

На правах рукописи

Карговский Алексей Владимирович

**СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ
ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ**

специальность 01.04.21 — лазерная физика

01.04.05 — оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2006

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

- Научный руководитель: доктор физико–математических наук,
профессор Ю. М. Романовский
- Официальные оппоненты: доктор физико–математических наук,
профессор А. Н. Пенин
доктор физико–математических наук,
профессор С. М. Аракелян
- Ведущая организация: Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Защита состоится «22» ноября 2006 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д501.001.45 при Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, Ленинские горы, ГСП-2, НИИЯФ МГУ, 19 корпус, аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИЯФ МГУ.

Автореферат разослан «20» октября 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д501.001.45,
доктор физико–математических наук

А. Н. Васильев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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. Другой тип водных кластеров — сольватные оболочки, образующиеся вокруг частиц растворяемого вещества, — представляет немалый интерес для изучения на микроуровне явления растворения. Кроме того, от молекулярных кластеров ожидается проявление новых свойств, которые могут найти применение в современных нанотехнологиях.

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. Число теоретических работ по моделированию водных кластеров с каждым годом растет, что не в последнюю очередь связано с ростом производительности современных ЭВМ — становятся доступными все более и более ресурсоемкие методы. Однако, на сегодняшний день основное внимание концентрируется на энергетических характеристиках водных кластеров, а колебательные спектры зачастую остаются «в тени» (в сравнительно небольшой доле работ встречаются спектры инфракрасного поглощения, значительно реже — комбинационного рассеяния, хотя точность расчета и тех и других оставляет желать лучшего).

Данная работа лежит в русле теоретических исследований колебательных ИК и КР спектров малых водных кластеров. Наряду с этим анализируется температурная зависимость контура полосы валентных колебаний КР спектра жидкой воды. Применяемые подходы могут быть полезны при исследовании более сложных структур — например, метаноловых кластеров. За счет большого количества межмолекулярных колебательных мод повышается вероятность случайного вырождения и, как следствие, ангармонических резонансов. Типично оптический эффект — резонанс Ферми — также может играть роль и в процессе ферментативного катализа.

Цель работы. Уникальные свойства воды, обусловленные образованием водородных связей между молекулами, проявляются в оптических спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Фактически, эти спектры определяются как строением, так и взаимодействием молекул между собой. Целью работы являлся расчет характеристик малых структурных фрагментов воды и их оптических спектров. Поэтому в данной работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Выбор на примере димера воды квантово-механического метода расчета, с одной стороны максимально точного, а с другой — обладающего приемлемой ресурсоемкостью.
2. Расчет геометрической конфигурации и энергетических характеристик индивидуальных кластеров воды.
3. Расчет колебательных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния кластеров.
4. Сравнение расчетных ИК и КР спектров с данными экспериментов.
5. Построение модели, описывающей температурную зависимость контура валентной полосы КР спектра жидкой воды.
6. Расчет параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия, времени жизни и уширения метастабильных уровней водородносвязанных димеров гидридов элементов VI группы таблицы Менделеева.
7. Определение Ферми-резонансов в простейших водных кластерах.
8. Выявление возможной роли резонанса Ферми в ферментативном катализе.

Научная новизна. Впервые, с использованием гибридных функционалов плотности и корреляционно-согласованных базисов высокого порядка, проведено теоретическое исследование колебательных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния водных кластеров, содержащих до 10 молекул воды. Спектры ИК поглощения и комбинационного рассеяния многих ($\sim 30\%$ и 70% , соответственно) кластеров, изученных в работе, получены впервые.

Установлено, что экспериментальные данные для полосы валентных колебаний КР спектра воды при различных температурах хорошо описываются спектром равновесной смеси малых водных кластеров.

Получены параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-Ваальсовы коэффициенты) для димеров сероводорода и селеноводорода и аналитические выражения для времен жизни метастабильных уровней водородносвязанных димеров молекул симметрии C_{2v} .

Показано, что Ферми резонанс в аминокислотных субстратах ускоряет ход ферментативного катализа, равно как и выбросы стохастических колебаний заряженных групп аминокислотных остатков, образующих каталитический центр фермента α -химотрипсина.

Теоретическая и практическая ценность. Работа носит теоретический характер с элементами численного моделирования. Ее результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных спектров малоразмерных водных ассоциатов, расчетов туннельных расщеплений колебательно-вращательных уровней димеров сероводорода и селеноводорода, анализа стохастических колебаний биологически важных аминокислотных остатков ферментов в различных университетах и институтах, в том числе в Московском государственном университете, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН. Описанные в диссертации подходы могут быть применены для исследования димеров других молекул, обладающих симметрией C_{2v} , а также этапов каталитического акта гидролазы (например, ацетилхолинэстеразы).

Защищаемые положения.

1. Теория функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала $X3LYP$, предложенного Ксю и Годдардом, позволяет рассчитывать свойства малых водных кластеров и получать адекватные опытным данным значения энергии связи, геометрические характеристики, колебательные ИК и КР спектры.
2. Температурная эволюция контура ОН-полосы комбинационного рассеяния жидкой воды в широком диапазоне температур (примерно от -20 до $80^\circ C$) может быть описана с помощью представления воды в виде равновесной смеси малых водных кластеров.
3. Аналитические выражения для межмолекулярных потенциалов, следующие из теории возмущений при разложении энергии взаимодействия в мультипольный ряд, позволяют рассчитать спектры колебательно-вращательных переходов и уширение метастабильных уровней водородосвязанных димеров гидридов элементов VI группы таблицы Менделеева вследствие вращательной преддиссоциации.
4. Ферми-резонанс между колебаниями $N-H$ группы молекулы субстрата и выбросы стохастических колебаний заряженных групп аминокислотных остатков каталитических центров гидролитических ферментов увеличивают скорость биологического катализа.

