

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ

ВО ВНУТРЕННЕЙ
ДИНАМИКЕ

МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ

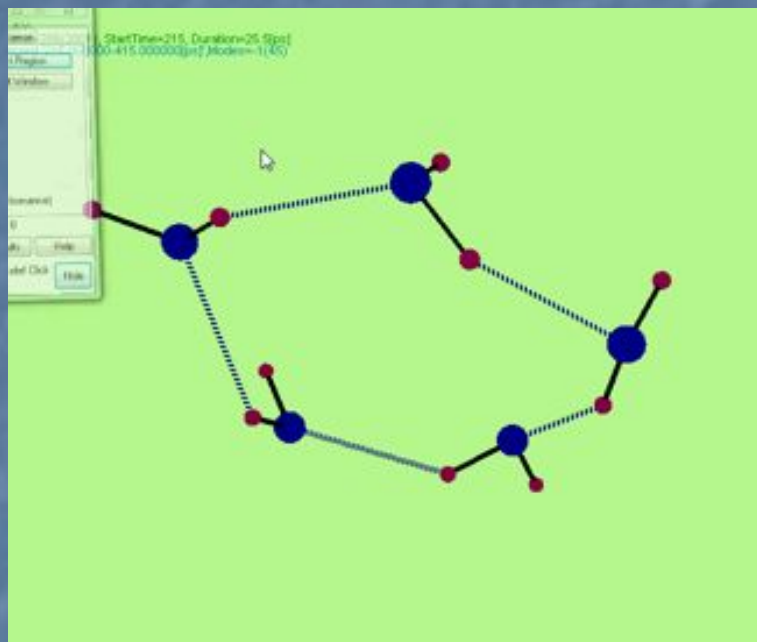
Внутренняя динамика слабосвязанных атомных и молекулярных кластеров

ОСНОВНЫЕ ТРУДНОСТИ

Многомерность фазового пространства, в котором рассматривается движение модели

Нелинейность потенциала взаимодействия:
невозможность применить стандартные подходы, основанные на представлении нормальных мод

Пример системы с коллективными степенями свободы



Концептуальные вопросы

- Вода: Континуум или смесь кластеров разных размеров?
- Water is H₂O, hydrogen two parts, and oxygen one. But there is also a third thing, that makes it water. And no one knows what that is (I believe God knows)

D. H. Lawrence

Коллективные моды в кластерах воды

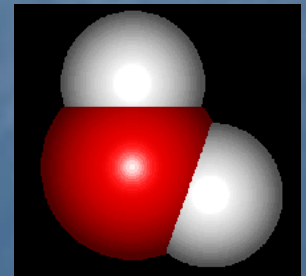
- **Фундаментальная проблема:**
Коллективные эффекты в кластерах воды
- **Конкретная научная задача:**
Динамика сетки водородных связей

Модели взаимодействия в воде

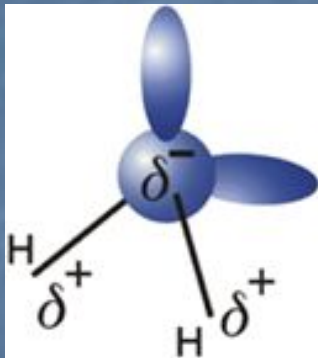
Выбор модели, используемой в расчетах

Анализ литературных данных
показывает, что на данный момент

**НЕ СУЩЕСТВУЕТ
УНИВЕРСАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ВОДЫ,
ОПИСЫВАЮЩЕЙ ВСЕ ЕЕ СВОЙСТВА**

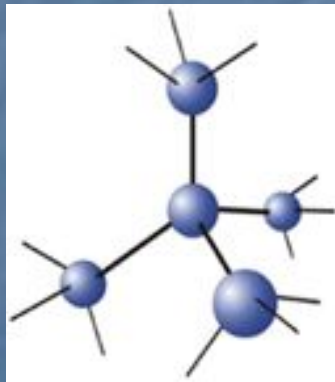


Модели взаимодействия в воде



Молекула воды

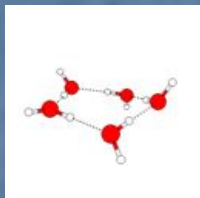
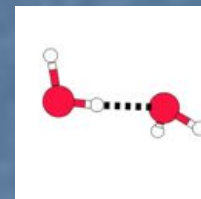
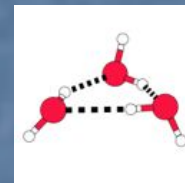
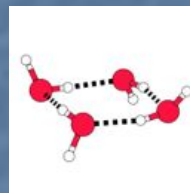
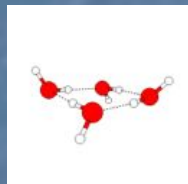
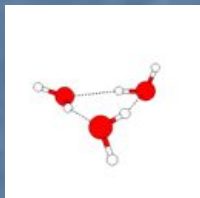
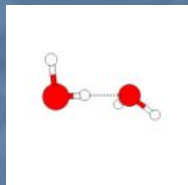
Обозначения отражают распределения зарядов, характеризующих свойства полярности молекулы воды, а "лепестки" обозначают электронные облака двух неподеленных электронов атома кислорода



Образование кластера на основе тетраэдрической модели

Молекула воды, полностью реализовавшая свои центры образования водородных связей с окружающими четырьмя молекулами воды.

