

# ИК-СПЕКТРЫ ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ И ЗАТУХАНИЕ КОЛЕБАНИЙ АТОМНЫХ ГРУПП В ВОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

Карговский А. В., Митрофанов В. В.

(Россия, Москва)

*В данной работе рассматривается трансформация колебательного ИК-спектра воды при образовании кластеров из небольшого числа молекул  $H_2O$ . Также исследуется влияние водородных связей на вращательный спектр воды. Методами молекулярной динамики изучается вопрос о затухании колебаний атомных групп в водном окружении. Показано, что такие колебания не являются передемпфированными, как это предсказывает теория Стокса.*

В последние годы большое внимание исследователей привлекает такой экзотичный на первый взгляд объект, как водные кластеры [1,2]. Что это? Красивая модель или реальность? Скорее всего, истина где-то посередине. На данный момент предпочтительной выглядит модель, предполагающая наличие в воде икосаэдрических кластеров, состоящих из 280 молекул. Впервые такая модель была предложена в [3]. Структурными единицами  $\{H_2O\}_{280}$  являются кластеры  $\{H_2O\}_{14}$  и  $\{H_2O\}_{20}$ . Последние были экспериментально обнаружены в водных растворах [4] и газообразном состоянии [5]. Также предполагается возможность существования подобных структур на гидрофобных и белковых поверхностях [6], где плотность воды невелика при достаточно сильных водородных связях. Не так давно в полиоксомолибдатовых кластерах методом рентгеноструктурного анализа был обнаружен кластер  $\{H_2O\}_{160}$ , состоящий из четырех оболочек ( $2 \cdot \{H_2O\}_{20} + 2 \cdot \{H_2O\}_{60}$ ) [7,8].

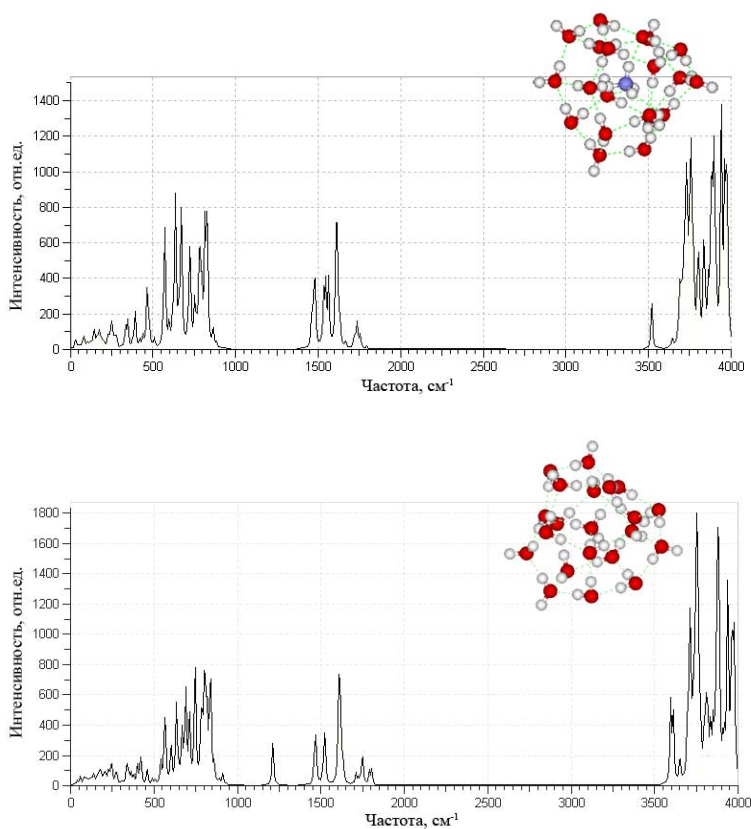


Рис. 1. Колебательные ИК-спектры кластеров  $NH_4^+ \{H_2O\}_{20}$  и  $H_3O^+ \{H_2O\}_{20}$

**Колебательные ИК-спектры водных кластеров.** Целью нашего исследования является получение и выявление характерных особенностей колебательных ИК-спектров водных кластеров, по которым можно было бы судить о присутствии данных кластеров в образце при анализе экспериментальных спектров. Ниже мы приводим спектры для некоторых простейших кластеров. Спектры были рассчитаны с помощью квантово-химического пакета Gaussian 03 [9]. Расчеты выполнены в рам-

ках метода самосогласованного поля в базисе 6-31G\*\* с использованием теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка для учета конформационного взаимодействия.

