

УДК 539.193, 544.015.4

## ПЛАВЛЕНИЕ ГЕКСАМЕРА ВОДЫ

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия  
E-mail: EDBelega@gmail.com

Статья поступила 30 января 2014 г.

С доработки — 20 марта 2014 г.

В работе представлены результаты моделирования процесса плавления гексамера воды из объемных конфигураций (изомеров *книга*, *клетка* и *призма*) методом молекулярной динамики. Для взаимодействия между молекулами воды использовали два потенциала "жесткого" типа: TIP4P и TIP5P. Геометрию изомеров определяли через матрицу связности графа сетки водородных связей. В ходе численного эксперимента установлено, что индекс Линдемана, отображающий флуктуации длины связи между молекулами, ведет себя похожим образом для всех исследуемых начальных изомеров кластера. Обнаружена зависимость процесса плавления кластера от используемого потенциала взаимодействия. Выделены области полной энергии кластера, которую можно отнести к фазе предплавления кластера, где преобладает изомер *книга* в случае потенциала TIP4P и изомер *кольцо* для потенциала TIP5P. Показано, что в области энергий, относящейся к квазижидкой фазе кластера, для обоих потенциалов характерны изомеры, имеющие кольцевые и линейные структуры.

**Ключевые слова:** кластеры молекул воды, плавление гексамера воды, индекс Линдемана, фазовые переходы в кластерах, изомеры кластеров воды.

## ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о том, каким образом происходит плавление в изолированных атомных и молекулярных кластерах, остается открытым [1]. Например, в кластерах атомов благородных газов, образованных за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия, плавление имеет свои особенности. Для таких кластеров в численном эксперименте была обнаружена область сосуществования фаз: квазижидкой и квазитвердой, что отражается на поведении калорических кривых [2]. Понимание механизмов плавления и замерзания в малых кластерах молекул воды является актуальным для специалистов в разных областях химии, физики, наук об окружающей среде. Какие структурные формы преобладают при тех или иных энергиях кластера, на данный момент не выяснено. Гексамер воды привлекает особое внимание как важный и интересный фрагмент кристаллической решетки льда Ih [3]. Следует отметить, что для кластеров молекул воды, которые образованы за счет водородных связей, калорические кривые не демонстрируют особенностей, как в случае ван-дер-ваальсовых кластеров. Об этом, в частности, упоминается в работе, в которой изучаются фазовые превращения пентамера воды [4]. Авторы работы [4] процесс плавления в пентамере воды предлагают классифицировать как перестройку сетки водородных связей с ростом полной энергии системы. Для задачи, которая решается в настоящей работе, вопрос классификации процесса не является принципиальным, поэтому авторы сочли возможным применить общепринятый в теории кластеров термин *плавление* для изучения структурной изомеризации в гексамере воды.

Среди исследователей долгое время не было единого мнения, какие структурные конфигурации (изомеры) отвечают глобальному минимуму энергии гексамера воды. Различные модели, описывающие взаимодействие между молекулами воды, давали принципиально разные структуры: одни из них были квазипланарными, другие — объемными. Благодаря усилиям, приложенным исследователями в последние годы для выяснения этого вопроса, сегодня мы можем основываться на том, что наиболее устойчивыми структурами изолированного гексамера воды являются объемные изомеры типа *книга*, *клетка* и *призма* с близкими энергиями локальных минимумов [5]. Эти результаты подтверждены как экспериментальными данными, так и результатами моделирования.

Ранее процесс плавления гексамера воды изучался для квазипланарных (кольцевых) структур кластера [6, 7]. В частности, в работе [6] были выделены области энергий гексамера, соответствующие квазитвердой и квазижидкой фазе и переходному состоянию, для которого используется термин *предплавление*. Там же было показано, что практически во всей области энергий кластера изомеры с кольцевыми конфигурациями наиболее вероятны. Возникает естественный вопрос: какие изомеры будут преобладать при плавлении изолированного гексамера воды из разных начальных конфигураций? Целью данной работы является изучение сценария, по которому происходит плавление гексамера воды, и его зависимости от потенциала взаимодействия между молекулами в кластере.

