Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 1, с. 34 – 39

Дипольный момент малого кластера воды. Влияние размера, температуры, электрического поля

Д. Ю. Дубов[1]), *А. А. Востриков*

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

Поступила в редакцию 29 апреля 2010 г.

После переработки 25 мая 2010 г.

В рамках гибкой поляризуемой модели выполнено молекулярно-динамическое моделирование нейтральных кластеров $(H_2O)_{n\leq 21}$. Исследовано формирование и эволюция дипольного момента кластера с изменением размера и температуры кластера, а также внешнего электрического поля. Показано, что при малых напряженностях, соответствующих экспериментам по отклонению кластеров в поперечном неоднородном электростатическом поле (Moro et al., 2006), наведенная поляризация кластера определяется ориентационной поляризуемостью "жесткого" кластера, а не внутрикластерной переориентацией молекул. Расчетная зависимость от n эффективной поляризуемости кластера в слабом поле качественно воспроизводит экспериментальные результаты, однако количественно расчетная поляризуемость существенно превышает экспериментальную, например, при $n \approx 20$ – в 4 раза.

Высокий дипольный момент молекулы H_2O $\mu_1 = 1.854$ Деб обусловлен низкой степенью ее симметрии и является одним из важнейших свойств, влияющих на физико-химическую, электрофизическую и оптическую активность воды в различных агрегатных состояниях. В частности, наличие дипольного момента у кластера воды определяет эффективность взаимодействия кластера с тепловыми электронами и ионами [1, 2] и его оптическую активность в ИК области спектра [3].

Спонтанная поляризация кластера и величина его полного дипольного момента μ_{cl} определяются двумя факторами (здесь и ниже под μ понимается абсолютное значение, или норма вектора, дипольного момента). Во-первых, молекулы при кластеризации поляризуются в эффективном поле межмолекулярного взаимодействия (индукционная поляризация). Увеличение среднего дипольного момента молекул $<\mu_m>$ в конденсированном состоянии относительно газовой фазы достигает, по разным оценкам, от 40 до 65% [4, 5]. Еще более важна ориентационная поляризация, то есть взаимное расположение молекулярных диполей. Упрощая кластер $(H_2O)_n$ до системы n одинаковых диполей μ_m, можно выделить два случая их ориентации: а) взаимная компенсация моментов (по аналогии с магнетизмом этот случай называют антиферроэлектрическим упорядочением) вплоть до $\mu_{cl} = 0$ и б) сонаправленная ориентация диполей (ферроэлектрическое упорядочение) с дипольным моментом до $(\mu_{cl})_{\max} = \mu_m \times n$. Варианты а и б разделены случаем разупорядоченного состояния со случайной ориентацией векторов, при которой среднее значение полного момента есть, очевидно, $\mu_{cl} = \mu_m \times \sqrt{n}$.

Структура малых кластеров воды при 0 K вполне надежно установлена многочисленными теоретическими исследованиями, поэтому вычисление их дипольных моментов не представляет труда. Расчеты μ_{cl} выполнены в нескольких работах с использованием как молекулярно-динамических (МД), так и квантовохимических методик [6 – 8]. Качественно все данные показывают с ростом размера кластера n сильную осцилляцию величины полного момента от практически нулевого (при n кратном 4, дипольные моменты молекул взаимно компенсируются) до значительного, но все же меньшего, чем при случайной ориентации молекул. Для близких по форме конфигураций кластеров одного размера разброс величин μ_{cl}, полученных разными авторами, не превышает 20–30% и связан с различием базисных волновых функций в квантовохимических вычислениях или модельных потенциалов при МД моделировании.

В экспериментальных исследованиях ситуация менее прозрачная. Полярность $(H_2O)_2$ установлена методами микроволновой спектроскопии уже давно [9]. Что касается кластеров воды бóльших размеров, то первые эксперименты, использовавшие метод рефокусировки пучка в квадрупольном электростатическом поле [10], показали отсутствие рефокусировки пучка кластеров при $n = 3–6$, что было интерпретировано как "неполярность или очень слабая полярность" таких частиц. Позже этот вывод был распространен на кластеры размером $n \leq 18$ [11]. Однако применение другой методики (спектроскопия эффекта Штарка) выявило значительный дипольный

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

момент (1.9 Деб) при $n = 6$ [4]. Наконец, недавние эксперименты с отклонением пучка кластеров воды в неоднородном электростатическом поле продемонстрировали, что полярны кластеры всех исследованных размеров ($n = 3-18$) [12].