Апробация работы. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах *Известия ВУЗов. Прикладная нелинейная динамика*, *Laser Physics Letters*, *Physics of Wave Phenomena*, *Fluctuation and Noise Letters*

и 3 сборниках трудов конференций. Результаты докладывались на XXIII Съезде по спектроскопии (Звенигород, октябрь, 2005), международных конференциях Math. Computer. Education (Пушино/Дубна, январь 2003, 2005, 2006) и Saratov Fall Meeting (Саратов, октябрь 2002, сентябрь 2006), а также на семинарах кафедры Общей Физики и Волновых Процессов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Научного Центра Волновых Исследований ИОФ им. А.М. Прохорова РАН и кафедры Стохастических Процессов Института физики Университета им. Гумбольдта (Берлин).

Публикации автора. Основные результаты диссертации изложены в 11-ти опубликованных работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем работы: 138 страниц, включая 43 рисунка и 11 таблиц. Библиография содержит 202 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели диссертации, описана структура и содержание работы.

Глава 1 посвящена обзору литературных данных по теме диссертации. В **разделе 1.1** описаны наиболее характерные аномалии жидкой воды — температурные зависимости плотности, изотермической сжимаемости, теплоемкости и коэффициента вязкости, а также образование сольватной оболочки вокруг молекул сорбата. Особенности водородного связывания обсуждаются в **разделе 1.2**. Здесь же рассказывается о кристаллах, образованных благодаря водородным связям, — льдах и клатрат-гидратах газов. В **разделе 1.3** идет речь о моделях жидкой воды — непрерывной и смесевой, приводятся примеры моделей обоих типов. **Раздел 1.4** посвящен описанию последних теоретических расчетов, а также экспериментов по спектроскопии водных кластеров.

Глава 2 посвящена выбору квантово-механического метода расчета структуры и свойств малых водных кластеров. Приближение Борна-Оппенгеймера с хорошей точностью выполняется для основных электронных состояний молекул, во всяком случае, ошибка будет незначительна по сравнению с неточностями, обусловленными приближенным решением электронного уравнения Шредингера. Современные методы решения стационарного уравнения Шредингера для электронной системы молекул в рамках теории функционала плотности представляют собой мощный инструмент описания электронной структуры вещества. Этот подход является альтернативным вариантом теории электронной структуры, в котором главную роль играет не многоэлектронная волновая функция, а распределение электронной плотности. В ее основе лежит вариационный принцип Хоэнберга-Кона:

- Плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния (ОС) связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v_{ext}(\vec{r})$ однозначно

определяет этот потенциал. Термин “однозначно” означает с точностью до непредставляющей интереса аддитивной постоянной. В случае вырожденного ОС, данное положение справедливо для любой плотности основного состояния. Значит, математическое ожидание любого наблюдаемого \hat{O} в ОС есть однозначный функционал точной электронной плотности ОС:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho].$$

- Полная энергия, как математическое ожидание гамильтониана, является функционалом плотности $E[\rho]$.
- Точная электронная плотность минимизирует $E[\rho]$.

На практике пользуются самосогласованными одночастичными уравнениями Кона-Шэма с гамильтонианом

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}),$$

где $v_{xc}(\vec{r})$ — обменно-корреляционный потенциал. Точный эффективный одночастичный потенциал $v_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$ можно рассматривать как такой уникальный фиктивный внешний потенциал, который в случае невзаимодействующих электронов дает такую же электронную плотность, как и плотность взаимодействующих электронов в реальном внешнем потенциале v_{ext} . В качестве базисов волновых функций, в которых ищется решение самосогласованной системы уравнений, были выбраны корреляционно-согласованные базисы Даннинга, использование которых позволяет уменьшить ошибку суперпозиции базиса. Поскольку имеется множество различных функционалов плотности и методов учета электронной корреляции, необходимо было определить наиболее подходящий для расчета малых водных кластеров. В качестве тестового объекта был выбран димер воды. В **разделе 2.2** приведены результаты вычислений геометрических характеристик и частот нормальных колебаний более чем 30 различными методами, включая теорию функционала плотности с локальными, нелокальными, гибридными и мета-нелокальными функционалами, теорию возмущений Меллера-Плессе, связанных кластеров и др. Результаты сравнивались с экспериментальными данными и наиболее точными на сегодняшний день вычислениями. Выяснилось, что наилучшие результаты продемонстрировал гибридный обменно-корреляционный функционал *X3LYP*, предложенный Ксю и Годдардом (Xu X., Goddard III W.A. *PNAS* 2004. V. 101. P. 2673–2677).

Все вычисления были проведены на компьютерных кластерах НИВЦ МГУ, кафедры ОФиВП и Института механики МГУ, Max Planck Institut für Plasma-physik (Мюнхен).