#### МЕТОДЫ, МОДЕЛИ И ПОДХОДЫ

Процесс плавления гексамера воды изучали методом классической молекулярной динамики. Для описания движения частиц в кластере использовали следующий подход. Пусть кластер состоит из  $N_a$  атомов. Введем радиус-векторы  $\mathbf{r}_i(t)$ , векторы импульсов  $\mathbf{p}_i(t)$  и массы  $m_i(t)$  атомов кластера, где  $i = 1, N_a$ ,  $t \in [0, t_0]$ ,  $t_0$  — время моделирования траектории. Тогда гамильтониан такой системы имеет вид:

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

где  $U(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_{N_a}(t))$  — потенциальная энергия взаимодействия частиц в кластере.

Систему уравнений движения с гамильтонианом (1) решали с использованием разностной схемы Верле с алгоритмом RATTLE для учета голономных связей (жестких ковалентных) [8]. Выбор потенциалов TIP4P [9] и TIP5P [10] связан с тем, что они хорошо зарекомендовали себя для описания взаимодействия между молекулами воды в жидкой воде. Однако для изолированного гексамера воды изомеры глобального минимума имеют разные конфигурации: объемные для TIP4P и квазипланарные для TIP5P потенциала. Скажется ли это различие на сценарии плавления гексамера воды?

В работе использовали следующий критерий водородной связи. Считали, что водородная связь между молекулами воды существует, если расстояние  $r_{\text{OH}}$  между атомами кислорода и водорода разных молекул и угол  $\varphi_{\text{O} \dots \text{OH}}$ , образованный атомом водорода одной молекулы и ковалентной парой OH другой молекулы, не превышают заданных значений ( $r_{\text{OH}} \leq 2,6 \text{ \AA}$  и  $120 \leq \varphi_{\text{O} \dots \text{OH}} \leq 180^\circ$  соответственно) [11]. Кластер считался распавшимся, если одно из этих условий нарушалось в течение времени  $\tau > 5$  пс.

Численный эксперимент проводился с параметрами, которые использовались в работе [6]: длина траектории  $t_0 = 1$  нс, шаг интегрирования разностной схемы  $\Delta t = 1$  фс, консервативность полной энергии оставалась в пределах значений  $10^{-3}$  эВ. Для каждой энергии рассчитывали по 10 траекторий.

Для регистрации процесса плавления изолированного гексамера воды использовали индекс Линдемана [12] — параметр, характеризующий среднюю относительную амплитуду колебаний атомов:

$$\delta(\text{OO}) = \frac{2}{N_m(N_m - 1)} \sum_{i < j}^{N_m} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle},$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами кислорода;  $N_m$  — число молекул воды. Считается, что кластер претерпевает плавление, если индекс Линдемана превышает пороговое значение  $\delta(\text{OO}) \geq 0,1$ .

Генерацию связанных начальных микросостояний кластера осуществляли по следующей схеме: сначала проводили поиск локальных минимумов потенциальной энергии кластера ( $U_0$ ) методом постепенного вымораживания системы [13]. Векторы начальных импульсов колебательного движения атомов ( $\mathbf{p}_i(0)$ ) выбирались с помощью метода Монте-Карло. При этом принимали во внимание, что центр масс кластера остается неподвижным, и кластер не вращается (что соответствует нулевым значениям полного импульса и полного углового момента системы). Начальную энергию колебаний ( $E_k^0 = H - U_0$ ) задавали с шагом  $\Delta E_k^0 = 0,1$  эВ в интервале  $0,1 \text{ эВ} \leq E_k^0 \leq 1,0 \text{ эВ}$ . Более подробно схема генерации начальных условий представлена в работе [5]. Геометрию изомера фиксировали через матрицу связности графа сетки водородных связей [14]. Матрицу связности графа строили без учета направлений водородных связей и пространственной ориентации молекул относительно друг друга, таким образом, не делалось различий между пространственными конформациями одного и того же изомера. Конформеры гексамера воды, например, такие как *кресло*, *ванна* и/или *твист-ванна*, имеющие разную пространственную структуру, но одинаковое строение, в процессе вычислений учитывались как один изомер — *кольцо*.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры изомеров гексамера воды, полученные в данной работе и соответствующие минимумам потенциальной энергии для объемных конфигураций, представлены на рис. 1. Отметим, что эти данные находятся в согласии с результатами, полученными другими исследователями [15].

