

## Квантовая модель водной нано-снежинки с вращением молекул

Ожигов Ю. И.<sup>1,2\*</sup>, Ли Ваньшунь<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Факультет ВМК, МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр 52, Москва, 119991, Российская Федерация.

<sup>2</sup> Физико-технологический институт РАН им. К.А.Валиева, Нахимовский проспект д.36 к.1, Москва, 117218, Российская Федерация.

\*Автор(ы), ответственный(ые) за переписку. E-mail(s):  
ozhigov@cs.msu.ru;  
Соавторы: leester1895@gmail.com;

### Аннотация

Водная нано-снежинка состоит из 6 молекул воды, связанных водородными связями в правильный шестиугольник. Предполагая атомы кислорода закрепленными в его вершинах, мы допускаем квантовое туннелирование каждой молекулы между тремя положениями, которые отличаются по потенциальной энергии. Считая туннельные барьеры одинаковыми, мы находим основное состояние наноснежинки и его вероятность среди всех других пространственных расположений молекул воды. Найдена разница вероятностей канонического расположения и иных положений, а также ее зависимость от туннельного барьера. Анализ проведен без учета динамики формирования наноснежинки - только по потенциалам. Предложенный метод применим к любой стационарной макромолекуле, и позволяет находить теоретически величины барьеров по вероятностям конечных состояний макромолекулы после ее полного охлаждения, найденным в эксперименте.

**Ключевые слова:** нано-снежинка, квантовое туннелирование, молекулы воды, водородные связи, туннельный барьер, каноническое расположение, стационарная макромолекула

Получено редакцией 04.12.2023; внесены авторские правки 10.12.2024; принята к публикации 17.12.2024

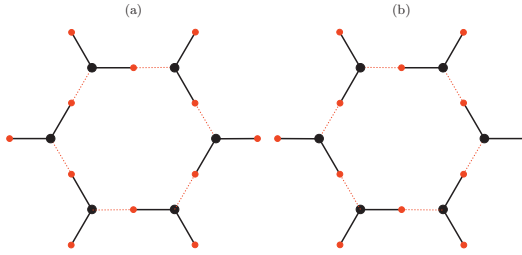
# 1 Введение

Задача построения компьютерного симулятора химии до сих пор не решена. Она представляет настоящий вызов вычислительной математике из-за экспоненциально растущей сложности вычислений. Ее отличие от так называемой молекулярной динамики в ключевой роли электромагнитного поля, резко усложняющего картину реакции. В литературе рассматриваются специальные объекты, удобные для численного анализа - поляритоны, представляющие собой запутанные состояния молекулярных структур и электромагнитного поля (см., например, [1]). Это представление позволяет эффективно исследовать в рамках конечномерной модели Джейнса-Каммингса довольно тонкие эффекты типа вращения поляритонов, фотонную блокаду и роль объемлющей оптической полости (см. [2], а также [3]).

Направление нашей работы в большей мере связано с коллективными эффектами и сложными химическими сценариями, чем с детальным исследованием тонкой микроскопии, как в цитированных статьях. Многоатомные системы с квантовой точки зрения рассматривались, например, в [4], в рамках модели Хольстейна-Тависа-Каммингса ТСН (см. [5], [6], [7]).

Нашей целью является исследование еще более сложных сценариев, чем чисто химические; скорее относящиеся к биологии. Поэтому нам необходимо еще более упростить нашу модель по сравнению с ТСН. В данной работе мы рассматриваем абстрактные атомы, называя их *искусственными* в знак того, что в них сохранены только основные атрибуты реальных атомов - электроны, отвечающие за ковалентные связи и динамика ядер в пределах целочисленной пространственной решетки, и молекулярные структуры, составленные из них. Рассмотрение больших ансамблей таких атомов и поля (искусственных поляритонов) требует очень экономного расходования вычислительных ресурсов, и соответствующих математических подходов.