В **главе 3** представлены результаты расчетов геометрии и колебательных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния малых водных кластеров. Всего было рассчитано 38 водных кластеров: ди-, два три-, два

тетра-, три изомера пента-, шесть конфигураций гекса-, восемь гепта-, четырнадцать изомеров окта-, нона- и декамер (некоторые из них представлены на рис. 1). Эти конфигурации отвечают глобальным и наиболее глубоким локальным минимумам энергии. Характерные размеры кластеров варьируются в пределах $3\text{--}9 \text{ \AA}$.

Известно, что отвечающие глобальному минимуму энергии структуры водных кластеров $n=3\text{--}5$ циклические, в то время как при $n>5$ более энергетически выгодными являются трехмерные конфигурации. Было получено, что глобальным минимумам тримера и тетрамера соответствуют конфигурации *uid* и *udud*, что полностью согласуется с данными других исследователей. Предполагалось, 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 циклический и т.н. *book*-гексамер, что согласуется с экспериментами в пара-водородных матрицах. Минимуму гептамера соответствует H_2 -изомер. Для октамера воды наиболее предпочтительны кубические конфигурации D_{2d} и S_4 , то же самое дают *MP2* и *G3* расчеты.

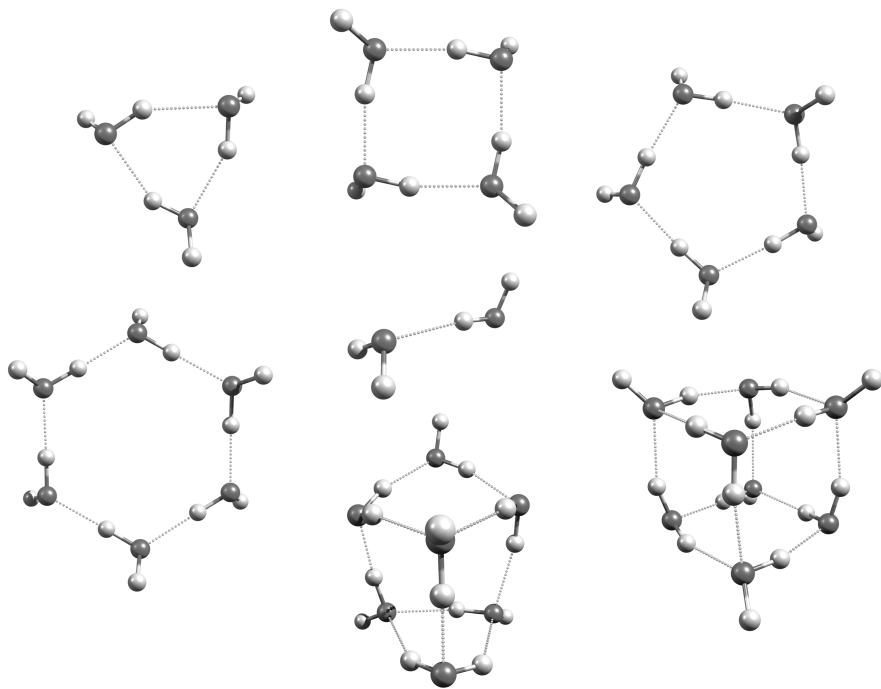


Рис. 1. Структуры водных кластеров $n=2\text{--}8$, соответствующие глобальным минимумам энергии.

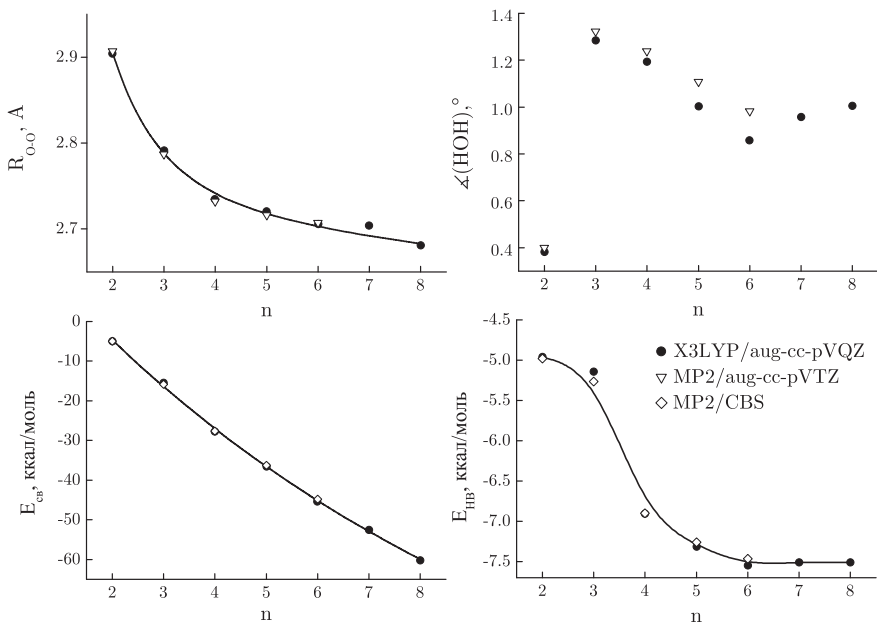


Рис. 2. Зависимость расстояния между атомами, образующими Н-связь, валентного угла, энергии связи и энергии водородной связи от размера кластера.

