

ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДЫ ДВИЖЕНИЯ В КЛАСТЕРАХ ВОДЫ

Белега Е. Д., Трубников Д. Н., Черёмухин Е. А.

В работе представлены результаты исследования коллективных мод движения частиц в кластере молекул воды. На примере пентамера воды показано, что распределение энергии по выделенным коллективным модам в малых кластерах молекул воды носит сложный характер. Число активных мод зависит от энергии начального возбуждения системы. Показано, что активация мод коррелирует со структурной трансформацией сетки водородных связей. Для пентамера воды получены оценки энергетических порогов изомеризации и фрагментации кластера.

Введение. Кластеры воды представляют собой слабосвязанные молекулярные соединения, изучение внутренней динамики которых сталкивается с определенными трудностями. Взаимодействие между молекулами воды в кластере носит комплексный и не до конца выясненный характер, поэтому для его описания используются разные семейства потенциалов. Однако, наличие потенциала в аналитическом виде не облегчает задачи изучения внутренней динамики в кластере, так как кластеры воды относятся к классу нелинейных молекулярных систем, для которых стандартное приближение типа «гармонический осциллятор + жесткий ротатор» не приемлемо из-за сильного перемешивания разных типов движения. Один из путей решения этой проблемы связан с изучением коллективных эффектов — динамики сетки водородных связей, что вызывает большой интерес у исследователей из-за роли воды, которую она играет в природе (Liu, Cruzan et al., 1996). Существенным препятствием в изучении внутренней динамики кластеров молекул воды также является многомерность фазового пространства, в котором описывается траектория движения. Поэтому вопрос о выделении эффективного пространства меньшей размерности, в котором в основном происходит движение системы, является крайне актуальным. В данной работе для описания и анализа внутренней динамики малых кластеров воды авторы предлагают подход, основанный на выделении эффективных мод коллективного движения частиц нелинейной динамической системы с большим числом степеней свободы, который хорошо

зарекомендовал себя при изучении слабосвязанных (ван-дер-ваальсовых) кластеров (Белега и др., 2002).

Метод эффективных мод. Метод эффективных мод основан на представлении коллективного движения частиц как суперпозиции ортогональных составляющих (мод движения) со следующими экстремальными свойствами. Первые m мод наиболее точно аппроксимируют динамику системы по сравнению с любым другим ортогональным разложением. Эффективные моды, рассчитанные в импульсном подпространстве, наделены простым физическим смыслом: они отражают распределение кинетической энергии по коллективным степеням свободы.

На примере кластеров воды, расширим метод, изложенный в (Белега и др., 2002) на случай динамики частиц разных масс. Рассмотрим движение динамической системы в импульсном подпространстве E_N^p размерности N . В каждый момент времени $t \in [0, T)$ (где T — время наблюдения) многомерный вектор импульса $\mathbf{p}(t) \in E_N^p$ системы из n частиц с массами m_i ($i = \overline{1, n}$) может быть представлен в виде суперпозиции N эффективных мод ($N = 3n$):

$$\mathbf{p}(t) = \sum_{k=1}^N (\mathbf{p}(t), \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_k.$$

Упорядоченный ортонормированный базис $\{\mathbf{e}_k\}_{k=1, \overline{N}} \subset E_N^p$ определяет главные направления в фазовом пространстве, вдоль которых сосредоточены максимальные по кинетической энергии составляющие коллективного движения динамической системы. *Эффективной модой*, таким образом, называется проекция $\hat{\mathbf{p}}_k(t) = (\mathbf{p}(t), \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_k$ на каждое такое направление \mathbf{e}_k . Такой базис может быть построен и упорядочен при решении задачи на собственные значения:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t) \mathbf{p}^*(t) \mathbf{e}_k &= \lambda_k^2 \mathbf{e}_k, \\ \mathbf{p}^*(t) \mathbf{p}(t) \mathbf{g}_k &= \lambda_k^2 \mathbf{g}_k, \quad k = \overline{1, N}, \end{aligned}$$

где \mathbf{g}_k — сопряженные с \mathbf{e}_k сингулярные векторы в сопряженном с E_N^p пространстве, а $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$, — упорядоченные по невозрастанию собственные значения.

