, ns/napban. A szimulációk az alábbi hardveren futottak:

CPU: Intel(R) Core(TM) i7-8700K CPU @ 3,70GHz

GPU: NVIDIA GeForce RTX 3080 10GB

A 14. ábrán szemléltettem az előző fejezetben bemutatott módon normált R-faktorokat szimulációs sebesség függvényében. Az ábrán szemre nem figyelhető meg semmilyen kapcsolat a két mennyiség között. A legjobb illeszkedést többnyire a 700 ns/nap körüli szimulációs sebességgel bíró 4 site-os modellek érik el, ám az előző fejezetben is láttuk, hogy a legjobb modellek között jelen van minden típusú vízmodell képviselője. Az adatpontokra egyenest illesztve, mintha megfigyelhető lenne egy enyhe javuló tendencia a komplexitás növekedtével, de ahogy az ábráról is látszik, ha van is korreláció, akkor az nagyon gyenge ($\sim 0,1$).

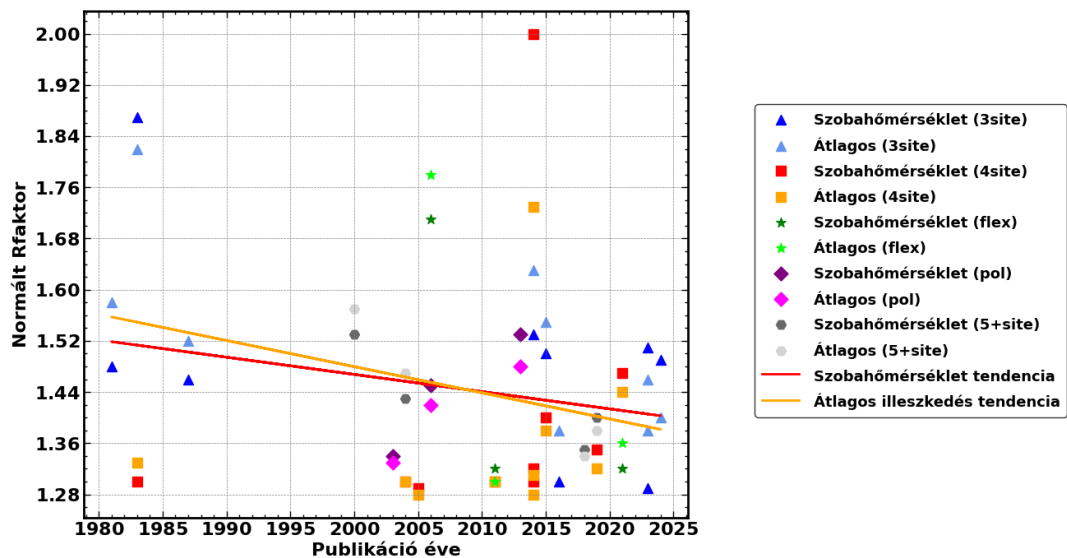
Fontos megjegyezni, hogy a vizsgált modellek kiválasztása önkényes, hiszen ezek azok a klasszikus modellek, amelyeket a szakirodalomban leggyakrabban használnak, nem pedig ehhez az összehasonlításhoz gondosan kiválasztott vízmodellek. Ha a modell komplexitásának és a szerkezeti illeszkedésnek ténylegesen lenne egyértelmű összefüggése, az valószínűleg már ezen legelterjedtebb modellek esetén is megmutatkozna. Így a megfigyelhető tendencia hiánya alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a modellek komplexitásának növelése nem feltétlenül jár együtt a szerkezeti illeszkedés javulásával. A vizsgált modellekre elmondható, hogy nincs értelme 4 site-os modelleknél bonyolultabb modelleket a szerkezet leírására használni.



14. ábra. Az illeszkedés és a szimulációs sebesség közötti kapcsolat szobahőmérsékleten és átlagolt adatok alapján. A HUANG, ML-TIP3P és OPC3-POL modellek szignifikánsan eltérő illeszkedésük miatt nem szerepelnek az ábrán, mivel torzítanák az általános trendet.

4.4. Tendenciák a víz szerkezetének modellezésében

Az előző fejezethez hasonlóan megvizsgáltam a modellekre számolt normált R-faktorok tendenciáját, ezúttal a modellek megalkotásának ideje függvényében (15. ábra). Az adatokra ezúttal is egyenest illesztettem. Bár egyértelmű trendről itt sem lehet beszélni, az kijelenthető, hogy az utóbbi évtizedben publikált modellek többsége már olyan jól illeszkedik a kísérleti szerkezeti függvényekhez, mint régebben a legjobb modellek. A leglátványosabb javulást a merev, 3 site-os modellek mutatták. Ezek közül — mint azt az előző fejezetben láthattuk — az OPC3 vagy OPTI-3T összemérhető pontosságúak a legjobban illeszkedő 4 site-os modellekkel. Emellett az OPC3 modell több tulajdonságot is jelentősen pontosabban ír le, például a sűrűséget, a diffúziós állandót és a dielektromos állandót, még hozzá széles hőmérséklettartományban, összehasonlítva az elődjének tekinthető SPC/E vagy TIP3P modellekkel. Az OPC3 készítői kételkedtek abban, hogy lehetséges-e még pontosabb 3 site-os vízmodellt alkotni [40]. A modell publikálása óta eltelt nyolc évben nem történt jelentős áttörés ezen a téren, így az állításaik eddig még nem lettek megcáfolva.



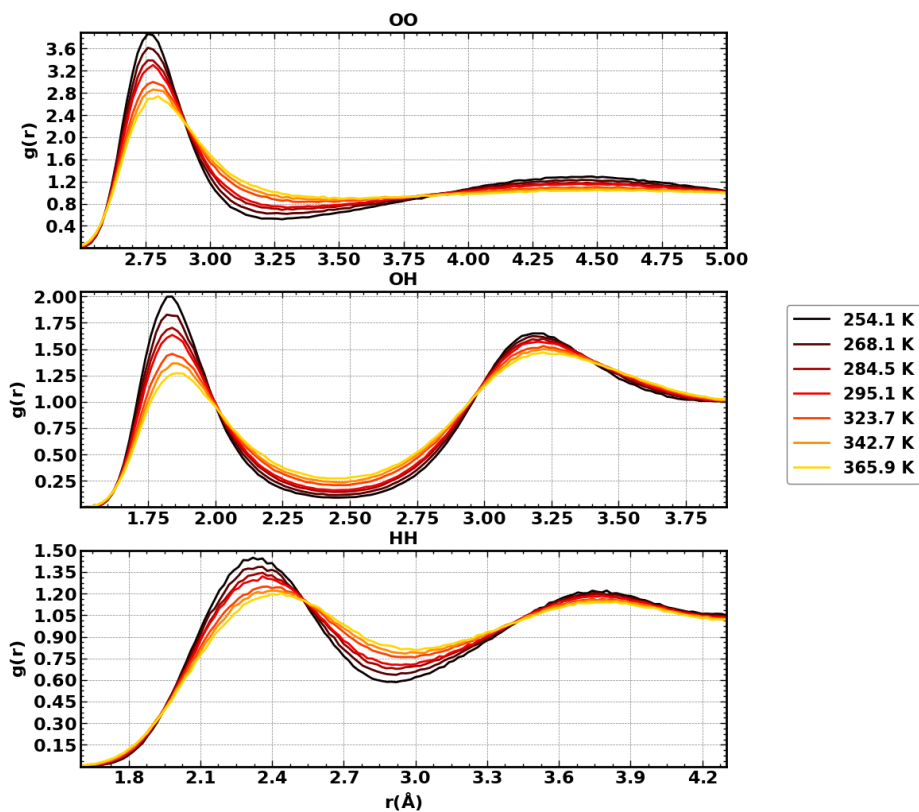
15. ábra. A modellek relatív illeszkedése szobahőmérsékleten és minden adatra átlagolva, a készítésük évének függvényében. Az illesztésben és az ábrán a HUANG, ML-TIP3P, OPC3-POL modellek ez esetben sem szerepelnek.

4.5. A modellek által jóslott szerkezet összevetése

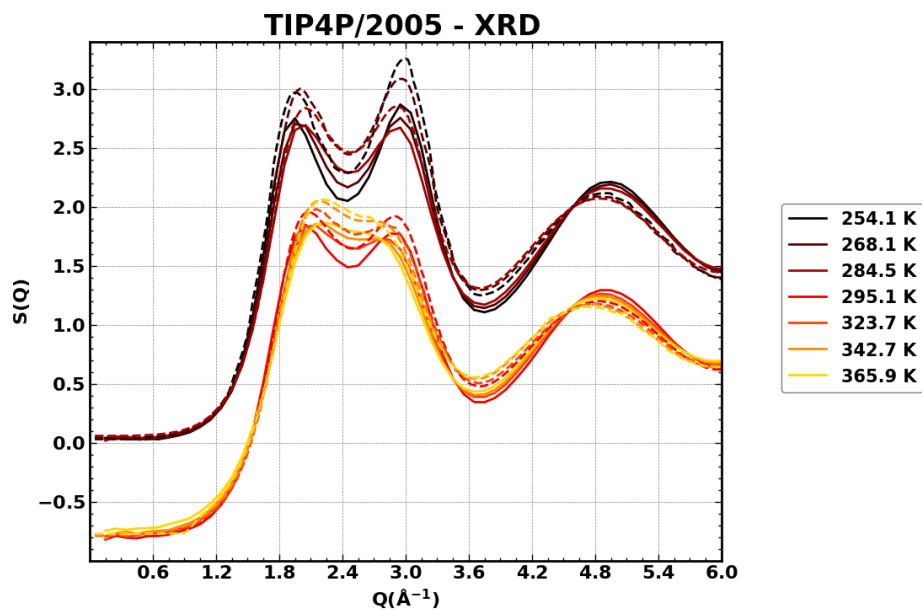
34 modell elemzése lehetőséget nyújt általános tendenciák feltárására. Mivel azonban nem áll rendelkezésünkre a víz valós szerkezete, nem tehetünk abszolút állításokat. Például nem tudjuk egyértelműen meghatározni, hogy egy adott távolságérték mennyire felel meg a valós másodsomszéd távolságnak. Viszont a modellek összehasonlításával megvizsgálhatjuk, hogy a szerkezetbeli különbségek miként befolyásolják az illeszkedést a kísérleti adatokhoz. Az alább látható a TIP4P/2005 párkorrelációs függvénye (16. ábra) és a röntgen- és neutroindiffrakciós súlyokkal számolt szerkezeti függvényei (17. és 18. ábrák). Az egyik legjobb relatív illeszkedést mutatta a teljes hőmérséklettartományra nézve, így jó referenciát jelent.

A párkorrelációs függvényeken látható, hogy ahogyan csökken a hőmérséklet, úgy egyre élesebbek lesznek a csúcsok és azok egyre jobban elkülöníthetőek. Ahogy csökken a hőmérséklet, a csúcs annál inkább közelíthető egy Gauss-görbével. Ez a jelenség az összes többi modell esetén is megfigyelhető, hiszen ez a hómozgás csökkenésének tulajdonítható.

