

Ангармонические колебательные резонансы в малых водных ассоциатах

А. В. Карговский^{1,а}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
физический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2

E-mail: ^аkargovsky@yumr.phys.msu.su

Получено 20 июня 2008 г.,
после доработки 11 мая 2009 г.

Выполнен численный расчет структур и колебательных спектров малых структурных фрагментов воды на основе решения молекулярного уравнения Шредингера в рамках теории функционала плотности с гибридными функционалами B3LYP, X3LYP. Обсуждаются спектральные особенности и эволюция свойств водородных связей в кластерах с увеличением размера. Определены характеристики колебательно-вращательных гамильтонианов и ангармонические резонансы Ферми и Дарлинга–Деннисона в малых водных ассоциатах. Полученные результаты могут быть использованы для расчетов воды и процессов в активных центрах ферментов, протекающих при участии молекул воды, комбинированными методами квантовой химии и молекулярной динамики.

Ключевые слова: колебательные спектры, водородные связи, водные ассоциаты

Anharmonic vibrational resonances in small water clusters

A. V. Kargovsky¹

¹Moscow State University, Physical Faculty, MSU, 1, building 2, GSP-1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia

Abstract. — Numerical calculations of structures and vibrational spectra of small water clusters are performed by solution of the molecular Schrodinger equation in the density functional theory framework using B3LYP and X3LYP hybrid functionals. Spectral features and evolution of hydrogen bond properties in clusters with their size increasing are discussed. The vibrotational Hamiltonian parameters and Fermi and Darling–Dennison anharmonic resonances in small water oligomers are determined. Obtained results may be used in quantum mechanics/molecular dynamics simulations of water and processes in active site of enzyme.

Key words: vibrational spectra, hydrogen bonds, water clusters

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2009, vol. 1, no. 3, pp. 321–336 (Russian).

Введение

Вода имеет фундаментальное значение для жизни и играет важную роль во многих биологических и химических системах. Хотя вода — наиболее распространенное соединение на Земле, это отнюдь не простая жидкость. Вода обладает уникальным набором аномальных физических и химических свойств, обусловленных ее способностью к образованию сильно полярных водородных связей. Благодаря этим связям молекулы воды могут объединяться в комплексы разного размера. В последние годы исследованиям структурных и энергетических свойств малых водных комплексов уделяется значительное внимание, в большей степени связанное со значимостью этих соединений как составных элементов конденсированной фазы воды.

Динамические свойства воды внутри клетки в значительной мере отражают состояние клеточных структур [7]. Также вода участвует в изменении конформации глобулярных белков, функционирование которых связано с их конформационной подвижностью, зависящей от присутствия воды.

Воздействие воды на структуру белков имеет двойственный характер — это гидрофобное взаимодействие, стабилизирующее структуру глобулярных белков, и разрыхляющее их структуру воздействие за счет конкуренции молекул воды за водородные связи между NH- и CO-группами полипептидной цепи [1]. Поскольку энтальпии образования водородных связей между указанными группами напрямую или через молекулы воды практически не отличаются, молекулы воды могут конкурировать за водородные связи между пептидными группами белка, эффект которых проявляется, в частности, в том, что значительно увеличивается степень спирализации глобулярных белков при их переносе из воды в органические растворители, водородные связи которых с пептидными группами белка слабее [8]. Внутри белка количество молекул воды сравнительно невелико — они могут являться как неотъемлемой частью пространственной структуры, заполняющей свободные полости, так и активно воздействовать на изменение конформации белка в ходе биологических реакций.

Интерес к малым водным кластерам вызван не только возможностью их использования в качестве модельных систем для описания свойств объемного вещества. Как было показано, димер воды играет важную роль в поглощении инфракрасного излучения в атмосфере Земли. Это послужило толчком к интенсивному исследованию комплексов воды методами спектроскопии высокого разрешения. Однако из-за роста числа линий кластеров в рассматриваемом диапазоне интерпретация тех или иных спектральных компонент является затруднительной, а порой и невозможной. В этой ситуации становится очевидной необходимость использования численного моделирования спектров водных ассоциатов.

В молекулярных спектрах может иметь место специфический эффект, получивший название ангармонического резонанса [4]. Может оказаться, что два колебательных уровня многоатомной молекулы, принадлежащие к различным колебаниям (или комбинациям колебаний), в гармоническом приближении имеют одинаковую или почти одинаковую энергию. При учете ангармоничности различные моды молекулы перестают быть независимыми, что приводит, если такие уровни энергии относятся к одному и тому же типу симметрии, к «перемешиванию» собственных функций соответствующих состояний и расталкиванию уровней. Одновременно может происходить частичное или полное выравнивание интенсивностей полос поглощения, образующихся при переходах на такие уровни энергии. Изменения в интенсивностях таких полос по сравнению с гармоническим приближением особенно велики при точном резонансе, т. е. когда уровни энергии в гармоническом приближении совпадают.

Исследование ангармонических резонансов дает дополнительную информацию о потенциале взаимодействия молекул воды, что, в свою очередь, может оказаться полезным при исследовании биологических систем комбинированными методами квантовой и молекулярной механики, учитывая роль воды в ферментативных реакциях.

В данной работе теоретически исследуются ангармонические резонансы Ферми и Дарлинг–Деннисона в малых водных ассоциатах. Оказывается, что большинство из них реализуются между модами межмолекулярных колебаний, а дополнительное расталкивание колебательных уровней варьируется в пределах от долей до десятков см^{-1} .

Метод расчета

Стационарное молекулярное уравнение Шредингера рассматривалось в приближении Борна–Оппенгеймера. Уравнение Шредингера для электронной подсистемы решалось в рамках теории функционала плотности [22]. В [5] было показано, что для расчета геометрических характеристик и оптических спектров водных кластеров подходят гибридные функционалы плотности B3LYP [11], X3LYP [31], сравнимые по точности с корреляционными методами, но более быстрые.

Для адекватного описания электрических свойств водородосвязанных систем необходимо использовать базисы, включающие поляризационные (с большим значением углового момента, нежели основное состояние атома) и диффузные (более «размазанные», с меньшим значением показателя экспоненты) функции. В вычислениях мы использовали корреляционно-согласованные трех- и четырехэкспонентные базисы aug-cc-pVTZ (72 базисные функции на молекулу воды) и aug-cc-pVQZ (117 функций) с диффузными функциями [29]. Все расчеты выполнены с помощью квантово-химических пакетов GAUSSIAN 03 [19] и PC GAMESS [3] с параметрами по умолчанию, если не указано обратное.

Оптимизация геометрической структуры кластера к минимуму энергии означает нахождение стационарных точек электронной энергии как функции положения ядер, т. е. точек, в которых градиент энергии обращается в нуль (при условии, что матрица вторых производных — Гессиян — имеет только положительные собственные значения). При оптимизации в PC GAMESS использовался метод псевдо-Ньютона–Рапсона со следующими параметрами: максимальный градиент $1.0 \cdot 10^{-4}$ хартри/бор, с. к. з. градиента $6.0 \cdot 10^{-5}$ хартри/бор. При численном интегрировании использовалась сетка, включающая на каждый атом 99 радиальных оболочек с 974 угловыми точками на каждую [6].

