

# Моделирование процесса плавления гексамера воды

Белега Е.Д.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический ф-т,  
Россия, 119992, Москва, Ленинские Горы

elena@phys.chem.msu.ru, edbelega@gmail.com

**Аннотация.** Гексамер воды  $((H_2O)_6)$  привлекает особое внимание исследователей как минимальный элемент льда. До совсем недавнего времени оставался открытым вопрос о наиболее стабильной конфигурации гексамера воды, а именно: является ли она «квазипланарной» или «трехмерной». Усилиями многих исследователей удалось выделить три наиболее устойчивые структуры гексамера воды, которые получили названия «клетка», «книга» и «призма». Но вопрос о том, каким образом плавится кластер, остается открытым. В данной работе представлены результаты моделирования процесса плавления гексамера воды методом молекулярной динамики. Взаимодействие между молекулами воды описывалось аналитическим потенциалом TIP5P. Геометрия изомеров определялась через матрицу связности графа сетки водородных связей. Для регистрации плавления кластера использовался индекс Линдемана, который отображает флуктуации длины связи между атомами. В ходе численного эксперимента обнаружены особенности в поведении индекса Линдемана в зависимости от начальной конфигурации, из которой происходит плавление кластера.

## Ключевые слова

Численный эксперимент динамического типа, метод молекулярной динамики, кластеры молекул воды, плавление гексамера воды, индекс Линдемана, фазовые переходы в системах финитных размеров

## 1 Введение

Метод молекулярной динамики является эффективным инструментом для построения моделей физико-химических процессов на молекулярном уровне. В частности, актуальным остается вопрос о том, каким образом происходит плавление в системах конечного числа частиц. И здесь особый интерес вызывают кластеры молекул воды, начиная с гексамера  $((H_2O)_6)$  как минимального элемента кристалла льда.

Среди исследователей долгое время не было единого мнения, какие же конфигурации отвечают глобальному минимуму энергии гексамера воды. Различные модели, описывающие взаимодействие между молекулами воды, давали принципиально разные структуры изомеров: «квазипланарные» и «объемные». Благодаря усилиям, приложенным исследователями для выяснения этого вопроса, сегодня мы можем утверждать, что наиболее стабильная конфигурация гексамера воды трехмерна и может быть представлена тремя структурами типа «книга», «клетка» или «призма» [1]. Эти данные подтверждены как экспериментально, так и результатами моделирования.

Проведенные ранее численные эксперименты по плавлению малых кластеров воды, включая гексамер, дают некоторое представление о том, каким образом может идти процесс плавления на молекулярном уровне [2,3]. Однако, в них моделировался процесс плавления кластеров молекул воды из кольцевых («квазипланарных») конфигураций. Учитывая данные работы [1], возникает необходимость смоделировать процесс плавления кластера из конфигураций «книга», «клетка» и «призма», что и явилось целью данной работы.

## 2 Методы, модели и подходы

Для описания процесс плавления гексамера воды использовался метод молекулярной динамики. Пусть кластер состоит из  $N_a$  атомов. Введем радиус – векторы  $(\mathbf{r}_i(t))$  и векторы импульсов  $(\mathbf{p}_i(t))$  атомов кластера, где  $i = \overline{1, N_a}$ ,  $t \in [0, t_0]$ ,  $t_0$  – время моделирования траектории. Тогда Гамильтониан такой системы будет представлен в виде:

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

где  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_a})$  – потенциальная энергия взаимодействия частиц в кластере. Система уравнений движения решалась численно по схеме, предложенной в работе [4].

При анализе связанности молекул в кластере использовались следующие критерии водородной связи. Считалось, что водородная связь между молекулами воды существует, если расстояние ( $r_{OH}$ ) между атомами кислорода и водорода разных молекул и угол ( $\varphi_{H\dots OH}$ ), образованный атомом водорода одной молекулы и парой OH другой молекулы, не превышают заданного значения ( $r_{OH} < 2,6 \text{ \AA}$  и  $120^\circ \leq \varphi_{H\dots OH} \leq 180^\circ$  соответственно) [5]. Также кластер рассматривался в связанном состоянии, если эти условия нарушались в течение времени не более 5 пс.

Для описания взаимодействия между молекулами воды применялся аналитический потенциал жесткого типа TIP5P [6], который разработан для температурного интервала, включающего плавление льда.

Процесс плавления изолированного гексамера воды анализировался с помощью индекса Линдемана – динамического параметра, который выражается следующей формулой:

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

где  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами кислорода. Переход из квазитвердого состояния кластера в квазижидкое происходит, если индекс Линдемана превышает пороговое значение ( $\delta(OO) \sim 0.1$ ) [7]. Усреднение ( $\langle \rangle$ ) переменных производилось по 10 траекториям, длина каждой траектории составляла 1нс.

Начальные микросостояния кластера генерировались с помощью метода Монте-Карло по схеме, подробно описанной в работе [2].

Тип изомера гексамера воды определялся через матрицу связности графа сетки водородных связей.

