

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 внутрикластерных 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.

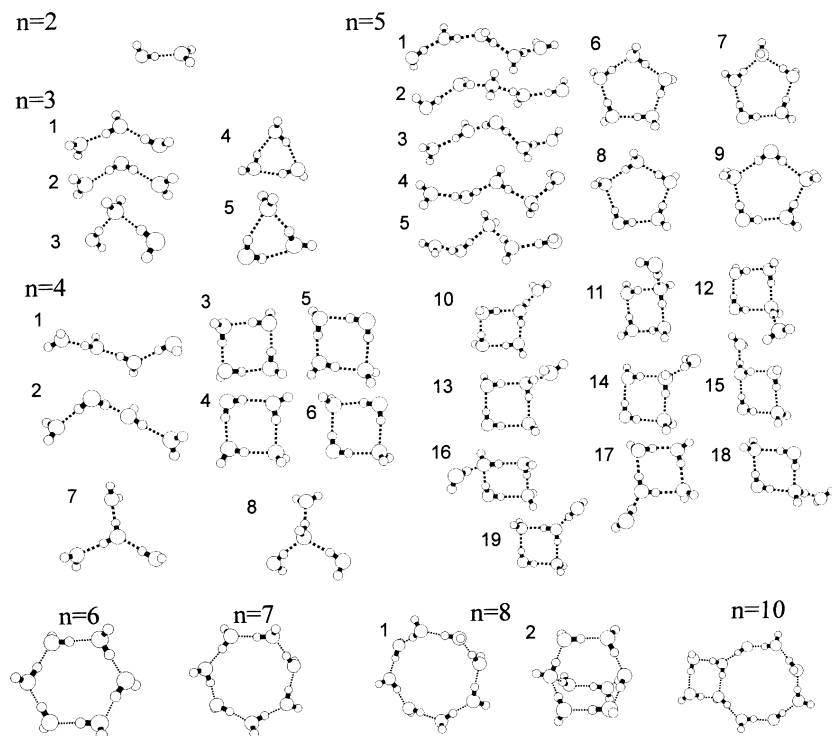
Среди используемых в расчетах моделей воды можно выделить две группы: с "жесткой" молекулой [5] и с "упругой" молекулой [6,7]. Модель с "жесткой" молекулой не позволяет исследовать внутрикластерную диссоциацию  $\text{H}_2\text{O}$  при возбуждении кластера. Поскольку конечной целью наших расчетов молекулярной динамики (МД) является исследование кинетики полярной диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  конструируется из ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{O}^{2-}$  обладает поляризуемостью. Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  и диссоциацию на ионы, дает правильную энергию полярной диссоциации молекулы на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (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  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  и  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ .

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.

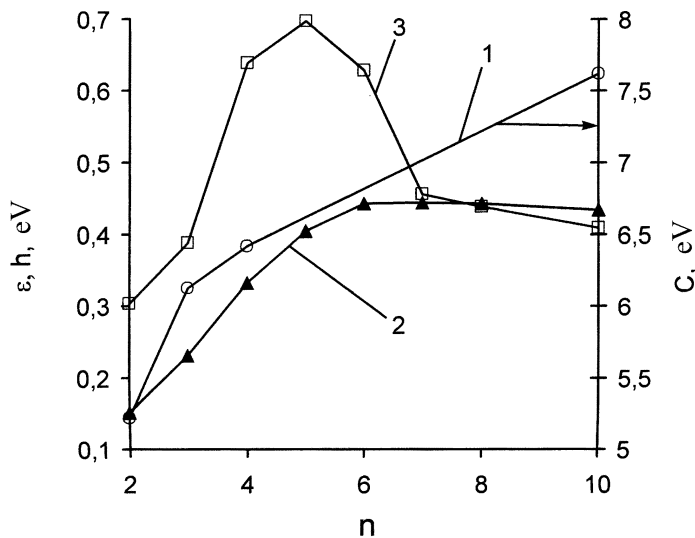
Кластеры различной структуры (геометрии), соответствующие различным локальным минимумам энергии  $U$ , получали следующим образом. Из случайно ориентированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  собирали параллелепипед и последовательным уменьшением скорости атомов понижали температуру практически до 0 К.

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  $\text{H}_2\text{O}$ .



**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  $\epsilon$  (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  $\text{H}_2\text{O}$  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.