При анализе расхождения экспериментальных данных между собой и с результатами расчетов обычно высказывается предположение о важности тепловых эффектов: помимо предсказываемых расчетами глобально-устойчивых конфигураций существует множество локально-устойчивых конфигураций различной полярности [13]. Они отделены друг от друга относительно невысокими барьерами, которые эффективно преодолеваются при тепловом движении молекул в кластере [14]. В итоге наблюдаемые в эксперименте дипольные моменты соответствуют некоторым динамически равновесным структурам, “средним” по большому набору полярных и неполярных состояний. Требуемое усреднение, вообще говоря, зависит от экспериментальной методики. Отклонение пучка дипольных частиц в неоднородном поле (электростатический аналог опыта Штерна–Герлаха) определяется среднеквадратичным значением величины μ_{cl} и в этом смысле оказывается более чувствительным к полярности кластеров.

В настоящей работе методом молекулярно-динамического моделирования исследуется эволюция дипольного момента μ_{cl} с изменением размера и температуры кластера воды и напряженности внешнего электрического поля. Моделирование выполнено с использованием пакета программ GROMACS [15]. Основные особенности расчета перечислены далее.

– Моделирование проводилось в потенциале SW-FLEX-ISO [16]. Он разработан на основе четырехцентровой модели TIP4P [17], к которому добавлены гибкость внутримолекулярных связей и дипольная поляризуемость молекулы. Введение поляризуемости, учитываемой методом осцилляторов Друде, имеет принципиальное значение, позволяя использовать потенциал для адекватного исследования размерных эффектов при переходе от газового состояния к кластерам [16]. Однако это достигается за счет существенного увеличения вычислительных ресурсов из-за необходимости иттерационного самосогласования системы (учета поляризации молекул в поле наведенных диполей).

– Использовалась классическая ньютоновская динамика с шагом по времени 0.2 фс.

– В силу малости системы не обрезались ни кулоновская, ни леннард-джонсовская части потенциала межмолекулярного взаимодействия.

– Моделировался канонический ансамбль: кластер в термостате Нозе–Хувера с константой связи 0.5 ps.

В качестве исходных конфигураций кластеров использовались глобальные минимумы модели TIP4P [18], потенциальная энергия которых дополнительно минимизировалась в SW-FLEX-ISO потенциале. Заметим, что полученные таким образом конфигурации не обязательно соответствовали глобальным минимумам потенциала SW-FLEX-ISO. Кластеры медленно нагревались до заданной температуры и выдерживались при T = const в течение 5–10 нс. При анализе первые 2 нс траектории не учитывались.

На рис.1 сплошными линиями показаны размерные зависимости дипольных моментов при 0 K, то

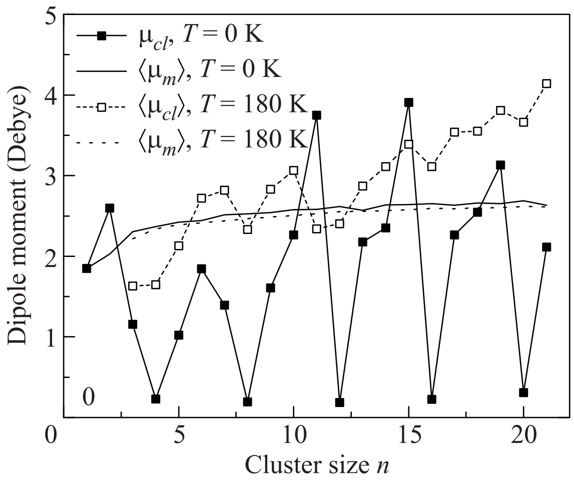

Рис.1. Дипольные моменты кластера воды и молекул в кластере в зависимости от размера кластера n

есть в минимумах поверхностей потенциальной энергии. Они соответствуют цитированным выше работам: средний дипольный момент молекул $<\mu_m>$ растет с увеличением размера кластера, достигая при $n = 20$ величины 2.7 Деб. Полный момент кластера μ_{cl} при n, кратном 4, близок к нулю. Дипольные моменты остальных n-меров соответствуют частичному антиферроэлектрическому упорядочению молекулярных диполей.

