

УДК 539.2

**БЫСТРАЯ МЕТОДИКА АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ С ПРИМЕСЯМИ С КОЛИЧЕСТВОМ ПРИСУТСТВУЮЩИХ В НИХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ БОЛЕЕ 12****А.В. Хахалин, О.Н. Градобоева, Р.Ф. Хамидуллина***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия*

E-mail: avkhakhalin@mail.ru, krashenart@mail.ru

*Статья поступила 24 ноября 2014 г.**С доработки — 15 февраля 2015 г.*

Создана быстрая методика анализа структурных свойств водных кластеров с примесями с количеством присутствующих в них молекул воды более 12. Метод основан на составлении трех матриц для водного кластера, позволяющих записать уникальный код, характеризующий его структуру. Данная методика существенно сокращает время вычислений (примерно в  $10^4$  раз) по сравнению с ранее созданной методикой [ 1 ], а значит, позволяет анализировать структурные свойства водных систем с большим количеством молекул на обычных персональных компьютерах. Для иллюстрации метода определен код для типичной конфигурации кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$  в модели воды при температуре 268 К и плотности 0,99930 г/см<sup>3</sup>.

DOI: 10.15372/JSC20150610

**Ключевые слова:** численные методы, водные кластеры, конфигурации, кодирование структуры.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время предложено несколько десятков феноменологических моделей строения воды, базирующихся на существенно разных постулатах, что приводит к различному объяснению свойств воды и водных растворов. В результате, ни одна из существующих моделей водной системы не способна описать совокупность известных сведений о воде в целом [ 2 ].

Полный набор функций радиального и углового распределений описывает пространственную и ориентационную структуру моделей водных систем и может быть использован в уравнениях статистической физики для расчета усредненных по ансамблю свойств данной системы, однако интерпретировать его на уровне дискретных молекулярных конфигураций не представляется возможным. При нормальных условиях жидкая вода находится выше порога перколяции. В ней существует единая сетка Н-связей. Для анализа ее структуры аппарат функций атомных, угловых, энергетических распределений не подходит. Здесь можно использовать структурные элементы в качестве геометрических характеристик системы. К ним относятся следующие: полиэдры, симплексы, циклы и т.п. Вспомогательную информацию об исследуемой системе могут дать данные о взаимной ориентации молекул воды, связанных Н-связью, распределении дефектов, перколяционных свойствах сетки [ 3 ].

Однако такие подходы позволяют количественно оценить лишь некоторые структурные свойства системы на основании информации о конкретных конфигурациях Н-сеток в ней. Отсутствие методики классификации всех присутствующих в численном эксперименте геометрических разновидностей сеток водородных связей не позволяет проводить точную связь меж-

ду структурными характеристиками водной системы и ее физическими свойствами. Описанная в настоящей статье новая быстрая методика способна решить эту задачу.

Ранее была создана методика [1], основанная на сравнении двух конфигураций водных кластеров по пяти признакам, описанным в статье [4]. Данная методика позволила выявить все уникальные типы конфигураций из сеток водородных связей, возникающих в процессе теплового движения (за исключением эффекта хиральности), рассчитать весовые коэффициенты их появления в 10 000-ой выборке. С помощью нее можно было анализировать структурные свойства малых водных кластеров. Однако данная методика имела большой недостаток — быстрое возрастание вычислительных ресурсов при увеличении размера исследуемой системы. С помощью данной методики можно было на обычных персональных компьютерах исследовать типы конфигураций с количеством молекул воды до 12. Бóльшее количество молекул воды приводило к невозможности проведения таких исследований (время анализа только одной 10 000-ой выборки для кластера из 12 молекул воды составляло около 2 месяцев).

### ОПИСАНИЕ БЫСТРОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ С ПРИМЕСЯМИ С КОЛИЧЕСТВОМ ПРИСУТСТВУЮЩИХ В НИХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ БОЛЕЕ 12

Для анализа структурных свойств больших водных кластеров необходимо, чтобы на обработку одного кластера тратилось минимальное количество времени. Для этого требовалось модифицировать ранее разработанную методику [1]. Основные затраты машинного времени в ней приходились на перебор номеров молекул воды в конфигурациях для поиска точно такого же набора массивов пяти признаков, описывающего тип структуры сеток из водородных связей. Естественно, с увеличением размера кластера такой перебор приводит к значительному увеличению времени на поиск соответствующего типа конфигурации или доказательство его отсутствия.

Чтобы уйти от данного перебора предлагается присваивать каждому кластеру код, т.е. осуществлять описание характеризующих его структуру признаков целым числом. Для этого используются три следующие новые матрицы, описывающие данные признаки:

- 1) T1 — матрица связей на уровне атомов каждой молекулы воды водного кластера;
- 2) T2 — матрица связей на уровне молекул воды, входящих в водный кластер;
- 3) T3 — матрица связей на уровне молекул воды, входящих в водный кластер, в рамках первой координационной сферы.