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. Геометрические параметры кластеров (расстояние между атомами кислорода молекул, образующих Н-связь, и отклонение валентного угла от угла мономера) находятся в хорошем соответствии с *MP2* расчетами, а энергии связи совпадают практически идеально со значениями, полученными экстраполяцией энергий *MP2* к пределу полного базиса и *CCSD(T)* (Burnham C.J., Xantheas S.S. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 5115–5124). Таким образом, можно утверждать, что расчет энергии связи методом *X3LYP* сравним с наиболее точными *ab initio* методами.

В спектрах кластеров можно выделить три характерные области:

1. до 1000 см^{-1} межмолекулярные колебания кластеров: трансляционные (самые низкочастотные) и либрационные;
2. $\sim 1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ деформационные колебания;
3. $3000\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ 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. С увеличением размера кластера частота интенсивной моды коллективных симметричных колебаний испытывает красное смещение. В то же время антисимметричные 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 3710 см^{-1} .

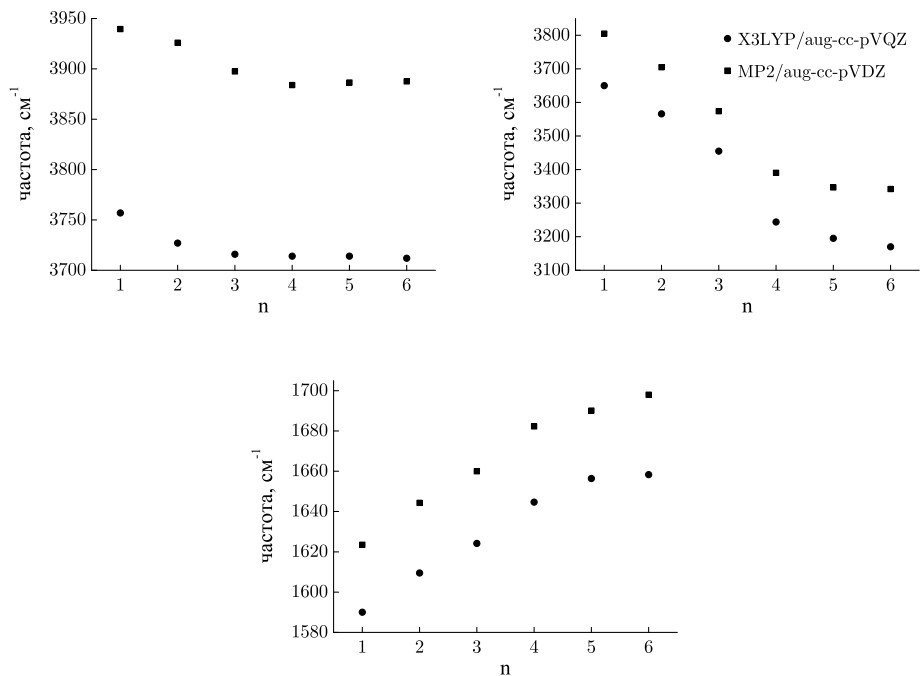


Рис. 3. Частоты некоторых валентных и деформационных колебательных мод мономера, димера и циклических водных кластеров $n=3-6$.

Отличительной чертой спектров водных кластеров является сдвиг частот, полученных в гармоническом приближении, в низкочастотную область за счет ангармонизма. На рис. 3 представлено сравнение наиболее высокочастотной и низкочастотной (отвечающих антисимметричным и симметричным, соответственно, валентным колебаниям молекул, образующих кластер) мод валентной полосы и высокочастотной моды полосы деформационных колебаний мономер-

ра, димера и циклических кластеров $(H_2O)_{n=3-6}$, вычисленных с учетом ангармонизма, с результатами расчета $MP2/aug-cc-pVDZ$ частот в гармоническом приближении. В среднем, ангармонический сдвиг для антисимметричных мод составляет 180 , для симметричных — 147 и для изгибных — 36 см^{-1} .

Глава 4 посвящена сравнению результатов расчета и экспериментальных данных. В **разделе 4.1** полученные колебательные спектры кластеров сравниваются с результатами ИК и КР спектроскопии индивидуальных олигомеров воды.

Таблица 1. Некоторые колебательные моды водных кластеров $n=2-5$. Частоты приведены в см^{-1} .

размер кластера	тип колебания	расчет	эксп-т
$n = 2$	свободное ОН	3727	3735
	связанное ОН	3625	3601
$n = 3$	свободное ОН	3716	3726
	связанное ОН	3531	3533
$n = 4$	свободное ОН	3714	3714
	связанное ОН	3401	3416
$n = 5$	свободное ОН	3714	3714
	связанное ОН	3366	3360

Сопоставление вычисленных и полученных опытным путем (Buck U., Huisken F. *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 3863–3890) частот колебаний водных кластеров $n=2-5$ представлено в таблице 1. Как видно, среднее квадратичное отклонение рассчитанных частот от экспериментальных значений составляет около 12 см^{-1} .

На рис. 4 представлены экспериментальные спектры поглощения малоразмерных водных кластеров в молекулярных пучках и рассчитанные ИК спектры $(H_2O)_{n=8,9}$. Из сравнения видно, что вычисленные частоты колебаний совпадают в пределах погрешности с наблюдаемыми линиями поглощения кластеров воды, таким образом примененный метод расчета спектров находится в хорошем согласии с экспериментом. Аномально высокая интенсивность свободных ОН-колебаний обусловлена, по всей видимости, присутствием в пучке свободных молекул воды.