В данной работе мы рассмотрим квантовую динамику ансамбля из 6 молекул воды, в котором атомы кислорода расположены в вершинах правильного шестиугольника, а сами молекулы могут вращаться, занимая каждая по три положения, каждое из которых получается из любого другого вращением молекулы на  $120^0$ . Это предположение является сильным упрощением реальной динамики даже после фиксации положений атомов кислорода, так как когерентные квантовые состояния быстро распадаются, делая нашу систему открытой (см. [8]). Однако на очень коротком отрезке времени наша чисто квантовая модель способна предсказать ту форму, которую должны были бы занять молекулы при отсутствии декогерентности. Кроме того, если мы заменим молекулы воды на молекулу  $CH$  и водородные связи в наноснежинке на состояния валентных электронов, мы получим молекулу бензола  $C_6H_6$ ,



**Рис. 1:** Стационарные положения молекул воды в наноснежинке.

в которой время когерентности будет значительно больше, так что наше рассмотрение полностью применимо к этому случаю.

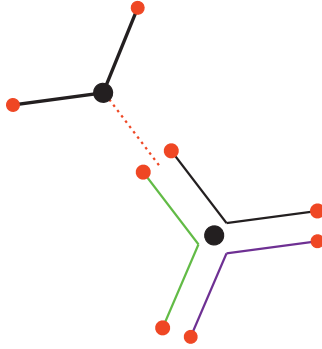
Итак, нашей целью будет выяснение вероятности формирования наноснежинки - такой конфигурации системы из 6 молекул, в которой все молекулы займут симметричные положения, образуя правильный шестиугольник, симметричный относительно вращения на угол  $\pi/3$  (см. Рис. 1).

Мы будем игнорировать детали динамики процесса образования такой наноснежинки, принимая во внимание только энергии возникающих в этой динамике состояний молекул и возможность для каждой молекулы туннелировать между тремя ее возможными пространственными положениями.

## 2 Математическая модель образования наноснежинки при вращательном туннелировании молекул воды

Мы введем три возможных положения для каждой из 6 молекул воды, атомы кислорода которых расположены в вершинах правильного шестиугольника (см. Рис. 2); каждое из этих положений получается из любого другого вращением молекулы на угол  $120^\circ$ . Те классические состояния нашей макромолекулы, которые получаются из канонического, изображенного на Рис. 1 состояния - их всего  $3^6 = 729$  - будут базисом всего гильбертова пространства для рассматриваемой нами квантовой динамики всей макромолекулы.

Собственная потенциальная энергия  $V_i$  каждого такого состояния  $|i\rangle$  определяется из кулоновских потенциалов между атомами; мы считаем, что заряд атома кислорода в молекуле воды отрицателен и равен  $q_O < 0$ , а заряд атома водорода положителен и равен  $q_H > 0$ . Эти заряды получаются смещением электронных облаков в молекуле воды, и не совпадают с зарядом одного электрона.



**Рис. 2:** Возможные три положения одной молекулы воды при фиксации второй молекулы; они получены одно из другого вращением на  $120^\circ$  и показаны черным, зеленым и фиолетовым цветами. Наименьшей потенциальной энергией обладают черное и зеленое пространственные положения.

Гамильтониан для динамики макромолекулы в данной модели строится исходя из предположения о том, что любая молекула воды способна туннелировать в два других состояния с одинаковой амплитудой  $\epsilon$ , которую мы считаем вещественной; причем в гамильтониан входят только амплитуды туннелирования ровно одной молекулы, то есть  $\langle i | H j \rangle \neq 0$  тогда и только тогда, когда состояние  $|i\rangle$  получается из  $|j\rangle$  поворотом ровно одной молекулы воды. В этом случае мы пишем  $i \sim j$ .

Суммируя вышесказанное, мы получаем окончательно:

$$\langle i | H j \rangle = \begin{cases} V_i, & \text{if } i = j, \\ \epsilon & \text{if } i \sim j, \\ 0 & \text{else.} \end{cases} \quad (1)$$

Вычисление собственной потенциальной энергии производится через следующую формулу

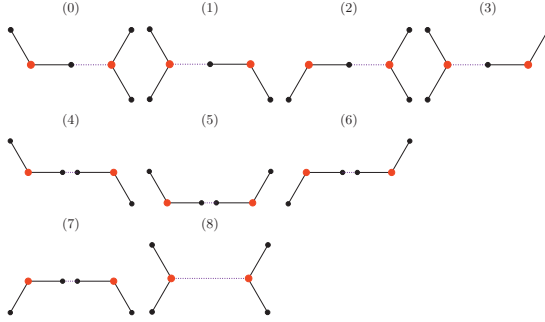
$$V_i = \sum_{i,j} \frac{q_i * q_j}{R_{ij}} \quad (2)$$

где  $q_i, q_j$  - заряд попарных взаимодействий ближайших пар атомов,  $R_{ij}$  - расстояние между ними.