Увеличение температуры кластера вплоть до начала испарения оказывает малое влияние на индукционную поляризацию молекул: величина $<\mu_m>$ уменьшается очень слабо. В то же время зависимость $\mu_{cl}(n)$ заметно трансформируется. Для неполярных при 0 K кластеров тепловое движение отклоняет конфигурации от неполярных минимумов, постепенно увеличивая средний момент кластеров $<\mu_{cl}>$. Поведение дипольных моментов при нагреве изначально полярных кластеров менее однозначно: можно наблюдать как рост, так и падение $<\mu_{cl}>$. В целом зависимость $<\mu_{cl}>$ от n сглаживается, и при $T \approx 200-220$ К становится практически монотонной. Тем не менее, частичное антиферроупорядочение молекул в кластере сохраняется вплоть до температур начала интенсивного испарения. На рис.1 приведены зависимости $<\mu_m>$ и $<\mu_{cl}>$ при температуре 180 К, то есть близкой к температуре кластеров воды в молекулярном пучке [19]. Характерные случаи поведения $<\mu_{cl}>$ при увеличении температуры для $(H_2O)_{14-16}$ показаны на рис.2. Резкие изменения за-

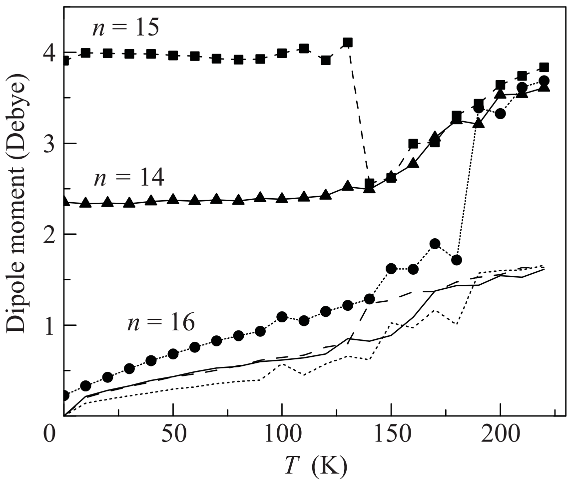

Рис.2. Средняя величина (линии с точками) и среднеквадратическое отклонение (линии без точек) дипольного момента кластера $(H_2O)_{n=14-16}$ в зависимости от температуры кластера

висимостей в области 130–160 К вызваны плавлением кластеров воды указанных размеров.

Поляризация кластера воды во внешнем электростатическом поле исследовалась при температуре 180 К. На рис.3 в зависимости от напряженности поля E показаны следующие величины: средняя проекция дипольного момента кластера на направление поля $<(\overrightarrow{\mu_{cl}})_x>$, среднее значение и среднеквадратическое отклонение величины дипольного момента кластера, а также величина $(\mu_{cl})_{\max} = n \times <\mu_m>$, то есть максимально возможный дипольный момент кластера при сонаправленной ориентации молекулярных диполей. Видно, что отклик кластера на внешнее поле зависит от напряженности E. В слабом поле обе величины, $<\mu_{cl}>$ и $<\mu_m>$, остаются постоянными. Поляризация кластера в направлении поля связана исключительно с переориентацией кластера как целого – классический случай ориентационной поляризации ланжевеновского газа перманентных диполей. При достижении $E \approx 0.2-0.3$ В/нм

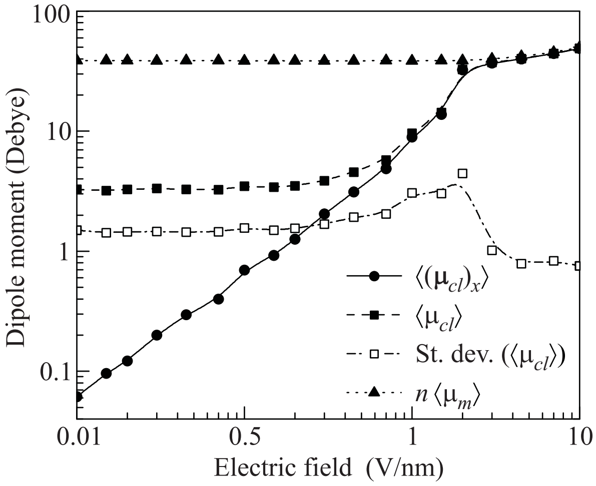

Рис.3. Средняя проекция дипольного момента кластера на направление электрического поля, средняя величина и среднеквадратическое отклонение дипольного момента кластера, сумма абсолютных величин дипольных моментов молекул в кластере в зависимости от напряженности электрического поля. Представлены результаты для кластера $(H_2O)_{15}$