В GAUSSIAN структуры оптимизировались методом Ньютона–Рапсона по схеме Шлегеля [26] с максимальной величиной градиента энергии $2.0 \cdot 10^{-6}$ хартри/бор, с. к. з. градиента $1.0 \cdot 10^{-6}$ хартри/бор, максимальное смещение ядер $6.0 \cdot 10^{-6}$ бор и с. к. з. смещения ядер $4.0 \cdot 10^{-6}$ бор. При численном интегрировании использовалась сетка, включающая 99 радиальных оболочек с 590 угловыми точками на каждую [6] на каждый атом.

Гессиян в PC GAMESS рассчитывался полуаналитически: вычисленные аналитически первые производные энергии дифференцировались численно [23], и полностью аналитически — в GAUSSIAN.

Результаты и обсуждение

Известно, что отвечающие глобальному минимуму энергии структуры водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 3-5$ циклические, в то время как при $n > 5$ энергетически более выгодными являются трехмерные конфигурации [30]. Было получено, что глобальным минимумам тримера и тетрамера соответствуют конфигурации *uud* и *udud*, что полностью согласуется с данными других исследователей [21, 25, 27]. В то же время оказалось, что из пяти изомеров пентамера, представленных в [13], минимумам отвечают только *cyclic* и *bag*. Предполагалось [20, 30], что глобальному минимуму энергии гексамера отвечает *prism*-изомер, однако было показано, что основное состояние циклического изомера лежит ниже на 1.1 ккал/моль, нежели *prism*-изомера. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее стабильными изомерами $(\text{H}_2\text{O})_6$ являются т. н. *cyclic* и *book*, что согласуется с экспериментами в пара-водородных матрицах [18]. Начиная с гептамера, более энергетически выгодными становятся трехмерные конфигурации.

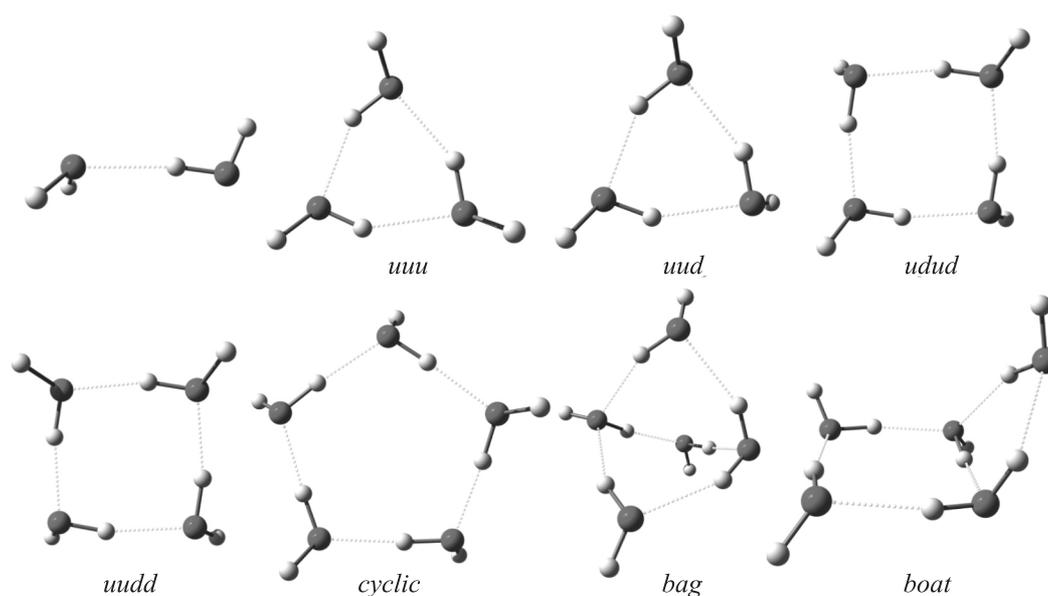


Рис. 1. Структуры водных кластеров

Проследим изменение свойств водородных связей с ростом размера кластера. Заметим, что, начиная с пентамера, отдельные Н-связи имеют разную топологию, и поэтому было бы некорректно сравнивать их геометрические и энергетические свойства между собой (усредненные значения не исправили бы ситуацию). В циклических кластерах все водородные связи эквивалентны, а значит, на их примере анализ эволюции связи будет более корректным.

Из рис. 2 видно, что с увеличением размера кластера длина водородной связи уменьшается, что свидетельствует об ее усилении. Этот факт отражает рост по абсолютной величине энергии Н-связи (от димера к гексамеру энергия возрастает в 1.5 раза). Однако эти зависимости имеют тенденцию к некоторому насыщению. Так, энергия связи, отнесенная к числу водородных связей в кластере, достигает экстремума -7.55 ккал/моль при $n = 6$, а затем выходит на насыщение. Было проведено сравнение рассчитанных величин с данными других авторов. Геометрические параметры кластеров (расстояние между атомами кислорода молекул, образующих водородную связь, и отклонение валентного угла от угла мономера 106.1°) находятся в хорошем соответствии с работой [14], а энергии связи практически совпадают со значениями, полученными экстраполяцией энергий *MP2* к пределу полного базиса [30], причем для последних ошибка суперпозиции базиса обращается в ноль.

В колебательных спектрах кластеров можно выделить три характерные области:

- до $1\ 000\ \text{см}^{-1}$ — межмолекулярные колебания кластеров: трансляционные (самые низкочастотные) и либрационные;
- $\sim 1\ 600\text{--}1\ 680\ \text{см}^{-1}$ — деформационные колебания;
- $3\ 000\text{--}3\ 750\ \text{см}^{-1}$ — валентные колебания.

В большинстве случаев ИК интенсивность и КР активность валентных колебаний выше деформационных и межмолекулярных. В валентной полосе КР спектров более интенсивны линии, отвечающие симметричным колебаниям кластеров. Для полосы антисимметричных колебаний частота больше в том случае, когда молекула является одиночным донором протона в Н-связи, нежели двойным. Напротив, в случае полос симметричных и деформационных колебаний частота выше для молекул двойных доноров протона [5]. С увеличением размера кластера частота интенсивной моды коллективных симметричных колебаний испытывает красное смещение. Это можно объяснить усилением водородных связей с ростом размера кластера, что, в свою очередь, приводит к ослаблению валентных связей и «уплощению» минимума ППЭ. В то же время антисимметрич-

ные моды свободной ОН-связи испытывают заметное красное смещение только при переходе мономер → димер → тример, а затем частота этих мод меняется незначительно и находится в районе $3\,710\text{ см}^{-1}$.

