Письма в ЖЭТФ, том 86, вып. 7, с. 520 – 524 © 2007 г. 10 октября

Дипольный захват медленного электрона кластером воды

Д. Ю. Дубов[1)], *А. А. Востриков*

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отд. РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 6 августа 2007 г.

Показано, что наблюдаемое в молекулярно-пучковых экспериментах аномально высокое сечение прилипания медленного электрона к кластеру воды $(H_2O)_{n\geq 50}$ можно объяснить захватом электрона дальнодействующим полем перманентного электрического дипольного момента кластера. Из сечений захвата оценен дипольный момент кластера в зависимости от размера n. Полученные значения существенно превышают случайные дипольные моменты при протононеупорядоченной структуре кластера и свидетельствуют в пользу ферроэлектрического упорядочивания ориентаций дипольных моментов составляющих кластер молекул.

PACS: 34.80.Ht, 36.40.–c, 61.46.Bc

Вопрос об электрическом дипольном моменте кластера воды μ_c важен для понимания механизмов формирования структуры конденсированного состояния воды. Кроме этого, наличие дипольного момента у кластеров в газовой фазе оказывает прямое влияние на их физико-химическую активность [1, 2]. На величину μ_c кластера воды влияют два фактора. Первый, относительно более изученный, – это средняя величина дипольного момента молекул в кластере $\overline{\mu}_{1,c}$. Известно, что межмолекулярное взаимодействие в конденсированном состоянии приводит к дополнительной поляризации молекулы воды, так что величина $\overline{\mu}_{1,c}$ существенно превосходит дипольный момент свободной молекулы (1.855 Д) и составляет, по различным данным, 2.4 – 3.1 Д [3, 4] (для льда – 3.09 Д [4]). Гораздо менее определенная ситуация со вторым фактором – относительной ориентацией молекулярных диполей в кластере. Для кластеров из единиц молекул дипольные моменты, рассчитанные методами квантовой химии [5] и молекулярной динамики [6], осциллируют с периодом $\Delta n = 4$, в то же время наблюдается сильная зависимость результатов молекулярно-динамического расчета от выбранного межмолекулярного потенциала [6]. С увеличением размера резко растет число почти изоэнергетичных конфигурационных изомеров (конформеров), поэтому речь должна идти уже либо о дипольном моменте конкретного конформера, либо (что практически более важно) об усредненном дипольном моменте кластера, величина которого, очевидно, может зависеть и от его температуры. Молекулярно-динамические расчеты, выполненные для кластеров среднего ($n \leq 100$) размера [7, 8], показывают, что дипольные моменты в целом соответствуют случайной ориентации молекулярных диполей, приводящей к величине $\mu_{c,\mathrm{rand}} = \overline{\mu}_{1,c}\cdot\sqrt{n}$, хотя для некоторых локально стабильных структур при $n = 100$ получены $\mu_c \approx 60$ Д. Расчеты μ_c кластеров бóльших размеров авторам неизвестны.

Экспериментальные данные о дипольных моментах кластеров воды ограничены работами, связанными с измерениями структуры вращательных спектров малых кластеров [9] и отклонением кластерного пучка в неоднородном электрическом поле [10, 11]. При достижимых в экспериментах базах пролета и градиентах полей отклонение даже для кластеров из единиц молекул не превышает единиц микрорадиан. Связано это как с большой массой кластера, так и с его вращением, усредняющим дипольный момент. Поэтому для оценки дипольных моментов приходится использовать теорию Ланжевена – Дебая эффективной поляризуемости, включающей еще один трудноопределимый параметр – вращательную температуру кластера. Более того, время взаимодействия кластера с полем ($\sim 10^{-4}$ с) в [10, 11] много больше времени реорганизации структуры кластера ($\sim 10^{-13} - 10^{-12}$ с) [12], что приводит к дополнительному усреднению измеряемых моментов. Отметим, что результаты измерений [9 – 11] нельзя экстраполировать на кластеры большего размера, поскольку известно, что, начиная с размера $n \approx 200$, в пучках начинается переход от аморфной структуры кластеров к нанокристаллитам алмазоподобной тетраэдрической структуры I_c [13].

В данной работе дипольные моменты больших ($\sim 10^3 – 10^4$ молекул) кластеров воды оценены из раз-

[1)]e-mail: molebin@itp.nsc.ru

мерных зависимостей сечения $\sigma^-(n)$ образования кластерного аниона при парном столкновении медленного электрона с кластером.