TIP4P/2005



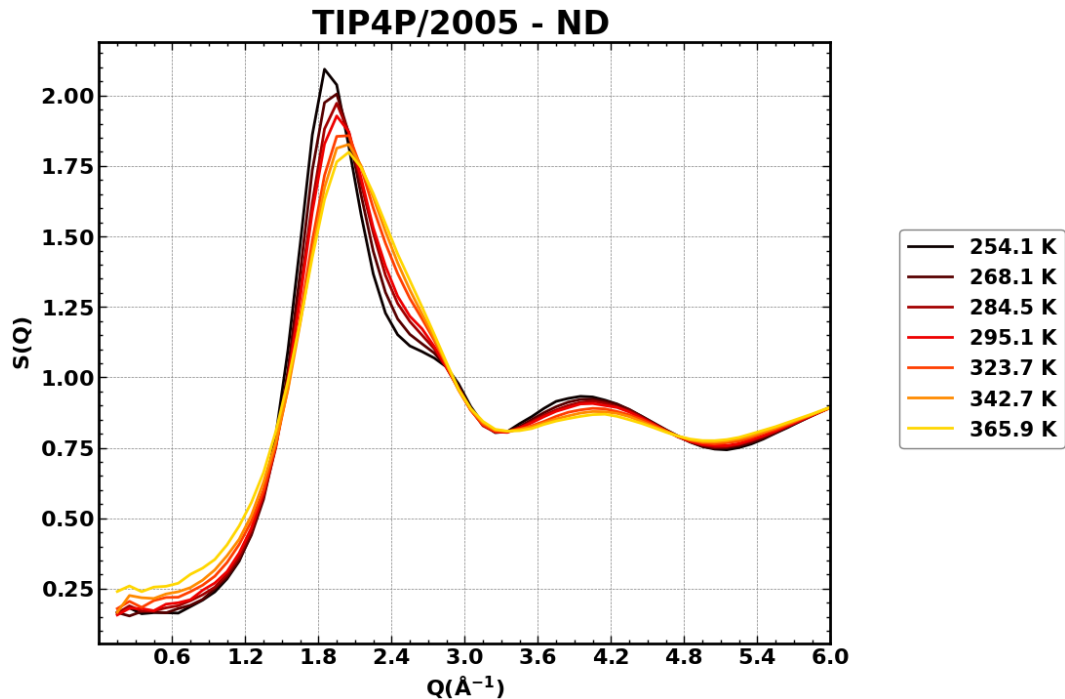
16. ábra. A párkorrelációs függvény hőmérsékletfüggése TIP4P/2005 esetén



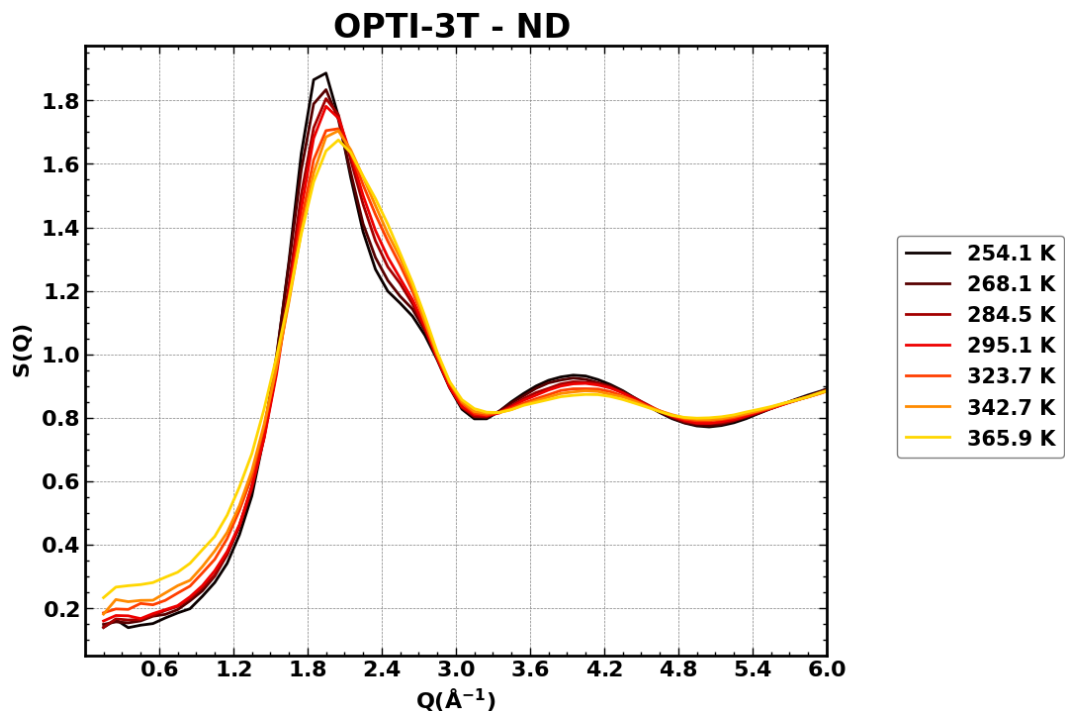
17. ábra. A TIP4P/2005 szerkezeti függvényei (folytonos vonalak) összevetve a kísérleti adatokkal (szaggatott vonalak). Az alacsonyabb hőmérsékletre tartozó görbét a nagyobb átláthatóság érdekében eltoltam.

A 17. ábrán a röntgendiffrakciós szerkezeti függvény első csúcsai alacsony hőmérsékleten két különálló maximumot mutatnak, az egyik $1,8 \text{ \AA}^{-1}$, a másik pedig $3 \text{ \AA}^{-1}$ körül helyezkedik el. Ahogy a hőmérséklet

növekszik, ezek a csúcsok fokozatosan összeolvadnak, végül egyetlen csúcsot alkotva $2,4 \text{ \AA}^{-1}$ körül. A TIP4P/2005 modell hőmérsékletfüggés szempontjából jól követi ezt a viselkedést: a csúcsok helyzete és a szerkezeti függvény jellege szinte teljes mértékben megegyezik a kísérleti adatokkal. Az egyetlen jelentős eltérés a csúcsok amplitúdójában figyelhető meg, amely kisebb hőmérsékleteken lényegesen alacsonyabb a szimulált adatoknál, mint a kísérleti görbékénél.



18. ábra. TIP4P/2005 modell neutrodiffrakciós szerkezeti függvénye a hőmérséklet függvényében

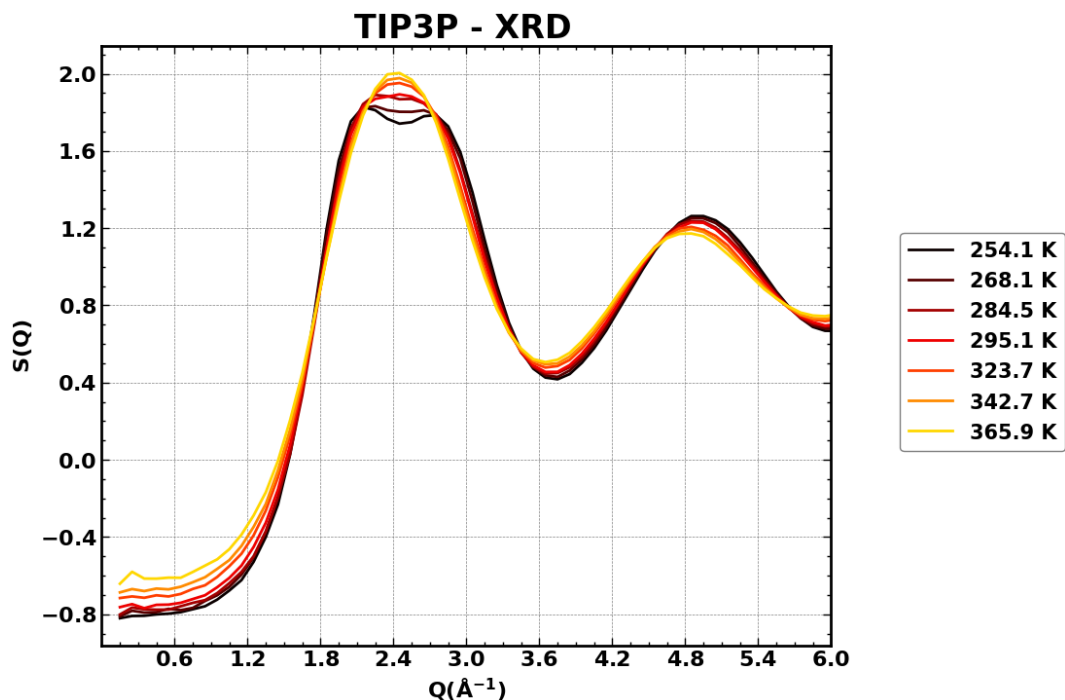


19. ábra. OPTI-3T modell neutrodiffrakciós szerkezeti függvénye a hőmérséklet függvényében

A számolt neutrondiffrakciós szerkezeti függvények esetén a csúcs fokozatosan veszít élességéből, ahogy a hőmérséklet növekszik, és a maximum értéke is csökken. A görbe általános alakja nem változik jelentősen: továbbra is egyetlen csúcs figyelhető meg, azonban annak helyzete körülbelül $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ -nyit jobbra tolódik. Mivel a neutrondiffrakciós adatok nem állnak rendelkezésre a teljes hőmérséklettartományban, nehéz megbízható következtetéseket levonni ennek a tendenciának a valóságalapjáról.

A rendelkezésre álló neutrondiffrakciós adatokhoz jobban illeszkedő OPTI-3T hasonló trendet mutat (19. ábra), mind a csúcs amplitúdójában, mind a helyzetében. A modell optimalizálásakor kísérletből származtatott O-H és H-H parciális $g(r)$ -eket is figyelembe vettek. Tehát ez a tendencia nincs ellentmondásban a kísérletből számított értékkel.

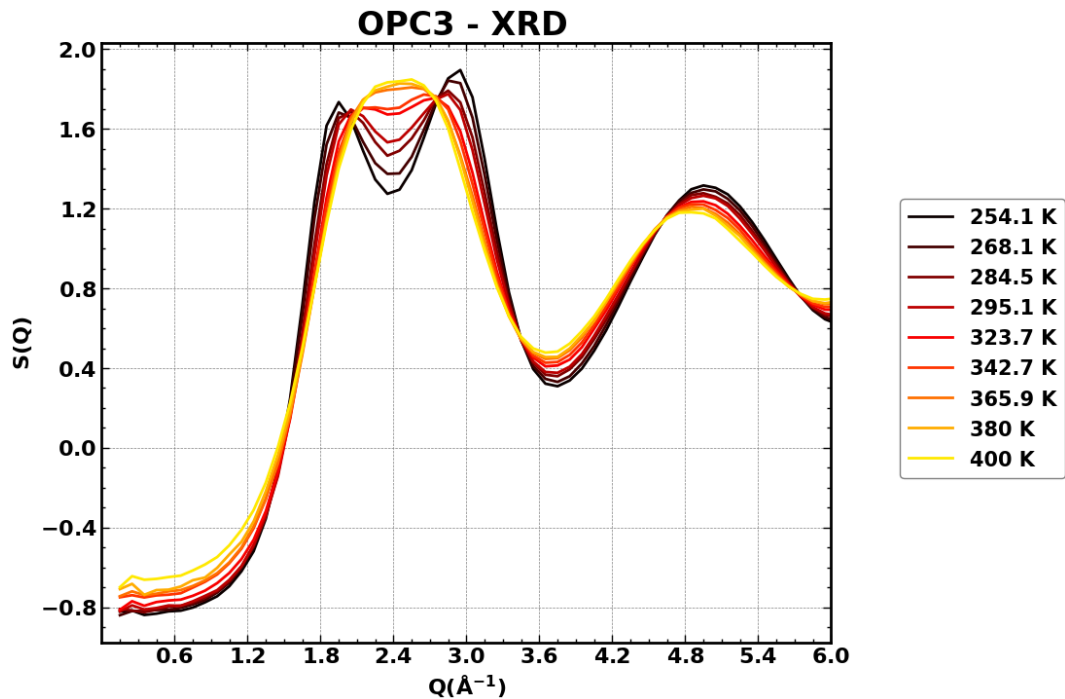
Továbbá megfigyelhető, hogy a szerkezeti függvény kis Q értékeknél egyre magasabb minimumértékről indul, ahogy a hőmérséklet növekszik. A kis Q tartományokra külön mérési technikák léteznek, mint például a kis szögű neutron szórás (SANS) és a kis szögű röntgenszórás (SAXS). Az ilyen típusú mérések elemzéséhez azonban jóval nagyobb szimulációs doboz szükséges, mivel a mintavételi törvény szerint $\Delta Q \sim \frac{1}{r_{\max}}$. Ez a feladat jelentős számítási erőforrást igényel, és egy későbbi munka során kerülhet részletes elemzésre.



20. ábra. TIP3P modell szerkezeti függvénye a hőmérséklet függvényében

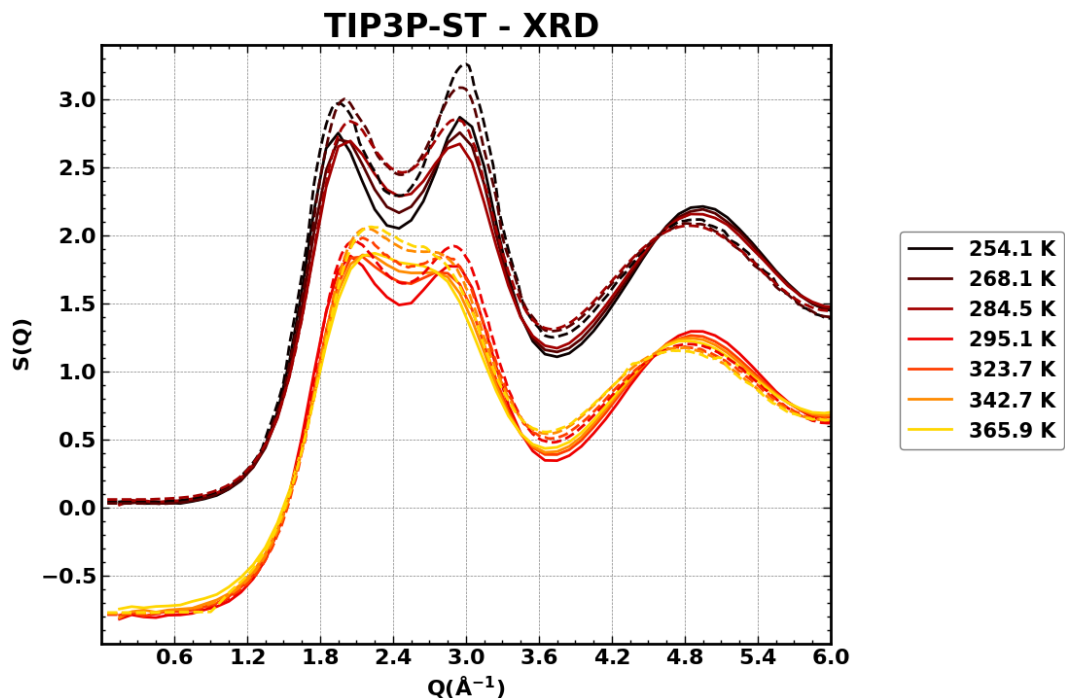
A rosszabbul illeszkedő modellek közül érdemes részletesebben megvizsgálni a TIP3P viselkedését (20. ábra). Érdekes módon a modell jobb hőmérsékletfüggést mutat, ha a hőmérsékleti skálát körülbelül 40 K-nel eltoljuk felfelé. Ebben az esetben a görbék jellegüket tekintve jobban egyeznek a kísérleti adatokkal, noha még így is maradnak jelentős eltérések a szerkezeti függvények értékeiben. Az eltolásos megközelítést

alátámasztja az a tény is, hogy a TIP3P diffúziós állandója (F5. táblázat) szintén összemérhető a jobban teljesítő modellekével, ha a hőmérsékleti skálát ugyanennyivel korrigáljuk.