На рис. 1 изображены спектры двух кластеров -  $H_3O^+\{H_2O\}_{20}$  и  $NH_4^+\{H_2O\}_{20}$ , положительно заряженный ион располагается в центре кластера, обеспечивая большую стабильность структуры. Спектры имеют три характерных области:

- в полосу  $50 - 900 \text{ см}^{-1}$  вносят основной вклад межмолекулярные колебания и либрации за счет водородных связей;
- в  $1450 - 1800 \text{ см}^{-1}$  — деформационные колебания и их комбинации с либрациями
- в  $3500 - 4000 \text{ см}^{-1}$  — симметричные и асимметричные валентные колебания.

В спектре  $H_3O^+\{H_2O\}_{20}$  ярко выражена линия  $\sim 1212 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям гидроксил-иона, что позволяет идентифицировать данный кластер (спектры других додекаэдрических кластеров с ионом в центре  $-NH_4^+\{H_2O\}_{20}$ ,  $Na^+\{H_2O\}_{20}$ ,  $K^+\{H_2O\}_{20}$  — этой особенности лишены).

**Вращательный спектр воды.** Рассмотрим вопрос об изменении вращательных уровней энергии молекулы воды под влиянием соседних молекул. Атомы водорода могут обладать параллельным (орто- $H_2O$ ) или антипараллельным (пара- $H_2O$ ) ядерным спином. Поэтому сразу оговоримся, что мы рассматриваем основное состояние молекулы орто- $H_2O$  (т.к. основное состояние пара- $H_2O$  не допускает вращений [10]). Рассмотрим вопрос об изменении вращательных уровней энергии одной молекулы воды в присутствии второй. Потенциал взаимодействия запишем в виде:

$$U = \int \rho(\vec{r})\varphi(\vec{r})d\vec{r} ,$$

где  $\rho(\vec{r}) = 10e|\Psi(\vec{r})|^2 + \rho_{яо}(\vec{r})$  — плотность заряда молекулы воды, а  $\varphi(\vec{r})$  — потенциал поля, создаваемого второй молекулой.

Вращательный гамильтониан молекулы записывается следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T}_{sp} + \hat{U} .$$

Пусть  $\xi\eta\zeta$  — система координат с осями, направленными вдоль трех главных осей инерции молекулы и вращающаяся вместе с ним. Вращательный гамильтониан:

$$\hat{T}_{gp} = \frac{\hbar^2}{2I_A} \hat{J}_\xi^2 + \frac{\hbar^2}{2I_B} \hat{J}_\eta^2 + \frac{\hbar^2}{2I_C} \hat{J}_\zeta^2,$$

где  $\hat{J}_\xi$ ,  $\hat{J}_\eta$ ,  $\hat{J}_\zeta$  — проекции момента вращения на соответствующие оси;  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  — главные моменты инерции молекулы. Как известно, молекула воды относится к типу асимметричного волчка ( $I_A \neq I_B \neq I_C$ ) и в общем виде вычисление уровней энергии невозможно. Волновая функция волчка с определенным значением  $J$  представляется в виде [11]:

$$\Psi_{JM}^{(n)} = \sum_{k=-J}^J c_k^{(n)} \psi_{JMk}, \quad \psi_{JMk} = i^J \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{kM}^J(\alpha, \beta, \gamma),$$

где  $D_{kM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$  —  $D$ -функция Вигнера [12];  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы Эйлера поворота системы координат, связанной с молекулой, относительно неподвижной системы;  $c_k^{(n)}$  находятся из уравнения  $\hat{T}_{gp} \Psi_{JM}^{(n)} = E_n \Psi_{JM}^{(n)}$ .