## 3 Компьютерное моделирование

### 3.1 Модель с двумя молекулами

Согласно Рис. 2 для модели с двумя молекулами всего будет 9 положений, как показано на рисунке ниже.



**Рис. 3:** Разные положения двух молекул. На рисунке красные точки представляют атомы кислорода а синие - атомы водорода; сплошные линии представляют ковалентные связи между атомами водорода и кислорода в одной молекуле, а фиолетовые пунктирные линии представляют ионные взаимодействия между атомами в разных молекулах.

Мы обозначаем потенциальную энергию базисных состояний через  $V_0, V_1, \dots, V_7, V_8$ ; они соответствуют структурам (0) – (8) на Рис. 3.

Согласно (2) структуры (0) – (3) обладают одинаковой и минимальной потенциальной энергией, структуры (4) – (7) обладают одинаковой и максимальной потенциальной энергией, а потенциальная энергия структуры ( $i$ ) лежит между предыдущими двумя группами, то есть имеет место соотношение:  $V_0 = V_1 = V_2 = V_3 < V_8 < V_4 = V_5 = V_6 = V_7$ .

Квантовая динамика данной макромолекулы описывается следующим гамильтонианом:

$$\begin{array}{l}
 |0\rangle \\
 |1\rangle \\
 |2\rangle \\
 |3\rangle \\
 |4\rangle \\
 |5\rangle \\
 |6\rangle \\
 |7\rangle \\
 |8\rangle
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{Orang} \\
 \left( \begin{array}{cccccccccc}
 |0\rangle & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle & |8\rangle \\
 V_0 & 0 & \epsilon & 0 & \epsilon & \epsilon & 0 & 0 & \epsilon \\
 0 & V_1 & 0 & \epsilon & \epsilon & 0 & 0 & \epsilon & \epsilon \\
 \epsilon & 0 & V_2 & 0 & 0 & 0 & \epsilon & \epsilon & \epsilon \\
 0 & \epsilon & 0 & V_3 & 0 & \epsilon & \epsilon & 0 & \epsilon \\
 \epsilon & \epsilon & 0 & 0 & V_4 & \epsilon & 0 & \epsilon & 0 \\
 \epsilon & 0 & 0 & \epsilon & \epsilon & V_5 & \epsilon & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \epsilon & \epsilon & 0 & \epsilon & V_6 & \epsilon & 0 \\
 0 & \epsilon & \epsilon & 0 & \epsilon & 0 & \epsilon & V_7 & 0 \\
 \epsilon & \epsilon & \epsilon & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & V_8
 \end{array} \right), \quad (3)
 \end{array}$$

где  $\epsilon$ - амплитуда перехода из состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|j\rangle$ , которую мы считаем вещественной и совпадающей, таким образом, с амплитудой обратного перехода.

Диагонализация гамильтониана:

$$H = PDP^{-1} \quad (4)$$

позволяет найти его собственные векторы  $|\Phi_j\rangle = \sum_{i=0}^9 \lambda_j^i |i\rangle$ ,  $j, i = 0, 1, \dots, 9$ , где  $|i\rangle$  - пространственные положения макромолекулы. Мы примем, что ее стабилизация, сопровождающаяся испусканием фотонов, соответствующих переходам в гамильтониане, приводит к основному состоянию  $|\Phi_0\rangle$  с минимальной собственной энергией. Тогда числа  $p_0^i = |\lambda_0^i|^2$  будут вероятностями пространственных положений  $|i\rangle$  в стабильном состоянии макромолекулы. Они показаны на рисунке Рис. 4 для случая  $\epsilon = 0.218$ . Мы видим, что распределение вероятностей не симметрично. Это связано с нарушением равенства  $SHS^{-1} = H$  для оператора перестановки двух состояний с равной потенциальной энергией; матрица одного из них приведена в (5).

$$S = \begin{matrix} & |0\rangle & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle & |8\rangle \\ \begin{matrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \\ |5\rangle \\ |6\rangle \\ |7\rangle \\ |8\rangle \end{matrix} & \left( \begin{array}{cccccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right), & (5) \end{matrix}$$

### 3.2 Модель с 6 молекулами (наноснежинка)

Случай 6 молекул отличается от рассмотренного выше тем, что здесь образуется кольцо (см. Рис. 5); это приводит к более симметричному распределению вероятностей  $p_0^i$ , которые оказываются зависимыми от амплитуды перехода  $\epsilon$ .