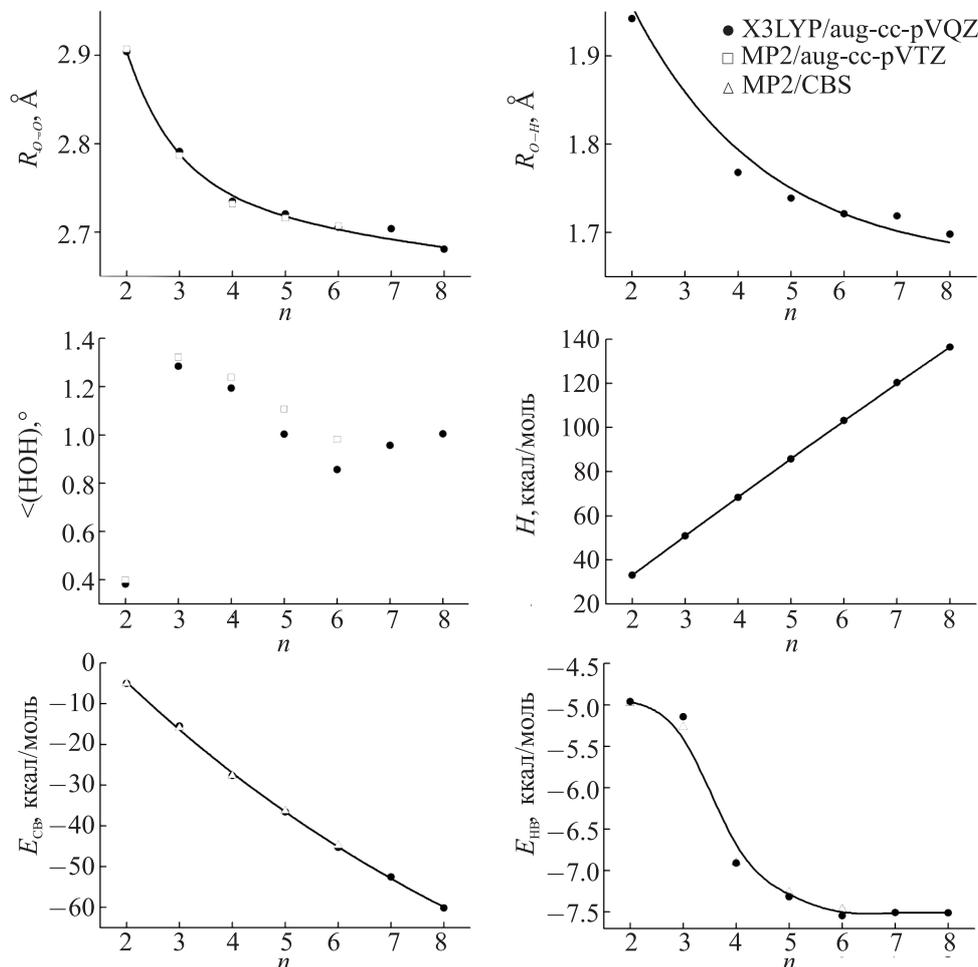


Рис. 2. Зависимость расстояния между атомами, образующими Н-связь, валентного угла, энергии связи и энтальпии от размера кластера

Отличительной чертой спектров водных кластеров является сдвиг частот, полученных в гармоническом приближении, в низкочастотную область за счет ангармонизма. Так, для антисимметричной моды свободной ОН-связи димера он составляет порядка 170 см^{-1} . Наиболее существенное влияние ангармонизм оказывает на валентные колебания, и при анализе опытных данных его учет просто необходим.

Водные кластеры являются сложными колебательными системами, и случайное вырождение колебательных мод в них не является редкостью. Сосредоточим свое внимание на ангармонических резонансах, имеющих в простейших ассоциатах: димере, тримере и тетрамере. Соответствующие расчеты были выполнены с помощью GAUSSIAN 03 [9] с использованием гибридного функционала плотности B3LYP и базисного набора aug-cc-pVTZ.

Колебательный гамильтониан \mathbf{H}_{vib} включает гармонический вклад и вклады, обусловленные ангармоничностью потенциальной энергии: кубический, четвертой степени и т. д. [10]:

$$\mathbf{H}_{vib} = \mathbf{H}_{vib}^0 + \mathbf{H}_{vib}^1 + \mathbf{H}_{vib}^2 = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i (p_i^2 + q_i^2) + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \varphi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k} \varphi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \sum_{\alpha} B_{\alpha}^e J_{\alpha}^2,$$

где q_i — приведенные нормальные координаты, B_α^e — равновесные вращательные постоянные, j — колебательный угловой момент. Эффективный вращательный гамильтониан в представлении I_r записывается в следующем виде [28]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{eff}^{nJ} = & \sum_{\alpha} B_{\alpha}^n J_{\alpha}^2 - \Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 - \Delta_K \mathbf{J}_z^4 - \frac{1}{2} [\delta_J \mathbf{J}^2 + \delta_K \mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2]_+ + \Phi_J \mathbf{J}^6 + \Phi_{JK} \mathbf{J}^4 \mathbf{J}_z^2 + \\ & + \Phi_{KJ} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^4 + \Phi_K \mathbf{J}_z^6 + \frac{1}{2} [\varphi_J \mathbf{J}^4 + \varphi_{JK} \mathbf{J}^2 \mathbf{J}_z^2 + \varphi_K \mathbf{J}_z^4, \mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2]_+, \end{aligned}$$

где B_α^n — вращательные постоянные в колебательном состоянии n .

В табл. 1 представлены значения параметров эффективного вращательного гамильтониана и вращательные константы в основном состоянии кластеров. Отметим, что *uuu*-тример и *udud*-тетрамер близки к симметричному волчку, что неудивительно, ибо они обладают симметрией C_3 и S_4 соответственно.

Таблица 1

Параметры эффективного равновесного вращательного гамильтониана и равновесные вращательные константы водных кластеров (см^{-1})

	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃ <i>uud</i>	(H ₂ O) ₃ <i>uuu</i>	(H ₂ O) ₄ <i>udud</i>	(H ₂ O) ₄ <i>uudd</i>
$10^9 \Delta_J$	1 345	662	665	264	82
$10^9 \Delta_K$	1 360 133	870	812	1 199	-708
$10^9 \Delta_{JK}$	46 653	-369	-280	-957	766
$10^9 \delta_J$	0.0	266	266	121	31
$10^9 \delta_K$	-1 288 868	376	406	-152	435
$10^9 \Phi_J$	-0.018	-0.008	-0.008	0.003	-0.007
$10^9 \Phi_K$	6.800	0.060	0.064	-0.020	0.095
$10^9 \Phi_{JK}$	-115.969	-0.168	-0.192	0.025	-0.219
$10^9 \Phi_{KJ}$	2 182.169	0.114	0.132	-0.003	0.147
$10^9 \varphi_J$	-0.0001	-0.004	-0.004	0.002	-0.004
$10^9 \varphi_K$	-36 166 623	-0.028	-0.032	0.010	-0.045
$10^9 \varphi_{JK}$	-44.403	0.016	0.019	-0.007	0.036
A_e	7.2266	0.2293	0.2264	0.1203	0.1203
B_e	0.2129	0.2260	0.2264	0.1203	0.1191
C_e	0.2128	0.1160	0.1150	0.0611	0.0606

Вклады в энергию нулевых колебаний за счет ангармонизма и взаимодействия колебаний и вращений ассоциатов приведены в табл. 2. Здесь X_{ij} — ангармонические постоянные, $\Delta ZPE^{(3,4)}$ — ангармонические поправки к энергии нулевых колебаний 3-го и 4-го порядков. Учет этих факторов приводит к изменению энергии нулевых колебаний на 2–14 % по сравнению с гармоническим приближением.