21. ábra. OPC3 modell röntgendiffrakciós szerkezeti függvénye a hőmérséklet függvényében, kiegészítve magasabb hőmérsékletpontokkal.

A TIP3P modellel kapcsolatos állításokat az OPC3 modellen teszteltem, mivel az OPC3 egy jelentősen jobban illeszkedő, de ugyanúgy 3 site-os modell. A modellt magasabb hőmérsékleteken, 380 K és 400 K értékeken is szimuláltam, és a kapott szerkezeti függvényeket (21. ábra) összevetettem a TIP3P-nél 342 K és 365 K hőmérsékleten számolt görbékkel. Ezek jellegükben valóban hasonlítanak egymásra, ami alátámasztja, hogy a TIP3P hőmérsékleti skáláját körülbelül 40 K-el eltolva lehet korrekt módon összehasonlítani a többi modellel. Ugyanakkor, még ezzel az eltolással is észlelhetők eltérések a szerkezeti függvényben, ami azt jelzi, hogy a TIP3P modell további finomításokat igényel a pontosabb szerkezet érdekében.



22. ábra. TIP3P-ST modell röntgendiffrakciós szerkezeti függvénye a hőmérséklet függvényében.

A TIP3P-ST esetében a modell készítőinek a hőmérsékleti eltolást már sikerült kiküszöbölni, így annak a hőmérsékletfüggése jobban egyezik a kísérleti adatokkal. Azonban még mindig jelentős eltérések figyelhetők meg a szimulált és a mért szerkezeti függvények között, annak ellenére, hogy a görbék jellege már nagyrészt megegyezik.

4.5.1. A modellek első O-O szomszéd távolsága

A röntgendiffrakció az O-O atomok távolságára a legérzékenyebb. Így az O-O parciális párkorrelációs függvény első csúcsának pontos leírása kulcsfontosságú a kísérleti adatokkal való jó illeszkedés szempontjából. Az első O-O csúcs helyzetének kísérletből származtatott értéke 2,8 Å. A szimulált maximumok helyzetét az 5. táblázat tartalmazza, ahol látható, hogy a legtöbb modell ezt elég pontosan visszaadja az első O-O szomszéd távolságot, ami nem meglepő, mivel ez általában szempont volt a modellek fejlesztésekor. A három kimagaslóan rosszabb illeszkedést mutató modell közül a HUANG és az ML-TIP3P már ezt az értéket sem tudja pontosan reprodukálni, míg az OPC3-POL igen. Ez rámutat arra, hogy az első O-O csúcs helyzetének pontos leírása szükséges, de nem elégséges feltétele a röntgendiffrakciós adatokkal való jó illeszkedésnek, így a szerkezet jó leírásának.

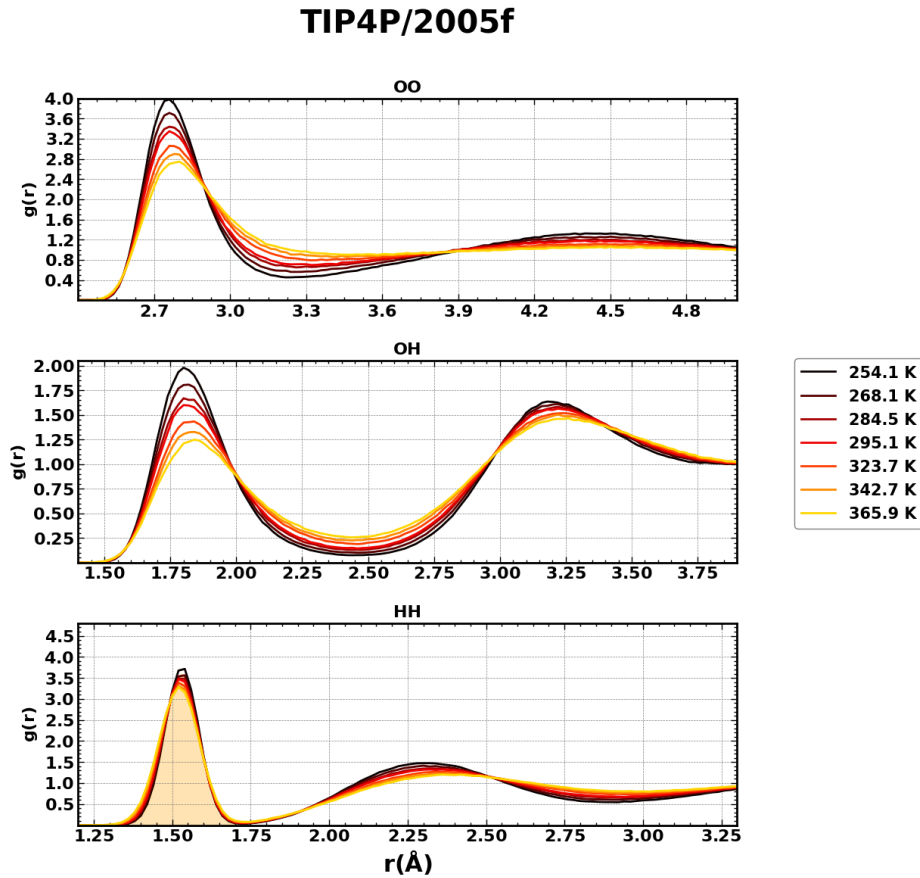
Modell	254,1 K	268,1 K	284,5 K	295,1 K	323,7 K	342,7 K	365,9 K
ECCw2024	2,76	2,76	2,78	2,78	2,76	2,78	2,78
FBA/ ε	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76
HUANG	2,96	2,94	2,96	2,96	2,98	3,02	3,02
ML-TIP3P	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,96	2,98
OPC	2,80	2,80	2,80	2,80	2,82	2,82	2,82
OPC3	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78
OPC3-POL	2,76	2,78	2,76	2,78	2,80	2,80	2,78
OPTI-1T	2,74	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78
OPTI-3T	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,76	2,76
SPC	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78	2,80
SPC/E	2,74	2,74	2,74	2,76	2,76	2,76	2,76
SPC-EPS	2,76	2,76	2,76	2,76	2,74	2,76	2,78
SPC/FW	2,72	2,72	2,74	2,74	2,74	2,74	2,74
SWM4-DP	2,78	2,78	2,80	2,78	2,82	2,82	2,82
SWM4-NDP	2,78	2,78	2,78	2,78	2,80	2,82	2,82
TIP3P	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78	2,78	2,82
TIP3P-FB	2,74	2,74	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76
TIP3P-ST	2,72	2,74	2,72	2,72	2,74	2,74	2,76
TIP4P	2,74	2,74	2,76	2,76	2,76	2,76	2,80
TIP4P/2005	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78	2,78	2,80
TIP4P/2005f	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,80
TIP4P-BG	2,72	2,72	2,74	2,72	2,74	2,76	2,76
TIP4P-D	2,80	2,80	2,82	2,82	2,82	2,82	2,84
TIP4P/ ε	2,76	2,78	2,76	2,78	2,78	2,80	2,80
TIP4P/ ε_{flex}	2,74	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,76
TIP4P-EW	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78
TIP4P-FB	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78
TIP4P-ST	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	2,78	2,78
TIP4Q	2,76	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,80
TIP5P	2,72	2,72	2,74	2,74	2,74	2,78	2,76
TIP5P-2018	2,76	2,76	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
TIP5P-EW	2,72	2,72	2,72	2,74	2,76	2,76	2,76
TIP7P	2,76	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,80

5. táblázat. Az OO parciális párkorrelációs függvény első csúcsának hőmérsékletfüggése különböző víz-modellek esetén Å-ben megadva.

4.5.2. Flexibilis modellek

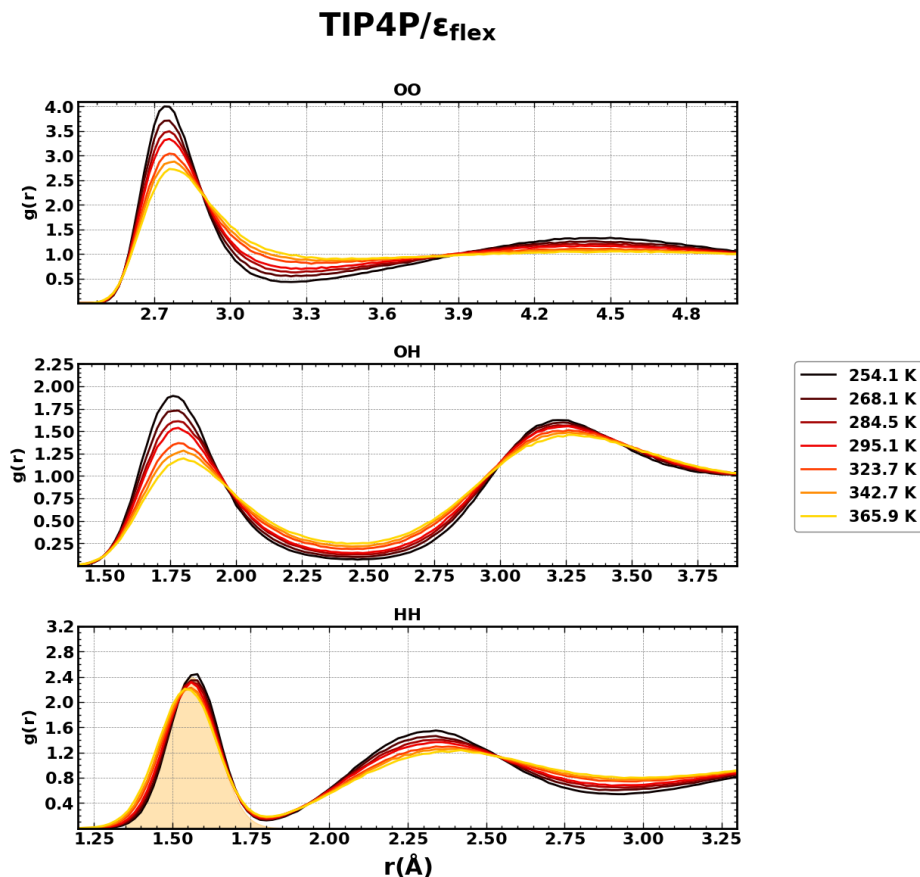
Flexibilis modelleknél az intramolekuláris HOH szög és az OH kötéstáv eltérő lehet, mivel a molekula megengedett deformációkat szenvedhet el a környezetével való kölcsönhatás következtében. Ennek eredményeként a H-H távolság nem egy diszkrét értékre korlátozódik, hanem az egyensúlyi helyzet körüli távolságeloszlást mutat (lásd 23. ábra).

Ez az eloszlás termikus mozgásokból és rövidtávú rendezettségéből adódik, amelyek a folyadékok és amorf anyagok szerkezetére jellemzőek. Az ilyen eloszlások gyakran közelíthetők Gauss-görbékkel, mivel azok hatékonyan képesek modellezni az átlagos pozíciók körüli szórást. Azonban fontos megjegyezni, hogy míg a Gauss-közelítés alkalmas lehet az első vagy második RDF csúcs modellezésére, hosszabb távon a szerkezet dinamikai fluktuációi és az eloszlások nem feltétlenül követnek egyszerű Gauss-eloszlást [60], de az intramolekuláris H-H távolság egyensúlyi helyzete a rugalmas kényszerek miatt jól meghatározott, így ott jól leírható Gauss-görbékkel a távolságeloszlás.