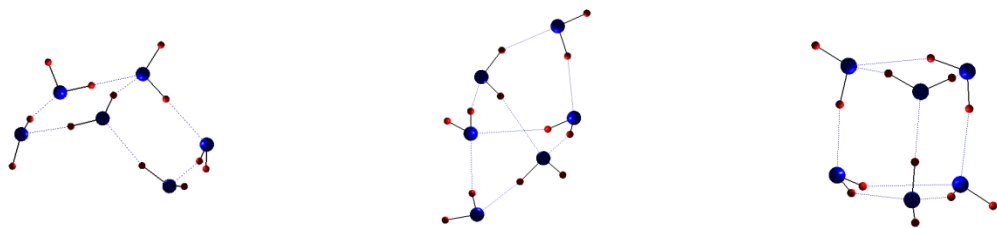
### 3 Результаты и их обсуждение

На Рис. 1 изображены «трехмерные» структурные изомеры, полученные в данной работе и соответствующие локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии (потенциал TIP5P).

«книга» ( $E_{min} = -2.03 \text{ эВ}$ )

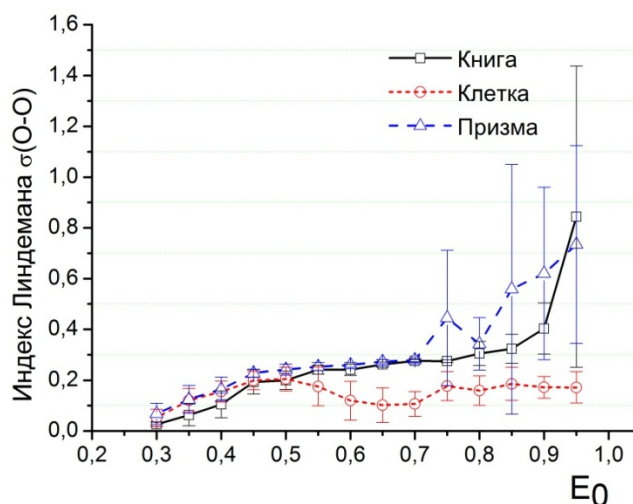
«клетка» ( $E_{min} = -1.97 \text{ эВ}$ )

«призма» ( $E_{min} = -1.99 \text{ эВ}$ )



**Рис. 1.** «Трехмерные» структурные изомеры гексамера воды, соответствующие локальным минимумам ( $E_{min}$ ) потенциальной энергии.

Энергетические зависимости индекса Линдемана при плавлении гексамера воды из разных конфигураций представлены на Рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость индекса Линдемана  $\delta(OO)$  от начальной кинетической энергии  $E_0$  (эВ) кластера для трех структурных изомеров («книга», «клетка» и «призма»).

Опираясь на полученные результаты, можно выделить особенности плавления изолированного гексамера воды из разных начальных конфигураций. Структурные изомеры «книга» и «призма» показывают монотонный рост индекса Линдемана вплоть до энергий начального возбуждения  $E_0$  кластера, при которых происходит его распад. Большие ошибки в оценке индекса Линдемана соответствуют  $E_0$ , при которых зафиксирована фрагментация кластера. Особый интерес вызывает конфигурация кластера «клетка», для которой обнаружено немонотонное поведение индекса Линдемана при увеличении  $E_0$ . Превышение порогового значения  $\delta(OO) \sim 0.1$  при  $E_0 > 0.4$  эВ означает, что расстояние между атомами кислорода увеличилось и кластер претерпевает плавление. Однако, увеличение  $E_0$  от 0.5 эВ до 0.7 эВ приводит к уменьшению индекса Линдемана и, соответственно уменьшению расстояния между атомами кислорода. Дальнейшее увеличение начальной энергии кластера не приводит к резкому скачку  $\delta(OO)$ , а фрагментация кластера фиксируется практически при  $\delta(OO) \sim 0.1$ .

## 4 Выводы

Численный эксперимент по изучению процесса плавления изолированного гексамера воды, проведенный с помощью метода молекулярной динамики, позволяет сделать следующие выводы. Характеристики плавления кластера связаны с тем, в какой начальной конфигурации он был приготовлен. Немонотонность в поведении индекса Линдемана – параметра, по которому фиксируется порог плавления кластера, позволяет особо выделить структурный изомер типа «клетка» - как элементарную ячейку для дальнейшего изучения плавления льда на молекулярном уровне. Возможно, что температурная особенность плотности воды в области плавления льда связана с изомеризацией надмолекулярных структур, сетка водородных связей которых подобна структуре типа «клетка», рассмотренной в данной работе.

## 5 Список литературы

- [1] R. J. Saykally and D. J. Wales: Pinning Down the Water Hexamer. *Science*, 336: 814-815, 2012.
- [2] Е.Д. Белега, К.А. Татаренко, Д.Н. Трубников, Е.А. Черёмухин: Динамика процесса изомеризации гексамера воды. *Журнал Хим. Физики*, 28(3): 79-84, 2009.
- [3] P. Pirzadeh, E.N. Beaudoin, P.G. Kusalik: Structural evolution during water crystallization: Insights from ring analysis. *Chem. Phys. Lett.*, 517: 117-125, 2011.
- [4] L. Verlet: Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159: 98-103, 1967.
- [5] Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет: Отв. Ред. А.М. Кутепов.: Наука, 2003.
- [6] M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen: A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, 112(20): 8910-8922, 2000.
- [7] W.B. Bosma, M.M. Rhodes: Molecular dynamics simulations of structural transitions and phase coexistence in water pentamers. *J. Chem. Phys.*, 117: 9286-9292, 2002.