Раздел 4.2 посвящен моделированию температурной зависимости контура валентной полосы спектра комбинационного рассеяния жидкой воды. Для описания этого эффекта жидкая вода представлялась как равновесная смесь малых водных кластеров (мономер, димер, и циклические $n=3-6$). Такой выбор был обусловлен тем фактом, что с увеличением числа молекул, образующих кластер, растет интенсивность спектральных линий, а частота наиболее интенсивных линий смещается в низкочастотную область. Для кластеров с размером $n>6$ эти линии оказываются в области $<3100 \text{ см}^{-1}$, поэтому размер ассоциатов

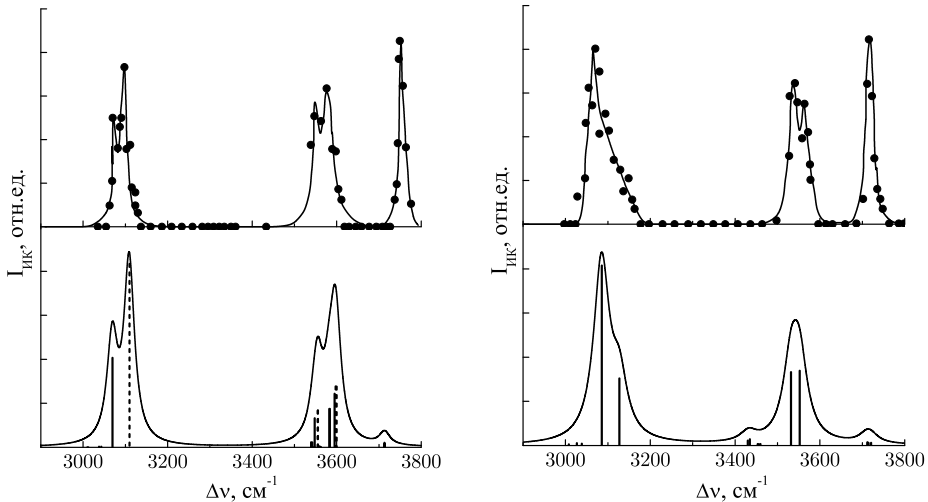


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические $[(H_2O)_8: D_{2d} \text{ и } S_4, (H_2O)_9]$ ИК спектры октамеров и наномеров воды.

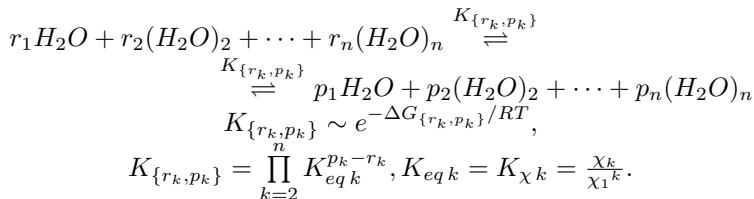
в представляемой модели ограничивался гексамером.

В модели Плачека в приближении гармонического осциллятора интегральная интенсивность комбинационного рассеяния под углом 90° с вертикальной поляризацией падающего излучения для смеси кластеров пропорциональна

$$I(\omega) \sim \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{9j-6} \chi_j \frac{\omega_S^4}{\omega(1 - \exp(-\hbar\omega/kT))} J_{ij} g_{ij}(\omega).$$

Здесь $\omega_S = \omega_L - \omega_i$ — частота стоксова рассеяния, J_{ij} — полная КР активность i -й нормальной моды j -го кластера, χ_j — мольная доля j -го кластера, а $g_{ij}(\omega)$ описывает уширение полос и представляет собой функцию Фойгта.

Для нахождения χ_j использовались уравнения химического равновесия между кластерами, участвующими в процессах ассоциации/диссоциации. В самом общем случае уравнение реакции между кластерами записывается как



Здесь $K_{\{r_k, p_k\}}$ — константа равновесия химической реакции (равна мольной K_{χ} константе равновесия для идеального раствора), $\Delta G_{\{r_k, p_k\}}$ — потенциал Гиббса

реакции. Температурная зависимость мольных констант равновесия была получена с помощью метода абсолютных энтропий, а кластерный состав смеси определялся решением уравнения

$$\sum_{k=1}^n \chi_k = 1, \quad 0 \leq \chi_k \leq 1, \quad \chi_k = K_{\chi_k} \chi_1^k.$$

Был рассмотрен интегральный спектр комбинационного рассеяния под углом 90° с вертикальной поляризацией падающего излучения в температурном интервале $20..80^\circ\text{C}$, и определена зависимость содержания кластеров от температуры.

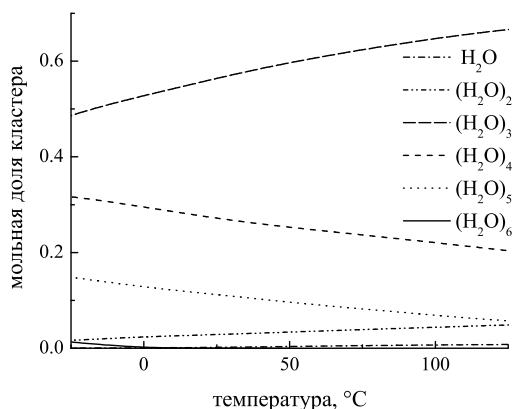


Рис. 5. Зависимость содержания кластеров в смеси от температуры.