начинается рост дипольного момента кластера вследствие внутрикластерной переориентации молекулярных диполей. Это приводит к разрушению или сильному искажению водородных связей, ответственных за индукционную поляризацию молекул в кластере (см. рис.1). Однако средняя величина молекулярного дипольного момента в кластере сохраняется. Следовательно, уменьшение поляризации молекулы, вызванное водородными связями, компенсируется ростом поляризации во внешнем электрическом поле. Амплитуда колебаний дипольного момента кластера при этих напряженностях растет, что проявляется в увеличении среднеквадратического отклонения μ_{cl}. Это соответствует наблюдавшемуся ранее "размягчению" кластера воды $(H_2O)_{64}$ в поле 0.75 В/нм [20]. При $E \approx 2-3$ В/нм все молекулярные диполи ориентируются по направлению поля. В еще более сильных полях наблюдается рост наведенного дипольного момента за счет дополнительной индукционной поляризации молекул: при усилении напряженности до 10 В/нм величина $<\mu_m>$ возрастает еще на 30%. При этом кластер воды представляет собой вытянутую вдоль поля линейную цепочку. Подобные структуры воды энергетически выгодны в сильных внешних полях [20 – 22] или внутри углеродных нанотрубок [23].

Отклик кластера воды на средние и сильные поля $E \gtrsim 0.5$ В/нм исследован достаточно подробно (см., например, [24] и ссылки там). Однако в экспериментах [12] напряженность поля, отклоняющего кластеры, не превышала 0.08 В/нм. В таком слабом поле наведенный момент линейно зависит от напряженности. Угол наклона зависимости $<(\overrightarrow{\mu_{cl}})_x>$ от E есть эффективная поляризуемость, величина которой определяет степень отклонения кластеров в эксперименте. Полученные в работе поляризуемости в слабом поле при 180 K в зависимости от n показаны на рис.4 черными квадратиками. Увеличение поля-

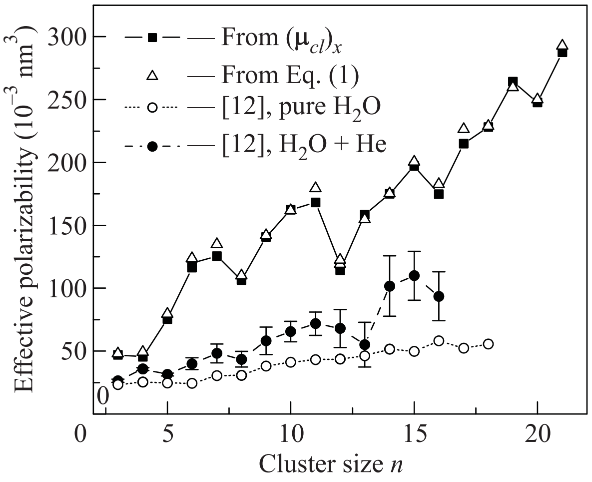

Рис.4. Эффективная поляризуемость кластера воды в слабом внешнем электрическом поле в зависимости от размера кластера

ризуемости с ростом размера кластера соответствует увеличению его дипольного момента (ср. рис.1). Это неудивительно, так как в теории Ланжевена–Дебая ориентационная поляризуемость определяется величиной перманентного дипольного момента частицы μ, а полная эффективная поляризуемость при $\mu E \ll k_B T$ есть

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\mu^2}{3k_B T} + \alpha_{el}, \tag{1}$$

где α_{el} – электронная поляризуемость частицы. Электронная поляризуемость молекулы воды в кластере слабо отличается от газовой фазы [6], и вклад второго слагаемого в нашем случае не превышает нескольких процентов. Поэтому примем приближенно $\alpha_{el}(n) = 1.44 \cdot 10^{-3} \times n$ (нм^3). В отличие от ланжевеновского газа, дипольный момент кластера воды не является постоянной величиной, поэтому в качестве μ следует взять среднеквадратичное значение дипольного момента кластера. Поляризуемость, рассчитанная по формуле (1), приведена на рис.4 светлыми треугольниками. Согласие полученных двумя способами величин α_{eff} еще раз показывает, что электрическая "коэрцитивность" кластера воды достаточно велика для того, чтобы, несмотря на большие тепловые флуктуации, средний дипольный момент в слабом поле был жестко привязан к геометрии кластера, а подавляющий вклад в изменение направления $\overrightarrow{\mu_{cl}}$ вносило вращение кластера как целого.