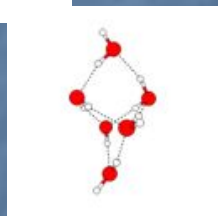
Геометрия структурных изомеров



TIP4P1 (H2O)_N
D. J. Wales and
M. P. Hodges,

Chem. Phys. Lett.,

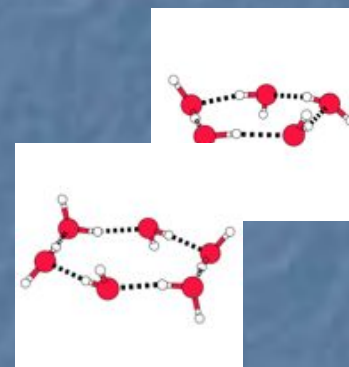
286, 65 (1998)



TIP5P1 (H2O)_N

T. James,
D.J. Wales and
J. Hernández-Rojas,

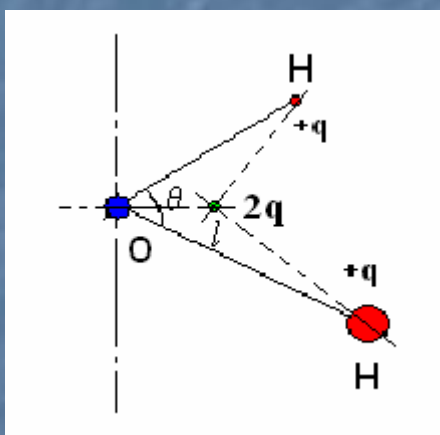
Chem. Phys. Lett.,
415, 302 (2005)



Группа исследователей под руководством проф. R. Saykally (<http://www.cchem.berkeley.edu/rjsgrp/>) в 1992 г. расшифровала строение тримера, в 1996 г. – тетрамера и пентамера, позже -гексамера воды методами лазерной спектроскопии.

Модельные потенциалы взаимодействия

TIP4P

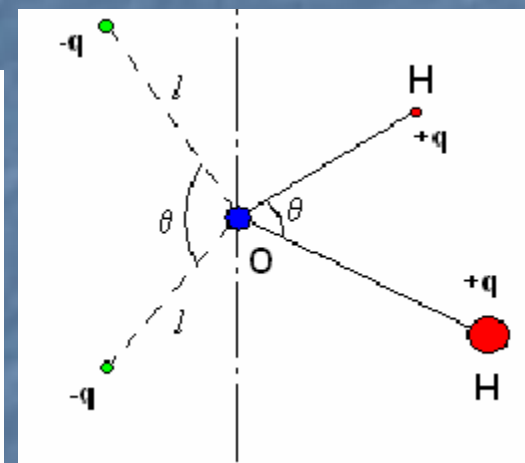


$$U(1, 2) = U_{LJ}(r_{12}) + U_{el}(1, 2).$$

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

$$U_{el}(1, 2) = \sum_{i,j=1}^4 \frac{q_i(1)q_j(2)}{4\pi\epsilon_0 d_{ij}(1, 2)}$$

TIP5P

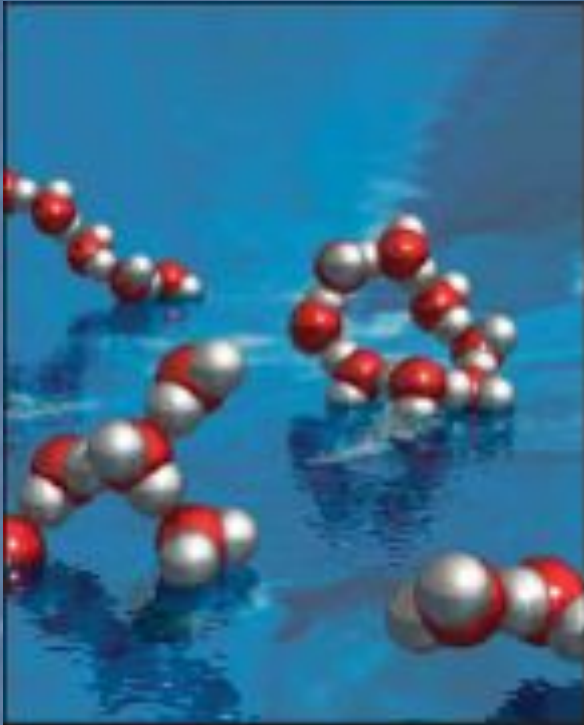


4-х точечный потенциал

5-и точечный потенциал

M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen, J. Chem. Phys. 112 (2000) 8910.

Полимероподобные кластеры воды



Экспериментально показано [1,2], что кластеры воды представляют собой линейные цепочки и циклы, имея при этом нестабильную полимероподобную структуру. Показано, что большинство молекул воды имеет две водородные связи в противовес теоретической тетраэдрической структуре кластеров.

1. Y. Zubavicus, M. Graunze "New Insights into the Structure of Water with Ultrafast Probes" // Science, 2004, v.304, pp.974-976.
2. Ph. Wernet, D Nordlund, et al. "The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water" // Science, 2004, v.304, pp.995-999.

Коллективные моды в кластерах воды

■ МЕТОДЫ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

МОНТЕ-КАРЛО

МЕТОД ЭФФЕКТИВНЫХ МОД

Метод эффективных мод

- Импульсное подпространство
- Координатное подпространство

Белега Е.Д., Рыбаков А.А., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Эффективная размерность фазовой траектории в задаче визуализации эволюции динамической системы. Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2002. Т. 42. № 12. с. 1891-1898.

Метод эффективных мод движения в импульсном подпространстве

Движение системы в многомерном фазовом пространстве представляется в виде линейного разложения на ортогональные составляющие – моды движения

$$\mathbf{p}(t) = \sum_{k=1}^n (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}(t)) \mathbf{e}_k$$

Первые m эффективных мод в среднем по времени содержат больше кинетической энергии, чем любые другие m мод, полученных с помощью линейного разложения с использованием произвольного ортогонального базиса.