Первая мода содержит больше всего кинетической энергии коллективного движения частиц системы. Следовательно, первые m

($m \leq N$) эффективных мод в среднем по времени содержат больше кинетической энергии, чем любые другие m мод, полученные с помощью линейного разложения с использованием любого другого ортогонального базиса в импульсном пространстве E_N^p .

Величина

$$\eta_k = \frac{\lambda_k^2}{\sum_{j=1}^N \lambda_j^2}$$

определяет усредненную по времени долю каждой моды в новой системе координат.

Вклад каждой k -ой моды в мгновенную кинетическую энергию системы оценивается следующим образом:

$$E_k(t) = \lambda_k^2 \mathbf{g}_k^2(t) \sum_{i=1}^n \frac{(\mathbf{e}_k^i)^2}{2m_i},$$

Усредненная по времени кинетическая энергия $\langle E_k \rangle$ в k -ой моде может быть вычислена по формуле:

$$\langle E_k \rangle = \frac{\lambda_k^2}{2T} \sum_{i=1}^n \frac{(\mathbf{e}_k^i)^2}{m_i} = \langle E \rangle \eta_k,$$

где $\langle E \rangle$ — средняя кинетическая энергия системы за время наблюдения T . Аналогичные выкладки могут быть проведены для координатного подпространства E_N^r координат частиц $\mathbf{r}(t) \in E_N^r$, входящих в динамическую систему.

Распределение величин η_k может дать оценку распределения кинетической энергии по направлениям фазового пространства, тем самым, давая качественную оценку распределения кинетической энергии по степеням свободы и определяя эффективную размерность K ($K \leq N$) фазового подпространства E_N^p , в котором сосредоточено основное изменение импульса системы, которое в этом случае может быть описано K -мерной аппроксимацией $\hat{\mathbf{p}}(t)$ со средней кинетической энергией $\langle \hat{E} \rangle$:

$$\hat{\mathbf{p}}(t) = \sum_{k=1}^K (\mathbf{p}(t), \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_k, \quad \langle \hat{E} \rangle = \sum_{k=1}^K \langle E_k \rangle.$$

Среднеквадратичная усредненная по времени погрешность такой аппроксимации выражается формулой:

$$\Delta_K \langle \hat{E} \rangle = \sum_{k=K+1}^N \langle E_k \rangle.$$

Моделирование динамики кластеров воды. В качестве примера применения метода для системы частиц разных масс был взят кластер воды из нескольких молекул. Мгновенные координаты и скорости частиц в кластере рассчитывались методом классической молекулярной динамики. Классический гамильтониан такой системы может быть представлен в виде:

$$H(\mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_n(t), \mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_n(t)) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_n(t)),$$

где $U(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_n(t))$ — потенциальная энергия взаимодействия между частицами. Генерация связанных начальных состояний кластера проводилась методом Монте-Карло по схеме, описанной ранее (Белега и др., 2009). В настоящей работе использовался полуэмпирический потенциал взаимодействия между молекулами воды жесткого типа TIP5P (Mahoney and Joergensen, 2000). Численное интегрирование уравнений движения производилось с помощью разностной схемы Верлета (Verlet, 1967).

Результаты и обсуждение. Эффективные моды выделялись для кластера, состоящего из пяти молекул воды. Такие кластеры были обнаружены вблизи поверхностей молекул белков, молекул ДНК (Liu, Brown et al., 1996), что подчеркивает актуальность изучения внутренней динамики малых кластеров воды. Изомер, соответствующий глобальному минимуму потенциальной энергии $U_0 = -1.653$ эВ, найденной в данной работе с помощью TIP5P потенциала взаимодействия, представляет собой квазикольцевую структуру с расстояниями между атомами кислорода $R(O-O) = 2.65 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Эффективные моды в пентамере воды выделялись в серии численных экспериментов с фиксированной начальной конфигурацией, соответствующей глобальному минимуму потенциальной энергии кластера. Кинетическая энергия E_0 варьировалась в интервале от 0.1 до 0.8 эВ с шагом, равным 0.05 эВ. Для всех молекулярно-динамических расчетов шаг интегрирования составлял 1 фс, что обеспечило сохранение полной энергии с точностью до третьего знака. Время

расчета траекторий составляло от 2 до 5 нс. Значения всех рассчитанных параметров получены усреднением по 10 траекториям для каждого значения E_0 .