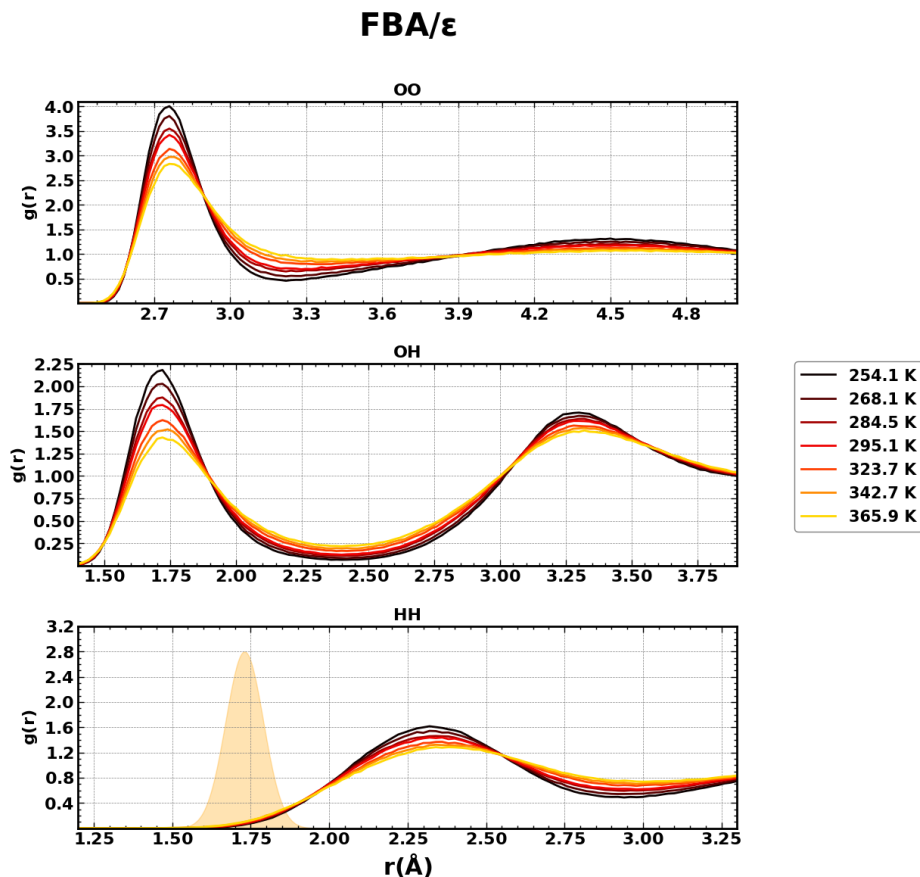
23. ábra. TIP4P/2005f modell parciális párkorrelációs függvényei. Az intramolekuláris H-H szomszéd-távolságra illesztett Gauss-görbét a narancssárga háttér jelzi.

A flexibilis modellek közül a TIP4P/2005f (23. ábra) és a TIP4P/ ε_{flex} (24. ábra) illeszkedik legjobban a neutrodiffrakciós adatokhoz, amelyek érzékenyek a H-H parciális $g(r)$ -re. Megfigyelhető, hogy az intramolekuláris H-H csúcsok jól elkülönülnek a nagyjából 2,3 Å-nél található intermolekuláris szomszéd-távolságoktól.



24. ábra. TIP4P/ ϵ_{flex} modell parciális párkorrelációs függvényei. Az intramolekuláris H-H szomszéd távolságra illesztett Gauss-görbét a narancssárga háttér jelzi.

Az FBA/ ϵ (25. ábra) és az SPC/Fw (28. ábra a függelékben) modellek esetében a kétféle szomszéd eloszlása nem különíthető el egyértelműen, ha a teljes párkorrelációs függvényt vizsgáljuk. Az intramolekuláris és intermolekuláris párkorrelációs függvényeket külön kiszámítva azt látjuk, hogy mindkét típusú $g(r)$ ugyanazon a távolságtartományon vesz fel nem nulla értékeket. Ez azt jelenti, hogy előfordulhat olyan eset, amikor egy másik molekula hidrogénatomja közelebb van egy adott hidrogénatomhoz, mint a molekulán belüli másik hidrogénhez. Mindkét modellnél a kísérleti neutrondiffrakciós szerkezeti függvényhez viszonyított illeszkedés jelentősen rosszabb a TIP4P/2005f és a TIP4P/ ϵ_{flex} modellekhez képest. Ezenkívül eltérés figyelhető meg az első intermolekuláris O-H csúcs amplitúdójában is, ami megnehezíti a két hatás külön-külön történő értékelését.

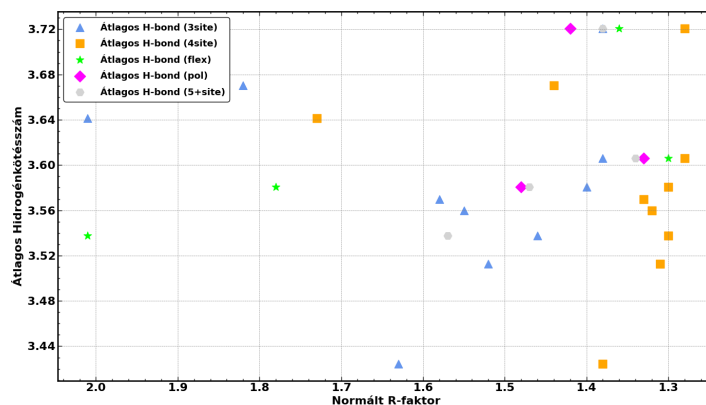


25. ábra. FBA/ ϵ modell parciális párkorrelációs függvényei. Az *intramolekuláris* H-H szomszéd távolságra illesztett Gauss-görbét a narancssárga háttér jelzi, a görbék az *intermolekuláris* szerkezetet mutatják.

4.6. Hidrogénkötés-hálózat a vízben

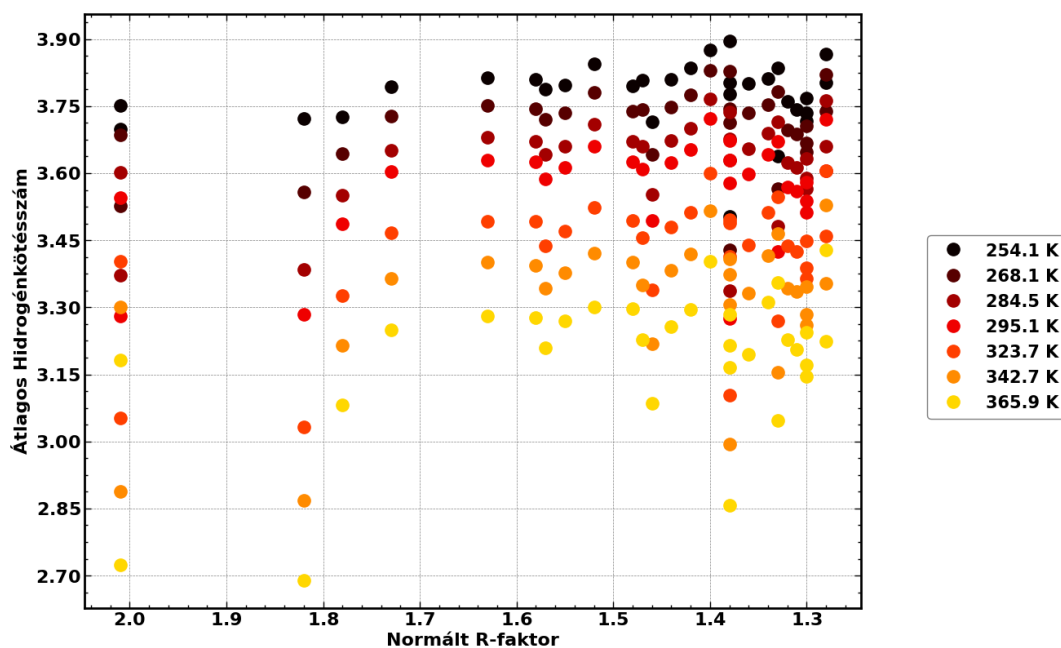
A modelleket szerkezeti függvényeinek ismeretében összevethetjük a modellek által produkált hidrogénkötéseket jellemző mennyiségeket is. A kötések leírása, mint a szerkezeti korreláció forrása a molekulák között a szerkezet elengedhetetlen része. Amelyik modell a hidrogénkötéseket nem jól írja le, az a szerkezetet sem fogja tudni reprodukálni, a O-H és H-H távolságeloszlásokat pedig még kevésbé.

A modellek típusa és az egy molekulára jutó átlagos hidrogénkötésszám között nincs egyértelmű összefüggés (26. ábra). Érdekes, hogy a 3 TIP5P-típusú modell és a TIP7P (az ábrán szürke) értékei eltérnek egymástól, és nem is különülnek el a többi modelltől. Pedig ezeket a modelleket az oxigén két nemkötő elektronpárját megvalósító virtuális részecskével paraméterezték, ami pontosabb töltéseloszlást eredményez és elméletileg megkönnyíti a hidrogénkötések kialakulását. A gyakorlatban viszont ez a hatás nem figyelhető meg.



26. ábra. A különböző típusú modellekre számolt átlagos hidrogénkötésszám összehasonlítása szobahőmérsékleten.

Ha a teljes hőmérséklettartományon vizsgáljuk a hidrogénkötések számát (27. ábra, táblázatosan F4. táblázat), akkor kijelenthető, hogy az kisebb hőmérsékleteknél nő, egyre inkább megközelítve az ideális négy hidrogénkötést molekulánként, amit a tetraéderes szerkezetű jég fázisban figyelhetünk meg. A víz esetében viszont a hőmozgásnak és a folyadékfázisnak betudható rendezetlenség ezt meggátolja.



27. ábra. Egy molekulára jutó átlagos hidrogénkötésszám a teljes vizsgált hőmérséklettartományra.

Az átlagos hidrogénkötésszám a donor és akceptor szerepkörök többféle kombinációjából előállhat. A víz két hidrogénatomja elméletileg külön-külön egy-egy donor, míg az oxigén akceptorként 2 kötést tud létesíteni. A hidrogénkötések klasszikus geometriai vagy energetikai definíciója szerint viszont a gyakorlatban előállhat olyan vízmolekula, ami több mint kétszer donor vagy akceptor egy hidrogénkötésben. A hidrogénkötések szabályosságát a 2-2 donor-akceptor konfiguráció relatív gyakoriságával lehet jellemezni. Ideális, tetraéderes szerkezet esetén ez 100%, a hőmozgás miatt viszont a hőmérséklet növelésével csökken ez az érték.

A 2-2 donor-akceptor állapot gyakoriságát a különböző modellekre a 6. táblázatban foglaltam össze. A modelleket hasonló geometria alapján csoportosítottam, hiszen mivel geometriai definíció szerint tekintek valamit hidrogénkötésnek, ezért feltételezhető, hogy azonos vagy hasonló geometria hasonló geometriájú molekulákra hasonló arányban teljesül ez a feltétel, még nem túlságosan eltérő potenciálparaméterek esetén is. A táblázatból látható, hogy a TIP4P-típusú, valamint az 5- és 7 site-os modellekre ez nagyrészt teljesül is. A TIP5P-típusú modellek és a TIP7P is hasonló arányokat mutatnak, annak ellenére, hogy az átlagos hidrogénkötésszám modellenként eltérő. Azonban vannak kivételek, például a TIP4P, TIP3P, és az SPC-típusú modellek, amelyek jelentősebb eltéréseket mutatnak.