Метод эффективных мод: импульсное подпространство (основные формулы)

$$\mathbf{p}_j = \sum_{k=1}^n \lambda_k \mathbf{g}_k^j \mathbf{e}_k.$$

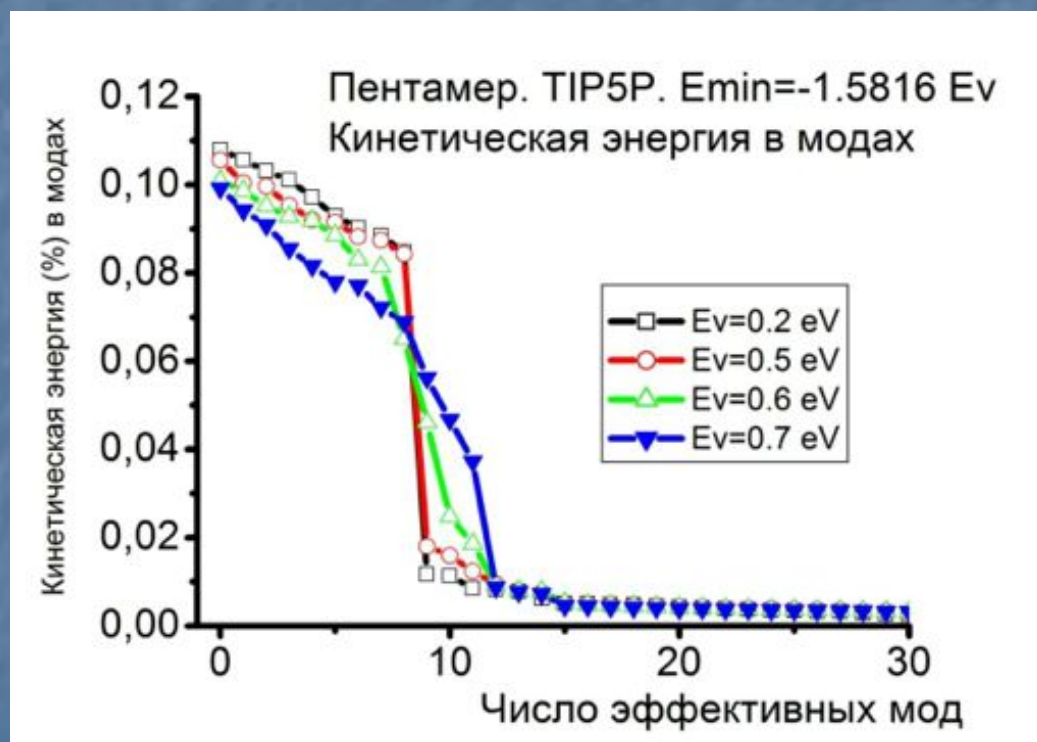
$$\lambda_k, \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$$

$$\eta_k = \frac{\lambda_k^2}{\sum_{k=1}^n \lambda_k^2},$$

$$E_k(t_j) = \lambda_k^2 (\mathbf{g}_k^j)^2 \sum_{i=1}^{N_A} \frac{(e_i^k)^2}{2m_i},$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{\lambda_k^2}{2N_T} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{(e_i^k)^2}{m_i},$$

Число коллективных мод в динамике пентамера воды



Введено эффективное число мод

$$n_{eff} = \exp \left(- \sum_{k=1}^n \theta_k \ln \theta_k \right), \quad \theta_k = \frac{\langle E_k \rangle}{\sum_{k=1}^n \langle E_k \rangle},$$

Эффективное число мод

n_{eff}

Физический смысл – степень равномерности кинетической энергии по коллективным модам.

Используется при оценке внутренней температуры кластера, учитывает число активных мод.

Эффективное число мод n_{eff}

отражает равномерное распределение кинетической энергии по внутренним степеням свободы

170

E.D. Belega et al / Chemical Physics Letters 496 (2010) 167–171

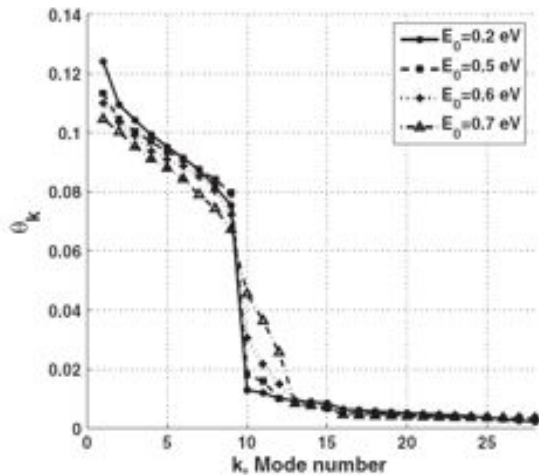


Fig. 1. Time-averaged weight θ_k of the k th mode depending on the initial kinetic energy E_0 .

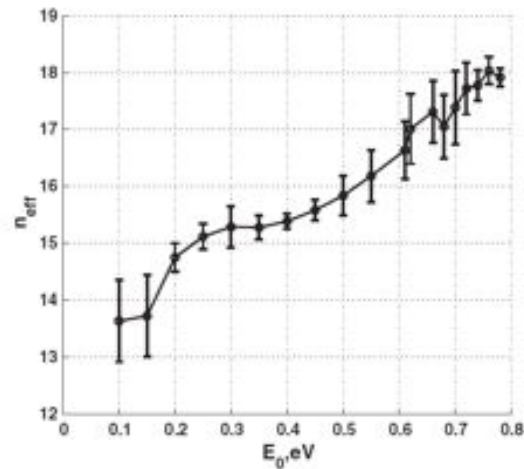


Fig. 3. The number of effective modes at different initial kinetic energies E_0 for the water pentamer.

$$n_{eff} = \exp\left(-\sum_{k=1}^n \theta_k \ln \theta_k\right), \quad \theta_k = \frac{\langle E_k \rangle}{\sum_{k=1}^n \langle E_k \rangle},$$

Зависимость внутренней температуры от энергии возбуждения кластера

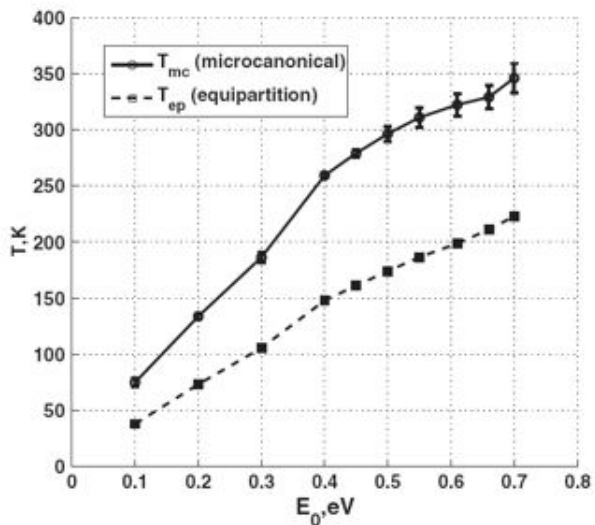


Fig. 4. Dependence of the temperature of the water pentamer on the initial kinetic energies E_0 . The values T_{mc} and T_{ep} are calculated using formula (1) with $n_g = n_{ef}$ and n_{int} respectively.