На рис. 2 показаны значения индекса Линдемана в зависимости от полной энергии гексамера воды для обоих потенциалов взаимодействия. Как можно видеть из рис. 2, порог изомеризации кластера, который принято оценивать индексом Линдемана в  $\delta(\text{OO}) \geq 0,1$ , соответствует разным значениям полной энергии системы для TIP4P и TIP5P ( $E \approx -1,75$  эВ для TIP4P и  $\approx -1,6$  эВ для TIP5P). Этот результат коррелирует с полученным ранее при изучении структурной изомеризации гексамера воды из квазипланарной конфигурации [6]. Можно также говорить о монотонном поведении индекса Линдемана вплоть до энергий кластера, при которых была зафиксирована его фрагментация. На рис. 3 и 4 показаны результаты моделирования плавления гекса-

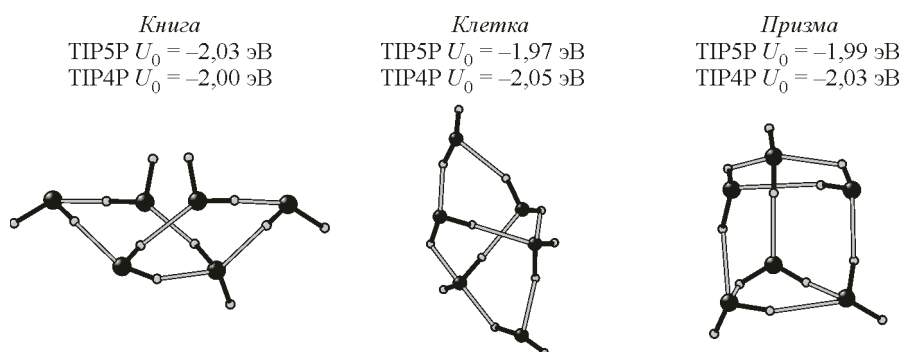


Рис. 1. Наиболее устойчивые "объемные" изомеры гексамера воды и энергии локальных минимумов ( $E_{\text{лм}}$ ) для потенциалов TIP4P и TIP5P