Схема эксперимента описана ранее [14, 15]. Кластеры воды формировались при гомогенной конденсации в сверхзвуковой свободной струе пара, истекающего из звукового сопла в вакуумную камеру [16]. Сформированный коническими диафрагмами из осевой части струи пучок кластеров пересекал пучок медленных электронов. Абсолютные значения $\sigma^-(n)$ восстанавливались из измерений тока кластерных анионов, а также интенсивности (плотности потока) пучка и размера кластеров. Для целей настоящей работы использована зависимость $\sigma^-(n)$, полученная при минимальной энергии электронов $E = 0.12$ эВ [17]. Эта зависимость показана на рис.1 (кривая *1*). Также на рис.1 приведена аналогичная

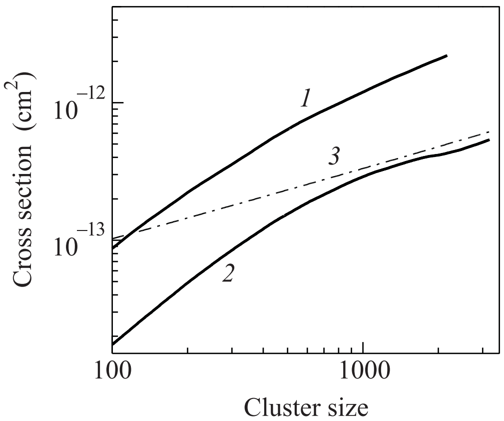

Рис.1. Экспериментально измеренное сечение σ^- прилипания электрона к кластеру $(H_2O)_n$ (кривая *1*) и $(CO_2)_n$ (кривая *2*) в зависимости от размера кластера n. Сечение $\sigma_{\rm pol}$ поляризационного захвата электрона кластером $(CO_2)_n$ (расчет, кривая *3*)

зависимость сечения прилипания медленного электрона к кластеру $(CO_2)_n$ [14], важная для дальнейшего обсуждения (кривая *2*).

При описании прилипания электрона к сложным молекулам используется модель, в которой сечение прилипания σ^- представляется в виде произведения сечения захвата электрона $\sigma_{\rm cap}$ на вероятность P стабилизации образовавшегося автораспадного состояния аниона [18]. В кластерах стабилизация наиболее вероятно происходит путем испарения молекул. Однако даже при отсутствии испарения происходит образование аниона, метастабильного по отношению к автоотрыву электрона, если энергия последнего быстро распределяется по внутренним степеням свободы кластера (внутри- и межмолекулярные колебания и вращения). Эффективность этого процесса быстро растет с ростом размера кластера, поэтому можно ожидать, что, начиная с некоторого размера n^*, вероятность P становится близка к единице, и величина σ^- приближается к сечению $\sigma_{\rm cap}$. Наиболее ярко этот эффект проявляется при прилипании электрона к фуллерену C_{60}, когда метастабильным анионом может адсорбироваться энергия свыше 10 эВ [17].

Сечение захвата медленного электрона определяется, очевидно, дальнодействующим взаимодействием электрона и кластера, в качестве которого выступает поляризационное и мультипольное взаимодействия. Отметим, что характерное время взаимодействия электрона с кластером $\tau_{\rm col} \sim v_e \cdot L$, где v_e – скорость электрона, а L – размер области взаимодействия, определяемый из условия $U(L) \approx E$. Легко оценить, что в условиях наших экспериментов время $\tau_{\rm col}$ много меньше как периода межмолекулярных колебаний, так и периода вращения кластера. Соответственно, в поляризационном потенциале следует учитывать только электронную поляризуемость, а величина и направление дипольного момента кластера за время взаимодействия остаются постоянными (приближение фиксированных ядер).

Квантово-механическая задача захвата электрона в поляризационном потенциале точечного центра, $U_{\rm pol} = -\alpha e^2/2r^4$, решена в работе [19], где получено, что сечение захвата осциллирует вокруг своего классического значения $\sigma_{\rm pol} = 2\pi\left(\alpha e^2/2E\right)^{1/2}$. Для наших условий величина осцилляций не превышает 2%.