Hőmérséklet	254,1 K	268,1 K	284,5 K	295,1 K	323,7 K	342,7 K	365,9 K
TIP4P/2005	72,29%	66,48%	60,29%	56,90%	47,94%	42,81%	37,00%
TIP4P/ ε	71,20%	65,42%	59,87%	56,19%	47,44%	42,46%	37,13%
TIP4P/2005f	75,26%	69,04%	62,62%	59,06%	50,23%	44,64%	38,71%
TIP4P/EW	70,93%	64,66%	58,92%	54,80%	45,86%	40,73%	35,10%
TIP4Q	71,04%	65,03%	58,74%	55,65%	46,92%	41,93%	36,53%
TIP4P-FB	72,63%	66,49%	60,75%	57,19%	48,36%	43,39%	37,83%
TIP4P-ST	73,29%	67,28%	61,11%	57,55%	48,67%	43,59%	37,92%
TIP4P	63,81%	58,46%	52,48%	48,88%	40,65%	35,30%	30,12%
TIP4P-D	70,22%	64,95%	59,93%	56,84%	48,21%	43,51%	38,21%
TIP4P/ ε_{flex}	75,69%	69,03%	63,15%	59,16%	50,10%	44,77%	39,09%
TIP4P-BG	72,89%	67,07%	60,45%	56,21%	47,02%	41,50%	35,81%
TIP5P	72,86%	59,57%	47,85%	42,23%	30,59%	24,63%	19,13%
TIP5P/EW	70,55%	56,60%	46,31%	41,14%	30,63%	25,03%	19,79%
TIP5P-2018	67,80%	60,93%	54,58%	50,07%	40,78%	35,68%	30,44%
TIP7P	67,92%	62,13%	55,89%	52,06%	43,82%	38,75%	33,56%
OPC3	68,02%	62,84%	57,09%	53,45%	45,56%	40,53%	35,51%
OPTI-3T	65,33%	60,83%	55,34%	51,67%	44,06%	39,71%	34,21%
OPTI-1T	64,68%	59,10%	53,29%	50,12%	41,87%	37,22%	32,16%
FBA/ ε	76,41%	71,06%	65,30%	61,96%	53,76%	48,93%	43,62%
ECCw2024	72,01%	66,06%	60,09%	55,88%	47,32%	41,80%	36,10%
SWM4-DP	70,44%	64,65%	58,72%	54,85%	45,66%	40,14%	34,40%
SWM4-NDP	68,38%	62,68%	56,78%	53,28%	44,18%	39,07%	33,19%
SWM6	83,74%	75,52%	66,72%	61,42%	49,56%	43,16%	35,88%
SPC	56,59%	51,86%	46,89%	43,85%	36,49%	31,95%	27,82%
SPC/Fw	70,55%	65,24%	59,88%	56,41%	48,31%	43,15%	38,09%
SPC/E	66,93%	61,27%	55,99%	52,54%	44,37%	39,84%	34,83%
SPC-EPS	74,14%	69,30%	63,26%	59,29%	51,02%	46,14%	40,56%
TIP3P	48,39%	44,20%	39,55%	36,86%	30,08%	26,39%	22,14%
TIP3P-ST	78,93%	74,04%	67,55%	63,74%	54,59%	49,31%	43,20%
TIP3P-FB	70,55%	65,15%	59,74%	56,00%	47,96%	43,11%	37,47%
ML-TIP3P	33,09%	30,52%	28,04%	26,39%	22,68%	20,22%	17,66%
OPC3-POL	79,14%	80,70%	81,64%	82,15%	77,60%	74,02%	68,29%
HUANG	48,56%	45,34%	42,10%	39,72%	34,37%	31,35%	27,54%
OPC	66,66%	61,18%	55,87%	52,45%	44,02%	39,04%	33,97%

6. táblázat. 2 donor-2 akceptor konfiguráció aránya, hasonló geometriájú molekulák szerint csoportosítva.

4.7. Összefoglalás

Dolgozatomban 34 vízmodellt hasonlítottam össze, és megvizsgáltam a szerkezeti tulajdonságait a 254 K és 365 K közötti hőmérséklettartományban. Kiszámoltam a parciális párkorrelációs függvényeket

($g(r)$) és a szerkezeti függvényeket ($S(Q)$), amelyeket röntgen- és neutrontdiffrakciós kísérleti adatokkal vettem össze. Ezen kívül meghatároztam a hidrogénkötések átlagos számát, valamint a 2-2 donor- és akceptorállapotok gyakoriságát. Az adataim pontosságát a kiszámolt sűrűségértékek mások által publikált értékeivel való összehasonlítással validáltam.

Bemutattam azokat a feltételeket, amelyek szükségesek, ahhoz, hogy egy modell a szerkezetet jól leírja. Rámutattam, hogy a modell fejlesztése során elengedhetetlen a szerkezetre történő explicit optimalizálás, vagy legalább a modellek által produkált szerkezet ellenőrzése. Annak ellenére, hogy sok modell nem optimalizál közvetlenül a párkorrelációs függvényekre, a szerkezeti tulajdonságokat gyakran még így is meglepően jól visszaadják. A modellek validálásához azonban továbbra is szükséges mind neutron-, mind röntgendiffrakciós kísérleti adatokkal, vagy legalább az ezekből származtatott párkorrelációs függvényekkel való összehasonlítás, hogy pontos képet kapjunk a modell prediktív képességeiről a teljes szerkezetet illetően.

A legjobban teljesítő modellek segítségével vizsgáltam a szerkezethez köthető mennyiségek, mint a szerkezeti függvény, párkorrelációs függvény, átlagos hidrogénkötésszám és a sűrűség hőmérsékletfüggését, amelyek alapján általános tendenciákat állapítottam meg.

A dolgozatom célja nemcsak az egyes vízmodellek összehasonlítása volt, hanem annak vizsgálata is, hogy van-e megfigyelhető javuló tendencia a modellek szerkezeti információtartalmát illetően. Bár összességében ilyen javulás nem tapasztalható, fontos kiemelni, hogy a modernebb modellek többségét nem kifejezetten szerkezetvizsgálatra paraméterezték. Figyelembe véve ezt a tényt, az a megfigyelés, hogy az újabb modellek R-faktora nem romlott a régiekhez képest, miközben számos egyéb fizikai tulajdonságot pontosabban írnak le, jelentős előrelépésnek tekinthető.

Ezek ellenére felmerül a kérdés, hogy a klasszikus molekuladinamika eszköztárával képesek vagyunk-e szerkezeti szempontból is még pontosabb modelleket alkotni. Az eredményeim alapján nem feltétlenül szükséges bonyolultabb modell ehhez, hiszen az újabb, 3 site-os modellek is egyre inkább felzárkóznak a TIP4P-típusúakhoz.

Lehetséges irány a modellek (potenciálok) komplexitásának jelentős növelése, ahogyan például a [61] modellnél is megfigyelhető. A másik irány az ab initio szimulációk használata, amelyek azonban 3-4 nagyságrenddel nagyobb számítási kapacitást igényelnek. Ez a klasszikus modelleknél jelentős mozgásteret biztosít a komplexitásának növelésére.

Mind a hidrogénkötések, amelyek a vízmolekulák szerkezetét jellemzik, és számos anomáliát okoznak, mind a szerkezetvizsgálathoz használt szórás-kísérletek, alapvetően kvantummechanikai természetűek. Ezért elképzelhető, hogy a víz szerkezetének jelentősen pontosabb leírásához elengedhetlenné válik a kvantumhatások figyelembevétele a szimulációk során is.

Jelenleg a legnagyobb korlátozó tényező a számítási kapacitás, amely azonban folyamatosan növekszik. Ha ezt a növekedést a mesterséges intelligencián alapuló modellek fejlesztésével párosítjuk, valószínű, hogy

a jövőben még pontosabb, akár klasszikus vízmodelleket is képesek leszünk alkotni. Ezen túlmenően, ha sikerül olyan kvantummechanikai alapú, általánosabb vízmodellt kidolgozni, amely kiterjed a víz szerkezeti és dinamikai tulajdonságaira, akkor annak klasszikus határesetek is valószínűleg pontosabb lesz a jelenlegi modelleknél.

5. Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Némethné Pethes Ildikónak, valamint belső konzulensemnek, Dr. Asbóth Jánosnak a kérdéseimre adott alapos válaszaikért és a dolgozattal kapcsolatos észrevételeikért. Valamint köszönettel tartozom a Wigner FK folyadékszerkezet kutatócsoportjának a rendelkezésemre bocsátott számítógépes kapacitásért. A jelenlegi munka az EKÖP-2024 pályázat támogatásával valósult meg.

A. Függelék

A.1. A molekuladinamika elméleti alapjai

A legtöbb vízmodellnél csak az oxigénatom rendelkezik nem nulla értékű Lennard-Jones paraméterekkel, de ha két különböző atom közötti kölcsönhatást számolunk, azt egy kombinációs szabály alapján kell meghatároznunk. A két leggyakrabban használt kombinációs szabály közel az egyik a Lorentz-Berthelot szabály ((F1) és (F2)) a kölcsönhatások kiszámítására, a TIP7P esetében ezt alkalmaztam.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (\text{F1})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (\text{F2})$$

A másik a geometriai szabály, amelyet a MLTIP3P esetében használtam ((F3) és (F4)).

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (\text{F3})$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \quad (\text{F4})$$

A modelleket aszerint különböztetjük meg, hogy figyelembe veszik-e a molekulán belüli kölcsönhatási energiákat, vagy merev kényszerekkel tartják egyben a molekulát; ennek alapján beszélünk merev és flexibilis modellekről. A kötő kölcsönhatások többféle potenciálfüggvénnyel is modellezhetők, amelyek közül a harmonikus potenciál a legelterjedtebb. Munkám során elsősorban merev modellekkel dolgoztam, mivel ezek a legelterjedtebbek, azonban megvizsgáltam öt flexibilis modellt is. Flexibilis modellek esetében a molekulák szerkezetét nem merev kényszerek határozzák meg, hanem potenciálfüggvények. A kötő (bonded) energiák három típusát különböztetjük meg (F5), (F6), (F7):

$$U_{\text{bonded}} = \frac{1}{2}k_{\text{bond}}(r - r_{\text{eq}})^2 \quad (\text{F5})$$

ahol k_{bond} a kötэшosszra jellemző rugóállandó, r_{eq} pedig az egyensúlyi távolság.

$$U_{\text{bend}} = \frac{1}{2}k_{\text{angle}}(\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (\text{F6})$$

ahol k_{angle} a kötэшögre jellemző rugóállandó, θ_{eq} pedig az egyensúlyi szög.

A harmadik kötő kölcsönhatás a diéderes szögekre bevezetett kényszer, amely vízmodelleknél egy molekulán belül nem értelmezhető:

$$U_{\text{dihedral}} = \frac{1}{2}k_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl} - \phi_{\text{eq}})^2 \quad (\text{F7})$$

A harmonikus potenciál mellett többféle potenciál is használható a molekuláris kényszerek modellezésére. A dolgozatomban a Morse-potenciált is alkalmaztam, amely a molekuláris kötések nemlineáris viselkedését pontosabban írja le, különösen a kötések nyúlásánál, mivel a harmonikus potenciál a kötések korlátlan nyúlását feltételezi, míg a Morse-potenciál jobban modellezi a kötés disszociációját is.

$$V_{\text{Morse}}(r_{ij}) = D_{ij} [1 - \exp(-\beta_{ij}(r_{ij} - b_{ij}))]^2 \quad (\text{F8})$$

ahol D_{ij} a kötés disszociációs energiája, $\beta_{ij} = \sqrt{\frac{k_{ij}}{2D_{ij}}}$ a meredekségi paraméter, k_{ij} a harmonikus rugóállandó, r_{ij} az aktuális, b_{ij} pedig az egyensúlyi távolság.

A.2. Egy MD szimuláció szakaszai

Egy MD szimuláció három fő szakaszra oszlik: energiaminimalizálásra (EM), ekvibrálásra (EQL) és a produkciós futásra, amely trajektóriáit a kívánt mennyiségek kiszámítására használják. Ezeket a szakaszokat általában tovább finomítják, hogy a rendszer biztosan stabil állapotban kezdje meg a produkciós futást, vagyis hogy a dinamikai jellemzők eloszlásfüggvényei időben állandósuljanak. Ha minden szimulált kényszert egyszerre vezetnénk be, a tapasztalat szerint nem garantálható, hogy a rendszer képes egyidejűleg teljesíteni azokat.

A részecskék mozgása megfelelő geometriai kényszerek figyelembevétele nélkül valótlan konfigurációkat eredményezhet, ezért minden szakaszban szükség van ezek alkalmazására. A merev vízmodellek esetében a kényszereket a Settle [50], algoritmus valósítja meg.

Az első szakasz, az energiaminimalizálás általában kevesebb időt igényel, mint a szimuláció többi szakasza. Ebben a fázisban a molekuláknak még nincs sebessége; helyzetük egy szélsőértékkereső algoritmus alapján változik. Az energiaminimalizálás akkor ér véget, amikor a rendszer eléri a maximális lépésszámot, vagy amikor a részecskék közötti erők abszolút értékének maximuma a felhasználó által meghatározott határérték alá csökken.

A szakasz célja, hogy megszüntesse a molekulák között fellépő legerősebb feszültségeket, amelyek akkor jelentkeznek, ha a molekulák kezdetben túl közel helyezkednek el egymáshoz. Kis r értéknél a Lennard-Jones potenciál taszító komponense gyorsan növekszik, így jelentős erő lép fel két közeli molekula között.

Az energiaminimalizálás során leggyakrabban a steepest descent [62] algoritmust alkalmazzák a molekulák mozgatására. Az algoritmus egyszerűsége lehetővé teszi, hogy amennyiben a potenciálmodell fizikai szempontból értelmes, szinte bármilyen rendszerben jelentősen csökkentse a molekulák közötti erőket. Ennek köszönhetően nem szükséges minden modellhez különböző algoritmusokat alkalmazni, ami nagymértékben növeli az automatizálhatóságot.