Оказалось, что тример и тетрамер воды доминируют в смеси во всем интервале температур. Концентрации тетрамера, пентамера и гексамера уменьшаются с ростом температуры, в то время как содержание димера и мономера растет. Наиболее интенсивные спектральные линии тетрамера, пентамера и гексамера находятся в низкочастотной части валентной полосы, тогда как линии мономера, димера и тримера — в высокочастотной. Следовательно, интенсивность низко- и высокочастотного плечей ОН-полосы должна уменьшаться и увеличиваться, соответственно, с ростом температуры благодаря уменьшению концентраций «тяжелых» кластеров ($n=4-6$) и увеличению концентраций «легких» кластеров ($n=1-3$), что полностью согласуется с экспериментом. Предложенная модель адекватно описывает зависимость контура ОН-полосы интегрального КР спектра от температуры.

Аналогично сравнение проводилось с экспериментальными зависимостями, полученными при разных поляризационных условиях в температурных интервалах $3..72^\circ\text{C}$, $-6..48^\circ\text{C}$, $-30..80^\circ\text{C}$. И в этих случаях результаты расчета на-

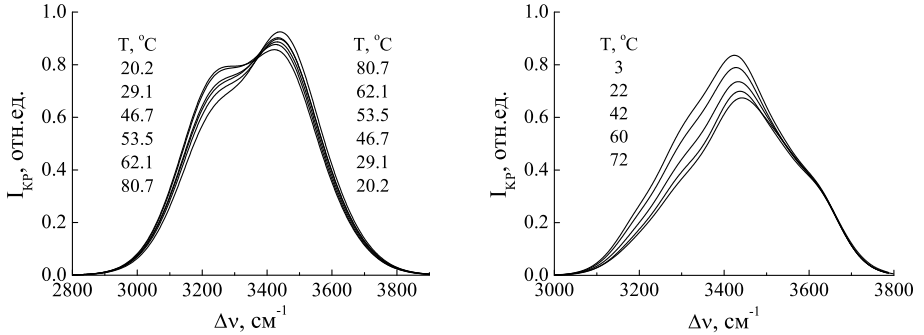


Рис. 6. Рассчитанные интегральные и деполяризованные КР спектры (ОН-полоса) при разных температурах.

ходятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Небольшие отличия могут быть вызваны разницей в точности определения температур, экспериментальных установках и исследуемых водных образцах. Примеси также могут оказывать влияние на спектр жидкой воды.

Глава 5 посвящена исследованию межмолекулярного взаимодействия водородносвязанных димеров гидридов халькогенов. При низких энергиях электронными и колебательными возбуждениями можно пренебречь. Следовательно, мономеры можно рассматривать как жесткие ротаторы. Гамильтониан в приближении Борна-Оппенгеймера может быть записан в следующем виде в системе центра масс:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \hat{H}_1^{\text{rot}} + \hat{H}_2^{\text{rot}} + \frac{1}{2\mu R^2} \left\{ \hat{j}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{j} \cdot \hat{J} \right\} + \hat{V}(R, \Omega_1, \Omega_2),$$

где R — расстояние между центрами масс мономеров, μ — их приведенная масса, $\hat{H}_i^{\text{rot}} = \frac{1}{2I_A} \hat{j}_{i\xi}^2 + \frac{1}{2I_B} \hat{j}_{i\eta}^2 + \frac{1}{2I_C} \hat{j}_{i\zeta}^2$ и \hat{j}_i — вращательный гамильтониан и угловой момент i -го мономера, I_A, I_B, I_C — главные моменты инерции молекулы, $\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$ — суммарный угловой момент мономеров, $\hat{J} = \hat{j} + \hat{\ell}$ — полный угловой момент системы ($\hat{\ell}$ — угловой момент центров масс мономеров), $\Omega_i \equiv (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ — совокупность углов Эйлера, определяющая ориентацию i -го мономера в системе координат, связанной с димером, $\hat{V}(R, \Omega_1, \Omega_2)$ — потенциал взаимодействия, усредненный по колебательным состояниям мономеров. В качестве базиса были выбраны симметризованные тензорные произведения волновых функций мономеров.

Для потенциала межмолекулярного взаимодействия были получены выра-

жения в рамках теории возмущений до третьего порядка включительно, исходя из мультипольного разложения электростатического взаимодействия, которые справедливы для больших межмолекулярных расстояний

$$\hat{V}(R, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{\substack{\Lambda, \lambda_1, \lambda_2 \\ m_1, m_2, n}} \frac{T_n^{\Lambda, \lambda_1, \lambda_2, m_1, m_2}}{R^n} \sum_{\mu} C_{\lambda_1 \mu \lambda_2 - \mu}^{\Lambda 0} \mathcal{D}_{\mu m_1}^{\lambda_1}(\Omega_1)^* \mathcal{D}_{-\mu m_2}^{\lambda_2}(\Omega_2)^*.$$

При сближении мономеров все большую роль начинает играть обменное взаимодействие. Этот эффект учитывался введением в потенциал экспоненциально убывающих по R слагаемых и функции, учитывающей перекрывание электронных облаков. Были вычислены параметры (мультипольные моменты, ван-дер-Ваальсовы коэффициенты) межмолекулярных потенциалов для димеров воды, сероводорода и селеноводорода и матричные элементы этих потенциалов. Аналитические выражения для ширин метастабильных уровней были получены по золотому правилу Ферми. Для этого матричные элементы межмолекулярного и центробежного потенциалов аппроксимировались потенциалами типа Морзе.