Будем искать поправки к энергетическим уровням в рамках теории возмущений первого порядка. Как известно, поправка к  $n$ -ному уровню энергии равна [11]:

$$\Delta E_n = \langle \Psi^{(n)} | \hat{U} | \Psi^{(n)} \rangle.$$

Будем рассматривать вращение «нашей» молекулы относительно второй. Для  $D$ -функций справедливо следующее соотношение [12]:

$$D_{kM}^J(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) = \sum_{M'= -J}^J D_{kM'}^J(A, B, \Gamma) D_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma),$$

где  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  — углы Эйлера поворота первой молекулы относительно неподвижной системы координат;  $A, B, \Gamma$  — углы Эйлера поворота второй молекулы относительно неподвижной системы координат, обозначим их совокупность  $\Omega$ ;  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы Эйлера поворота первой молекулы относительно второй, обозначим их совокупность  $\omega$ .

$$\Psi_{JM}^{(n)} = i^J \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \sum_{k=-J}^J c_k^{(n)} \sum_{M'=-J}^J D_{kM'}^J(A, B, \Gamma) D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma).$$

Потенциал взаимодействия, рассматриваемый как возмущение, зависит от поворота молекул друг относительно друга.  $D$ -функции образуют полную систему функций и, следовательно,

$$U(\omega) = \sum_{J'=0}^{\infty} \sum_{k'=-J'}^{J'} \sum_{M'=-J'}^{J'} \chi_{k'M'}^{J'} D_{k'M'}^{J'}(\omega),$$

$$\chi_{k'M'}^{J'} = \frac{2J+1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta U(\alpha, \beta, \gamma) D_{k'M'}^{J'*}(\alpha, \beta, \gamma),$$

$$\Delta E_n = \frac{2J+1}{8\pi^2} \iint \sum_{k', k''=-J}^J c_{k'}^{(n)} c_{k''}^{(n)*} \sum_{M', M''=-J}^J D_{k'M'}^J(\Omega) D_{MM'}^J(\omega) D_{k''M''}^{J*}(\Omega) D_{M''M}^{J*}(\omega) U(\omega) d\alpha d\Omega.$$

Проинтегрируем по  $\Omega$ . Из ортогональности  $D$ -функций следует, что

$$\Delta E_n = \frac{2J+1}{8\pi^2} \int \sum_{k'=-J}^J |c_{k'}^{(n)}|^2 \sum_{M'=-J}^J D_{MM'}^J(\omega) D_{MM'}^{J*}(\omega) U(\omega) d\omega.$$

В силу условия нормировки и ортонормированности функций  $\Psi_{JMk}$ , получим:

$$\sum_{k'=-J}^J |c_{k'}^{(n)}|^2 = 1 \text{ и } \Delta E_n = \frac{2J+1}{8\pi^2} \sum_{M'=-J}^J \int D_{MM'}^J(\omega) D_{MM'}^{J*}(\omega) U(\omega) d\omega.$$

Для  $D$ -функций выполняются следующие соотношения [12]:

$$D_{MM'}^{J*}(\omega) = (-1)^{M'-M} D_{-M-M'}^J(\omega),$$

$$\int D_{M_1 M_1'}^{J_1}(\omega) D_{M_2 M_2'}^{J_2}(\omega) D_{M_3 M_3'}^{J_3}(\omega) d\omega = (-1)^{M_3-M_3'} \frac{8\pi^2}{2J_3+1} C_{J_1 M_1' J_2 M_2'}^{J_3-M_3} C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{J_3-M_3'}.$$

$C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{J_3 M_3}$  — коэффициент Клебша-Гордона. В силу свойств коэффициентов Клебша-Гордона имеем:

$$\Delta E_n = (2J+1)(-1)^M \sum_{M'=-J}^J (-1)^{M'} \sum_{J'=0}^{2J} \frac{\chi_{00}^{J'}}{2J'+1} C_{JM'J-M}^{J'0} C_{JM'J-M'}^{J'0}.$$

Простым суммированием можно показать, что

$$\Delta E_n = (2J+1) \chi_{00}^0 = \frac{(2J+1)^2}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta U(\alpha, \beta, \gamma).$$

Таким образом, уровни все энергии, отвечающие одному и тому же значению углового момента, смещаются на одну и ту же величину. При переходах с изменением  $J$  на 1, возникает дополнительная линия, смещенная на  $\Delta\Omega = \frac{4J+3}{8\hbar\pi^2} \int U(\omega) d\omega$  относительно основной. Интенсивность этих линий должна быть пропорциональной «концентрации» водородных связей в воде.