Таблица 2

Энергия нулевых колебаний водных кластеров (см^{-1})

	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃ <i>uud</i>	(H ₂ O) ₃ <i>uuu</i>	(H ₂ O) ₄ <i>udud</i>	(H ₂ O) ₄ <i>uudd</i>
$ZPE_{\text{гарм}}$	1 0058.75	15 890.06	15 785.68	21 536.19	21 464.02
ΣX_{ij}	-195.47	-359.25	-385.61	-426.75	-498.40
$\Delta ZPE^{(3)}$	-1 399.11	-816.04	-2 995.86	-278.59	2 335.56
$\Delta ZPE^{(4)}$	1 358.93	842.18	1 158.73	570.74	581.34
$\Delta ZPE^{(\text{vibrot})}$	-6.75	-0.96	-0.95	-0.73	-0.73
$ZPE_{\text{анг}}$	9 816.35	15 555.99	13 561.98	21 400.86	23 881.79

В табл. 3–8 приведены частоты колебаний кластеров, полученные в гармоническом приближении ω , невозмущенные ангармонические $\nu_{\text{невозм}}$ и рассчитанные с учетом резонансов частоты $\nu_{\text{рез}}$, а также расстояния между соответствующими колебательными уровнями в описанных приближениях и ангармонические константы φ_{ijk} и K_{ijj} , определяющие резонансы Ферми и Дарлингга–Деннисона. За счет ФР возрастает интенсивность спектральных линий, отвечающих соответствующим комбинационным частотам и гармоникам. Дополнительное расталкивание уровней при Ферми-резонансе может быть описано следующими выражениями [24]:

$$\Delta_{ik}^1 = \frac{\varphi_{ik}^4}{256(2\omega_i - \omega_k)^3}, \quad \Delta_{ik}^2 = \frac{\varphi_{ijk}^4}{64(\omega_i + \omega_j - \omega_k)^3}.$$

Первое выражение описывает резонанс между основным колебанием и гармоникой, второе — между комбинационным и основным колебаниями (они называются резонансами Ферми первого и второго типов).

На рис. 3 представлены колебательные моды, участвующие в Ферми-резонансах в димере воды. В $(\text{H}_2\text{O})_2$ присутствует один ФР — между основной модой ν_1 и комбинационной $\nu_7 + \nu_3$ (табл. 3).

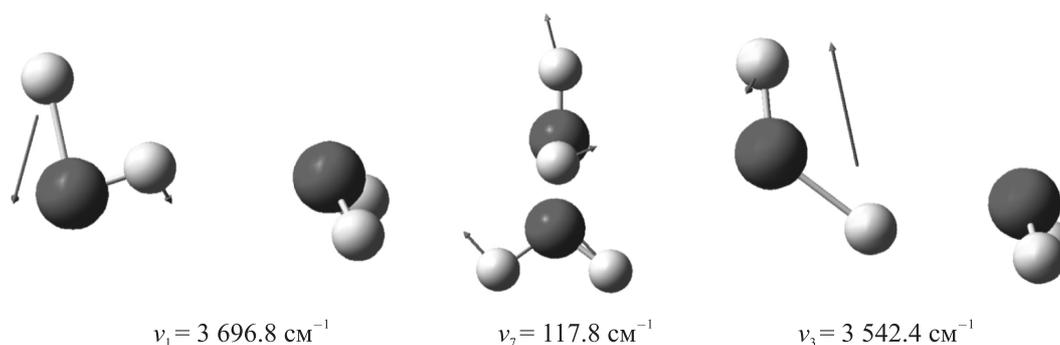


Рис. 3. Некоторые колебательные моды димера воды

Таблица 3

Резонансы Ферми в $(\text{H}_2\text{O})_2$ (см^{-1})

φ_{ijk}	МОДЫ	ω	$\nu_{\text{невозм}}$	$\nu_{\text{рез}}$	$\Delta_{\text{гарм}}$	$\Delta_{\text{невозм}}$	$\Delta_{\text{рез}}$
8.532	ν_1	3 870.30	3 696.29	3 696.81	8.82	17.00	18.04
	$\nu_7 + \nu_3$	3 861.48	3 679.29	3 678.77			

В тримере uud имеют место уже одиннадцать Ферми-резонансов (табл. 4), (рис. 4). Наиболее сильные ФР оказываются между модами тримера ν_{10} и $\nu_{18} + \nu_{11}$, ν_{10} и $\nu_{19} + \nu_{11}$. В них частота ν_{10} сдвигается на 18.6 см^{-1} , а составные моды — на 10.2 и 8.4 см^{-1} соответственно. Как видно, здесь имеет место «двойной» Ферми-резонанс. Несколько слабее ФР проявляется между модами ν_{14} и $\nu_{21} + \nu_{19}$, в этом случае смещения составляют 6.5 и 6.8 см^{-1} , причем линии меняются местами (по сравнению с гармоническим приближением). Во всех перечисленных случаях основная мода испытывает синее смещение, а составная — красное. Дополнительное расталкивание уровней составляет по абсолютной величине 28.8 , 27 и 13.3 см^{-1} для упомянутых резонансов. Остальные ФР оказываются гораздо слабее и приводят к смещениям частот менее 1 см^{-1} (например, ФР в димере воды приводит к смещениям уровней по 0.5 см^{-1}).

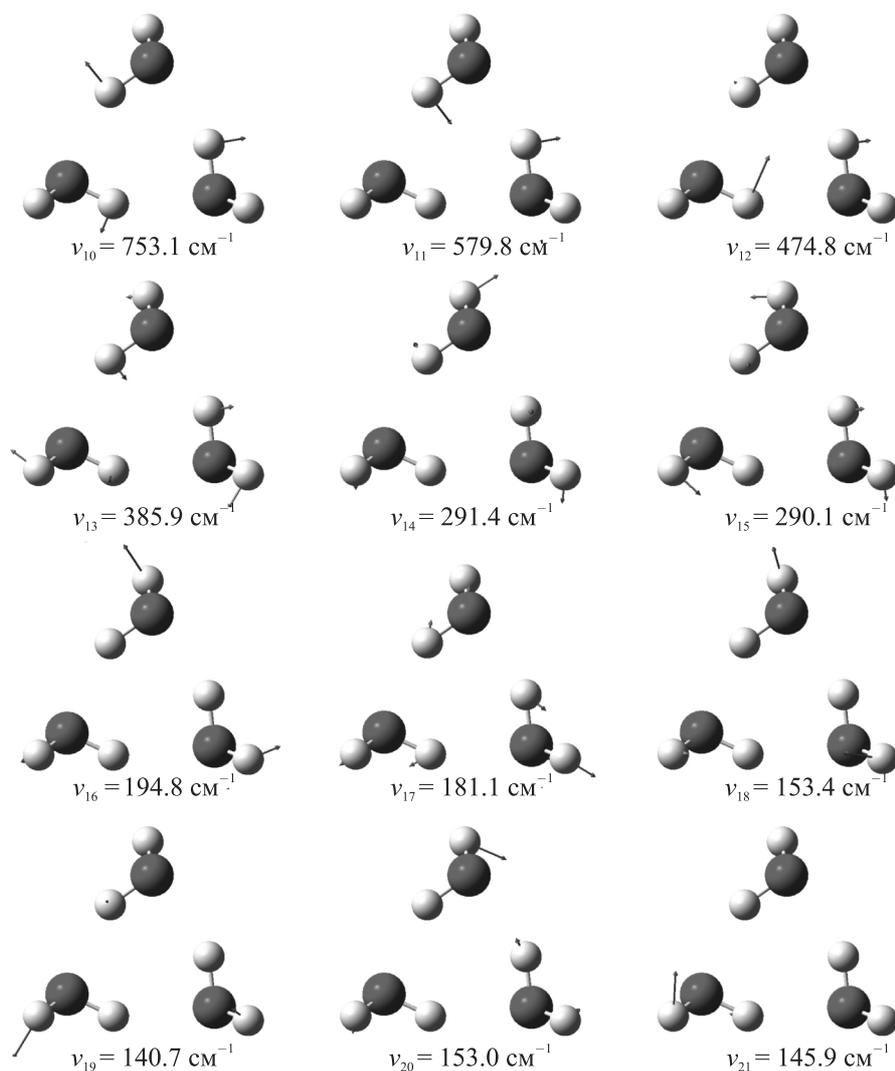
Рис. 4. Некоторые колебательные моды uid тримера воды