В **главе 6** рассмотрены ангармонические резонансы в малых водных кластерах и возможная роль резонанса Ферми (ФР) в ферментативном катализе. В **разделе 6.1** кратко описывается сущность явления Ферми-резонанса и особенности его проявления в оптических спектрах. **Раздел 6.2** посвящен исследованию ФР в простейших кластерах — димере и тримере воды. Водные кластеры являются сложными колебательными системами, и случайное вырождение колебательных мод в них не является редкостью. В $(H_2O)_2$ присутствует один резонанс Ферми, а в тримере их уже двенадцать. Наиболее сильные ФР оказываются между модами тримера ω_{10} и $\omega_{18} + \omega_{11}$, ω_{10} и $\omega_{19} + \omega_{11}$. В них частота ω_{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 тримера ω_{14} и $\omega_{21} + \omega_{19}$, в этом случае смещения составляют 6.5 и 6.8 см^{-1} , причем линии меняются местами. Во всех перечисленных случаях нормальная мода испытывает синее смещение, а составная — красное. Дополнительное расталкивание уровней составляет по абсолютной величине 28.8 , 27 и 9.9 см^{-1} для упомянутых резонансов. Остальные ФР оказываются гораздо слабее и приводят к смещениям частот менее 1 см^{-1} . Однако, Ферми-резонанс влияет не только на оптические спектры. Немаловажным оказывается его значение в процессах, протекающих при ферментативном катализе. В **разделе 6.3** приводятся сведения о геометрии и механизме функционирования сериновой гидролазы α -химотрипсина, играющей важную роль в процессе пищеварения. Этот фермент осуществляет гидролиз пептидных и сложноэфирных связей. Ферми резонанс проявляется в колебательном спектре амидной группы субстрата (расщепление полос Амид А и В в результате взаимодействия колебательных мод $N-H(\nu)$ и $N-H(\delta)$, отношение частот которых близко к $2:1$). Для исследования ФР в колебаниях пептидной группы субстрата в каталитическом центре фермента решалась система уравнений движения

атомов амидной группы под действием δ -коррелированных шумов, моделирующих случайное воздействие окружающей среды. Ферми-резонанс приводит к модуляции энергии разрываемой пептидной связи (за счет перекачки энергии из изгибной моды в валентную) или, другими словами, к модуляции эффективной температуры колебательной моды. При $T=300\text{ K}$ и добротности порядка 100 глубина модуляции энергии составляет 0.1–0.15, и скорость разрыва связи возрастает примерно в 5 раз. В действительности модуляция имеет характер цветного узкополосного шума, что несколько уменьшает эффект. В разделе 6.4 рассмотрена вероятность разрыва пептидной связи молекулы субстрата под действием колеблющегося иона O^- аминокислотного остатка *Ser195* каталитического центра фермента. Поскольку колебания происходят в водной среде и характерные масштабы колебаний порядка 0.1 Å, а размер молекул воды $\sim 3.5\text{ Å}$, можно считать колебания высокодобротными. От уравнения колебаний O^- в условиях малого трения под действием слабых флуктуационных сил:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + kx = \eta(t)$$

можно перейти к уравнению Фоккера-Планка для совместной плотности распределения вероятностей $w(x, E)$

$$\begin{aligned} \dot{w}(x, E) = & -\frac{\partial}{\partial x} \left[\sqrt{2(E - u(x))} w \right] + 2\varepsilon \frac{\partial}{\partial E} \left[\left(E - u(x) - \frac{K}{4} \right) w \right] + \\ & + \varepsilon K \frac{\partial^2}{\partial E^2} [(E - u(x)) w], \\ E = & \frac{\dot{x}^2}{2} + \frac{\omega^2 x^2}{2}, u(x) = \frac{\omega^2 x^2}{2}, \varepsilon = \frac{\gamma}{m}, K = \frac{1}{m\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \eta\eta_\tau \rangle d\tau. \end{aligned}$$

Получено, что средняя плотность выбросов этих колебаний, длительность которых превышает τ , выше некоторого фиксированного уровня b равняется

$$n(\tau) = \sqrt{\frac{\omega^2}{\pi K}} e^{-\frac{\omega^2 b^2}{K}} b \sum_i \frac{{}_2F_0\left(-\frac{p_i}{\varepsilon}, \frac{1}{2} - \frac{p_i}{\varepsilon}, \frac{K}{2u(b)}\right) \left(-\frac{\varepsilon}{p_i}\right)}{\frac{\partial}{\partial p} \left[{}_2F_0\left(1 - \frac{p}{\varepsilon}, \frac{1}{2} - \frac{p}{\varepsilon}, \frac{K}{2u(b)}\right) \right]_{p=p_i}} e^{p_i \tau}.$$