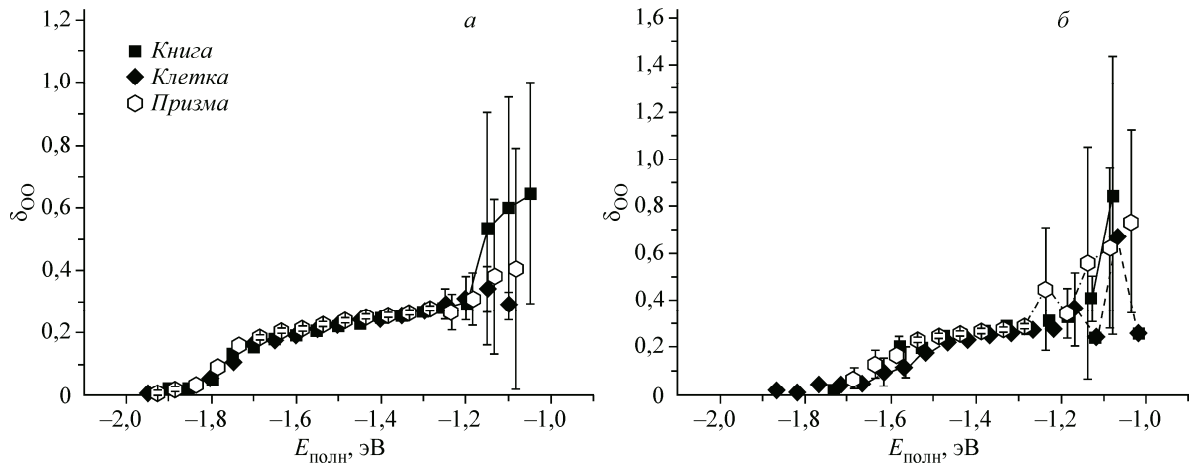


Рис. 2. Зависимость индекса Линдемана  $\delta(OO)$  от полной энергии  $E_{\text{полн}}$  (эВ) кластера для трех изомеров (книга, клетка и призма) и потенциалов TIP4P (а), TIP5P (б)

мера воды из трех исследуемых конфигураций при разных потенциалах взаимодействия и вкладом изомеров, доли которых превысили 5 % по траектории. Как видно из рисунков, для одного и того же потенциала взаимодействия не зафиксировано принципиального различия в сценариях плавления из разных начальных конфигураций кластера. Несмотря на то, что в эксперименте используются потенциалы одного семейства, наиболее вероятные структуры, через которые проходит плавление кластера при увеличении полной энергии, различны. Для потенциала TIP4P в промежуточной области энергий преобладает конфигурация *книга*, для TIP5P — конфигурация *кольцо*. Эта область может быть определена как квазижидкая фаза кластера, когда