Зависимость внутренней (микроканонической) температуры от энергии возбуждения кластера

$$T = \frac{2 \langle E \rangle}{k_B n_{df}},$$

T_{mc} (microcanonical)

Оценена с учетом активных коллективных мод

$$n_{eff} = \exp \left(- \sum_{k=1}^n \theta_k \ln \theta_k \right), \quad \theta_k = \frac{\langle E_k \rangle}{\sum_{k=1}^n \langle E_k \rangle},$$

T_{ep} (equipartition)

Оценена в предположении равнораспределения энергии по внутренним степеням свободы

$$n_{stat} = 3N_A - Q - 6,$$

Внутренняя температура и квазифазы кластера

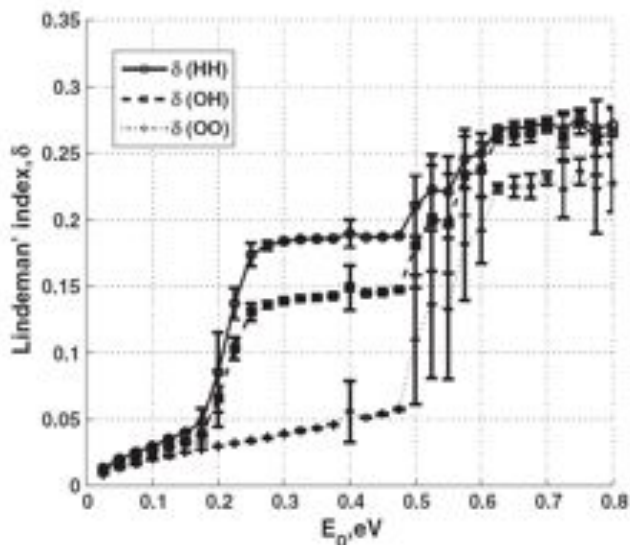


Fig. 2. Lindemann parameter at different initial kinetic energies E_0 for the water pentamer; $\delta(H-H)$, $\delta(O-H)$, and $\delta(O-O)$ are the Lindemann parameters for fluctuations in the distances between hydrogen atoms, atoms of hydrogen and oxygen, and oxygen atoms, respectively.

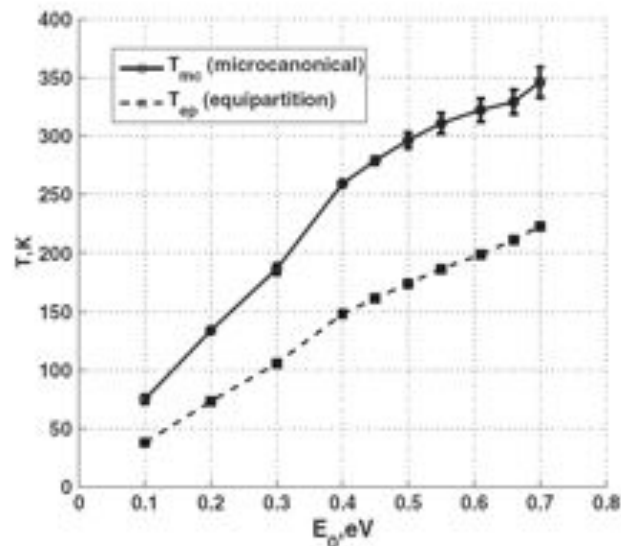


Fig. 4. Dependence of the temperature of the water pentamer on the initial kinetic energies E_0 . The values T_{mc} and T_{ep} are calculated using formula (1) with $n_H = n_O$ and n_{OH} respectively.

Оценены области внутренних температур для квазифаз кластера. Квазифаза устанавливается по значению индекса Линдемана ($L(O-O) > 0.1$ - «квазижидкая» фаза кластера от $T_{mc} \sim 300K$).

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

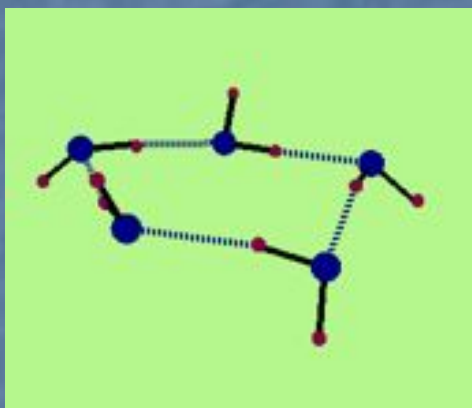
Результаты

Изучение коллективных мод движения в кластерах воды позволяет сделать следующие выводы:

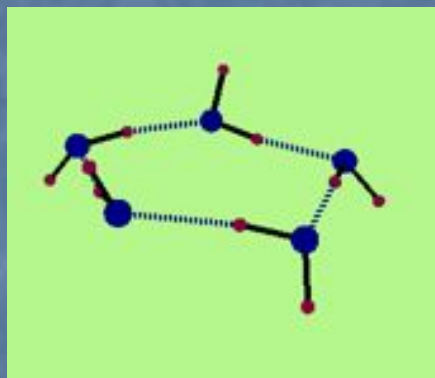
- Начальная энергия возбуждения кластера неравномерно распределяется по коллективным модам
- Существует взаимодействие между модами, которое связано с перестройкой сетки водородных связей
- *Elena D. Belega, Evgeny A. Cheremukhin, Pavel V. Elyutin and Dmitry N. Trubnikov. On the definition of the microcanonical temperature of small weakly bound molecular clusters. Chemical Physics Letters. Volume 496, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 167-171.*