Базисные состояния будут, таким образом, представлять троичные строки

$$|mol_0\rangle |mol_1\rangle |mol_2\rangle |mol_3\rangle |mol_4\rangle |mol_5\rangle \quad (6)$$

где  $mol_i \in \{0, 1, 2\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, 9$ .

Согласно Рис. 4 для пары смежных молекул у нас имеются 3 группы положений с разными энергиями  $E_0 < E_1 < E_2$ . Используя этот результат, мы рассчитаем полные энергии положений наноснежинки суммированием этих энергий; схема вычислений приведена на Рис. 6.

Эти потенциальные энергии будут диагональными элементами гамильтониана. Внедиагональные элементы  $H(x, y)$  будут ненулевыми в точности тогда, когда расстояние Хамминга  $d(x, y)$  между троичными строками  $x$  и  $y$  равно 1; при этом  $H(x, y) = \epsilon$ .

Аналогично случаю двух молекул мы определим распределение вероятностей  $p_0^i$ ; результат приведен на Рис. 7. Здесь положения

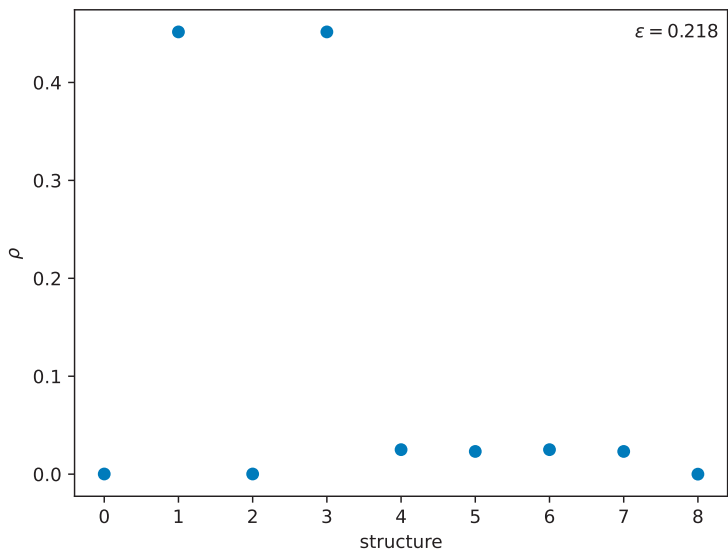


Рис. 4: Распределение вероятностей  $p_0^i$  для комплекса из двух молекул воды

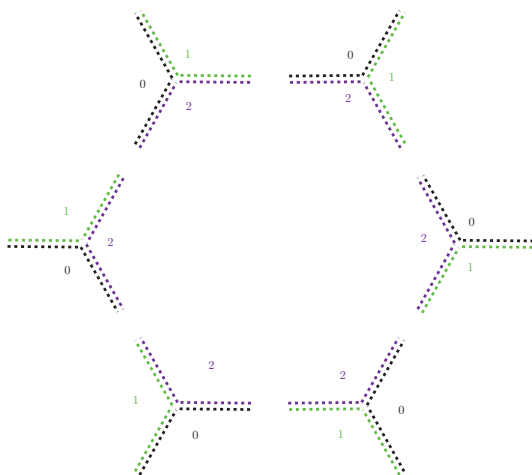
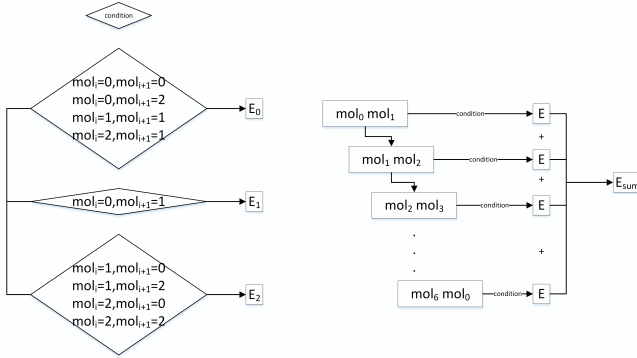
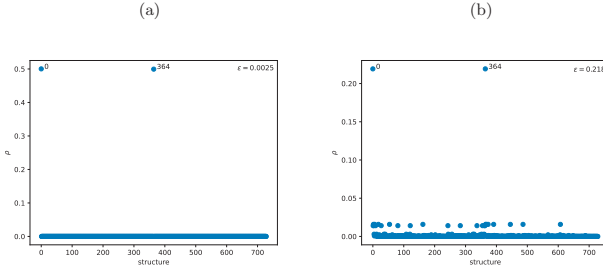


Рис. 5: Возможные пространственные положения молекул. Каждая молекула имеет 3 положения, мы изображаем их разными цветами, и нумеруем числами 0, 1 и 2.