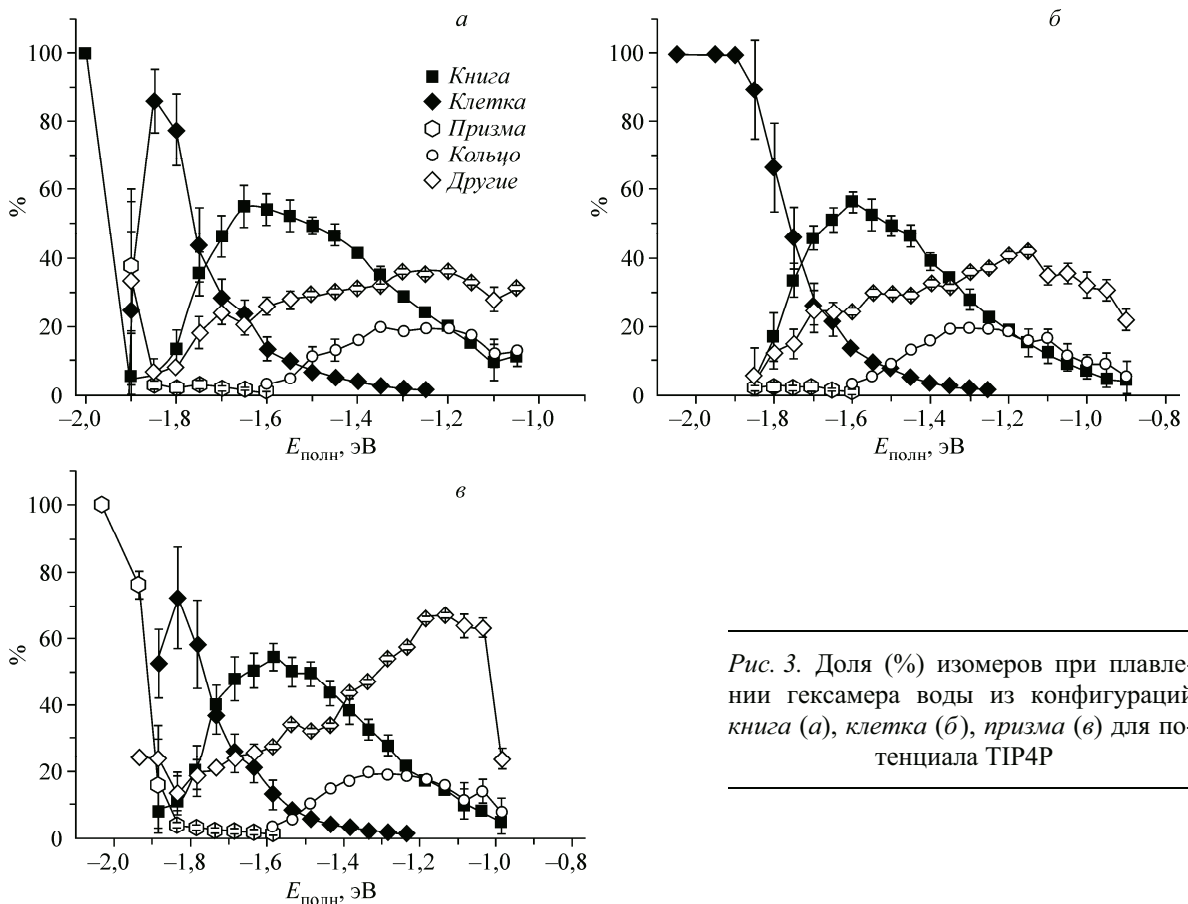


Рис. 3. Доля (%) изомеров при плавлении гексамера воды из конфигураций *книга* (а), *клетка* (б), *призма* (в) для потенциала TIP4P

