

01;03

Исследование столкновений кластеров воды

© С.В. Дроздов, А.А. Востриков

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2000 г.

Используя метод молекулярной динамики и поляризационную модель, сформированы кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$, исследовано столкновение между кластерами ($n = 27$) при относительной скорости $V = 1, 3, 10 \text{ km/s}$ и разной начальной температуре кластеров. При $V = 1 \text{ km/s}$ кластеры слипаются, при $V = 3$ и 10 km/s кластеры фрагментируют и при $V = 10 \text{ km/s}$ в кластерах образуются сжатые (возбужденные) молекулы, которые диссоциируют на H^+ и OH^- . Внутрикластерный перенос зарядов осуществляется перескоком H^+ , а фрагментация кластера разделяет кластерные ионы $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_i$ и $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_j$.

Процессы, происходящие при столкновении слабосвязанных молекулярных кластеров друг с другом, играют важную роль в газодинамике и физике атмосферы. Наш интерес к указанным столкновениям стимулирован экспериментами [1–5], где обнаружено явление полярной диссоциации H_2O на H^+ и OH^- в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ с последующим пространственным разделением зарядов при столкновении $(\text{H}_2\text{O})_n$ с поверхностью твердых мишеней. Заметим, что полярная фрагментация кластеров из полярных молекул может быть одним из каналов образования заряженных частиц в атмосфере, в газо- и аэродинамических исследованиях, электризации датчиков летательных аппаратов [6].

К сожалению, в лабораторных экспериментах нельзя исследовать кинетику протекания внутрикластерной полярной диссоциации, так как характерное время этого процесса порядка периода внутримолекулярных колебаний. Поэтому мы применили для решения этой задачи метод молекулярной динамики (МД), сформировали кластеры $(\text{H}_2\text{O})_{27}$ и исследовали столкновение кластеров при относительной скорости $V = 1, 3$ и 10 km/s . В результате обнаружен существенно неравновесный характер возбуждения молекул в кластерах и при $V = 10 \text{ km/s}$ наблюдалась полярная диссоциация молекул H_2O в кластерах с разделением

зарядов. В расчете вероятность разделения невелика, что объясняется небольшим размером кластеров. В эксперименте эта величина для кластера воды $n = 300$ была $\sim 10^{-7}$ [2]. В расчетах увеличение n затруднительно, так как связано с нелинейным ($\sim n^3$) увеличением времени расчета из-за сложности и модели молекулы H_2O .

Расчетная модель. Наш выбор модели молекулы H_2O связан с необходимостью обеспечить возможность полярной диссоциации H_2O . Поэтому нами использована поляризационная модель [7,8]. В этой модели предполагается, что молекула H_2O состоит из двух протонов и двукратно отрицательно заряженного атома кислорода, который обладает скалярной поляризуемостью. Потенциал взаимодействия состоит из двух частей. Первая — аддитивная, представляет собой сумму потенциалов для каждой пары атомов. Это центральные потенциалы, вид которых зависит от сорта взаимодействующих атомов. На больших расстояниях между атомами эти потенциалы ведут себя как обычные кулоновские потенциалы между зарядами, но отличаются от кулоновского на малых расстояниях. Вторая часть — это неаддитивный потенциал, учитывающий поляризационную энергию, которая возникает благодаря наведению дипольного момента на атомах кислорода во внешнем поле остальных зарядов и диполей в кластере $(\text{H}_2\text{O})_n$. Движение атомов моделировалось с помощью численного интегрирования системы уравнений Ньютона. Шаг интегрирования по времени равен 0.1 fs, что существенно меньше периода колебаний атомов в H_2O . В расчетах мы не использовали обрезание потенциалов.

Для моделирования столкновения задавалось начальное направление движения кластеров как целого путем добавления всем атомам некоторого одинакового вектора скорости. Вектора скорости были параллельные и противоположно направленные. Расчет проводился в системе центра масс кластеров. Из-за существенной неравновесности процессов, происходящих при столкновении, температура кластера T вычислялась как мера кинетической энергии. При этом для каждой молекулы учитывались только внутренние степени свободы молекулы: вращательные и колебательные.