**Колебания атомных групп в водном окружении.** Рассмотрим вопрос о добротности колебаний небольших атомных групп в водном окружении. Данная работа продолжает проводимые авторами в последние годы исследования по изучению эффективности работы белков-ферментов [13, 14].

Моделируемая система представляет собой «каплю» из 264 молекул воды, в центр которой помещен двухатомный гармонический осциллятор. Один из атомов этого осциллятора фиксируется в центре «капли», другой остается свободным. Тем самым, мы имеем трехмерный сферически симметричный гармонический осциллятор.

Масса атомов осциллятора выбиралась равной 30 а.е.м., что приблизительно в два раза больше массы молекулы воды. Такой выбор представляется разумным для не очень больших систем, состоящих, как правило, из атомов кислорода, углерода, азота и водорода. Константа жесткости осциллятора изменялась в интервале  $50\text{--}1000 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$ , что соответствует диапазону частот  $10^{12}\text{--}10^{13}$  Гц. Для молекул воды использовалась SP3-модель [15, 16]. Вся система помещалась в термостат NVT с периодическими граничными условиями при температуре  $T = 298 \text{ К}$ .

Численное интегрирование проводилось при помощи алгоритма Verlet с шагом интегрирования 0.2 фс. Компьютерное моделирование выполнено при помощи программы Modur, разработанной KAMA Group совместно с MSU Molecular Design and Modelling Laboratory [17]. Для интерпретации результатов МД расчетов использовалась временная автокорреляционная функция (АКФ) координаты свободного атома осциллятора, которая сравнивалась с ожидаемой зависимостью для броуновского осциллятора [15].

Моделирование проводилось при трех различных комбинациях параметров потенциалов взаимодействия атомов осциллятора с молекулами воды:

1).  $\epsilon^{\text{OSC-O}} = \epsilon^{\text{O-O}} = 0.15 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $\epsilon^{\text{OSC-H}} = \epsilon^{\text{H-H}} = 0.02 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  — нор-

мальное взаимодействие,

2).  $\epsilon^{\text{OSC-O}} = 5\epsilon^{\text{O-O}} = 0.75 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $\epsilon^{\text{OSC-H}} = 5\epsilon^{\text{H-H}} = 0.1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  —

сильное взаимодействие,

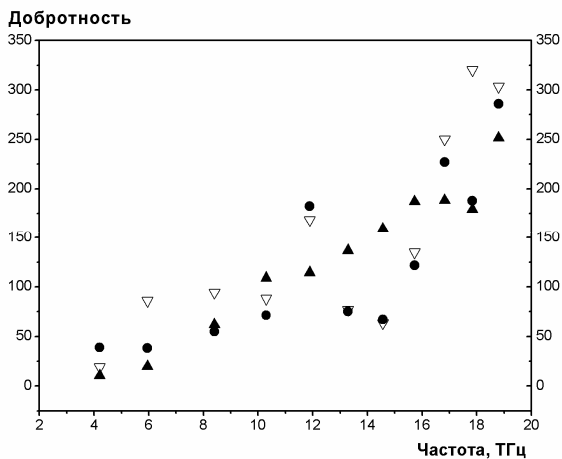
3).  $\epsilon^{\text{OSC-O}} = \frac{1}{5}\epsilon^{\text{O-O}} = 0.03 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $\epsilon^{\text{OSC-H}} = \frac{1}{5}\epsilon^{\text{H-H}} = 0.004 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  —

слабое взаимодействие.

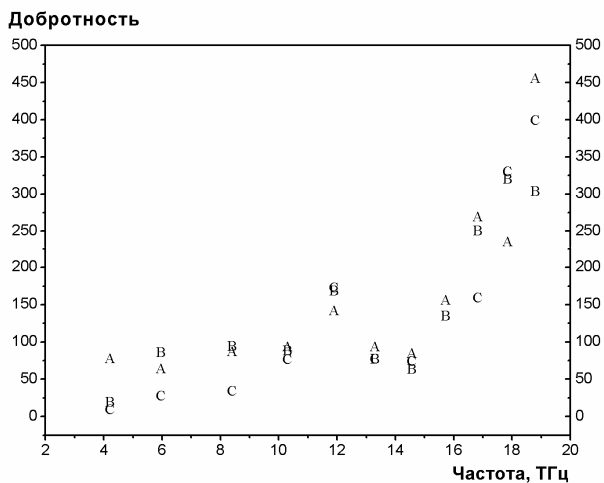
Для каждого случая, согласно теории, изложенной в [15], путем аппроксимации АКФ координаты теоретической зависимости, рассчитывались значения коэффициента трения  $\gamma$  и добротности колебаний  $Q$ , определяемой, как и в линейном случае, по формуле  $Q = m\omega/\gamma$ .