Эффективные моды в координатном подпространстве

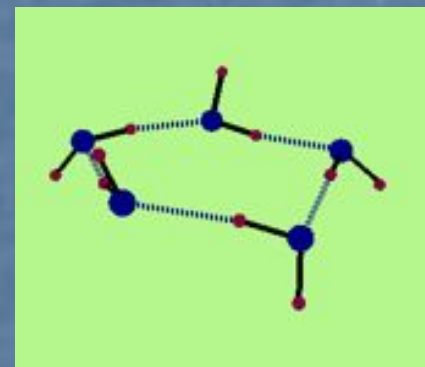
- Небольшое возбуждение $E_{v_0} = 0.2$ эВ



1. Движение как целого



2. Движение в основной моде

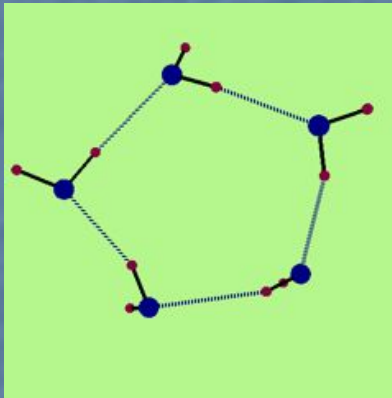


3. Движение в первых двух модах

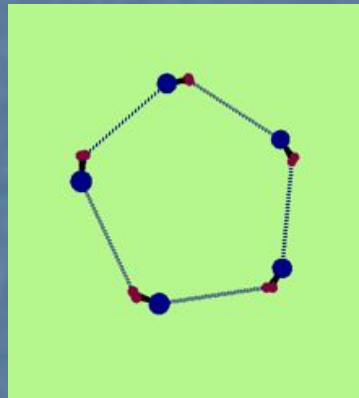
Движение в модах

■ Возбуждение

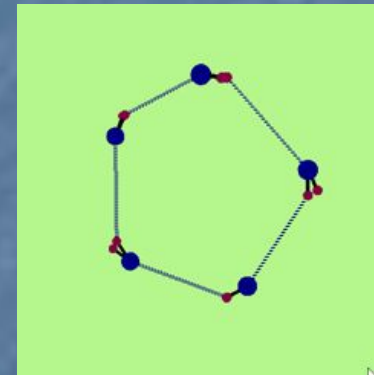
$$E_{v_0} = 0.6 \text{ эВ}$$



1. Движение как целого



2. Движение в основной моде



3. Движение в первой и третьей модах

- *Так как невозможно зафиксировать структуры в воде, ищут другие подходы, в том числе изучают частотные характеристики спектров поглощения воды и кластеров воды*

Закономерности динамики сетки водородных связей

- Задача:
- Частотные характеристики главных мод (частоты коллективных колебаний частиц в кластере)

Частоты колебательных спектров в кластерах воды и в жидкой воде

В кластерах

- До 200 см^{-1} (сетка водородных связей)
- Около 800 см^{-1} (колебания свободных от ОН-связи водородов)
- В области 1500 см^{-1} (внутримолекулярные колебания)
- В районе 3500 см^{-1} (внутримолекулярные колебания)

Вода

- (IR спектры поглощения)
- Ниже 1000 см^{-1}
- $1500\text{-}1700\text{ см}^{-1}$
- $3000\text{-}4000\text{ см}^{-1}$
При комнатной температуре

Экспериментальные данные для льда и жидкой воды

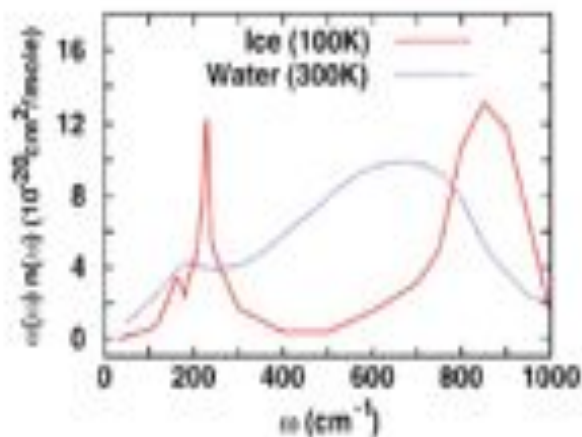


FIG. 1. (Color online) Experimental far-IR absorption spectra of ice and liquid water. Data are taken from Bertie *et al.* for ice (Ref. 23) and Robertson *et al.* for liquid water (Ref. 24).

Рис. представлен в работе

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 128, 214506 (2008)

²³J. E. Bertie, H. J. Labb, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* 50, 4501 (1969).

²⁴C. W. Robertson, B. Curnutte, and D. Williams, *Mol. Phys.* 26, 183 (1973).