Для анализа образования в кластерах ионов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_i$ и $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_j$ использовался геометрический критерий. Если расстояние между протоном и кислородом превышало 1.3 Å, то "молекулярная" связь между H^+ и O^{2-} считалась разорванной. В этом случае на экране дисплея было видно, что протон и кислород уже не принадлежат одной молекуле, так

как протон мог быть "захвачен" другим атомом кислорода и уходил от материнского кислорода на значительное расстояние.

Результаты расчета. Расчет столкновения кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{27}$ между собой был проведен для следующих условий: температура $T = 20, 70, 100, 130$ и 200 К, скорость $V = 1, 3$ и 10 km/s.

На рис. 1 показана зависимость плотности молекул q в системе сталкивающихся кластеров от времени столкновения t для $V = 1$ km/s (кривая 1), 3 km/s (2), 10 km/s (3). На рис. 1 видно, что при $V = 1$ km/s плотность q при $t > 4$ ps выходит на постоянное значение. Это означает, что столкнувшиеся кластеры образовали единое целое. Время, в течение которого устанавливается $q = \text{const}$, оказалось больше времени протекания фрагментации кластеров при $V = 3$ и 10 km/s. Это означает, что кластеры фрагментируют раньше, чем энергия столкновения успевает распределиться среди всех молекул. Образование заряженных частиц наблюдалось только при $V = 10$ km/s. Заметим, что кинетическая энергия столкновения кластеров при $V = 10$ km/s равна 2.33 eV/molecule. Эта величина приблизительно в 7 раз меньше, чем энергия полярной диссоциации изолированной молекулы H_2O (~ 17 eV), но приблизительно в 4 раза выше, чем пороговое значение энергии полярной диссоциации (автопротолиза) в воде (0.58 eV, существенное уменьшение

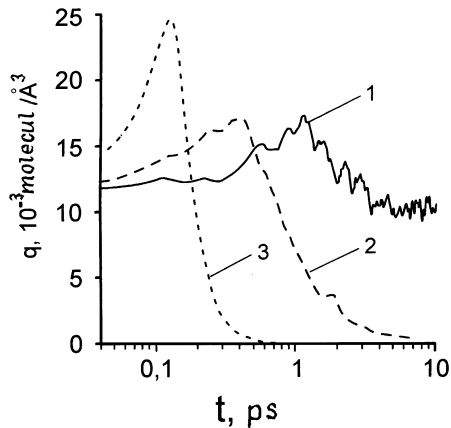


Рис. 1. Кинетика изменения плотности молекул сталкивающихся кластеров при $T = 100$ К.

