

01;02;12

Особенности строения и энергии малых кластеров воды

© С.В. Дроздов, А.А. Востриков

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию 8 декабря 1999 г.

Компьютерным моделированием с использованием метода молекулярной динамики и поляризационной модели, содержащей неаддитивный потенциал, рассчитаны структуры и энергии кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 10}$. Для структур с наименьшей энергией получены зависимости энергии от температуры кластеров и зависимости теплоемкости, энергии связи, энергии испарения молекулы от n . Обнаружено, что наиболее стабильным является $(\text{H}_2\text{O})_5$ с кольцевой структурой, в которой только один протон каждой молекулы участвует в формировании водородной связи.

Методы вычислительного эксперимента в физике кластеров [1] существенно дополняют лабораторные, например молекулярно-пучковые [2], так как позволяют исследовать кинетику внутрискластерных процессов на временах порядка периода внутримолекулярных колебаний. Кластеры воды в таких исследованиях вызывают особый интерес из-за их важной роли в различных природных явлениях, например в [3,4] было обнаружено явление образования и разделения зарядов при столкновении кластеров воды с поверхностями. Кластеры воды активно участвуют в ион-молекулярных процессах в атмосфере, в газодинамических и плазмохимических процессах.

Среди используемых в расчетах моделей воды можно выделить две группы: с "жесткой" молекулой [5] и с "упругой" молекулой [6,7]. Модель с "жесткой" молекулой не позволяет исследовать внутрискластерную диссоциацию H_2O при возбуждении кластера. Поскольку конечной целью наших расчетов молекулярной динамики (МД) является исследование кинетики полярной диссоциации H_2O в кластерах в столкновениях кластер-кластер, кластер-поверхность, кластер-ион, то мы использовали поляризационную модель [7] с методом расчета сил [8]. В этой модели молекула H_2O конструируется из ионов H^+ и O^{2-} и O^{2-} обладает поляризуемостью. Молекула H_2O имеет

правильную геометрию ($r_{\text{ОН}} = 0.9584 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{НОН}} = 104.45^\circ$), дипольный момент (1.855 D) и образуются кластеры с водородной связью между молекулами. Потенциал взаимодействия атомов состоит из суммы парных межатомных потенциалов специального вида и неаддитивного "поляризационного" потенциала. Важно, что поляризационная модель не ограничивает колебания атомов в молекуле H_2O и диссоциацию на ионы, дает правильную энергию полярной диссоциации молекулы на H^+ и OH^- (16.9 eV). Сложность и неаддитивность потенциалов взаимодействия в этой модели увеличивают время и сложность расчетов, что ограничивает размеры рассчитываемых кластеров. Поэтому поляризационная модель использовались лишь в нескольких работах, например в [9,10]. В [9] получили структуру $(\text{H}_2\text{O})_8$. В [10] моделировали столкновение между ионами H_5O_2^+ и H_3O_2^- .

В данной работе расчеты выполнены методом классической молекулярной динамики. Уравнения движения Ньютона для системы атомов решались методом Рунге–Кутты 4-го порядка точности с шагом интегрирования по времени 0.1 fs без обрезания потенциалов и без ограничений испарения молекул из кластеров.

Кластеры различной структуры (геометрии), соответствующие различным локальным минимумам энергии U , получали следующим образом. Из случайно ориентированных молекул H_2O собирали параллелепипед и последовательным уменьшением скорости атомов понижали температуру практически до 0 К.

На рис. 1 показаны структуры кластеров, соответствующие локальным минимумам энергии, а в таблице приведены значения U . Для $n \geq 6$ приведены структуры, соответствующие наиболее низким значениям U . Отметим, что структуры для $n = 2, 4, 5$ с наименьшим значением U совпадают с полученными в [11,12]. В [11] использовалась модель "жесткой" молекулы [5], а в [12] — с потенциалами из [13]. В [11,12] для $n = 3$ наименьшему значению U соответствует структура № 4, а у нас — № 1. При этом величина U для № 1 у нас слабо отличается от энергии, полученной в [11], для структуры № 4. Для кластеров других размеров значения U у нас ниже, чем указаны в [11] для глобальных минимумов. Для $n = 6$ у нас и в [12] структуры одинаковые, но не совпадают с [11]. Для $n > 6$ полученные нами структуры не совпадают с [11]. Для $n = 8$ структура № 1 у нас лежит ниже по энергии, чем структура № 2, которая в [9] соответствует глобальному минимуму U . Указанные различия между данными настоящей работы и [11,12] можно объяснить различием модели молекулы H_2O .