Расчетный спектр для димера воды

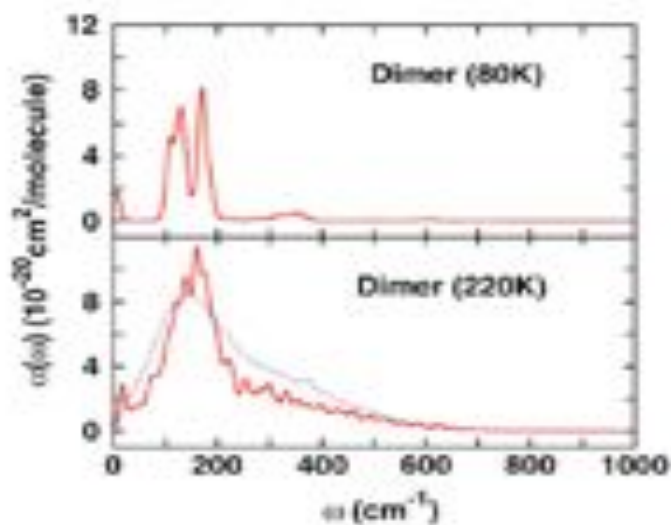
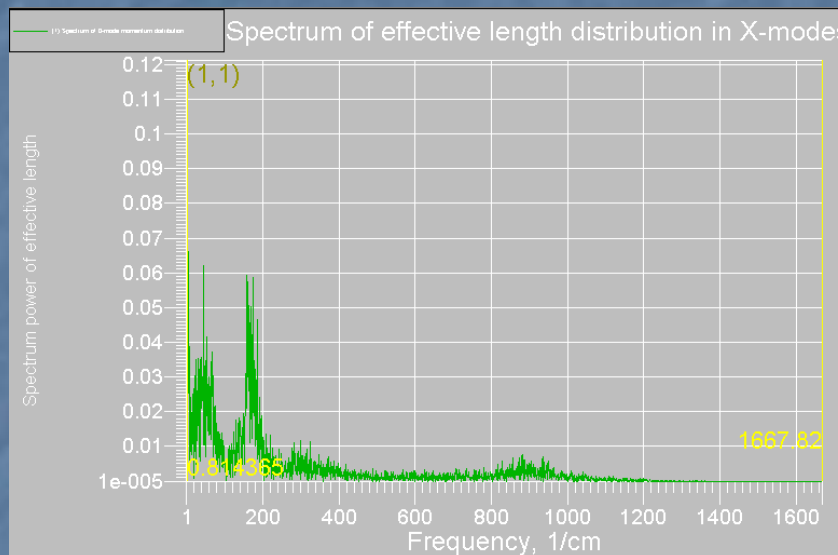
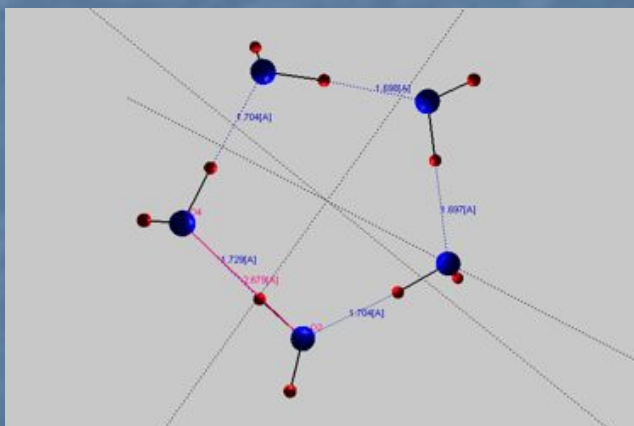


Рис. представлен в работе

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 128, 214506 (2008)

FIG. 3. (Color online) Calculated far-IR absorption spectra per molecule for the dimer. The spectrum obtained by Scribano and Lafontotier (Ref. 26) (dotted line) is also shown, for the comparison.

Структурные изомеры в пентамере воды. Кольцо-1



Колебательный спектр первой моды

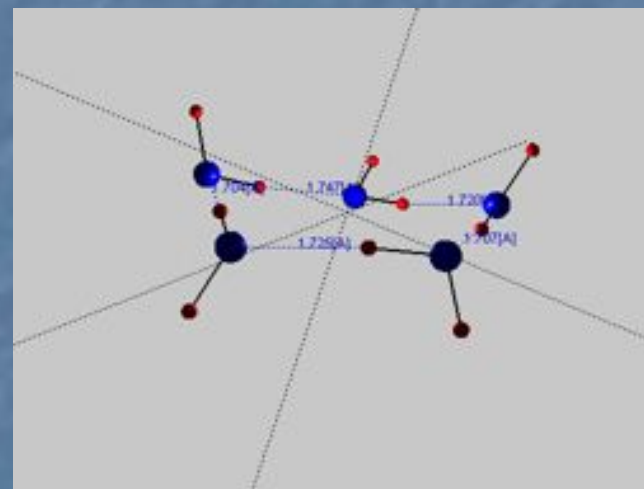
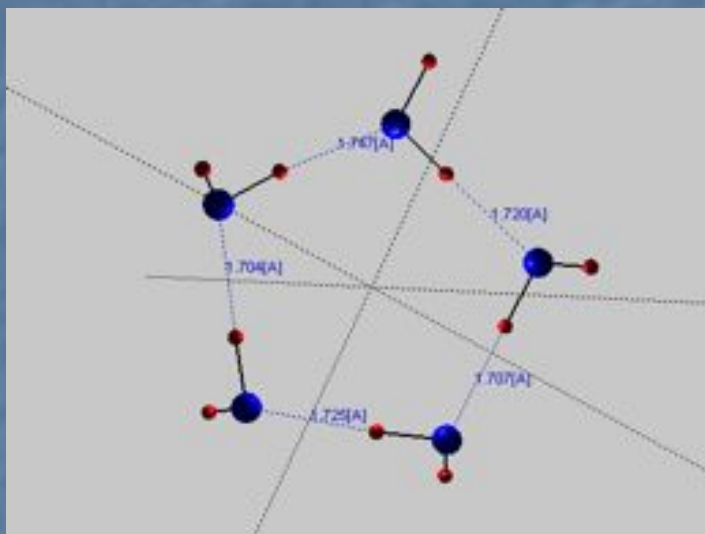
$E=0,45$ эВ, время жизни кластера – десятки пикосекунд.

$E_{полн}=-1,2027$ эВ.