Ниже на рис. 2а,б представлены зависимости добротности атомных колебаний от частоты для трех случаев взаимодействия и трех значений масс атомов осциллятора.

Исторически одним из первых подходов было моделирование воды аргоноподобными сферами, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда-Джонса. На первый взгляд может показаться, что при современной мощности компьютеров такой подход является устаревшим, однако, это не совсем так. Расчет больших систем (например, систем типа «белок-вода») с использованием реальной модели молекулы воды сопряжен с очень большими временами счета, в то время как использование упрощенной модели позволяет получить результат значительно быстрее.



**Рис. 2а.** Зависимость добротности колебаний от частоты для нормального (кружки), сильного (темные треугольники) и слабого (светлые треугольники) взаимодействий



**Рис. 2б.** Зависимость добротности колебаний от частоты для трех значений масс атомов осциллятора: (A)  $m = 30$  а.е.м., (B)  $m = 60$  а.е.м., (C)  $m = 15$  а.е.м



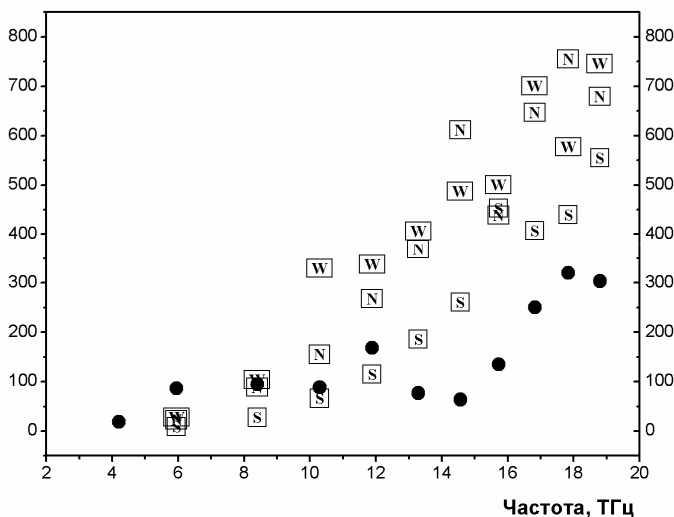
Моделировалась та же самая система — осциллятор в «капле» из 264 молекул воды, однако, все молекулы воды были заменены упругими сферами. Радиус сфер выбирался равным 1.9 Å, из тех соображений, чтобы объем такой сферы приблизительно равнялся объему, занимаемому молекулой воды. Взаимодействие между ними описывалось при помощи потенциала Леннарда-Джонса. Параметры взаимодействия выбирались следующим образом:

- 1).  $U_{\text{OSC-B}}=0.15$  ккал/моль — «нормальное» взаимодействие
- 2).  $U_{\text{OSC-B}}=1.50$  ккал/моль — «сильное» взаимодействие
- 3).  $U_{\text{OSC-B}}=0.02$  ккал/моль — «слабое» взаимодействие

Аналогично рассчитывались серии МД траекторий подвижного атома осциллятора. Из аппроксимации АКФ теоретической зависимостью, рассчитывались значения коэффициента трения  $\gamma$  и добротности колебаний  $Q = m\omega/\gamma$ . Усредненные по десяти реализациям результаты представлены на рис. 3.

Таким образом, из результатов численного моделирования следует, что значения добротностей атомных колебаний в окружении молекул воды в частотном диапазоне  $10^{12} \div 10^{13}$  Гц составляют по порядку величины  $10 \div 450$ . Т.е. колебания не являются передемпфированными, как это предсказывает теория Стокса. При данных значениях параметров они слабо зависят от значений масс атомов осциллятора и интенсивности взаимодействия. Кроме того, как показывают расчеты, модель аргоноподобных сфер дает завышенные в несколько раз значения для добротностей колебаний. Отметим пока лишь, что этот факт требует дальнейшего исследования.