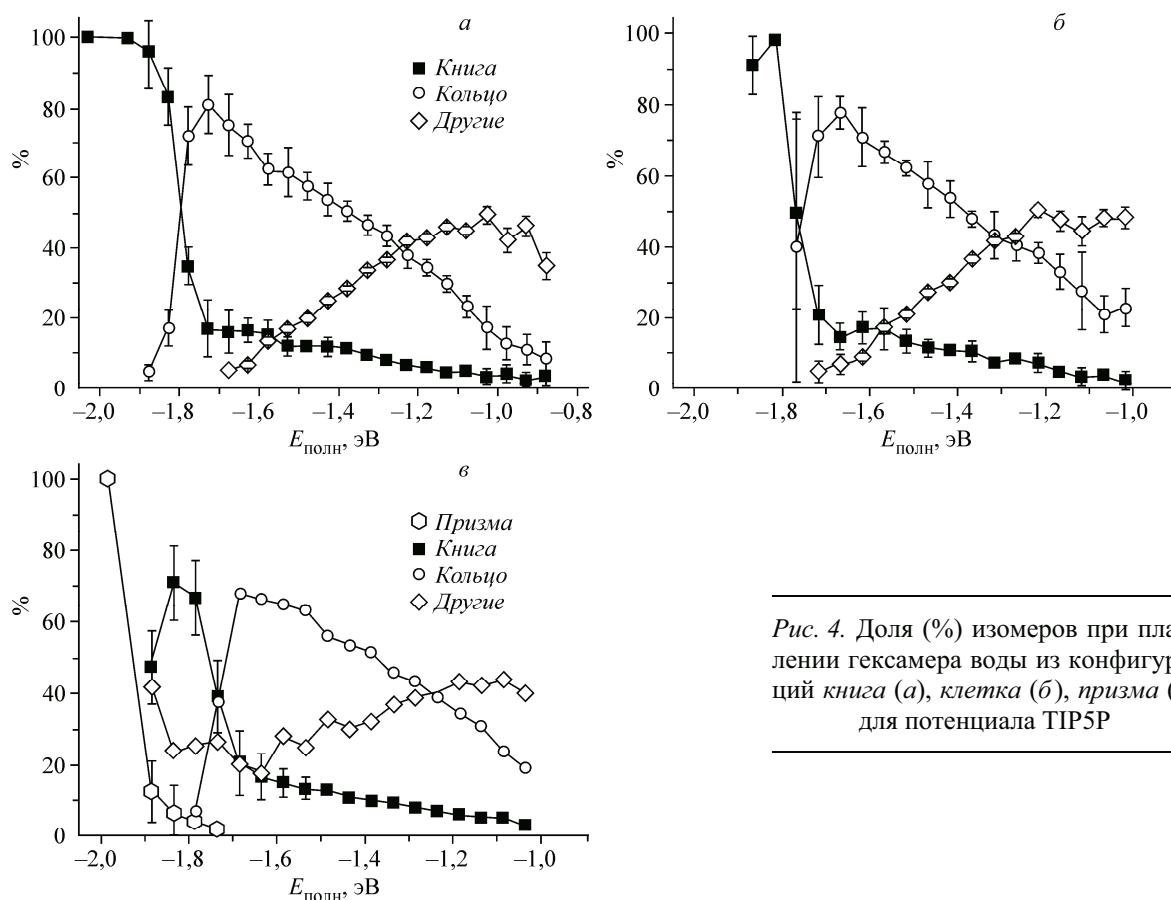


Рис. 4. Доля (%) изомеров при плавлении гексамера воды из конфигураций *книга* (а), *клетка* (б), *призма* (в) для потенциала TIP5P

кластер постоянно переходит из одной структурной формы в другую, при этом время жизни изомера варьируется от единиц до десятков пикосекунд.

В квазижидкой фазе кластера также можно выделить область полной энергии, в которой будут доминировать изомеры со структурами, отличными от начальных и кольцевой. На рис. 3

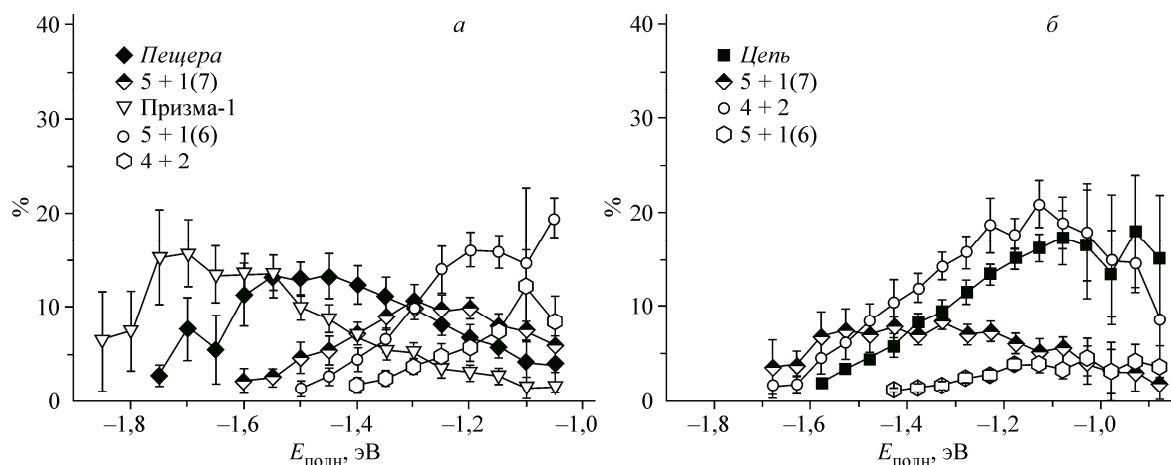


Рис. 5. Доля других изомеров при плавлении гексамера воды из конфигураций *книга* при потенциале взаимодействия TIP4P (а) и TIP5P (б).