Эффективные поляризуемости, полученные в экспериментах [12], приведены на рис.4 кружками. Светлые соответствуют пучку кластеров, сформированному при конденсации в струе чистого водяного пара, темные – в струе пара с газом-носителем (He). Различие двух экспериментальных зависимостей вызвано не разными дипольными моментами образующихся кластеров, а разной температурой кластеров, оцененной авторами [12] в 200 K для чистого пара и 120 K для H_2O + He. Сравнивая результаты моделирования с экспериментальными, мы видим, что качественно расчет хорошо воспроизводит поведение экспериментальной поляризуемости, в том числе немонотонную зависимость α_{eff} от n. В то же время количественное расхождение для близких температур кластеров доходит до 4 раз. Что может быть источником такого рассогласования? К различным поляризуемостям в расчете и эксперименте могут приводить ошибки вычисления дипольного момента. Чтобы понять, не является ли сильное завышение значения μ_{cl} при высоких температурах особенностью выбранного нами потенциала, мы выполнили моделирование (по 10 нс при 180 K) случайно выбранных начальных конфигураций $(H_2O)_n$, $n = 5$ и 10, используя еще 12 различных моделей воды. Для репрезентативности в набор были включены несколько гибких и жестких разновидностей трех- (SPC/E, SPC/Fw), четырех- (TIP4P, SWM4-NDP, COS/G3) и пятицентровых (TIP5P) моделей, пять из них были поляризуемыми. Описание моделей и ссылки на их источники доступны в интернете, например, на сайте www1.lsbu.ac.uk/water/models.html. Разброс величин μ_{cl}, полученных в разных потенциалах, составил 14% (среднеквадратическое отклонение) при $n = 5$ и 8% при $n = 10$. По сравнению с величинами, средними по всем 13 моделям, наша основная модель SW-FLEX-ISO дала немного завышенное значение момента μ_{cl}: при $n = 5$ и 10 на 23% и 19%. Хотя аналогичное завышение поляризуемости из-за квадратичной зависимости α от μ в (1) достигает уже 41% и 36%, оно все же осталось значительно меньше наблюдаемого расхождения с экспериментальными данными.

Второе важное обстоятельство – это то, что пучок кластеров в электрическом поле, строго говоря, не является каноническим (NVT) ансамблем. Действительно, исходное распределение кластеров по вращательным состояниям, соответствующее некоторой вращательной температуре, достигается до области действия электрического поля. При бесстолкновительном движении кластеров в области действия поля их дипольные моменты адиабатически (а не изотермически, как в газе Ланжевена–Дебая) взаимодействуют с полем. Проблема ориентации как электрических, так и магнитных диполей в молекулярных пучках статическими полями сводится к задаче усреднения ориентаций диполей ансамбля, аналогичного выполненному Ланжевеном, но с больцмановским фактором, включающим энергию кластера в области нулевого поля (так называемый "адиабатический вход в поле", см., например, [25] и ссылки там). При этом, как следует из соображений размерности, относительная поляризация $(\overrightarrow{\mu})_x/\mu$ сохраняет линейную зависимость от параметра μ/k_BT, однако численный множитель отличается от ланжевеновского на $1/3$ и зависит от величин вращательных постоянных кластера и ориентации дипольного момента относительно главных осей инерции. Так, поляризуемость жесткого сферически симметричного волчка, адиабатически введенного в слабое поле, оказывается в 1.5 раза ниже ланжевеновской поляризуемости [25, 26].

Адиабатический вход в поле может быть явным образом исследован при молекулярно- динамическом моделировании взаимодействующего с электрическим полем кластера в микроканоническом (NVE) ансамбле. Мы выполнили такой расчет, выбирая случайные конфигурации $(H_2O)_6$ в термостате при 180 K в качестве начальных. В слабом поле, действительно, наблюдалось уменьшение эффективной поляризуемости относительно (1), однако количественный анализ результатов был сильно затруднен медленной релаксацией кластера в электрическом поле в условиях NVE ансамбля. Требовалось увеличивать время моделирования, и даже при вычислениях с двойной точностью нам не удалось избавиться от дрейфа полной энергии и температуры кластера.