Из мультипольных слагаемых наиболее дальнодействующим является дипольное взаимодействие с потенциалом $U_{\rm dip} = -e\boldsymbol{\mu}_c \cdot \mathbf{r}/r^3$. Выражение для сечения дипольного захвата электрона формально можно записать в виде $\sigma_{\rm dip} = \pi\lambda\!\!\!^{-2} N_{ch}$, где $\lambda\!\!\!^{-}$ – дебройлевская длина волны электрона, а N_{ch} – эффективное число каналов взаимодействия, в которых происходит захват электрона. Решение квантово-механической задачи дает зависимость N_{ch} от μ_c, близкую к линейной, так что отклонение N_{ch} от $\mu_c/2ea_0$ (a_0 – боровский радиус) не превышает 2-х единиц [20]. Отметим, что $\pi\lambda\!\!\!^{-2}\mu_c/2ea_0$ есть усредненное по направлениям дипольного момента классическое сечение захвата заряженной частицы в дипольном потенциале [21].

Близость сечений поляризационного и дипольного захватов к их классическим пределам есть следствие квазиклассических условий рассеяния. Действительно, с использованием данных ниже параметров потенциалов взаимодействия можно получить, что условие квазиклассичности рассеяния $(|F(L)| \cdot L^2/\hbar v_e \gg 1,$

где $F(L)$ – сила, действующая на электрон на расстоянии L, см. параграф 127 в [22]) вполне справедливо: для кластеров воды, например, $|F(L)| \cdot L^2/\hbar v_e \geq 10$. Этот результат дает основание воспользоваться классической механикой для учета конечного размера кластера. Будем считать кластер шаром некоторого радиуса R_c. Тогда, очевидно, сечением захвата будет не сечение падения электрона на центр, а сечение попадания электрона в шар радиусом R_c. Нахождение такого сечения для потенциала фиксированного поляризуемого диполя в классическом случае не вызывает проблем, поскольку для такого потенциала уравнение Гамильтона – Якоби допускает разделение переменных в сферических координатах ([23], параграф 48). Приведем лишь полученное итоговое выражение:

$$\sigma_{\rm cap} = \max\left[\sigma_{\rm dip} + \sigma_{\rm pol} \cdot K\left(\sigma_{\rm pol}/2\sigma_g\right), 0\right], \qquad (1)$$

где $\sigma_{dip} = \pi e \mu_c \cos\theta/E$ – сечение захвата фиксированным точечным диполем, θ – угол между направлениями начальной скорости электрона и дипольного момента, $\sigma_g = \pi R_c^2$ – геометрическое сечение кластера, функция

$$K(x) = \begin{cases} (x^2+1)/(2x) & \text{при } x < 1 \\ 1 & \text{при } x > 1. \end{cases} \qquad (2)$$

Далее сечение (1) усреднялось по направлениям дипольного момента. Кроме того, для адекватного сравнения с экспериментальными измерениями проводилось усреднение по распределению электронов пучка по энергии (процедура, аналогичная описанной в [15, 17]) и по распределению кластеров по размерам в пучке [14, 16, 24].

В случае $(CO_2)_n$ $\mu_c = 0$, поляризуемость кластера $\alpha = \alpha_1 \cdot n$, где $\alpha_1 = 2.60 \cdot 10^{-24}\,\text{см}^3$ – электронная поляризуемость молекулы CO_2 [25]. Величина σ_g определена в предположении плотности кластеров, равной плотности твердого CO_2 ($1.6\,\text{г/см}^3$ при температуре, равной температуре кластеров в пучке, 110 К [16, 26]). Величина рассчитанного по этой процедуре сечения захвата $\sigma_{\rm cap}$ приведена на рис.1 штрих-пунктирной кривой *3*. Отношение экспериментального и расчетного сечений, которое согласно вышеизложенному, есть вероятность P стабилизации электрона в кластере, показано на рис.2 в зависимости от размера n. Видно, что величина P выходит на насыщение при $n \geq 1000$. Отличие P в насыщении от единицы, по-видимому, вызвано довольно сильными упрощениями, при которых рассчитано сечение захвата.