A következő szakasz az ekvilibrálás, ahol a részecskékhez sebességértékeket rendelünk, így a rendszer egy statikus állapotból dinamikus állapotba kerül. Mivel ebben a fázisban már mozgásegyenleteket oldunk meg, az itt használt differenciálegyenlet-megoldó algoritmus (integrátor) idő alapú. Az algoritmus diszkrét időpontokban frissíti az objektumok pozícióit és sebességeit a Newton-féle mozgásegyenletek megoldása érdekében. Az egyik legelterjedtebb integrátor a Leapfrog algoritmus, amely az időlépéseket két részre osztja, és a következő pozíciót a sebesség egy fél időlépésnyivel előrehaladott értéke alapján számítja ki (F9). Ez pontosabb, mintha egyszerűen a pillanatnyi sebességet extrapolálnánk, mint az Euler algoritmus esetében.

A Leapfrog algoritmus és az Euler algoritmus hasonló számítási komplexitásúak, azonban a Leapfrog másodrendű algoritmus, míg az Euler elsőrendű. A Leapfrog algoritmus lépésenkénti hibája $\mathcal{O}(\Delta t^2)$, így összesített hibája $\mathcal{O}(x^3)$. Ez a másodrendű pontosság azt eredményezi, hogy a Leapfrog lényegesen pontosabb, mintha az Euler algoritmust használnánk, miközben a számítási költsége ugyanakkora.

$$r_{i+1} = r_i + v_{i+\frac{1}{2}} * \Delta t \quad (\text{F9})$$

Az ekvilibrálás célja, hogy a rendszert a szimuláció során használni kívánt kényszerek fokozatos bevezetésével egyensúlyi állapotba hozza, lehetővé téve a produkciós futásból származó adatgyűjtést tetszőleges időtartamra.

A részecskék sebességeit egy adott hőmérséklethez igazítva a Maxwell-Boltzmann eloszlást követve generáljuk, és a mozgás során a hőmérsékletet egy termosztát segítségével tartjuk állandó értéken. A termosztát hatékonyságát nagymértékben befolyásolja a hőmérsékletcsatolási állandó, amely azt határozza meg, hogy a rendszer milyen gyorsan reagál a hőmérséklet-fluktuációkra. Ez az állandó idő mértékegységű: ha túl nagy, a termosztát lassabban reagál a hőmérsékletváltozásokra. Cserébe kevesebb számítást igényel, és lehetővé teszi, hogy a rendszer szabadabban mozogjon, csökkentve a hőmérséklet-korrekciókból származó zajt. Az optimális csatolási állandó értéke rendszerfüggő, minden szimulációhoz eltérő lehet.

A bevezetett kényszerek alapján többféle MD szimulációt különböztethetünk meg, attól függően, hogy milyen termodinamikai állapotfüggvényeket tartanak állandó értéken. Munkám során NVT és NpT

szimulációkat futtattam. Az NVT szimulációkban egy merev falú dobozban zajlik a szimuláció, amely nem képes összehúzódni vagy tágulni. Ebben az esetben az egyetlen jelentős számításigényű kényszer a termosztát.

Az állandó nyomású NpT szimulációk előnye, hogy közelebb állnak sok valós rendszer körülményeihez, azonban összetettebbek, mint az NVT szimulációk, mivel a nyomást egy barosztát tartja állandó értéken, miközben a doboz mérete folyamatosan változik.

A végső szakasz a produkciós futás, amely során a rendszer a hosszabb megfigyelésre előkészített, egyensúlyi állapotban van. Ennek a szakasznak a célja a molekulák helyzetéről és a rendszer egyéb jellemzőiről történő adatgyűjtés. Az itt keletkező trajektóriák alapján számíthatók ki a vizsgált anyagok tulajdonságai.

A.3. Potenciálparaméterek

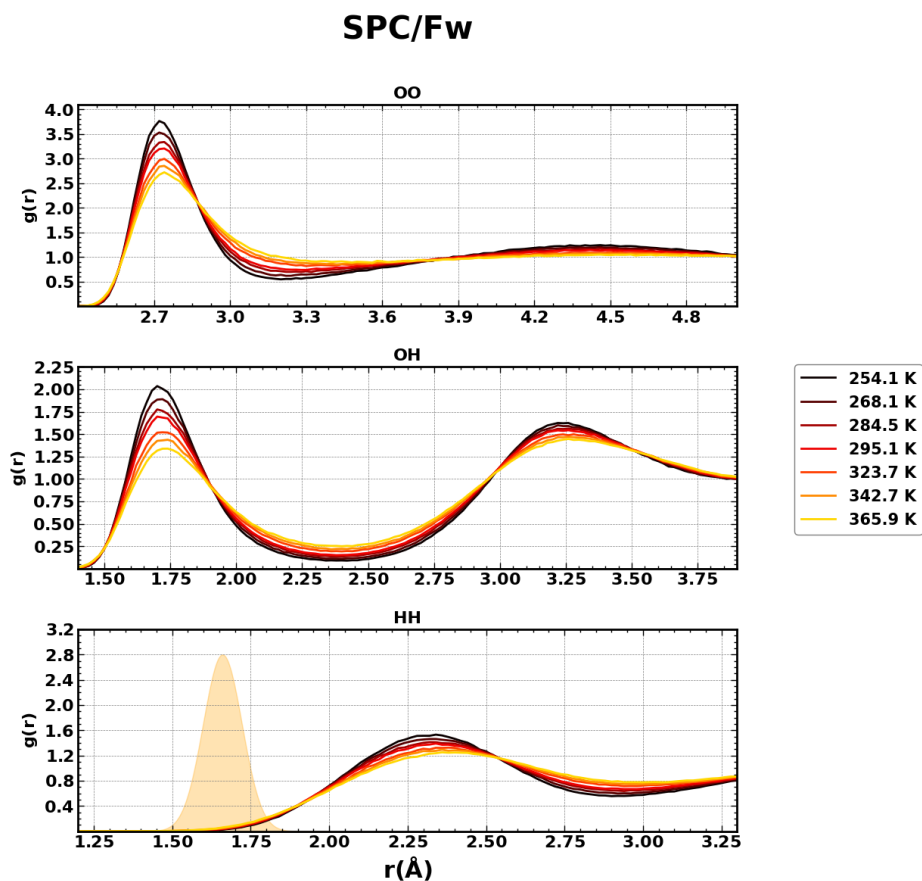
Modell	Site	d_{OH} (nm)	d_{HH} (nm)	Θ_{HOH} (°)	σ_{OO} (nm)	ε_{OO} (kJ/mol)	q_O (e)	q_H (e)	d_{OM} (nm)	q_M (e)
SPC	3	0,10000	0,1633	109,47°	0,32000	0,65000	-0,82000	0,41000	-	-
TIP3P	3	0,09572	0,1514	104,52°	0,31507	0,63627	-0,83400	0,41700	-	-
SPC/E	3	0,10000	0,1633	109,47°	0,31656	0,65017	-0,84760	0,42380	-	-
SPC/Fw	3	0,10120	0,1690	113,24°	0,31655	0,65030	-0,82000	0,41000	-	-
TIP3P-FB	3	0,10118	0,1639	108,15°	0,31780	0,65214	-0,84844	0,42422	-	-
SPC/ ε	3	0,10000	-	109,47°	0,31785	0,70591	-0,89000	0,44500	-	-
OPC3	3	0,09789	0,1599	109,47°	0,31743	0,68369	-0,89520	0,44760	-	-
ML-TIP3P	3	0,09572	-	104,52°	0,30910	1,48552	-0,86076	0,43038	-	-
TIP3P-ST	3	0,10230	-	108,11°	0,31926	0,60190	-0,85112	0,42556	-	-
FBA/ ε	3	0,10270	-	114,70°	0,31776	0,79232	-0,84500	0,42250	-	-
OPTI-1T	3	0,09408	-	107,56°	0,31922	0,61796	-0,93501	0,46751	-	-
OPTI-3T	3	0,09771	-	108,94°	0,31657	0,69750	-0,88924	0,44462	-	-
OPC3-pol	3+1	0,12110	-	109,47°	0,31760	0,87236	-1,93100	0,30500	-	-
TIP4P	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31507	0,63627	0,00000	0,52000	0,01500	-1,04000
TIP4P/Ew	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31644	0,68095	0,00000	0,52422	0,01250	-1,04844
TIP4P/2005	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31589	0,77492	0,00000	0,55640	0,01546	-1,11280
TIP4P/2005f	4	0,09419	-	107,40°	0,31644	0,77492	0,00000	0,55640	0,01546	-1,11280
TIP4Q	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31666	0,77492	0,50000	0,52500	0,00690	-1,55000
HUANG	4	0,11549	-	104,52°	0,31183	1,73009	0,00000	0,41955	0,02048	-0,83910
OPC	4	0,08724	0,1371	103,60°	0,31666	0,89036	0,00000	0,67910	0,01594	-1,35820
TIP4P/ ε	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31650	0,77325	0,00000	0,52700	0,01050	-1,05400
TIP4P-FB	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31655	0,74928	0,00000	0,52587	0,01053	-1,05174
TIP4P-D	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31650	0,93655	0,00000	0,58000	0,01546	-1,16000
TIP4P-ST	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31661	0,74030	0,00000	0,52172	0,00989	-1,04344
TIP4P/ $\varepsilon_{\text{flex}}$	4	0,09300	-	111,50°	0,31734	0,79404	0,00000	0,51000	0,00830	-1,02000
TIP4P-BG	4	0,09572	0,1514	104,52°	0,31640	0,60514	0,00000	0,51244	0,01210	-1,02488
ECCw2024	4	0,09208	-	108,74°	0,31548	0,76115	0,00000	0,60569	0,01639	-1,21138
SWM4-DP	4+1	0,09572	0,1514	104,52°	0,31803	0,86057	-1,77185	0,55370	0,02381	-1,10740
SWM4-NDP	4+1	0,09572	0,1514	104,52°	0,31840	0,88257	1,71636	0,55733	0,02403	-1,11466
TIP5P	5	0,09572	-	104,52°	0,31200	0,66944	0,00000	0,24100	-	-
TIP5P/Ew	5	0,09572	-	104,52°	0,30970	0,74475	0,00000	0,24100	-	-
TIP5P/2018	5	0,09572	-	104,52°	0,31450	0,79000	-0,64111	0,39414	-	-
SWM6	6+1	0,09572	0,1514	104,52°	0,31983	0,67781	1,91589	0,53070	0,02470	-1,13340
TIP7P	7	0,09572	0,1514	104,52°	0,31560	0,62844	0,01046	0,14476	0,11094	-0,46000

F1. táblázat. A potenciálmodellek paraméterei.

Model	d_{OL} (nm)	θ_{LOL} (°)	q_L (e)	q_S (e)	k_D (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	k_b (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	D_r (kJ mol ⁻¹)	β (nm ⁻¹)	k_θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
TIP5P	0,07000	109,47	-0,24000	-	-	-	-	-	-
TIP5P/Ew	0,07000	109,47	-0,24100	-	-	-	-	-	-
TIP5P/2018	0,07000	109,47	-0,07358	-	-	-	-	-	-
SWM6	0,03150	101,098	-0,10800	-1,62789	418400	-	-	-	-
TIP7P	0,04100	109,47	-0,17724	-	-	-	-	-	-
SPC/Fw	-	-	-	-	443153	-	317,5656	-	-
FBA/ ε	-	-	-	-	300000	-	383	-	-
OPC3-pol	-	-	1,321	-	500	-	-	-	-
TIP4P/2005f	-	-	-	-	-	432,581	-	22,87	367,81
TIP4P/ ε_{flex}	-	-	-	-	157000	-	212	-	-
SWM4-DP	-	-	1,77000	-	418400	-	-	-	-
SWM4-NDP	-	-	-1,71636	-	418400	-	-	-	-

F2. táblázat. A bonyolultabb potenciálmodellek további paramétereit.

A.4. Az SPC/Fw pátkorrelációs függvénye



28. ábra. FBA/ ε modell parciális pátkorrelációs függvényei. Az intramolekuláris H-H szomszédávolságra illesztett Gauss-görbét a narancssárga háttér jelzi, a görbék az intermolekuláris szerkezetet mutatják.