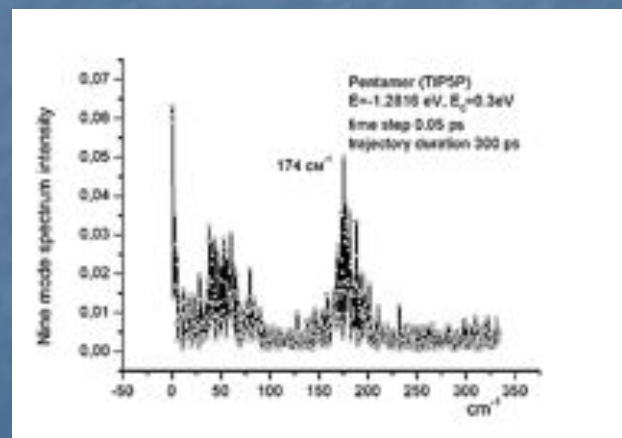
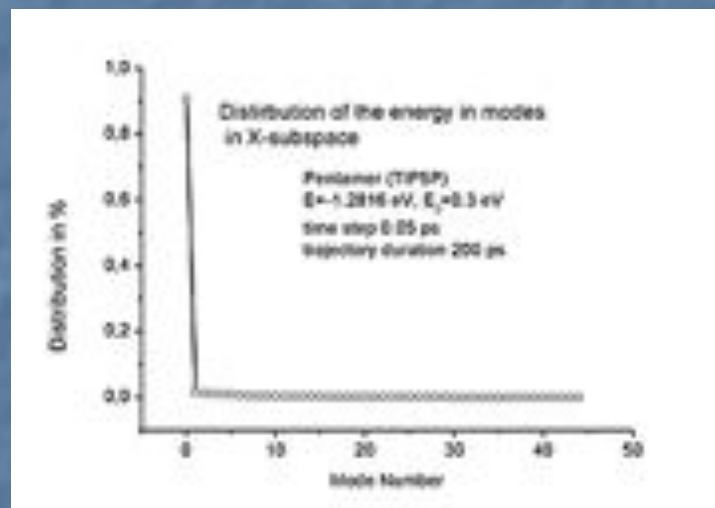
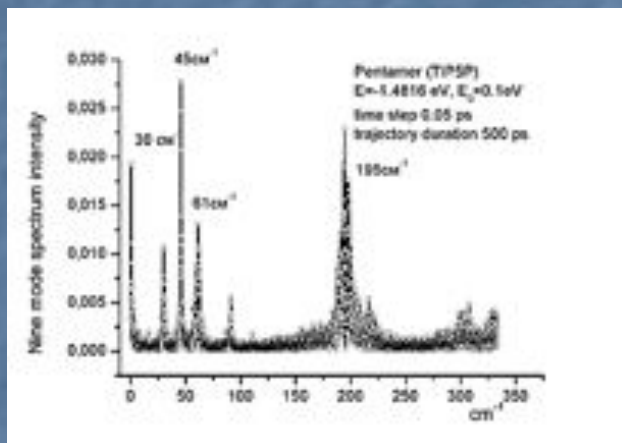
Область с 200 $см^{-1}$ сдвигается к меньшим частотам (пик около 162 $см^{-1}$).

По экспериментальным данным частота колебаний водородной связи в димерах воды около 155 $см^{-1}$.

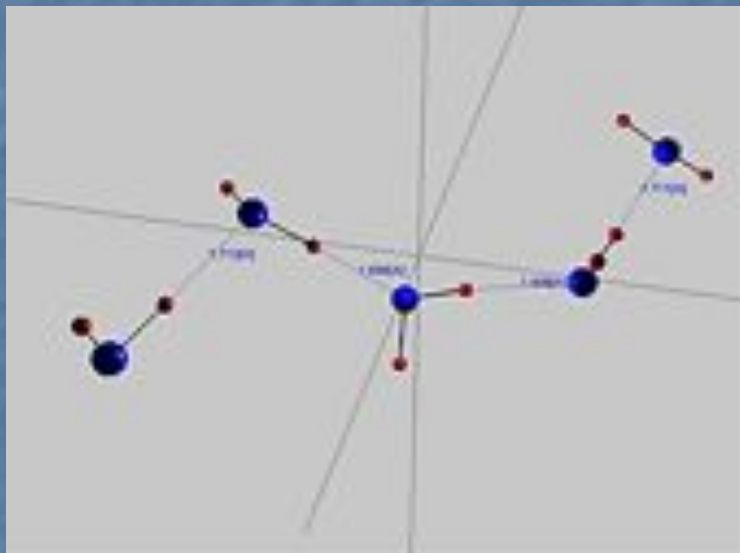
Структурные изомеры в пентамере воды. Кольцо-2



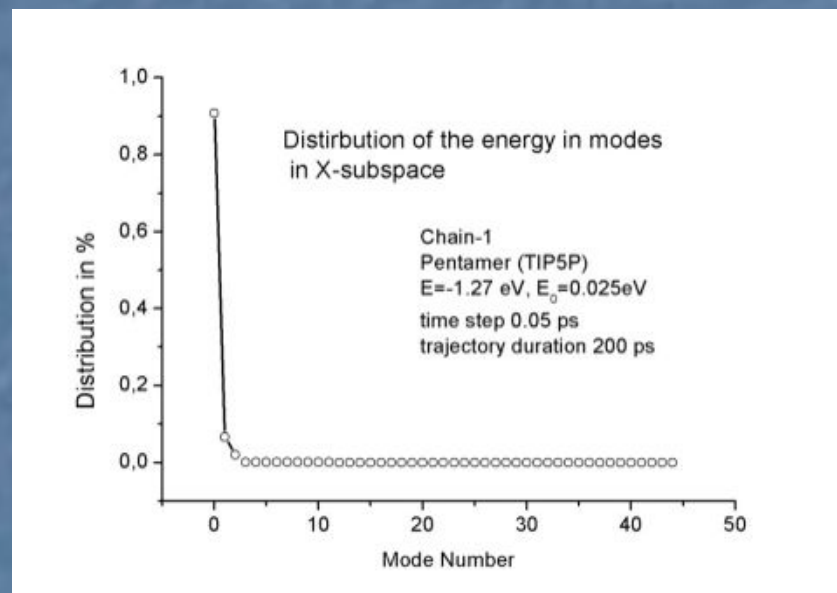
Спектр главной моды в пентамере воды. Кольцо-2