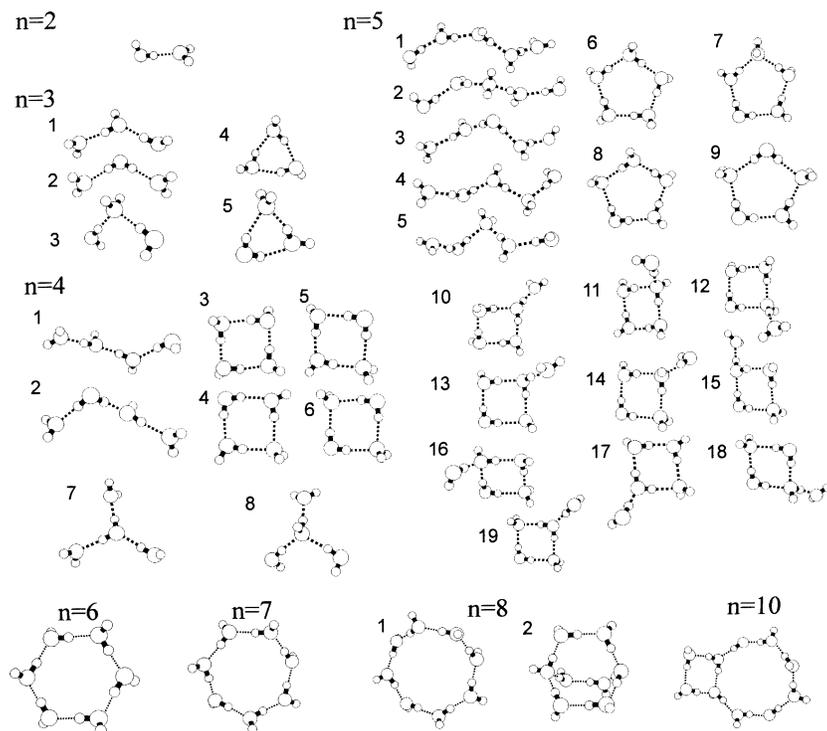


Рис. 1. Структуры, соответствующие локальным минимумам энергии.

В данной работе были рассчитаны зависимости $U(T)$ в диапазоне T от 0 К до испарения молекулы. Для этого при $T = 0$ К были взяты структуры с наименьшим значением U . Оказалось, что значения $U(T)$ хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Подобная зависимость $U(T)$ была получена для $n = 5$ в [14], где использовалась модель [6]. Максимальные значения T , при которых наблюдался отрыв молекулы, были следующими: 385 К для $n = 2$, 417 К для $n = 3$, 420 К для $n = 4$, 280 К для $n = 10$. Интересно, что при некотором значении T кластеры с $n = 4$ и 10 изменяли свою структуру. При изменении структуры зависимость $U(T)$ оставалась линейной. Кластер $(\text{H}_2\text{O})_4$ при 170 К переходил в линейную структуру № 1, а при уменьшении T снова

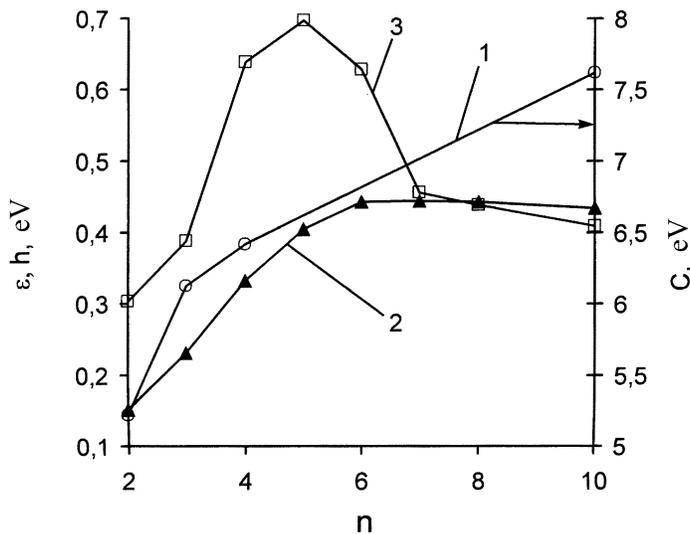


Рис. 2. Теплоемкость C (1), энергия связи ϵ (2) и испарения молекулы из кластера h (3) в зависимости от размера кластера.