A.5. Eredmények táblázatosan

Modell	254,1 K	268,1 K	284,5 K	284,5 K - nd	295,1 K	295,1 K -nd	323,7 K	342,7 K	365,9 K
ECCw2024	17,5%	17,9%	12,6%	31,1%	10,4%	27,5%	9,8%	11,4%	12,4%
FBA-EPS	26,5%	27,3%	20,7%	46,6%	19,5%	28,9%	18,8%	20,4%	20,2%
HUANG	67,4%	60,3%	53,8%	79,0%	50,4%	56,8%	44,4%	41,5%	38,6%
ML-TIP3P	68,4%	60,9%	54,4%	70,4%	49,5%	55,9%	44,3%	39,6%	36,3%
OPC	16,7%	15,1%	9,6%	46,9%	9,3%	44,2%	8,1%	8,2%	9,3%
OPC3	22,7%	22,8%	15,9%	28,3%	14,3%	15,8%	13,6%	16,5%	15,9%
OPC3-POL	35,6%	33,8%	26,7%	82,7%	25,0%	58,9%	24,5%	26,0%	26,1%
OPTI-1T	21,6%	20,7%	14,3%	29,7%	12,8%	24,1%	12,1%	14,8%	14,8%
OPTI-3T	23,5%	22,5%	15,5%	29,4%	13,7%	16,3%	13,2%	15,1%	16,5%
SPC	28,2%	26,0%	18,5%	33,0%	16,3%	17,6%	15,5%	18,3%	17,9%
SPCE	24,6%	24,1%	17,6%	32,1%	16,3%	17,1%	15,0%	17,6%	18,1%
SPC-EPS	23,3%	24,7%	18,5%	32,7%	16,5%	18,1%	16,0%	17,6%	17,7%
SPC-FW	26,4%	26,7%	20,4%	38,3%	18,6%	20,9%	18,1%	20,8%	20,5%
SWM4-DP	21,8%	19,9%	13,6%	29,4%	11,9%	20,6%	10,9%	12,2%	13,1%
SWM4-NDP	24,4%	21,8%	14,9%	30,5%	13,3%	21,7%	11,7%	12,6%	13,5%
SWM6	25,1%	24,5%	18,5%	28,2%	16,1%	19,5%	13,5%	15,5%	15,6%
TIP3P	32,4%	28,1%	20,6%	36,5%	17,8%	26,8%	15,8%	16,9%	18,5%
TIP3P-FB	24,6%	24,7%	18,6%	34,4%	16,6%	18,6%	17,8%	18,6%	20,1%
TIP3P-ST	27,6%	29,8%	24,1%	39,5%	22,4%	24,7%	21,4%	23,4%	23,2%
TIP4P	21,6%	20,8%	14,1%	25,9%	12,3%	18,8%	11,5%	14,6%	15,9%
TIP4P-2005	19,5%	19,6%	13,5%	26,9%	12,1%	18,9%	11,1%	12,9%	13,7%
TIP4P-2005F	21,0%	21,1%	15,1%	25,9%	13,7%	17,1%	12,8%	13,7%	14,0%
TIP4P-BG	22,8%	24,2%	18,5%	24,3%	16,0%	18,0%	14,8%	17,4%	17,3%
TIP4P-D	21,3%	20,0%	14,0%	30,5%	12,7%	21,2%	11,9%	12,6%	13,2%
TIP4P-EPS	19,7%	19,7%	13,8%	26,8%	12,1%	19,3%	11,1%	12,9%	13,0%
TIP4P-EPSFLEX	23,2%	23,1%	17,6%	27,3%	15,3%	14,8%	13,6%	15,4%	15,5%
TIP4P-EW	20,4%	20,7%	15,0%	25,1%	12,6%	18,5%	12,1%	13,7%	14,9%
TIP4P-FB	19,9%	20,0%	14,4%	26,5%	12,5%	19,0%	11,2%	13,9%	14,1%
TIP4P-ST	20,2%	20,5%	14,5%	26,9%	13,2%	18,9%	11,9%	13,6%	14,2%
TIP4Q	19,8%	19,6%	13,2%	28,3%	11,8%	19,7%	10,7%	12,8%	13,5%
TIP5P	32,3%	28,2%	18,6%	28,0%	15,3%	21,0%	13,5%	16,6%	17,5%
TIP5P-2018	20,1%	19,9%	13,8%	29,0%	11,7%	21,3%	10,7%	12,5%	13,3%
TIP5P-EW	29,2%	24,4%	15,4%	30,3%	12,8%	21,9%	11,1%	14,4%	15,0%
TIP7P	21,3%	20,9%	14,4%	28,6%	13,1%	20,6%	12,1%	13,9%	14,5%

F3. táblázat. Normálatlan R-faktorok a modellekre minden hőmérsékleten

Hőmérséklet	254,1 K	268,1 K	284,5 K	295,1 K	323,7 K	342,7 K	365,9 K
TIP4P/2005	3,81	3,75	3,67	3,62	3,48	3,38	3,26
TIP4P/ ε	3,80	3,73	3,66	3,61	3,47	3,38	3,27
TIP4P/2005f	3,84	3,78	3,70	3,65	3,51	3,42	3,30
TIP4P/EW	3,79	3,72	3,64	3,59	3,44	3,34	3,21
TIP4Q	3,79	3,73	3,65	3,60	3,47	3,37	3,25
TIP4P-FB	3,81	3,74	3,67	3,63	3,49	3,39	3,28
TIP4P-ST	3,81	3,75	3,68	3,63	3,49	3,40	3,28
SWM4-DP	3,80	3,73	3,65	3,60	3,44	3,33	3,19
TIP4P	3,72	3,64	3,55	3,49	3,34	3,22	3,09
TIP5P-2018	3,73	3,64	3,55	3,49	3,33	3,21	3,08
TIP4P/ ε_{flex}	3,84	3,78	3,71	3,66	3,52	3,42	3,30
OPC3	3,77	3,71	3,63	3,58	3,45	3,35	3,24
OPTI-3T	3,74	3,69	3,61	3,56	3,43	3,33	3,21
TIP4P-D	3,80	3,74	3,67	3,63	3,49	3,40	3,30
TIP7P	3,75	3,69	3,60	3,55	3,40	3,30	3,18
ECCw2024	3,80	3,74	3,66	3,61	3,46	3,35	3,22
SWM4-NDP	3,78	3,71	3,63	3,58	3,41	3,31	3,16
TIP4P-BG	3,81	3,74	3,66	3,61	3,46	3,35	3,23
OPTI-1T	3,72	3,65	3,56	3,51	3,36	3,26	3,15
TIP5P/EW	3,70	3,53	3,37	3,28	3,05	2,89	2,72
SWM6	3,90	3,83	3,74	3,67	3,50	3,37	3,21
SPC/FW	3,81	3,75	3,69	3,64	3,51	3,42	3,31
SPC/E	3,76	3,70	3,62	3,57	3,44	3,34	3,23
TIP5P	3,72	3,56	3,38	3,28	3,03	2,87	2,69
SPC	3,64	3,57	3,48	3,42	3,27	3,15	3,05
TIP3P-FB	3,80	3,74	3,68	3,63	3,49	3,41	3,28
OPC	3,74	3,67	3,59	3,54	3,39	3,28	3,17
SPC-EPS	3,84	3,78	3,72	3,67	3,55	3,46	3,36
TIP3P	3,50	3,43	3,34	3,27	3,10	2,99	2,86
FBA/ ε	3,87	3,82	3,76	3,72	3,61	3,53	3,43
TIP3P-ST	3,88	3,83	3,77	3,72	3,60	3,52	3,40
OPC3-POL	3,96	3,96	3,96	3,96	3,95	3,92	3,87
ML-TIP3P	3,27	3,20	3,13	3,07	2,95	2,85	2,74
HUANG	3,62	3,56	3,49	3,44	3,31	3,23	3,11

F4. táblázat. Átlagos hidrogénkötés-szám, a legjobbhöz normált R-faktoroktól való átlagos eltérés szerint rendezve

Hőmérséklet	254,1 K	268,1 K	284,5 K	295,1 K	323,7 K	342,7 K	365,9 K
ECCw2024	0,4377	0,8079	1,4052	1,8450	3,5629	4,9984	6,8191
FBA/ ε	0,2278	0,4869	0,9162	1,2827	2,4654	3,6064	4,9969
HUANG	1,7091	2,3184	3,0778	3,6227	5,3974	6,6392	8,7162
ML-TIP3P	2,7797	3,4806	4,2916	5,0485	6,3762	7,6363	9,3139
OPC	0,6149	1,0029	1,6013	2,1452	3,6481	4,9106	6,7531
OPC3	0,5858	1,0116	1,6134	2,1740	3,8088	4,9720	6,8123
OPC3-POL	0,4289	0,7322	1,2574	1,6439	3,0221	4,3667	5,8199
OPTI-1T	0,7556	1,3084	1,9307	2,5175	4,1088	5,7280	7,5492
OPTI-3T	0,7263	1,1827	1,8529	2,3771	4,0171	5,1993	7,1879
SPC	1,6074	2,3009	3,2873	3,9885	6,2880	7,7953	10,3357
SPC/E	0,7011	1,2170	1,9433	2,4508	4,1223	5,3236	7,6088
SPC-EPS	0,2960	0,5632	1,0121	1,4469	2,8424	3,7216	5,3527
SPC/FW	0,5611	0,9793	1,5705	2,1618	3,6960	5,0132	6,8727
SWM4-DP	0,4500	0,8590	1,5084	2,0068	3,7929	5,2358	7,0902
SWM4-NDP	0,5428	0,9827	1,7183	2,1761	4,0061	5,6301	7,4826
SWM6	0,0191	0,1524	0,5704	1,0164	2,5774	3,9999	6,0149
TIP3P	2,5885	3,3632	4,4622	5,4177	7,8738	9,4836	12,0943
TIP3P-FB	0,4928	0,8931	1,4216	1,9732	3,5784	4,7514	6,6590
TIP3P-ST	0,1717	0,3499	0,7633	1,0973	2,3659	3,4666	4,9349
TIP4P	1,1126	1,7678	2,7350	3,3581	5,8413	7,6261	9,8755
TIP4P/2005	0,4702	0,9024	1,5552	2,0138	3,5689	4,9345	6,8851
TIP4P/2005f	0,3707	0,7569	1,2972	1,7774	3,4705	4,9107	6,5269
TIP4P-BG	0,4877	0,9013	1,6574	2,1407	4,1156	5,4344	7,8821
TIP4P-D	0,5046	0,8727	1,3746	1,9039	3,2954	4,5736	6,1820
TIP4P/ ε	0,4998	0,9300	1,4980	2,0131	3,5995	4,9990	6,5244
TIP4P/ ε_{flex}	0,3421	0,7335	1,3103	1,8690	3,3762	4,7230	6,8631
TIP4P/EW	0,5991	1,0631	1,7478	2,3725	4,1728	5,4971	7,8296
TIP4P-FB	0,4550	0,8297	1,3638	1,9501	3,4051	4,9397	6,5615
TIP4P-ST	0,4100	0,8105	1,4011	1,8171	3,2943	4,6773	6,4427
TIP4Q	0,5145	0,9560	1,5786	2,0925	3,7407	5,0047	6,8552
TIP5P	0,1293	0,6015	1,6861	2,4568	5,4873	7,9547	10,9995
TIP5P-2018	0,4172	0,8849	1,5375	2,3031	4,0606	5,5050	7,8391
TIP5P/EW	0,1652	0,7461	1,7465	2,5728	5,3144	7,7589	10,7045
TIP7P	0,7063	1,2346	1,9361	2,5658	4,3447	5,9471	7,9048

F5. táblázat. Diffúziós állandó hőmérsékletfüggése különböző vízmodellek esetén $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ -ban megadva.

Saját eredmények

1. Megoldott tudományos kérdések

- Elemeztem a vízmodellek komplexitása és szerkezeti illeszkedése közötti kapcsolatot, kiemelten vizsgálva, hogy a bonyolultabb modellek pontosabb szerkezeti leírást adnak-e. Azt találtam, hogy az egyszerűbbnek tekinthető 4 site-os modellek a legpontosabbak, és az újabb 3 site-os modellek is megközelítik azt, így a komplexebb modellek nem minden esetben pontosabbak.
- Feltártam, hogy az újabb modellek valóban fejlődtek-e szerkezeti szempontból az elmúlt évtizedekben, összehasonlítva az eredményeiket korábbi modellekkel. Bár a korszerűbb modellek több tulajdonságot is jól leírnak, a szerkezetet még mindig a közel 20 éves TIP4P/2005 reprodukálja legjobban.

2. Alkalmazott módszerek

- GROMACS szimulációs környezetet használtam, egyéni konfigurációkat és topológiai fájlokat készítettem a modellekhez.
- Implementáltam különböző szimulációs fázisokat (energia-minimalizálás, hűtés, ekvilibráció, produkciós futtatások), ügyelve a szimulációs paraméterek egységességére és stabilitására. A statisztikai értékelhetőséget is ellenőriztem.
- A szimulált sűrűség és diffúziós állandó értékeit összevettem az irodalomban található adatokkal, ezzel validálva a futásokat.
- Részecskekonfigurációkból parciális radiális eloszlásfüggvényeket és szerkezeti függvényeket számítottam.
- Az eredményeket neutron- és röntgendiffrakciós kísérleti adatokkal validáltam.