### Добротность



**Рис. 3.** Зависимость  $Q(v)$  для (N) нормального, (S) сильного и (W) слабого взаимодействий. Круги — случай нормального взаимодействия атомов осциллятора с SP3-водой

Авторы выражают благодарность Ю.М. Романовскому и А.Ю. Чикишеву за полезные и плодотворные дискуссии.

Работа частично финансировалась Президентским грантом поддержки научных школ России НШ-2071.2003.4, грантом РФФИ 05-03-32880 и за счет Междисциплинарного проекта МГУ им. М.В. Ломоносова в 2004 – 2005 гг.

### Список литературы:

1. Ludwig R. Water: From clusters to the bulk // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V.40. P.1808–1827.
2. Лобышев В.И., Соловей А.Б., Бульенков Н.А. Компьютерный и модульный дизайн параметрических структур воды // *Биофизика.* 2003. Т.48. С.1011–1021.

3. Chaplin M.F. A proposal for the structuring of water // *Biophys. Chem.* 2000. V.83. P.211–221.
4. Sobott F., Wattenberg A., Barth H.D. and Brutschy B. Ionic clathrates from aqueous solutions detected with laser induced liquid beam ionization/desorption mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectr.* 1999. V.185. P.271–279.
5. Steel E.A., Merz K.M., Selinger A. and Castleman A.W. Mass-spectral and computational free-energy studies of alkali-metal ion-containing water clusters // *J. Phys. Chem.* 1995. V.99. P.7829–7836.
6. Cameron I.L., Kanal K.M., Keener C.R. and Fullerton G.D. A mechanistic view of the non-ideal osmotic and motional behavior of intracellular water // *Cell Biol. Int.* 1997. V.21. P.99–113.
7. Müller A., Bögge H. and Diemann E. Structure of a cavity-encapsulated nanodrop of water // *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V.6. P.52–53.
8. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Roy S. and Berkle A. Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based “Nanosponge”: En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V.41. P.3604–3609.
9. Frisch M.J. et al. Gaussian 03, Revision B.03 — Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
10. Tikhonov V.I. and Volkov A.A. Separation of water into its ortho and para-isomers // *Science.* 2002. V.296. P.2363.
11. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1989. 768с.
12. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука, 1975. 439с.
13. Ebeling W., Schimansky-Geier L. and Romanovsky Yu. (eds.) *Stochastic Dynamics of Reacting Biomolecules.* — Singapore: World Scientific, 2003. 329p.
14. Romanovsky Yu.M., Netrebko A.V. and Chikishev A.Yu. Are the Subglobular Oscillations of Protein Molecules in Water overdamped? // *Laser physics.* 2003. V.13. P.827–838.

15. Шайтан К.В., Сарайкин С.С. О влиянии амплитуды флуктуаций на коэффициент трения броуновского осциллятора в водной среде // Биофизика. 2000. Т.45. С.407–413.
16. Mitrofanov V.VI., Romanovsky Yu.M. and Netrobko A.V. On the structure and dynamics of hydrogen bonds in liquid water// Proc. SPIE. 2004. V.5474. P.29–37.
17. Molecular Dynamic Modeling Package МоDyp© 1.14 built 1a — программа для молекулярно-динамического моделирования. Авторы: К.М. Леонтьев, А.А. Беляков.

## **IR-SPECTRA OF WATER CLUSTERS AND DUMPING OF THE FLUCTUATIONS OF ATOMIC GROUPS IN WATER ENVIRONMENT**

**Kargovsky A. V., Mitrofanov V. V.**

(Russia, Moscow)

*We consider transformation of vibrational IR-spectrum of water owing to formation of clusters from a small number of molecules H<sub>2</sub>O. Also an influence of H-bonds on rotational spectrum of water is considered. By means of molecular dynamics we analyze the problem of the dumping of atomic group fluctuations in water environment. It is shown that these fluctuations are not overdamped as it is predicted by Stokes theory.*