восстанавливалась кольцевая структура № 3. Для $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ при $T > 70$ К структура, показанная на рис. 1, превращается в кольцо из 9 молекул, а одна молекула вытесняется наружу кольца. Визуальное наблюдение за испарением показало, что первой из кластера испаряется молекула, у которой ни один из протонов не имеет водородной связи с другой молекулой воды.

Из-за линейности $U(T)$ теплоемкость кластеров $C = n^{-1}(dU/dT)$ в нашем расчете не зависела от T . Зависимость $C(n)$ показана на рис. 2 (кривая 1). Для $n = 10$ $C = 7.6 \cdot 10^{-4}$ eV/K (теплоемкость воды при 298 К равна $7.8 \cdot 10^{-4}$ eV/K).

На рис. 2 также показана удельная энергия связи молекул в кластере $\epsilon(n) = -U(n)/n$ (кривая 2) и удельная энергия испарения молекулы из кластера $h(n) = d(nU(n))/dn$ (кривая 3), полученные для наименьших значений U в таблице. Зависимость $h(n)$ имеет максимум при $n = 5$, т.е. кластер данного размера с кольцевой структурой № 6 обладает повышенной устойчивостью к отрыву молекулы. За-

Энергия локальных минимумов кластеров для структур, показанных на рис. 1

Размер и № структуры	$U \cdot 10, \text{eV}$	Размер и № структуры	$U \cdot 10, \text{eV}$	Размер и № структуры	$U \cdot 10, \text{eV}$
$n = 2$		7	-9.616	15	-10.99
	-3.022	8	-9.344	16	-11.7
	-2.705 [11]	$n = 5$		17	-13.05
$n = 3$		1	-15.35	18	-11.97
1	-6.907	2	-11.92	19	-12.02
2	-4.907	3	-11.97	$n = 6$	
3	-4.54	4	-10.03		-26.53
4	-4.573	5	-10.76		-20.51 [11]
	-7.257 [11]	6	-20.26	$n = 7$	
5	-2.89		-15.77 [11]		-31.09
$n = 4$		7	-11.72		-25.25 [11]
1	-11.075	8	-14.08	$n = 8$	
2	-8.496	9	-10.42	1	-35.47
3	-13.29	10	-16.14	2	-34.15
	-12.09 [11]	11	-15.44		-31.68 [11]
4	-8.405	12	-13.11	$n = 10$	
5	-6.721	13	-11.84		-43.34
6	-7.604	14	-11.002		-40.54 [11]

висимость $\epsilon(n)$ при $n \geq 6$ выходит приблизительно на постоянное значение $\epsilon \approx 0.43 \text{ eV/молекула}$. Эта величина близка к энергии связи H_2O в твердой фазе ($\sim 0.5 \text{ eV}$). Подобное поведение энергии связи качественно согласуется с баллометрическими измерениями в пучке для молекулярных кластеров [15].

Расчеты показали, что молекулы воды благодаря водородным связям формируют большое многообразие структур с существенно различной энергией связи и теплоемкостью. Наиболее устойчивыми являются кольцевые структуры, среди них выделяется пятимер с кольцевой структурой № 6, у которой только один протон молекул участвует в формировании водородной связи. Изменение структуры кластеров сопровождается скачкообразным изменением их температуры. Это может приводить к изменению параметров пара воды в существенно неидельных условиях, например вблизи критической точки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-17804 и 98-02-17845).

Список литературы

- [1] *Vostrikov A.A.* et al. // *Z. Phys. D.* 1997. V. 40. P. 542.
- [2] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Predtechenskiy M.R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 139. P. 124.
- [3] *Zadorozhny A.M., Vostrikov A.A.* et al. // *Geophys. Res. Letters.* 1997. V. 24. P. 841.
- [4] *Andersson P.U., Pettersson J.B.C.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 7428.
- [5] *Jorgensen W.L.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 4156.
- [6] *Stillinger F., H., Rahman A.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. P. 666.
- [7] *Stillinger F.H., David C.W.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. P. 1473.
- [8] *Stillinger F.H.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 1647.
- [9] *Stillinger F.H., Davis C.W.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 3384.
- [10] *Weber T.A., Stillinger F.H.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 4150.
- [11] *Wales D.J., Hodges M.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 286. P. 65.
- [12] *Belford D., Campbell E.S.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 7013.
- [13] *Campbell E.S., Mezei M.* // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. P. 2338.
- [14] *Moore Plummer P.L., Chen T.S.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 7149.
- [15] *Востриков А.А.* // *ЖТФ.* 1984. Т. 54. В. 2. С. 327–335.