**Описание матрицы T1.** В табл. 1 приведена матрица T1 для кластера  $K^+(H_2O)_6$ , изображенного на рис. 1 для случая, когда каждый атом в молекуле воды может принимать участие не более чем в двух водородных связях. Максимальное количество водородных связей, в которых могут принимать участие атомы молекул воды, задается перед началом анализа типа структуры и влияет на размер матрицы T1.

Столбец 1 содержит номера молекул кластера. Столбцы O' и O'' содержат информацию о водородных связях атомов кислорода молекул воды, входящих в кластер. Столбцы H<sub>1</sub>' и H<sub>1</sub>'' и столбцы H<sub>2</sub>' и H<sub>2</sub>'' содержат информацию о водородных связях первых и вторых атомов водорода молекул воды кластера соответственно. Если максимальное количество водородных связей, в которых могут принимать участие атомы молекул воды, будет равно, к примеру, трем, то количество столбцов O со штрихами, H<sub>1</sub> со штрихами и H<sub>2</sub> со штрихами будет не два, а три в каждой группе столбцов (O, H<sub>1</sub> или H<sub>2</sub>).

Для каждой молекулы воды из столбца 1 данной матрицы отдельной строкой записываются связи, в которых она участвует.

Т а б л и ц а 1

*Подсчет матрицы T1 для кластера на рис. 1 в случае возможности участия каждого атома молекулы H<sub>2</sub>O не более чем в двух водородных связях*

№ молекулы / наименование связи	O'	O''	H <sub>1</sub> '	H <sub>1</sub> ''	H <sub>2</sub> '	H <sub>2</sub> ''
1	0	0	1	0	0	0
2	1	0	0	0	0	0
3	1	0	0	0	0	0
4	0	0	1	0	0	0
5	0	0	1	0	0	0
6	1	1	0	0	0	0
Код матрицы T1	3	1	3	0	0	0

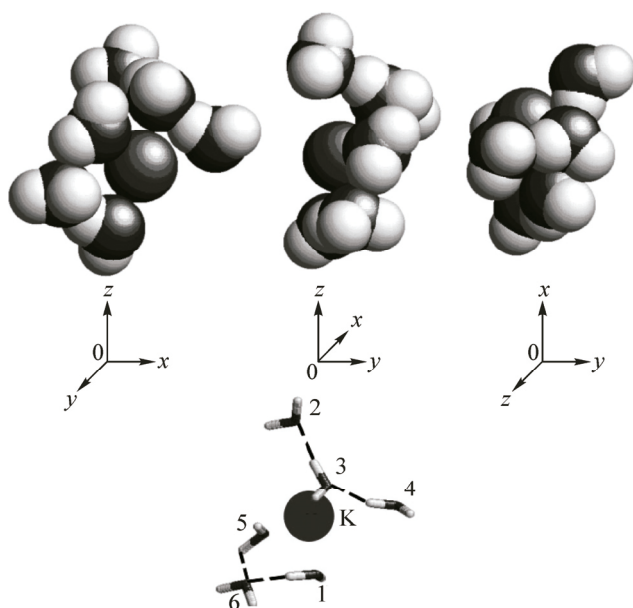


Рис. 1. Структура водного кластера  $K^+(H_2O)_6$  и его код

В каждой ячейке строк записывается либо цифра ноль (0) при отсутствии водородной связи с данным атомом, либо цифра единица (1) при наличии такой связи. Причем заполнение ячеек осуществляется по возрастанию номеров столбцов матрицы, что соответствует возрастанию номера возможной водородной связи в рамках одной группы столбцов (слева направо). После этого значения в каждом столбце матрицы T1 суммируются. Кодом этой матрицы является набор сумм всех значений в каждом столбце, записанный в порядке расположения соответствующих столбцов. Например, в нашем случае кодом матрицы T1 является

набор из шести следующих чисел: 3, 1, 3, 0, 0, 0, т.е. 313000 (см. табл. 1). Нумерация столбцов в рамках одной группы (O, H<sub>1</sub> или H<sub>2</sub>) производится с помощью штрихов. Количество штрихов соответствует номеру возможной водородной связи с данным атомом.

**Описание матрицы T2.** В табл. 2 представлена матрица T2 для кластера  $K^+(H_2O)_6$ , изображенного на рис. 1. Данная матрица заполняется методом цепочек. Для реализации данного метода последовательно рассматривается каждая молекула кластера в качестве начальной для соответствующей цепочки молекул воды, связанных водородными связями. Каждая последующая молекула в цепочке связана с предыдущей водородной связью только через свой атом кислорода.