**Рис. 6:** Схема вычисления собственной потенциальной энергии состояния. Здесь  $E_{sum}$  является собственной потенциальной энергией состояния.



**Рис. 7:** Распределение вероятностей пространственных положений для наноснежинки. По оси абсцисс отложен номер положения, по оси ординат - соответствующая вероятность. В левом рисунке  $\epsilon = 0.0025$ , в правом  $\epsilon = 0.218$ .

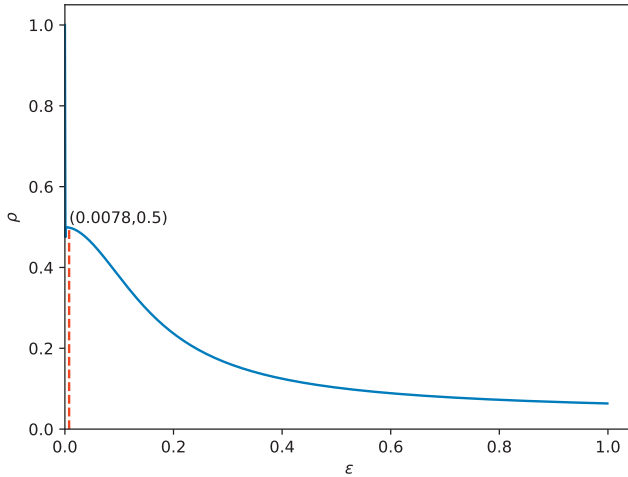
$|0\rangle|0\rangle|0\rangle|0\rangle|0\rangle|0\rangle$  и  $|1\rangle|1\rangle|1\rangle|1\rangle|1\rangle|1\rangle$ , соответствуют каноническим расположениям молекул в наноснежинке (см. Рис. 1 (b) и (a)).

Зависимость распределения вероятностей пространственных положений от амплитуды  $\epsilon$  показана на Рис. 8; здесь максимальные вероятности положений с номерами 0 и 364 всегда совпадают.

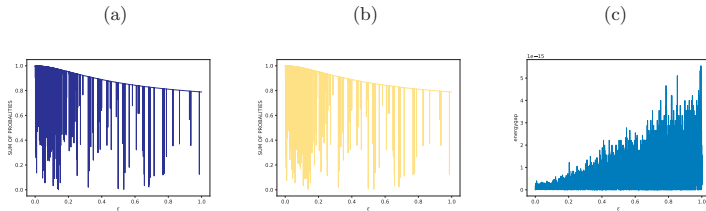
Мы также можем приблизительно оценить влияние  $\epsilon$  на другие характеристики наноснежинки. На Рис. 9 показана зависимость суммы вероятностей канонических положений с двумя молекулами, а на Рис. 10 - та же зависимость для 6 молекул.

Видно, что при  $\epsilon \in [0, 0.0078]$  вероятности канонических положений равны 0.5, а для значений больших 0,0078, их вероятность постепенно уменьшается с увеличением  $\epsilon$ .





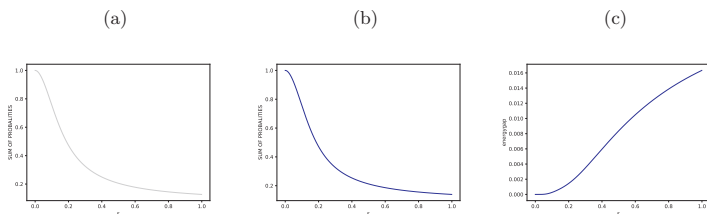
**Рис. 8:** Зависимость вероятности канонических положений молекул наноснежинки от  $\epsilon$ .