На рис. 1 представлены зависимости доли кинетической энергии в эффективных модах η_k при разных энергиях возбуждения E_0 кластера.

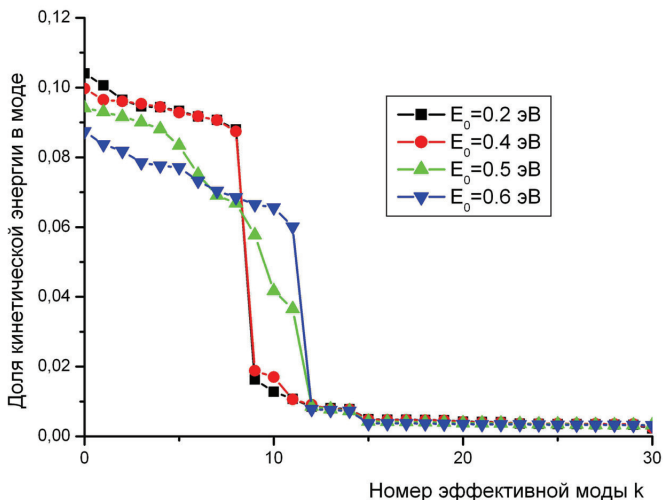


Рис. 1. Зависимость доли кинетической энергии η_k в эффективных модах при разных энергиях возбуждения E_0 для пентамера воды.

На рис. 2 показаны зависимости среднеквадратичной длины связи между атомами А и В в кластере при разных начальных энергиях возбуждения системы. Зависимости были получены путем оценки параметра, получившего название индекс Линдемана и рассчитываемого следующим образом:

$$\delta(AB) = \frac{2}{N_{AB}(N_{AB}-1)} \sum_{i<j}^{N_{AB}} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle},$$

где N_{AB} — число пар атомов типов А и В, r_{ij} — расстояние между атомами (Verigi and Farantos, 1993). Угловые скобки означают усреднение за время наблюдения за системой.

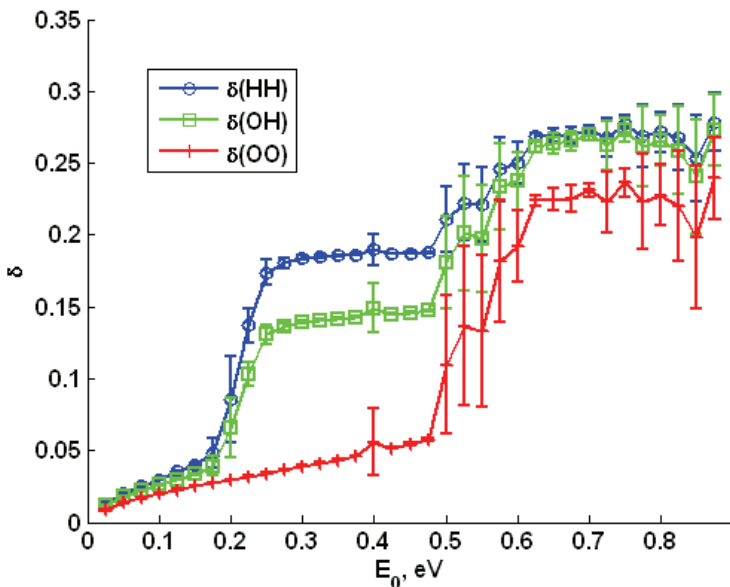


Рис. 2. Относительное средноквадратичное отклонение расстояний между атомами пентамера воды, рассчитанное по формуле Линдемана при разных начальных кинетических энергиях возбуждения E_0 .