В столбце 1 записываются номера начальных молекул для каждой цепочки, причем номер начальной молекулы цепочки записывается в одной ячейке. А при дальнейшем рассмотрении данной цепочки столбец 1 не заполняется до ячейки столбца 1, соответствующей началу следующей цепочки.

В столбце 2 последовательно записываются номера молекул воды, входящих в рассматриваемую цепочку, за исключением начальной молекулы цепочки. Если цепочка состоит только из одной молекулы воды (следовательно, не имеет последующих молекул), то в столбцы 2, 3, 4 для данной начальной молекулы цепочки записываются 0. И рассмотрение данной цепочки завершается.

Если из двух атомов водорода последующей молекулы цепочки участвует только один, то

1 записывается в столбец 3, а в столбец 4 записывается 0. Если участвуют оба — то в столбцы 3 и 4 записываются 1. Если ни одного — то в столбцы 3 и 4 записываются 0.

Т а б л и ц а 2  
Таблица подсчета матрицы T2 для кластера на рис. 1

№ начальной молекулы	№ последующей молекулы в цепочке	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>
1	6	0	0
2	0	0	0
3	2	0	0
4	3	1	0
	2	0	0
5	6	0	0
6	0	0	0
Код матрицы T2		1	0

Рассмотрение незамкнутой цепочки без разветвлений завершается, когда в обоих столбцах 3 и 4 для последующей молекулы стоят значения 0. Это означает, что цепочка закончилась и последующих молекул больше нет. Рассмотрение замкнутой цепочки завершается, когда последующей молекулой является начальная молекула цепочки. В этом случае начальная молекула не записывается во второй столбец в качестве последующей, и данная цепочка завершается.

Цепочки с разветвлениями, т.е. в случае, когда

рассматриваемая молекула цепочки имеет водородные связи через оба своих атома водорода, требуют особого рассмотрения. Сначала рассматривается ветвь с наименьшим номером начальной молекулы ветви. После того как рассмотрение первой ветви будет завершено, в столбец 2 записывается номер начальной молекулы второй ветви и ее рассмотрение продолжается до тех пор, пока в обоих столбцах 3 и 4 не будут значения 0.

Когда все молекулы кластера рассмотрены в качестве начальных для цепочки, то происходит суммирование всех ячеек столбцов 3 и 4. Кодом матрицы T2 является набор из двух чисел, являющихся суммами данных столбцов, записанных по порядку, т.е. в начале пишется сумма столбца 3, а потом столбца 4. Например, в нашем случае, кодом матрицы T2 является набор из двух следующих чисел: 1, 0, т.е. 10 (см. табл. 2)

**Описание матрицы T3.** В табл. 3 приведен пример расчета матрицы T3 для кластера  $K^+(H_2O)_6$ , изображенного на рис. 1. Значения в нижних ячейках столбцов 1, 2, 3 и 4 в ней определяются аналогично матрице T2, но только для тех молекул воды, которые входят в первую координационную сферу центральной частицы в системе (в нашем случае, примесный ион  $K^+$ ). Если в системе нет примесной частицы, а содержатся только молекулы воды, то во всех ячейках данной матрицы будет стоять 0. В этом случае вхождение соседних молекул воды в первую координационную сферу (ПКС) друг друга учитывается в матрицах T1 и T2. В столбце 5 есть только одна ячейка, куда записывается количество молекул воды, входящих в ПКС центральной частицы.

Кодом матрицы T3 является набор из трех чисел, первые два из которых являются суммами столбцов 3 и 4 (аналогично коду матрицы T2). В начале пишется сумма столбца 3, затем сумма столбца 4, а третье число — значение единственной ячейки столбца 5. Например, в нашем случае кодом матрицы T3 является набор из трех следующих чисел: 1, 0, 5, т.е. 105 (см. табл. 3).

После того, как определены коды всех трех матриц, записывается результирующий код, характеризующий структуру конфигурации водного кластера. Для этого последовательно записываются коды трех матриц по порядку слева направо. Сначала записывается код матрицы T1, далее код матрицы T2, а в конце код матрицы T3.

Если для двух конфигураций соответствующие значения кодов совпадают, значит данные конфигурации принадлежат одному типу структуры. Если они не совпадают, значит данные конфигурации принадлежат разным типам структуры. Этот простой принцип позволяет значительно уменьшить вычислительные ресурсы и дает возможность исследовать большие водные кластеры.