Изомеры "5+1(6)" и "5+1(7)" представляют собой циклы из пяти молекул воды с добавлением одной молекулы. В первом случае структура имеет шесть водородных связей, во втором — семь. Изомеры *пещера* и *призма-1* имеют объемные конфигурации (*призма-1* имеет восемь водородных связей). Изомеры "4+2" — циклы из четырех молекул воды с добавлением еще двух

и 4 они обозначены как "другие", их преобладание зафиксировано при  $E_{\text{полн}} > -1,4$  эВ вплоть до энергий, при которых кластер фрагментирует. Типы изомеров ("другие") и их доли отражены на рис. 5. Следует отметить, что для обоих потенциалов в данной области энергий ( $E_{\text{полн}} > -1,4$  эВ) будут преобладать изомеры с кольцевыми и линейными структурами. Для примера на рис. 5 отображены изомеры, обнаруженные при плавлении гексамера из конфигурации *книга*. Результаты расчетов показали подобные зависимости при плавлении кластера из конфигураций *клетка* и *призма*.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Начальная конфигурация изомера влияет на сценарий плавления кластера при небольших энергиях возбуждения, которые можно отнести к области энергий квазитвердой фазы кластера. Кластер существенное время (порядка сотен пикосекунд) проводит в одном из устойчивых изомеров. Дальнейшее повышение энергии кластера приводит к существенным различиям сценариев плавления в зависимости от использованного потенциала взаимодействия между молекулами. Потенциал TIP4P предсказывает преобладание объемных конфигураций типа *книга*, в то время как потенциал TIP5P — конфигураций *кольцо*. При этом оказывается не существенным, из какой начальной конфигурации происходит разогрев кластера. При энергиях кластера, близких к порогу фрагментации, зависимость от потенциала взаимодействия становится незначительной и в динамике преобладают кольцевые и линейные изомеры. Отметим, что критерии выбора потенциала взаимодействия между молекулами воды в кластере — это вопрос, который остается открытым, а данные, которые касаются структурных изомеров квазжидкой фазы кластера, практически отсутствуют. Недавно полученные экспериментальные результаты показывают, что сетка водородных связей в жидкой воде — это в основном *кольца* и *цепи* [16]. Принимая во внимание этот факт и результаты, представленные в данной работе, можно предположить, что потенциал TIP5P предпочтительнее для описания квазжидкой фазы гексамера воды, хотя не предсказывает трехмерных (объемных) конфигураций для энергий, близких к энергии глобального минимума кластера.

Белега Е.Д. выражает благодарность проф. Н.Ф. Степанову за плодотворное обсуждение результатов данной работы.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 12-07-00783.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry P.C., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. — 2009. — **179**, № 2. — С. 147.
2. *Berry R.S., Beck T.L., Davis H.L., Jellinek J.J.* // Adv. Chem. Phys. — 1988. — **70**, part 2. — P. 75.
3. *Nada H., Erden J.* // J. Chem. Phys. — 2003. — **118**. — P. 7401.
4. *Bosma W.B., Rhodes M.M.* // J. Chem. Phys. — 2002. — **117**. — P. 9286.
5. *Saykally R.J., Wales D.J.* // Science. — 2012. — **336**. — P. 814.
6. *Белега Е.Д., Татаренко К.А., Трубников Д.Н., Черёмухин Е.А.* // Журн. хим. физики. — 2009. — **28(5)**. — С. 79.
7. *Pirzadeh P., Beaudoin E.N., Kusalik P.G.* // Chem. Phys. Lett. — 2011. — **517**. — P. 117.
8. *Verlet L.* // Phys. Rev. — 1967. — **159**. — P. 98.
9. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. — 1983. — **79**. — P. 926.
10. *Mahoney M.W., Jorgensen W.L.* // J. Chem. Phys. — 2000. — **112**. — P. 8910.
11. *Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов.* — М.: Наука, 2003.
12. *Lindemann F.A.* // Physik. Z. — 1910. — **11**. — P. 609.
13. *Kirkpatrick S., Gellat C.D., Vecchi M.P.* // Science. — 1983. — **220**. — P. 671.
14. *Опе О.* // Теория графов. 2-е изд. — М.: Наука, 1980.
15. *James T., Wales D.J., Hernandez-Rojas J.* // Chem. Phys. Lett. — 2005. — **415**. — P. 302.
16. *Zubavicus Y., Graunze M.* // Science. — 2004. — **304**. — P. 974.