Результаты численного эксперимента, представленные в данной работе с помощью рисунков 1 и 2, показывают, что с ростом энергии возбуждения системы происходит активация группы эффективных мод. Как видно из рис. 2, существенное изменение расстояний между атомами кислорода наблюдается при начальной кинетической энергии системы E_0 , превосходящей 0.4 эВ. До этого значения, несмотря на резкое увеличение расстояний между атомами водорода, расстояние между атомами кислорода в кластере изменится незначительно, что связано с отсутствием структурных изменений в сетке водородных связей пентамера. Кольцо водородных связей искажается, но ни одна из водородных

связей не разрывается. В данной работе энергетический порог изомеризации кластера оценивался при визуальном наблюдении за движением частиц. Структурные трансформации сетки водородных связей были обнаружены при энергиях кластера, превышающих $E_0 = 0.45$ эВ. В области энергий возбуждения от 0.45 эВ до 0.6 эВ наблюдается активная трансформация кольца сетки водородных связей, что отражено на рисунке 1 как активация группы мод коллективного движения атомов в кластере и на рисунке 2 как существенное увеличение расстояний между атомами (включая атомы кислорода). Дальнейшее увеличение возбуждения системы приводит к фрагментации кластера, которая была зафиксирована при начальной энергии возбуждения $E_0 = 0.6$ эВ.

Заключение. В работе представлен метод выделения эффективных мод коллективного движения частиц в малых молекулярных кластерах. Метод эффективных мод позволяет определить число активных мод при разной степени возбуждения кластера. Эффективные моды, рассчитанные для пентамера молекул воды, показали, что кинетическая энергия неравномерно распределяется по коллективным типам движения. С ростом энергии происходит активация мод, что приводит к перераспределению энергии по модам. Сопоставление распределения кинетической энергии по модам и среднеквадратичного изменения длины связи между частицами в кластере позволяет выявить пороги изомеризации и фрагментации молекулярной системы. В пентамере воды активация эффективных мод связана с изомеризацией кластера, а именно — со структурными трансформациями сетки водородных связей. Примененный в работе метод эффективных мод может быть расширен на другие слабосвязанные молекулярные системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu K., Brown M.G., Cruzan J.D., Saykally R.J. Vibration-Rotation Tunneling Spectra of the Water Pentamer: Structure and Dynamics // *Science*. — 1996. — Vol. 271. — P. 62–64.
- Liu K., Cruzan J.D., Saykally R.J. Water Clusters // *Science*. — 1996. — Vol. 271. — P. 929–933.
- Mahoney M.W., Joergensen W.L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112. — P. 8910–8922.

- Rybakov A.A., Belega E.D. and Trubnikov D.N. Description of nonrigid rotation in small atomic clusters // *Eur. Phys. J. D.* — 2007. — Vol. 41. — P. 297–302.
- Verigi A., Farantos C.S. Classical dynamics of hydrogen bonded systems: Water clusters // *J. Chem. Phys.* 1993. — Vol. 98. — P. 4059–4075.
- Verlet L. Computer «Experiment» on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 159. — P. 98–103.
- Белега Е.Д., Рыбаков А.А., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Эффективная размерность фазовой траектории в задаче визуализации эволюции динамической системы // *ЖВМ и МФ.* — 2002. — Т. 42, № 12. — С. 1891–1899.
- Белега Е.Д., Татаренко К.А., Трубников Д.Н., Черемухин Е.А. Динамика процесса изомеризации гексамера воды // *Химическая физика.* — 2009. — Т. 28, № 5. — С. 79-84.

EFFECTIVE MODES OF MOTION IN WATER CLUSTERS

Belega E. D., Trubnikov D. N., Cheremukhin E. A.

The results of the study of collective modes of motion in small water cluster are presented. It is found that for five-molecules cluster partition of the energy among the modes is sophisticated and the number of the active modes depends on the initial excitation energy. It is shown that the modes' activation correlates with the rearrangement of the network of H-bonds in the cluster. For water pentamer the isomerization and fragmentation levels of energy have been estimated.