Вышеописанная методика может быть адаптирована для анализа структур любых макромолекул, атомы которых связаны друг с другом ковалентными связями. Для этого необходимо выявить из всех атомов макромолекулы наибольшее количество ковалентных связей  $n$ , приходящихся на один атом. Тогда число  $n$  будет определять размер матрицы T1, т.е. оно будет экви-

Т а б л и ц а 3

Таблица подсчета матрицы T3 для кластера на рис. 1

№ начального атома	№ атома, участвующего в водородной связи	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	Количество молекул воды в ПКС центральной частицы в системе
1	0	0	0	5
2	0	0	0	
3	2	0	0	
4	3	1	0	
	2	0	0	
5	0	0	0	
Код матрицы T3		1	0	5

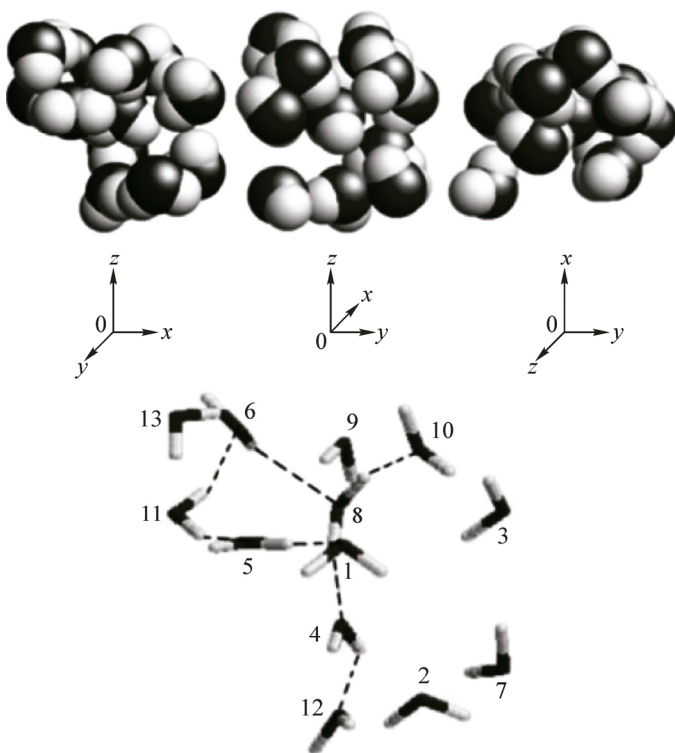


Рис. 2. Структура водного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ , соответствующая наиболее вероятному типу конфигураций при температуре 268 К и плотности системы  $0,99930 \text{ г/см}^3$ , и его код (параметры кластера: энергия  $-196,243 \text{ ккал/моль}$ ; дипольный момент  $9,751 \text{ Д}$ )

валентом максимального числа водородных связей, приходящихся на каждый атом молекулы воды, при анализе структурных свойств водного кластера. В столбцы  $O', O'' \dots O^n$  будут записываться 1, при наличии ковалентной связи у рассматриваемого атома. А все столбцы  $H'_1, H''_1 \dots H'_n$  и  $H''_1, H''_2 \dots H''_n$  будут заполнены 0. Матрица Т2 будет заполняться аналогично водному кластеру, но связи будут рассматриваться не водородные, а ковалентные. Матрица Т3 будет заполнена 0, так как для макромолекулы теряет смысл рассмотрение ПКС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Для апробации предложенной в настоящей статье методики был проведен анализ структурных свойств водного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ . Конфигурации данного кластера были получены методом Монте-Карло с процедурой Метрополиса [5] по методике, описанной в статье [1]. В результате анализа структурных свойств в 10 000-ой выборке конфигураций кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$  был найден его наиболее вероятный тип при температуре 268 К и плотности  $0,99930 \text{ г/см}^3$  (рис. 2). Если по старой методике [1] данный численный эксперимент на обычном персональном компьютере длился около 2 месяцев, то по изложенной здесь методике время сократилось до 1 мин. В матрице Т3 для этого кластера все значения в ячейках заполнены нулями, потому что у него отсутствует примесная частица. Результирующий код структуры конфигурации кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$  следующий: 70502072000.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в настоящей статье методика позволяет в  $\sim 10^4$  раз быстрее проводить структурный анализ макроскопических водных кластеров, чем созданная ранее [1]. С ее помощью получен код структуры наиболее вероятного типа конфигурации кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$  при температуре 268 К и плотности  $0,99930 \text{ г/см}^3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хахалин А.В., Градобоева О.Н., Ширшов Я.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2012. – № 6. – С. 71 – 75.
2. Маленков Г.Г. Физическая химия. Современные проблемы. – М.: Химия, 1984. – С. 41.
3. Бушуев Ю.Г., Ляценок А.К. // Журн. физ. химии. – 1995. – 69, № 1. – С. 38 – 43.
4. Хахалин А.В., Теплухин А.В. // Биомед. технол. и радиоэлектрон. – 2006. – № 1-2. – С. 71.
5. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. // J. Biomolec. Struct. Dynam. – 1984. – 2, N 2. – P. 413 – 429.