Сравнивая абсолютные сечения неупругого взаимодействия электрона с молекулами CO_2 [27] и

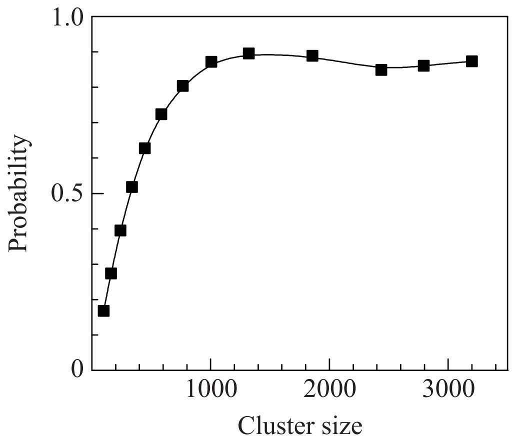

Рис.2. Вероятность P стабилизации захваченного электрона в кластере $(CO_2)_n$ в зависимости от размера кластера n

H_2O [28], видно, что взаимодействие электрона с молекулами кластера $(H_2O)_n$ более эффективно, чем в случае $(CO_2)_n$. Поэтому можно ожидать, что $P[(CO_2)_n] \leq P[(H_2O)_n]$. Используя выражение (1), легко получить значения μ_c, обеспечивающие равенство расчетных и экспериментальных значений $\sigma^-(n)$ для кластеров воды. Расчеты проведены для электронной поляризуемости молекулы воды $1.46 \cdot 10^{-24}\,\text{см}^3$ [29] и размера кластера, соответствующего известному из электронно-графических измерений параметру их кристаллической решетки 0.631 ± 0.005 нм [13]. Полученные значения дипольного момента μ_c в зависимости от среднего размера кластеров воды в пучке приведены на рис.3 в виде

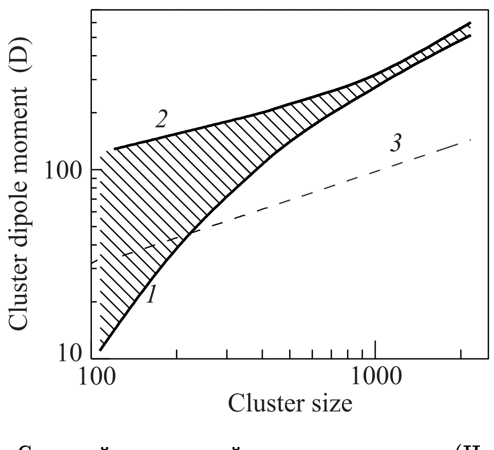

Рис.3. Средний дипольный момент кластера $(H_2O)_n$ в зависимости от размера n. Условия, при которых получены кривые, см. в тексте

двух предельных кривых, соответствующих случаю $P[(H_2O)_n] = 1$ (кривая *1*) и $P[(H_2O)_n] = P[(CO_2)_n]$ (кривая *2*). Для сравнения здесь же линией *3* приведен средний дипольный момент, которым бы обладал кластер в случае случайного расположения молекулярных ориентаций: $\mu_{c,\mathrm{rand}} = \overline{\mu}_{1,c} \cdot \sqrt{n}$, $\overline{\mu}_{1,c} = 3.09$ Д. Видно, что наблюдаемый момент μ_c заметно превышает $\mu_{c,\mathrm{rand}}$, что свидетельствует о частичном ферроэлектрическом упорядочивании молекулярных диполей.

Ферроэлектричеству в кристаллических водных льдах посвящено большое число работ, см., например, обзор [30] и ссылки в нем. Основная сложность исследования этого явления состоит в том, что протоноупорядоченные и протононеупорядоченные формы льда отличаются исключительно малым энергетическим различием, которое может проявить себя, по-видимому, лишь при низких температурах. Вместе с тем, проведению низкотемпературных экспериментов сильно препятствует низкая ориентационная подвижность молекул H_2O в этих условиях. Результаты молекулярно-динамических расчетов, свободных от этой проблемы, зависят от используемых потенциалов взаимодействия не только количественно, но и качественно [31]. Наиболее интенсивно исследуется ферроэлектрический переход в "обычном" гексагональном льде I_h. Однако структура кристаллической фазы кластеров воды в пучке [13] соответствует кубической кристаллической фазе льда, I_c. (Как недавно установлено, именно лед I_c является термодинамически стабильной фазой для нанокристаллитов размером $\leq$ 15 нм [32].) Ферроэлектрическое упорядочивание льда I_c также рассмотрено теоретически [33] и наблюдалось экспериментально в тонких пленках [34]. Отметим, что достигнутое в пленках упорядочивание молекулярных диполей (на уровне нескольких процентов от полного числа молекул) существенно ниже, чем наблюдаемое нами: полное упорядочивание ориентаций диполей в кристаллической решетке приводило бы к $\mu_c = \overline{\mu}_{1,c} \cdot n/\sqrt{3}$. Отсюда следует, что упорядочивание, соответствующее нашим величинам μ_c, составляет около 15%.