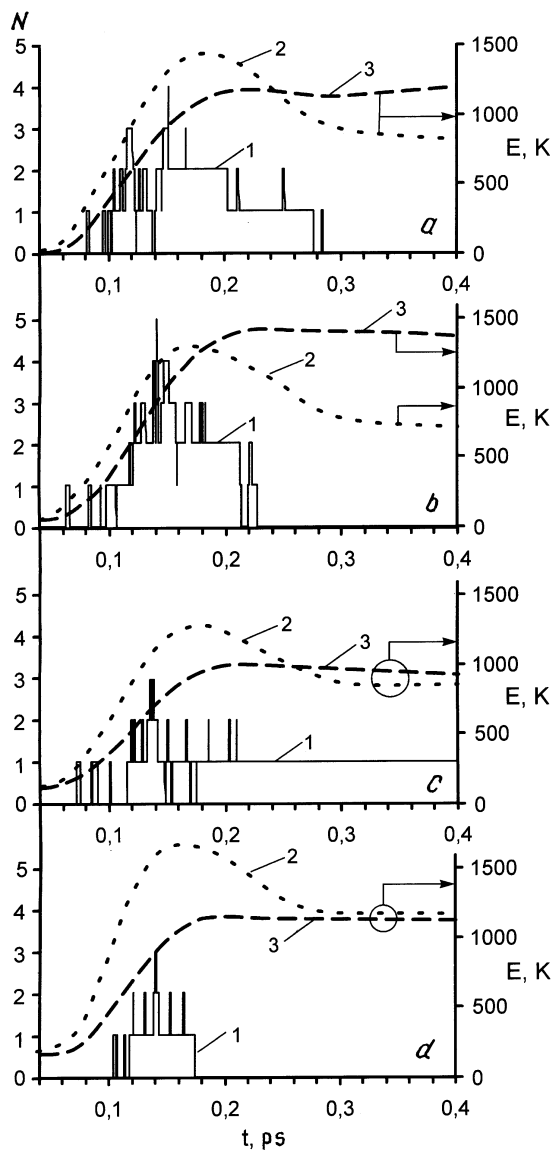


Рис. 2. Кинетика изменения числа ионных пар N (1), вращательной (2) и колебательной (3) энергий молекул сталкивающихся кластеров для $T = 20$ К (a), $T = 70$ К (b), $T = 130$ К (c), $T = 200$ К (d).

Письма в ЖТФ, 2000, том 26, вып. 11

энергии полярной диссоциации в воде вызвано сольватацией ионов H^+ и OH^- [9]).

На рис. 2 показано, как изменяется с течением времени столкновения ($V = 10 \text{ km/s}$) число ионных пар (кривая 1), вращательная (2) и колебательная (3) энергии молекул. Видно, что, несмотря на непрерывный (классический) характер распределения энергии по колебательным степеням свободы в данной модели, процесс столкновения имеет неравновесный характер. Время релаксации внутренних степеней свободы разное. Максимальное число ионных пар наблюдается в диапазоне изменения t от 0.11 до 0.13 ps, а наибольшее время их существования при $T = 130 \text{ K}$.

Визуально картина образования ионных пар была следующей. В момент наибольшего сжатия кластера в нем образуются сжатые (возбужденные) группы молекул, в которых длина ОН связей менее 1.3 \AA . В этих молекулах происходил разрыв ОН связи с образованием H^+ и OH^- . Протон иногда очень быстро оказывался на другом конце кластера, а фрагментация кластера разделяла группы, содержащие H^+ и OH^- . Через некоторое время, вследствие кулоновского притяжения, ионы сближались и рекомбинировали. Заметим, что в реальных условиях всегда присутствуют электрические поля и заряды, которые могут препятствовать рекомбинации H^+ и OH .

Поскольку образование ионов H^+ и OH^- , их сольватация, фрагментация кластеров и рекомбинация зарядов происходят в сравнимые интервалы времени, то размер кластера определяет не только кинетическую энергию столкновения, но и вероятность образования сольватных оболочек и степень фрагментации. Поэтому можно предположить, что с увеличением n образование ионных пар будет начинаться при меньших V . Это подтвердили наши расчеты столкновения $(\text{H}_2\text{O})_{64}$ с поверхностью [10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-17804 и № 98-02-17845).

Список литературы

- [1] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Predtechenskiy M.R.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 139. P. 124.
- [2] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu.* // Z. Phys. D. 1991. V. 20. P. 61.
- [3] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu.* // Sov. Tech. Phys. Lett. 1990. V. 16. P. 27.

- [4] *Andersson P.U., Petterson J.B.C.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 7428.
- [5] *Gebhardt C.R., Schroder, Kompa K.-L.* // Nature. 1999. V. 400. P. 544.
- [6] *Zadorozhny A.M., Vostrikov A.A.* et al. // Geophys. Res. Lett. 1997. V. 24. P. 841.
- [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] *Knight B., Goodall D.M., Greenhow R.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 75. P. 841.
- [10] *Vostrikov A.A.* et al. // Z. Phys. D. 1997. V. 40. P. 542.