Наконец, еще один возможный источник расхождения – температура кластеров воды в пучке. Обычно под ней понимают температуру межмолекулярных либрационных и трансляционных колебаний $T_{\rm inter}$. Именно эта величина определяет фазовое состояние и структуру кластера, вероятность испарения из него молекул, прочие важные характеристики кластера [27]. Различные экспериментальные методы измерения температуры кластеров имеют дело именно с $T_{\rm inter}$ [28]. Однако поляризация "жестких" кластеров зависит от их вращательной температуры $T_{\rm rot}$. При молекулярно-динамическом моделировании связь кластера с термостатом обеспечивает полную термализацию и выравнивание этих температур (а также температуры внутримолекулярных колебаний). В пучковых экспериментах эти величины, вообще говоря, могут быть различными. Способствуют этому несколько факторов: сильно неизотермические условия образования и роста кластеров в струе [29], разное время столкновительной релаксации различных степеней свободы. Кроме того, если на начальном этапе формирования кластеров воды их охлаждение происходит в столкновениях с мономерами струи, то после перехода в бесстолкновительный режим расширения – путем частичного испарения [27, 29]. Все это способствует "замораживанию" температур $T_{\rm inter}$ и $T_{\rm rot}$ на разном уровне, причем кластеры большего размера сохраняют бо́льшую величину $T_{\rm rot}$. Заметим, что расчетные и экспериментальные поляризуемости с ростом n действительно расходятся сильнее.

Каждой из трех перечисленных причин в отдельности недостаточно, чтобы объяснить указанное расхождение результатов. Однако в совокупности их действие дает эффект, вполне соизмеримый с наблюдаемым различием поляризуемости кластеров воды в пучковых экспериментах и наших расчетах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 09-03-00454).

1. C. Desfrançois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa et al., J. Chem. Phys. **102**, 4952 (1995).
2. Д. Ю. Дубов, А. А. Востриков, Письма в ЖЭТФ **86**, 520 (2007).
3. Д. Ю. Дубов, А. А. Востриков, Письма в ЖТФ **36**(4), 54 (2010).
4. J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu et al., Science **275**, 914 (1997).
5. E. R. Batista, S. S. Xantheas, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. **111**, 6011 (1999).
6. P. Senet, Mingli Yang, and C. Van Alsenoy, in *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields. Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability*, Ed. G. Maroulis, Imperial College Press, London, 2006, pp. 657- -679.
7. Lu Wang, Jijun Zhao, and Haiping Fang, J. Phys. Chem. C **112**, 11779 (2008).
8. Ping Qian, Li-nan Lu, and Wei Song, Theor. Chem. Acc. **123**, 487 (2009).
9. T. R. Dyke, K. M. Mack, and J. S. Muenter, J. Chem. Phys. **66**, 498 (1977).
10. T. R. Dyke and J. S. Muenter, J. Chem. Phys. **57**, 5011 (1972).
11. B. D. Kay and A. W. Castleman, Jr., J. Phys. Chem. **89**, 4867 (1985).

12. R. Moro, R. Rabinovich, C. Xia, and V. Kresin, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).
13. J. Rodriguez, D. Laria, E. J. Marceca et al., J. Chem. Phys. **110**, 9039 (1999).
14. Е. Д. Белега, К. А. Татаренко, Д. Н. Трубников и др., Хим. Физика **28**(5), 79 (2009).
15. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel et al., J. Chem. Theory Comput. **4**, 435 (2008).
16. P. J. van Maaren and D. van der Spoel, J. Phys. Chem. B **105**, 2618 (2001).
17. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura et al., J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
18. D. J. Wales and M. P. Hodges, Chem. Phys. Letters **286**, 65 (1998).
19. G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges et al., J. Chem. Phys. **79**, 6196 (1983).
20. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, J. Mol. Struct. (Theochem) **574**, 27 (2001).
21. H. Choe, M.-H. Hong, Y. Seo et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 187801 (2005).
22. Y. C. Choi, C. Pak, and K. S. Kim, J. Chem. Phys. **124**, 094308 (2006).
23. D. J. Mann and M. D. Halls, Phys. Rev. Lett. **90**, 195503 (2003).
24. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, J. Mol. Struct. (Theochem) **593**, 19 (2002).
25. J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro et al., J. Chem. Phys. **129**, 024101 (2008).
26. G. Bertsch, N. Onishi, and K. Yabana, Z. Phys. D **34**, 213 (1995).
27. Г. Н. Макаров, УФН **178**, 337 (2008).
28. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **90**, 712 (2009).
29. А. А. Вострииков, Д. Д. Дубов, ЖЭТФ **125**, 222 (2004).