Таблица 4

Резонансы Ферми в $(H_2O)_3$ uid (cm^{-1})

φ_{ijk}	МОДЫ	ω	$\nu_{невозм}$	$\nu_{рез}$	$\Delta_{гарм}$	$\Delta_{невозм}$	$\Delta_{рез}$
-7.409	ν_{11} $\nu_{17} + \nu_{13}$	671.86 670.30	579.17 559.25	579.81 558.92	1.56	19.92	20.89
-5.384	ν_{13} $\nu_{17} + \nu_{16}$	455.00 464.56	384.10 372.76	385.95 372.49	-9.56	11.34	13.46
48.844	ν_{10} $\nu_{18} + \nu_{11}$	874.80 879.85	734.51 731.50	753.14 721.30	-5.05	3.01	31.84
-10.975	ν_{11} $\nu_{18} + \nu_{13}$	671.86 662.97	579.17 531.49	579.81 531.17	8.89	47.68	48.64
7.289	ν_{12} $\nu_{18} + \nu_{14}$	584.44 574.95	474.64 420.09	474.80 419.97	9.49	54.55	54.83
-27.172	ν_{13} $\nu_{18} + \nu_{16}$	455.00 457.25	384.10 327.45	385.95 325.87	-2.25	56.65	60.08

Окончание табл. 4

φ_{ijk}	МОДЫ	ω	$\nu_{\text{невозм}}$	$\nu_{\text{рез}}$	$\Delta_{\text{гарм}}$	$\Delta_{\text{невозм}}$	$\Delta_{\text{рез}}$
42.029	ν_{10} $\nu_{19} + \nu_{11}$	874.80 865.46	734.51 707.51	753.14 699.09	9.34	27.00	54.05
28.926	ν_{14} $\nu_{21} + \nu_{19}$	366.97 369.62	284.89 276.33	291.43 269.50	-2.65	8.56	21.93
-3.959	ν_{14} $\nu_{21} + \nu_{20}$	366.97 358.30	284.89 296.57	291.43 296.85	8.67	-11.68	-5.42
8.613	ν_{15} $2\nu_{20}$	354.78 364.57	289.40 300.66	290.13 301.07	-9.79	-11.26	-10.94
-10.263	ν_{15} $2\nu_{21}$	354.78 352.04	289.40 284.52	290.13 283.37	2.74	4.88	6.76

В тримере *иии* (рис. 5) число резонансов Ферми увеличивается до двадцати двух (табл. 5). Дополнительные смещения частот составляют порядка нескольких см^{-1} , кроме двойного резонанса между модами ν_{13} и $\nu_{20} + \nu_{14}$, $\nu_{21} + \nu_{14}$, сдвиги частот составляют 31.1, 9.5 и 37.4 см^{-1} соответственно. Дополнительное расталкивание уровней за счет резонансов ν_{13} и $\nu_{20} + \nu_{15}$ и ν_{13} и $\nu_{21} + \nu_{15}$ мало и обусловлено смещением уровня ν_{13} , описанным выше.

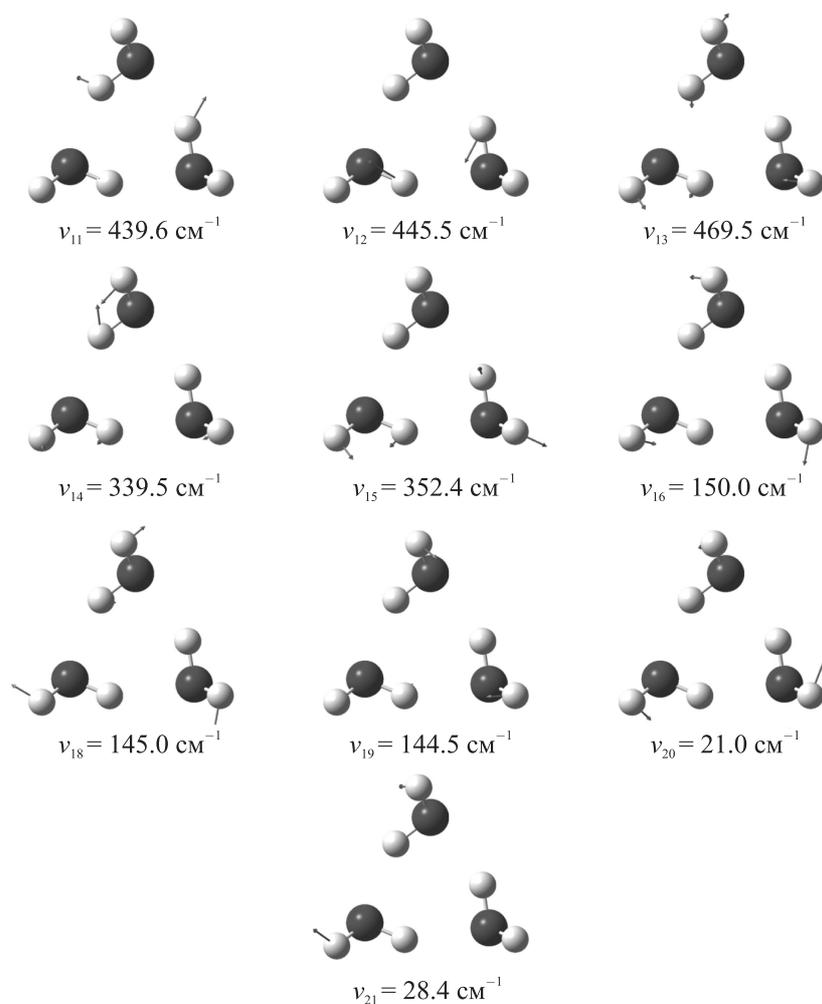
Рис. 5. Некоторые колебательные моды тримера *иии* молекулы воды

Таблица 5

Резонансы Ферми в $(\text{H}_2\text{O})_3$ или (см^{-1})