Здесь p_i — корни уравнения ${}_2F_0\left(1 - \frac{p}{\varepsilon}, \frac{1}{2} - \frac{p}{\varepsilon}, \frac{K}{2u(b)}\right) = 0$, $\text{Re } p < 0$. Для скорости разрыва связи в рамках теории Крамерса получено следующее выражение:

$$k_a = \frac{kT}{h} e^{-\frac{F(r_0)}{kT}} \left[I_0\left(\frac{\alpha b_0}{kT}\right) + P(b_0) e^{\frac{\alpha b_0}{kT}} + \frac{\alpha}{kT} \int_{b_0}^{\infty} P(b) e^{\frac{\alpha b}{kT}} db \right],$$

$$P(b) = \sqrt{\frac{\omega^2}{\pi K}} e^{-\frac{\omega^2 b^2}{K}} b \sum_i \frac{{}_2F_0\left(-\frac{p_i}{\varepsilon}, \frac{1}{2} - \frac{p_i}{\varepsilon}, \frac{K}{2u(b)}\right) \left(\frac{\varepsilon}{p_i}\right)}{\frac{\partial}{\partial p} \left[{}_2F_0\left(1 - \frac{p}{\varepsilon}, \frac{1}{2} - \frac{p}{\varepsilon}, \frac{K}{2u(b)}\right) \right]_{p=p_i}}.$$

Здесь $F(r_o)$ — свободная энергия барьера реакции, b_0 — уровень выбросов колебаний, α — производная энергии связи по расстоянию между O^- и пептидной связью.

Учет выбросов колебаний $O^- Ser195$ дает вклад в результирующую скорость разрыва порядка 25%, а вероятность разрыва связи возрастает на порядок при учете случайных колебаний $O^- Ser195$ по сравнению со случаем покоящегося иона.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Произведен квантово-механический расчет геометрических конфигураций, энергий, колебательных ИК и КР спектров малых водных кластеров (до 10 молекул воды) в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала *X3LYP*. Полученные результаты согласуются с известными экспериментальными данными.
2. Аппроксимация контура ОН полосы КР спектра жидкой воды совокупностью спектров малых кластеров дает хорошее качественное совпадение с экспериментальными зависимостями в широком температурном диапазоне ($-20 \dots 80^\circ\text{C}$).
3. Были получены параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия и выражения для ширин метастабильных уровней (и, соответственно, времени жизни) для водородносвязанных димеров гидридов элементов 6-ой группы таблицы Менделеева вследствие вращательной преддиссоциации.
4. Расщепление некоторых спектральных линий водных кластеров увеличивается на несколько см^{-1} благодаря резонансу Ферми.
5. Резонанс Ферми и стохастические колебания заряженных аминокислотных остатков способствуют увеличению скорости разрыва атакуемых связей субстратов в каталитических центрах гидролитических ферментов. В качестве субстратов могут выступать, например, сложные эфиры и пептиды.

В заключение автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, профессору Ю. М. Романовскому за постановку задач, постоянное внимание и помощь в работе.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Карговский А.В.** *Водные кластеры: структуры и оптические колебательные спектры*. Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика 2006. Т. 14 № 5. С. 122-131.

2. **Kargovsky A.V.** *On temperature dependence of the valence band in the Raman spectrum of liquid water.* Laser Phys. Lett. 2006. V. 3. № 12. P. 567–572. Published online: 1 September 2006 at <http://dx.doi.org/10.1002/lapl.200610063>
3. **Ebeling W., Kargovsky A., Netrebko A., Romanovsky Yu.** *Fermi Resonance — New Applications of an Old Effect.* Fluct. Noise Lett. 2004. V. 4. № 1. P. 183–193.
4. **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. V. 13. № 3. P. 113–122.
5. **Kargovsky A.V., Khodjer O.P., Romanovsky Yu.M.** *Functional dynamics of hydrolytic enzymes.* Proc. SPIE. 2003. V. 5068. P. 16–26.
6. **Карговский А.В., Кроо С.В., Ходжер О.П.** *Возможная роль резонанса Ферми в динамике ферментативных молекул.* Труды 8-й межд. конф. «Математика. Компьютер. Образование». Пущино, 2001. С. 601–608.
7. **Карговский А.В., Митрофанов В.В.** *ИК-спектры водных кластеров и затухание колебаний атомных групп в водном окружении.* Труды 12-й межд. конф. «Математика. Компьютер. Образование». Пущино, 2005. С. 1113–1124.
8. **Бункин А., Карговский А., Лукьянченко В., Першин С., Романовский Ю.М.** *Узкие резонансы молекул воды в водородосвязанных наноконкомплексах: эксперимент и квантомеханический расчет.* Тез. докл. XXIII Съезда по спектроскопии. Звенигород, 2005. С. 189–192.
9. **Карговский А.В., Романовский Ю.М., Ходжер О.П.** *Функциональная динамика гидrolитических ферментов.* Тез. докл. 10-й межд. конф. «Математика. Компьютер. Образование». Пущино, 2003. С. 206.
10. **Карговский А.В., Митрофанов В.В., Мюллер Т.** *Динамика водородных связей и ее влияние на ИК-спектр воды.* Тез. докл. 12-й межд. конф. «Математика. Компьютер. Образование». Пущино, 2005. С. 188.
11. **Карговский А.В., Романовский Ю.М., Турлей Е.В., Шайтан К.В.** *Моделирование молекулярных кластеров и наноструктур.* Тез. докл. 13-й межд. конф. «Математика. Компьютер. Образование». Дубна, 2006. С. 214.

Заказ № 165/10/06 Подписано в печать 18.10.2006 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1



ООО “Цифровичок”, тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; e-mail:info@cfr.ru