Структурные изомеры в пентамере воды. Цепь

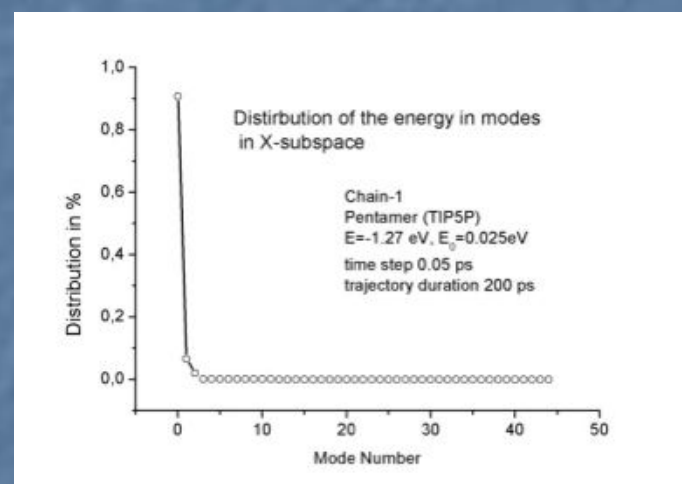
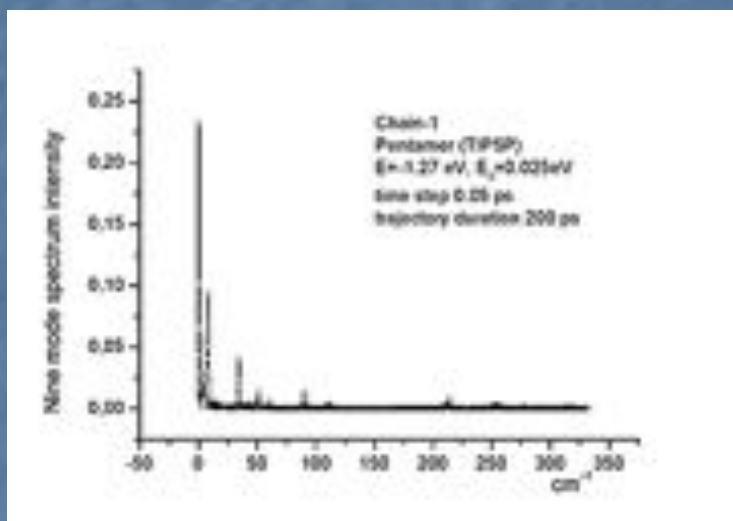


$E_{min} = -1.295 \text{ eV}$



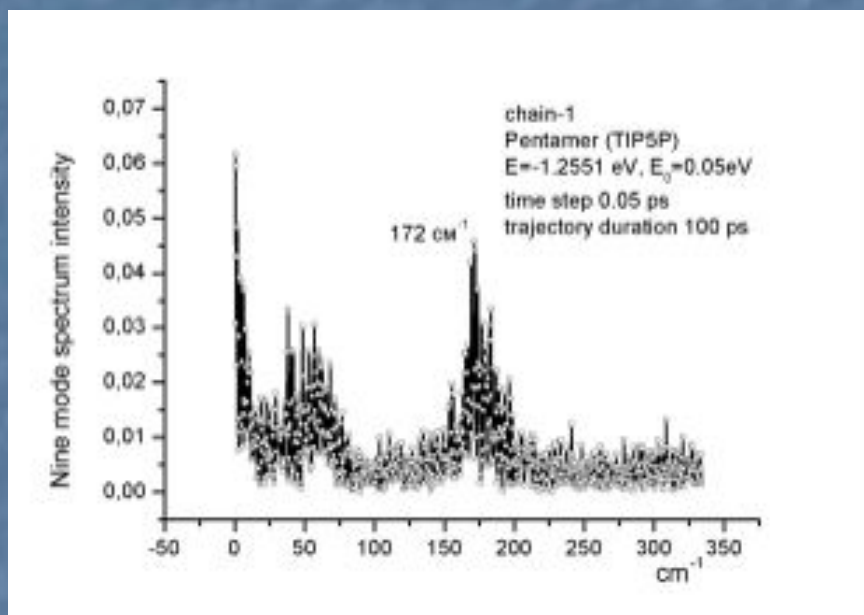
Добавляем 0,025eV

Спектр главной моды в пентамере воды. Цепь



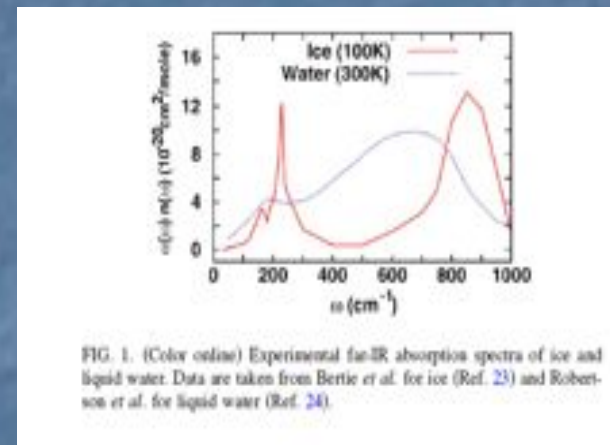
Как только в координатном подпространстве появляется еще одна плоскость, в которой происходит коллективное движение частиц, полоса с 200 см⁻¹ исчезает.

Спектр главной моды в пентамере воды. Цепь



Если при возбуждении кластера из конфигурации «цепь» не происходит его фрагментации, то происходит изомеризация в конфигурацию «кольцо», с появлением области в 200 см⁻¹.

- Изучение коллективных мод движения в кластерах воды позволяет выдвинуть гипотезу:
- Область $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ связана с коллективным движением молекул воды в плоскости (синхронное растяжение сетки водородных связей) и характерна для **кольцевых конфигураций кластера**.



Благодарности

Д.х.н., проф. Д.Н. Трубников
Д.ф.-м.н., проф. А.И. Чуличков
к.ф.-м.н., доцент П.В. Елютин



К.ф.-м.н
А.А. Рыбаков



К.х.н
Д.А. Бохан



К.ф.-м.н
Е.А. Черёмухин

Спасибо за внимание!



Ломоносовские чтения 2012
Белега Е.Д.