φ_{ijk}	МОДЫ	ω	$V_{\text{невозм}}$	$V_{\text{рез}}$	$\Delta_{\text{гарм}}$	$\Delta_{\text{невозм}}$	$\Delta_{\text{рез}}$
4.175	V_{11}	544.33	440.42	439.75	-3.49	-39.85	-40.95
	$V_{18} + V_{14}$	547.82	480.27	480.70			
10.539	V_{12}	543.85	446.25	445.46	-3.97	-34.01	-35.24
	$V_{18} + V_{14}$	547.82	480.26	480.70			
10.157	V_{11}	544.33	440.42	439.75	-3.12	-51.91	-52.88
	$V_{18} + V_{15}$	547.45	492.33	492.63			
-4.157	V_{12}	543.85	446.25	445.46	-3.60	-46.08	-47.17
	$V_{18} + V_{15}$	547.45	492.33	492.63			
10.055	V_{11}	544.33	440.42	439.75	-3.45	-37.62	-38.68
	$V_{19} + V_{14}$	547.78	478.04	478.43			
-4.234	V_{12}	543.85	446.25	445.46	-3.93	-31.79	-32.97
	$V_{19} + V_{14}$	547.78	478.04	478.43			
-4.155	V_{11}	544.33	440.42	439.75	-3.08	-52.41	-53.41
	$V_{19} + V_{15}$	547.41	492.83	493.16			
-10.256	V_{12}	543.85	446.25	445.46	-3.56	-46.58	-47.70
	$V_{19} + V_{15}$	547.41	492.83	493.16			
-8.034	V_{14}	366.75	337.28	339.47	4.65	51.52	54.41
	$V_{19} + V_{18}$	362.10	285.76	285.06			
17.191	V_{15}	366.38	350.30	352.42	4.28	64.54	67.36
	$V_{19} + V_{18}$	362.10	285.76	285.06			
-38.122	V_{13}	518.03	438.38	469.50	-0.13	89.46	130.10
	$V_{20} + V_{14}$	518.16	348.92	339.40			
-102.61	V_{13}	518.03	438.38	469.50	0.23	58.38	93.40
	$V_{20} + V_{15}$	517.80	380.00	376.10			
40.508	V_{14}	366.75	337.28	339.47	2.25	192.40	195.99
	$V_{20} + V_{16}$	364.50	144.88	143.48			
23.990	V_{15}	366.38	350.30	352.42	1.88	205.42	208.94
	$V_{20} + V_{16}$	364.50	144.88	143.48			
-102.02	V_{13}	518.03	438.38	469.50	0.50	68.13	116.68
	$V_{21} + V_{14}$	517.53	370.25	352.82			
37.405	V_{13}	518.03	438.38	469.50	0.86	66.05	97.44
	$V_{21} + V_{15}$	517.17	372.33	372.06			
22.409	V_{14}	366.75	337.28	339.47	2.88	183.21	186.85
	$V_{21} + V_{16}$	363.87	154.07	152.62			
-41.795	V_{15}	366.38	350.30	352.42	2.51	196.23	199.80
	$V_{21} + V_{16}$	363.87	154.07	152.62			
-16.969	V_{14}	366.75	337.28	339.47	4.61	53.40	55.87
	$2V_{18}$	362.14	283.88	283.60			
-8.110	V_{15}	366.38	350.30	352.42	4.24	66.42	68.82
	$2V_{18}$	362.14	283.88	283.60			
17.178	V_{14}	366.75	337.28	339.47	4.69	54.57	57.32
	$2V_{19}$	362.06	282.71	282.15			
8.135	V_{15}	366.38	350.30	352.42	4.32	67.59	70.27
	$2V_{19}$	362.06	282.71	282.15			

В $(\text{H}_2\text{O})_4$ *udud* всего пять ФР, однако четыре из них оказываются связанными между собой: ν_{17} и $\nu_{27} + \nu_{25}$, ν_{18} и $\nu_{27} + \nu_{25}$, ν_{17} и $\nu_{27} + \nu_{26}$, ν_{18} и $\nu_{27} + \nu_{26}$. Сдвиги основных частот ν_{17} и ν_{18} равны 8.5 и 9.1 см^{-1} , а комбинационных $\nu_{27} + \nu_{25}$ и $\nu_{27} + \nu_{26}$ — 8.6 и 9.0 см^{-1} соответственно. Резонанс между ν_{13} и $\nu_{27} + \nu_{16}$ значительно слабее, т. к. при приблизительно одинаковых значениях $\phi_{13, 27, 16}$ в этом случае разность частот больше (табл. 6). В тетрамере, отвечающем глобальному минимуму энергии, имеется девять резонансов Дарлингга–Деннисона. Самые сильные наблюдаются между гармониками $2\nu_2$ и $2\nu_1$, $2\nu_4$ и $2\nu_2$, $2\nu_{11}$ и $2\nu_{10}$, $2\nu_{15}$ и $2\nu_{14}$ (рис. б), сдвиги этих колебательных мод по абсолютной величине равны: для $2\nu_1$ — 17.9, для $2\nu_2$ — 31.6, для $2\nu_4$ — 14.0, для $2\nu_{11}$ и $2\nu_{10}$ — по 21.1, для $2\nu_{15}$ и $2\nu_{14}$ — по 7.9 см^{-1} (табл. 7).

Таблица 6

Резонансы Ферми в $(\text{H}_2\text{O})_4$ *udud* (см^{-1})

ϕ_{ijk}	МОДЫ	ω	$\nu_{\text{невозм}}$	$\nu_{\text{рез}}$	$\Delta_{\text{гарм}}$	$\Delta_{\text{невозм}}$	$\Delta_{\text{рез}}$
14.387	ν_{13}	993.66	845.17	844.84	8.16	-78.07	-78.73
	$\nu_{27} + \nu_{16}$	985.50	923.24	923.57			
-21.649	ν_{17}	463.97	410.36	418.82	-0.15	1.82	18.86
	$\nu_{27} + \nu_{25}$	464.12	408.54	399.96			
-15.380	ν_{18}	463.97	410.07	419.19	-0.15	1.53	19.23
	$\nu_{27} + \nu_{25}$	464.12	408.54	399.96			
15.380	ν_{17}	463.97	410.36	418.82	-0.15	0.98	18.43
	$\nu_{27} + \nu_{26}$	464.12	409.38	400.39			
-21.653	ν_{18}	463.97	410.07	419.19	-0.15	0.69	18.80
	$\nu_{27} + \nu_{26}$	464.12	409.38	400.39			

Таблица 7

Резонансы Дарлингга–Деннисона в $(\text{H}_2\text{O})_4$ *udud* (см^{-1})

K_{ijj}	МОДЫ	ω	$\nu_{\text{невозм}}$	$\nu_{\text{рез}}$	$\Delta_{\text{гарм}}$	$\Delta_{\text{невозм}}$	$\Delta_{\text{рез}}$
-80.032	$2\nu_2$	7 722.11	7 291.71	7 259.96	-1.95	-40.81	-90.50
	$2\nu_1$	7 724.06	7 332.52	7 350.46			
-79.930	$2\nu_3$	7 722.11	7 292.08	7 291.92	-1.95	-40.44	-58.54
	$2\nu_1$	7 724.06	7 332.52	7 350.46			
-7.290	$2\nu_3$	7 722.11	7 292.08	7 291.92	0.00	0.37	31.96
	$2\nu_2$	7 722.11	7 291.71	7 259.96			
-79.713	$2\nu_4$	7 720.87	7 327.60	7 341.59	-3.19	-4.92	-8.87
	$2\nu_1$	7 724.06	7 332.52	7 350.46			
-79.950	$2\nu_4$	7 720.87	7 327.60	7 341.59	-1.24	35.89	81.63
	$2\nu_2$	7 722.11	7 291.71	7 259.96			
-80.047	$2\nu_4$	7 720.87	7 327.60	7 341.59	-1.24	35.52	49.67
	$2\nu_3$	7 722.11	7 292.08	7 291.92			
-1.059	$2\nu_7$	6 854.86	6 419.32	6 419.43	0.00	0.52	0.74
	$2\nu_6$	6 854.86	6 418.80	6 418.69			
-84.910	$2\nu_{11}$	3 308.75	3 175.95	3 197.06	0.00	0.23	42.45
	$2\nu_{10}$	3 308.75	3 175.72	3 154.61			
-35.438	$2\nu_{15}$	1 663.37	1 421.65	1 429.52	0.00	2.10	17.84
	$2\nu_{14}$	1 663.37	1 419.55	1 411.68			