Очевидно, что абсолютные величины полученных в данной работе дипольных моментов имеют большую неопределенность, основная причина которой связана с приближением реального потенциала взаимодействия электрона с кластером упрощенным модельным. Более точный учет реального взаимодействия позволил бы уточнить величину μ_c. Тем не менее, определяющее влияние дипольного потенциала на сечение прилипания электрона к кластеру не вызывает сомнения. Это дает возможность получать важную информацию о структуре наночастиц с водородными связями.

Авторы признательны профессору Глебу Грибакину (G. Gribakin, Queen's University, Belfast, UK) за любезно предоставленное решение задачи о сечении захвата электрона дипольным центром. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 06-03-32751 и # 07-02-00825).

1. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, В. Н. Чуканов, ЖФХ **79**, 1644 (2005).
2. J. Sauer and J. Döbler, Chem. Phys. Chem. **6**, 1706 (2005).
3. J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu et al., Science **275**, 814 (1997).
4. E. R. Batista, S. S. Xantheas, and H. Jonsson, J. Chem. Phys. **111**, 6011 (1999).
5. M. Yang, P. Senet, and C. van Alsenoy, Intern. J. Quantum Chem. **101**, 535 (2005).
6. H. Kabrede and R. Hentschke, J. Phys. Chem. B **107**, 3914 (2003).
7. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, ЖСХ **46**, 1644 (2005).
8. A. A. Vostrikov, D. Yu. Dubov, S. V. Drozdov, *Intern. Conf. of Computational Methods in Sciences and Engineering*, (ICCMSE 2007), Corfu, Greece, 25–30 September 2007, accepted.
9. T. R. Dyke and J. S. Münter, J. Chem. Phys. **57**, 5011 (1972).
10. B. D. Kay and A. W. Castleman, Jr., J. Phys. Chem. **89**, 4867 (1985).
11. R. Moro, R. Rabinovich, C. Xia, and V. Kresin, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).
12. S. Yeremenko, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, Chem. Phys. Lett. **369**, 107 (2003).
13. G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges et al., J. Chem. Phys. **79**, 6196 (1983).
14. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, ЖТФ **76**(5), 8 (2006).
15. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, ЖТФ **76**(12), 1 (2006).
16. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, ЖЭТФ **125**, 222 (2004).
17. А. А. Востриков, А. А.Агарков, Д. Ю.Дубов, ТВТ **39**, 26 (2001).
18. Е. Илленбергер, Б. М. Смирнов, УФН **168**, 731 (1998).
19. E. Vogt and G. H. Wannier, Phys. Rev. **95**, 1190 (1954).
20. G. Gribakin, private communication.
21. Г. Л. Коткин, В. Г. Сербо, *Сборник задач по классической механике* (3-е изд.), Ижевск: НИЦ РХД, 2001.
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 3 (4-е изд.), М.: Наука, 1989.
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 1 (4-е изд.), М.: Наука, 1988.
24. C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach, and U. Buck, Eur. Phys. J. D **19**, 183 (2002).
25. R. T. Pack, J. Chem. Phys. **61**, 2091 (1974).

26. G. Torchet, H. Bouchier, J. Farges et al., J. Chem. Phys. **81**, 2137 (1984).
27. Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **31**, 749 (2002).
28. Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **34**, 1 (2005).
29. A. J. Russell and M. A. Spackman, Mol. Phys. **84**, 1239 (1995).
30. Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, Успехи химии **75**, 64 (2006).
31. V. Buch, P. Sandler, and J. Sadlej, J. Phys. Chem. B **102**, 8641 (1998).
32. G. P. Johari, J. Chem. Phys. **122**, 194504 (2005).
33. J. Lekner, Physica B **240**, 263 (1997).
34. M. J. Iedema, M. J. Dresser, D. L. Döring et al., J. Phys. Chem. B **102**, 9203 (1998).