**Рис. 9:** Влияние параметра  $\epsilon$  на результаты с 2 молекулами. В картинке (a) изображено изменение суммы всех канонических положений основного состояния с изменением  $\epsilon$ , в картинке (b) изображено изменение суммы всех канонических положений первого возбужденного состояния, по оси  $x$   $\epsilon$ , по оси  $y$  сумма вероятности канонических положений. В картинке (c) изображено расстояние энергии между основным состоянием и первым возбужденным состоянием с изменением  $\epsilon$ .

## 4 Заключение

Мы видим, что вероятности канонических положений молекул в наноснежинке существенно зависят от амплитуды туннельного перехода  $\epsilon$ . Для малых значений этой амплитуды преобладание канонических положений



**Рис. 10:** Влияние параметра  $\epsilon$  на результаты с 6 молекулами. В картинке (a) изображено изменение суммы всех канонических положений основного состояния с изменением  $\epsilon$ , в картинке (b) изображено изменение суммы всех канонических положений первого возбужденного состояния, по оси  $x$   $\epsilon$ , по оси  $y$  сумма вероятности канонических положений; В картинке (c) изображено расстояние энергии между основным состоянием и первым возбужденным состоянием с изменением  $\epsilon$ .

абсолютно - это соответствует формированию выделенной нами наноструктуры льда, состоящей из наноснежинок, при сильном охлаждении. С повышением температуры, приводящем к увеличению амплитуды  $\epsilon$ , мы наблюдаем не только понижение вероятности канонических положений молекул, ведущее к распаду твердой структуры, но и расслоение вероятностей разных положений как минимум на 3 группы. Таким образом, как формирование твердой структуры льда, так и ее распад при нагреве, ведет к появлению различных промежуточных состояний.

Предложенная нами чисто квантовая модель формирования наноснежинки, воспроизводя приближенно реальный сценарий данного процесса, обладает, в отличие от более детальной модели, малой сложностью, что делает ее полезным инструментом для анализа формирования и более сложных макромолекул.

## Авторские декларации

### Финансирование

The presented research was funded by the China Scholarship Council, Number: 202108090327. The authors express their gratitude to the center for collective use of ultra-high-performance computing resources (<https://www.parallel.ru/>) at Moscow State University named after M.V. Lomonosov for providing supercomputer resources that contributed to the research results presented in the article.

### Доступность данных и программного кода

Недоступны

## Конфликт интересов

Отсутствует

## Вклад авторов

Ожигов Ю. И. – Предложение и разработка исследовательских предложений, численные эксперименты, написание текста статьи.

Ли Ваньшунь – разработка математических методов, реализация компьютерного кода и вспомогательных алгоритмов, написание текста статьи.

## Список литературы

- [1] Femtosecond Photophysics of Molecular Polaritons / Francesca Fassioli, Kyu Hyung Park, Sarah E. Bard, Gregory D. Scholes // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2021. — Vol. 12, no. 46. — P. 11444.
- [2] Quantum Coherent Control of a Single Molecular-Polariton Rotation / Li-Bao Fan, Chuan-Cun Shu, Daoyi Dong et al. // *Physical Review Letters*. — 2022. — Accepted on 19 December, 2022.
- [3] *Fischer Eric W., Anders Janet, Saalfrank Peter.* Cavity-Altered Thermal Isomerization Rates and Dynamical Resonant Localization in Vibro-Polaritonic Chemistry // *J. Chem. Phys.* — 2022. — Vol. 156. — P. 154305.
- [4] *Wellnitz David, Pupillo Guido, Schachenmayer Johannes.* Disorder enhanced vibrational entanglement and dynamics in polaritonic chemistry // *Commun Phys.* — 2022. — Vol. 5. — P. 120.
- [5] *Herrera F., Spano F. C.* Cavity-Controlled Chemistry in Molecular Ensembles // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Vol. 116. — P. 238301.
- [6] Polariton condensation with saturable molecules dressed by vibrational modes / J. A. Cwik, S. Reja, P. B. Littlewood, J. Keeling // *EPL*. — 2014. — Vol. 105. — P. 47009.
- [7] *Herrera F., Spano F. C.* Theory of nanoscale organic cavities: The essential role of vibration-photon dressed states // *ACS Photonics*. — 2018. — Vol. 5. — P. 65.
- [8] *Breuer H., Petruccione F.* The Theory of Open Quantum Systems. — Oxford, 2002.