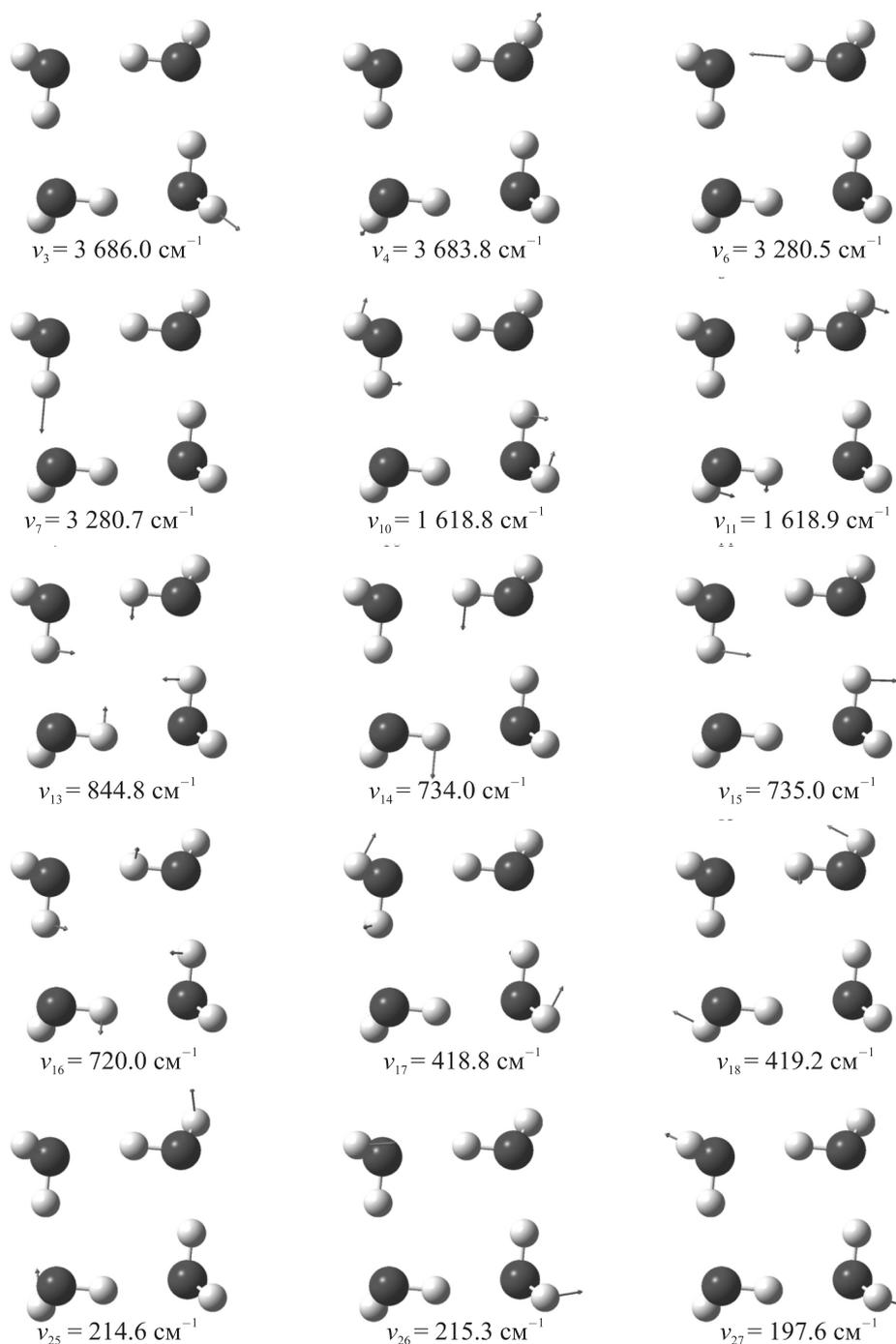


Рис. 6. Некоторые колебательные моды *uud* тетрамера воды

В тетрамере *uudd* обнаружено девятнадцать резонансов Ферми (табл. 8), наиболее интенсивные осуществляются между основными и комбинационными модами ν_{15} и $\nu_{22} + \nu_{18}$, ν_{15} и $\nu_{27} + \nu_{17}$, ν_{15} и $\nu_{28} + \nu_{17}$, ν_{14} и $\nu_{29} + \nu_{15}$, а также между основным колебанием ν_{17} и гармоникой $2\nu_{10}$. Дополнительное расталкивание для указанных колебательных уровней вследствие ангармонических резонансов составляет 81.5, 70.3, 49.3, 14.7 и 34.4 cm^{-1} . Такая большая величина расщепления связана с тем, что частоты соответствующих колебаний практически совпадают.

Таблица 8

Резонансы Ферми в $(\text{H}_2\text{O})_4$ *uudd* (cm^{-1})

φ_{ijk}	МОДЫ	ω	$\nu_{\text{невозм}}$	$\nu_{\text{рез}}$	$\Delta_{\text{гарм}}$	$\Delta_{\text{невозм}}$	$\Delta_{\text{рез}}$
-6.333	ν_2 $\nu_{19} + \nu_6$	3 864.19 3 864.46	3 687.97 3 689.96	3 687.84 3 692.66	-0.27	-1.99	-4.82
-8.111	ν_3 $\nu_{19} + \nu_6$	3 863.46 3 864.46	3 687.61 3 689.96	3 685.04 3 692.66	-1.00	-2.35	-7.62
6.085	ν_{13} $\nu_{20} + \nu_{17}$	953.10 952.47	795.77 837.38	796.97 837.49	0.63	-41.61	-40.52
20.397	ν_{13} $\nu_{21} + \nu_{16}$	953.10 947.85	795.77 757.62	796.97 756.31	5.25	38.15	40.66
-70.738	ν_{15} $\nu_{22} + \nu_{18}$	759.11 759.16	670.14 679.78	619.87 710.99	-0.05	-9.64	-91.12
-5.460	ν_{16} $\nu_{23} + \nu_{19}$	673.73 672.80	561.58 585.38	561.43 585.54	0.93	-23.80	-24.11
-32.500	ν_{18} $\nu_{25} + \nu_{22}$	501.92 497.85	482.27 398.90	484.66 396.91	4.07	83.37	87.75
-97.258	ν_{15} $\nu_{27} + \nu_{17}$	759.11 755.68	670.14 650.55	619.87 670.61	3.43	19.59	-50.74
21.435	ν_{15} $\nu_{28} + \nu_{17}$	759.11 753.93	670.14 664.72	619.87 663.71	5.18	5.42	-43.84
-6.898	ν_{19} $\nu_{28} + \nu_{27}$	418.36 410.12	363.41 336.06	364.86 335.87	8.24	27.35	28.99
-23.720	ν_{14} $\nu_{29} + \nu_{15}$	836.33 841.68	732.50 734.68	725.13 742.05	-5.35	-2.18	-16.92
14.070	ν_{18} $\nu_{29} + \nu_{19}$	501.92 500.93	482.27 429.12	484.66 428.70	0.99	53.15	55.96
4.786	ν_5 $\nu_{30} + \nu_6$	3 475.82 3 481.52	3 325.74 3 349.36	3 325.33 3 349.48	-5.70	-23.62	-24.15
-3.993	ν_5 $\nu_{30} + \nu_7$	3 475.82 3 466.85	3 325.74 3 332.25	3 325.33 3 332.54	8.97	-6.51	-7.21
6.130	ν_9 $\nu_{30} + \nu_{11}$	1 683.40 1 688.72	1 624.46 1 648.66	1 624.26 1 648.85	-5.32	-24.20	-24.59
-10.120	ν_{25} $\nu_{30} + \nu_{27}$	240.61 241.35	213.48 206.50	214.99 205.00	-0.74	6.98	9.99
121.54	ν_8 $2\nu_{10}$	3 343.59 3 347.00	3 174.81 3 211.66	3 157.63 3 228.86	-3.41	-36.85	-71.23
31.183	ν_{19} $2\nu_{27}$	418.36 411.87	363.41 316.29	364.86 314.44	6.49	47.12	50.42