3. Saját eredmények

- Kimutattam, hogy a diffúziós állandó szimulálása különösen érzékeny a futási paraméterekre, ezért gondos validálást igényel.
- Megállapítottam, hogy a TIP4P-típusú modellek nyújtják a legjobb illeszkedést a kísérleti adatokhoz a teljes hőmérséklet-tartományban.
- Vizsgáltam a modellek komplexitásának hatását a szerkezeti illeszkedés minőségére, és kimutattam, hogy a komplexitás nem mindig vezet pontosabb szerkezeti leíráshoz.
- Megállapítottam, hogy az újabb modellek szerkezeti szempontból nem minden esetben jelentenek jelentős előrelépést a korábbi modellekhez képest.

- Vizsgáltam a víz hidrogénkötés-hálózatának statisztikai tulajdonságait különböző modellek esetén, amelyek alapján általános tendenciákat azonosítottam.

Hivatkozások

- [1] Lawrie B. Skinner. „Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range”. *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), 74506. DOI: 10.1063/1.4790861.
- [2] Alan K. Soper. „Disordered Atom Molecular Potential for Water Parameterized against Neutron Diffraction Data. Application to the Structure of Ice Ih”. *The Journal of Physical Chemistry B* 119 (2015), 9244–9253. DOI: 10.1021/jp509909w.
- [3] William L. Jorgensen, Jeffry D. Madura. „Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water”. *Molecular Physics* 56 (1985), 1381–1392.
- [4] Orsolya Gereben, László Pusztai. „System size and trajectory length dependence of the static structure factor and the diffusion coefficient as calculated from molecular dynamics simulations: The case of SPC/E water”. *Journal of Molecular Liquids* 165 (2012), 71–78. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.04.004. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.04.004>.
- [5] Saeed Izadi, Ramu Anandakrishnan, Alexey V. Onufriev. „Building Water Models: A Different Approach”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014), 3863–3871.
- [6] Troy D. Loeffler et al. „Teaching an Old Dog New Tricks: Machine Learning an Improved TIP3P Potential Model for Liquid–Vapor Phase Phenomena”. *The Journal of Physical Chemistry C* 123.36 (2019), 22658–22669. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04873.
- [7] D. M. Smith P. Perrone, J. L. Lopez. „Optimized water models for 1T and 3T simulations”. *J. Chem. Eng. Data* 68 (2023), 3228. DOI: 10.1021/acs.jced.3c00538.
- [8] Chong-Li Zhao et al. „Seven-Site Effective Pair Potential for Simulating Liquid Water”. *The Journal of Physical Chemistry B* 123 (2019), 4594–4603. DOI: 10.1021/acs.jpcb.9b03149.
- [9] Kevin A. T. Silverstein, Anthony D. J. Haymet, Ken A. Dill. „A simple model of water and the hydrophobic effect”. *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), 3166–3175.
- [10] Frank H. Stillinger, Aneesur Rahman. „Improved simulation of liquid water by molecular dynamics”. *The Journal of Chemical Physics* 60 (1974), 1545–1557.
- [11] H. J. C. Berendsen et al. „Intermolecular Forces”. *Intermolecular Forces*. Szerk. B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981, 331.

- [12] William L. Jorgensen et al. „Comparison of simple potential functions for simulating liquid water”. *The Journal of Chemical Physics* 79 (1983), 926.
- [13] Michael W. Mahoney, William L. Jorgensen. „A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions”. *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), 8910–8922.
- [14] Yong Wu, Harald L. Tepper, Gregory A. Voth. „Flexible simple point-charge water model with improved liquid state properties”. *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), 24503.
- [15] Guillaume Lamoureux et al. „A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules”. *Chemical Physics Letters* 418 (2005), 241–245.
- [16] László Pusztai, Orest Pizio, Stefan Sokolowski. „Comparison of interaction potentials of liquid water with respect to their consistency with neutron diffraction data of pure heavy water”. *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), 184103. DOI: 10.1063/1.2976578. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2976578>.
- [17] Alan K. Soper, Maria Antonietta Ricci. „Structures of High-Density and Low-Density Water”. *Phys. Rev. Lett.* 84.13 (2000), 2881. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.2881.
- [18] Yuriy Khalak, Björn Baumeier, Mikko Karttunen. „Improved general-purpose five-point model for water: TIP5P/2018”. *The Journal of Chemical Physics* 149 (2018), 224507. DOI: 10.1063/1.5070137.
- [19] Hao Jiang et al. „Hydrogen-Bonding Polarizable Intermolecular Potential Model for Water”. *J. Chem. Inf. Model.* 58.9 (2018), 1766–1778. DOI: 10.1021/acs.jcim.8b00166.
- [20] Alexander D. Wade, Lee-Ping Wang, David J. Huggins. „Assimilating Radial Distribution Functions To Build Water Models with Improved Structural Properties”. *J. Chem. Inf. Model.* 58.9 (2018), 1766–1778. DOI: 10.1021/acs.jcim.8b00166.
- [21] Michael J. Gillan, Dario Alfè, Angelos Michaelides. „Perspective: How good is DFT for water?”. *J. Chem. Phys.* 144 (2016), 130901. DOI: 10.1063/1.4944633.
- [22] Mark James Abraham et al. „GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers”. *SoftwareX* 1 (2015), 19–25. DOI: 10.1016/j.softx.2015.06.001.
- [23] *Periodic boundary conditions illustration*. Accessed on: 2023. 10. 25. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Periodic_boundary_conditions.gif.
- [24] Tom Darden, Darrin York, Lee Pedersen. „Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems”. *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), 10089–10092.

- [25] Y. L. Huang, colleagues. „Studies of water dynamics and properties under varying conditions”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012), 7428. DOI: 10.1021/ie300248z.
- [26] D. Waasmaier, A. Kirfel. „New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions”. *Acta Crystallographica Section A* 51 (1995), 416–431. DOI: 10.1107/S0108767394013292. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108767394013292>.
- [27] P. J. Brown et al. „Intensity of diffracted intensities”. *International Tables for Crystallography, Vol. C*. International Union of Crystallography, 2006. 6.1. fej., 554–595. DOI: 10.1107/97809553602060000600.
- [28] A. K. Soper. „The Radial Distribution Functions of Water as Derived from Radiation Total Scattering Experiments: Is There Anything We Can Say for Sure?”: *Advances in Condensed Matter Physics* (2013). First published: 26 February 2013. DOI: 10.1155/2013/279463. URL: <https://doi.org/10.1155/2013/279463>.
- [29] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma. „The missing term in effective pair potentials”. *The Journal of Physical Chemistry* 91 (1987), 6269–6271.
- [30] Hans W. Horn et al. „Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew”. *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), 9665–9678.
- [31] Steven W. Rick. „A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums”. *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), 6085–6093. DOI: 10.1063/1.1652434.
- [32] J. L. F. Abascal, C. Vega. „A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005”. *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005), 234505. DOI: 10.1063/1.2121687.
- [33] M. A. González, J. L. F. Abascal. „The TIP4P/2005 water model: A flexible version and its properties”. *J. Chem. Phys.* 135 (2011), 224516. DOI: 10.1063/1.3663219.
- [34] G. Chapela J. Alejandre, B. Smit. „Water potential model TIP4Q: Developments and comparison with TIP4P”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), 19728. DOI: 10.1039/C1CP20858F.
- [35] Guillaume Lamoureux, Alexander D. MacKerell Jr, Benoît Roux. „A simple polarizable model of water based on classical Drude oscillators”. *Journal of Chemical Physics* 119 (2003), 5185–.
- [36] Wenbo Yu et al. „Six-site polarizable model of water based on the classical Drude oscillator”. *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), 34508. DOI: 10.1063/1.4774577.
- [37] Lee-Ping Wang, Todd J. Martinez, Vijay S. Pande. „Building Force Fields: An Automatic, Systematic, and Reproducible Approach”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014), 1885–1891. DOI: 10.1021/jz500737m.
- [38] R. Fuentes-Azcatl, J. Alejandre. „Properties of TIP4P-Ew and comparison with other water models”. *J. Phys. Chem. B* 118 (2014), 1263. DOI: 10.1021/jp410865y.

- [39] R. Fuentes-Azcatl. „Flexible model of water based on the dielectric and electromagnetic spectrum properties: TIP4P-EPSFLEX”. *J. Mol. Liq.* 338 (2021), 116770. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116770.
- [40] Saeed Izadi, Alexey V. Onufriev. „Accuracy limit of rigid 3-point water models”. *The Journal of Chemical Physics* 145 (2016), 74501.
- [41] R. Fuentes-Azcatl et al. „SPC/EPS model”. *Physica A* 420 (2015). DOI: 10.1016/j.physa.2014.10.072.
- [42] K. Lindorff-Larsen S. Piana, D. E. Shaw. „TIP4P-D water model: A comparison with biomolecular systems”. *J. Phys. Chem. B* 119 (2015), 5113. DOI: 10.1021/jp508971m.
- [43] Y. Qiu et al. „Thermodynamic properties of TIP3P-ST and TIP4P-ST water models”. *J. Phys. Chem. B* 123 (2019), 7061. DOI: 10.1021/acs.jpcb.9b05455.
- [44] J. F. Rudzinski T. D. Loeffler, J. L. Skinner. „Machine learning approaches to water simulation: The TIP3P-ML model”. *J. Phys. Chem. C* 123 (2019), 22643. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06348.
- [45] R. Fuentes-Azcatl, M. C. Barbosa. „The FBA-EPS water model: New developments and applications”. *J. Mol. Liq.* 303 (2020), 112598. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112598.
- [46] S. Jiang H.-F. Ye, X. Li. „Thermodynamic properties of the TIP4P-BG water model: A new approach”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021), 10164. DOI: 10.1039/D0CP05831A.
- [47] R. C. Remsing Y. Xiong, A. V. Onufriev. „Polarizable OPC3 water model: A breakthrough in water simulations”. *J. Chem. Theory Comput.* 18 (2022), 6324. DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00378.
- [48] T. Sun J. Chamorro, E. Zurek. „Electrically Conductive Covalent Water Models (ECCw2024)”. *J. Phys. Chem. Lett.* 15 (2024), 2922. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.4c00344.
- [49] *Paint3D*. Computer software. Accessed on September 27, 2023. Microsoft Corporation, 2023. URL: <https://apps.microsoft.com/detail/paint-3d/9NBLGGH5FV99?hl=en-us&gl=US>.
- [50] Shuichi Miyamoto, Peter A. Kollman. „Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models”. *Journal of Computational Chemistry* 13 (1992), 952–962.
- [51] Erik Lindahl et al. *GROMACS 2020.5 Source code*. Open Software. 2020.5. verzió. Published on January 6, 2021. 2021. URL: [URL%20of%20the%20source%20code%20archive,%20e.g.,%20https://example.com/gromacs2020.5](https://example.com/gromacs2020.5).
- [52] Shuichi Nosé. „A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble”. *Molecular Physics* 52 (1984), 255–268.
- [53] Michele Parrinello, Abderrezak Rahman. „Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”. *Journal of Applied Physics* 52 (1981), 7182–7190.

- [54] Shuichi Nos'e, Michael L. Klein. „Constant pressure molecular dynamics for molecular systems”. *Molecular Physics* 50 (1983), 1055–1076.
- [55] Matplotlib Development Team. *Matplotlib*. <https://matplotlib.org/>. Accessed on October 28, 2023. 2023.
- [56] In-Chul Yeh, Gerhard Hummer. „System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions”. *The Journal of Physical Chemistry B* 108.40 (2004), 15873–15879. DOI: 10.1021/jp0477147.
- [57] George S. Kell. „Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale”. *Journal of Chemical and Engineering Data* 20.1 (1975), 97–105. DOI: 10.1021/je60064a005. URL: <https://doi.org/10.1021/je60064a005>.
- [58] Riccardo Capelli, Francesco Muniz-Miranda, Giovanni M. Pavan. „Ephemeral ice-like local environments in classical rigid models of liquid water”. *J. Chem. Phys.* 156.21 (2022. jún.), 214503. DOI: 10.1063/5.0088599.
- [59] Sachini P. Kadaoluwa Pathirannahalage et al. „Journal of Chemical Information and Modeling”. *J. Chem. Inf. Model.* 61.9 (2021), 4521–4536. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c00794.
- [60] G. M. Ivanitska, V. S. Kovtunencko, M. M. Ryaboschuk. „The Effect of the Interatomic Distances Distribution Character on the Radial Distribution Function of Amorphous Solids”. *Zhurnal NANOTA Elektronnoi Fiziky* 7.2 (2015), 2005-1–02005-5. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef_2015_7_2_7.
- [61] Péter T. Kiss, András Baranyai. „A systematic development of a polarizable potential of water”. *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), 204507. DOI: 10.1063/1.4807600.
- [62] Juan C. Meza. *Osti.gov*. Accessed on 2023. 10. 22. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/983240>.