Заключение

На основании решения молекулярного уравнения Шредингера в рамках ТФП с использованием гибридных функционалов B3LYP, X3LYP и базисных наборов aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ получены геометрические структуры, отвечающие минимумам энергии, водных кластеров, состоящих из 2–8 молекул. С увеличением размера кластеров длины водородных связей уменьшаются, и энергия связи растет. Энергия водородной связи также увеличивается по абсолютной величине вплоть до гексамера, однако, эта зависимость имеет тенденцию к некоторому насыщению. Получены частоты колебаний кластеров с учетом ангармонизма, а также характеристики ангармонических резонансов Ферми и Дарлинга–Деннисона в димере, *uud*- и *uuu*-тримерах и *udud*- и *uudd*-тетрамерах воды. Большинство из них реализуются между модами межмолекулярных колебаний, а дополнительное расталкивание колебательных уровней варьируется в пределах от долей до десятков см^{-1} .

Рассчитанные спектры были использованы для интерпретации экспериментов по спонтанному комбинационному рассеянию в воде при импульсном лазерном возбуждении [12]. Частоты и геометрические характеристики кластеров могут найти применение при разработке и уточнении внутри- и межмолекулярных потенциалов, используемых при моделировании воды методом молекулярной динамики, а также при исследовании процессов, протекающих в активных центрах ферментов при участии молекул воды, комбинированными методами квантовой химии и молекулярной динамики. Например, при разрыве макроэргической связи в молекуле АТФ в процессе работы молекулярного мотора F_1 -АТФазы принимают участие молекулы воды. В [16] был исследован гидролиз АТФ в активном центре β -субъединицы фермента в присутствии пяти молекул воды. Было показано, что необходим учет взаимодействия молекулы АТФ как с аминокислотными остатками активного центра, так и с молекулами растворителя. Путь реакции с наиболее низким энергетическим барьером реализуется посредством нуклеофильной атаки на γ -фосфат с участием двух молекул воды. Барьер такой реакции почти на 20 ккал/моль ниже, чем в случае обычной атаки единичной молекулы воды. В [15] было высказано предположение, что за счет Ферми-резонанса между внутри- и межмолекулярными колебательными модами пептидов может осуществляться когерентный перенос колебательной энергии по α -спирали. Также резонанс Ферми может влиять на скорость разрыва пептидной связи за счет перекачки энергии между колебательными модами [17]. Впервые на возможную роль этого процесса указал Волькенштейн [2].

Автор выражает благодарность Ю. М. Романовскому за активную поддержку и плодотворные дискуссии. Все расчеты выполнены на вычислительных кластерах кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета и НИВЦ МГУ им. М. В. Ломоносова.

Список литературы

1. Аксенов С. И. Вода и ее роль в регуляции биологических процессов. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 211 с.
2. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975. 616 с.
3. Грановский А. А. PC GAMESS 7.0 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
4. Грибов Л. А., Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 699 с.
5. Карговский А. В. Водные кластеры: структуры и оптические колебательные спектры // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2006. Т. 14, № 5. С. 110–119.
6. Лебедев В. И., Скороходов А. Л. Квадратурные формулы 41, 47 и 53 порядка для сферы // ДАН. Математика. 1992. Т. 324, № 3. С. 519–524.

7. Рубин А. Б. Биофизика. М.: Книжный дом «Университет», 1999. 448 с.
8. Птицын О. Б. Природа сил, определяющих нативные пространственные структуры глобулярных белков // Усп. соврем. биол. 2006. Т. 63. С. 3–27.
9. Barone V. Vibrational zero-point energies and thermodynamic functions beyond the harmonic approximation // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. P. 3059–3065.
10. Barone V. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. P. 014108.
11. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5652.
12. Bunkin A., Lukyanchenko V., Pershin S., Kargovsky A., Romanovsky Yu. M. Narrow Resonances of Water in Hydrogen-Bonded Nanocomplexes: Experiment and Quantum-Mechanical Calculation // Phys. Wave Phen. 2005. Vol. 13. P. 113–122.
13. Burke L. A., Jensen J. O., Jensen J. L., Krishnan P. N. Theoretical Study of Water Clusters. I. Pentamer // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 206. P. 293–296.
14. Burnham C. J., Xantheas S. S. Development of transferable interaction models for water. IV. A flexible, all-atom polarizable potential (TTM2-F) based on geometry dependent charges derived from an ab initio monomer dipole moment surface // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. P. 5115–5124.
15. Clarke D. L., Collins M. A. Simulation of coherent energy transfer in an α -helical peptide by Fermi resonance // Biophys. J. 1992. Vol. 61. P. 316–333.
16. Dittrich M., Hayashi S., Schulten K. On the Mechanism of ATP Hydrolysis in F₁-ATPase // Biophys. J. 2003. Vol. 85. P. 2253–2266.
17. Ebeling W., Kargovsky A., Netrebko A., Romanovsky Yu. Fermi Resonance — New Applications of an Old Effect // Fluct. Noise Lett. 2004. Vol. 4. P. 183–193.
18. Fajardo M. E., Tam S. Observation of the cyclic water hexamer in solid parahydrogen // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 6807–6810.
19. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
20. Kim J., Kim K. S. Structures, Binding Energies, and Spectra of Isoenergetic Water Hexamer Clusters: Extensive Ab Initio Studies // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 5886–5895.
21. Kloppe W., Schütz M., Lüthi H.-P., Leutwyler S. An ab initio derived torsional potential energy surface for (H₂O)₃. II. Benchmark studies and interaction energies // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. P. 1085–1098.
22. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. New York: Wiley-VCH, 2001. 303 s.
23. Komornicki A., Fitzgerald G. Molecular gradients and Hessians implemented in density functional theory // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 1398–1421.

24. *Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R., François J. P.* The anharmonic force field of ethylene, C₂H₄, by means of accurate ab initio calculations // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103. P. 2589–2602.
25. *Nielsen I. M. B., Seidl E. T., Janssen C. L.* Accurate structures and binding energies for small water clusters: The water trimer // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 9435–9442.
26. *Schlegel H. B.* Geometry optimization on potential energy surfaces // *Modern Electronic Structure Theory / Part I.* Singapore, 1995. P. 459–500.
27. *Schütz M., Klopper W., Lüthi H.-P.* Low-lying stationary points and torsional interconversions of cyclic (H₂O)₄: An ab initio study // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103. P. 6114–6126.
28. *Watson J. K. G.* Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels // *Vibrational Spectra and Structure.* Amsterdam, 1977. P. 1–89.
29. *Woon D. E., Dunning T. H.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100. P. 2975–2988.
30. *Xantheas S. S., Burnham C. J., Harrison R. J.* Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 1493–1499.
31. *Xu X., Goddard III W. A.* The X3LYP Extended Density Functional for Accurate Descriptions of Nonbond Interactions, Spin States, and Thermochemical Properties // *PNAS.* 2004. Vol. 101. P. 2673–2677.