

РАЗДЕЛ II. ФИЗИКА

УДК 539.2

Кузнецов В.М.,*, Терешкина К.Б.**

*Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРНЫХ ИЗОМЕРОВ

Аннотация. На основе фрактальной континуальной модели вещества и расчета колебательных спектров кластеров методами ab initio получены результаты по количественному влиянию на теплоемкость различных конформаций молекул в изомерах кластеров воды.

Ключевые слова: кластеры воды, межмолекулярные спектры, фрактальная размерность колебательных спектров, низкотемпературная теплоемкость.

*Kuznetsov V.M. *, K.B. Tereshkina ***

** D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia)*

*** Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy
of Sciences (Moscow, Russia)*

INFLUENCE OF VARIOUS MOLECULAR CONFORMATIONS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CLUSTER ISOMERS

Abstract. Based on a fractal continuum model of matter and calculation of vibrational spectra of clusters by ab initio methods, we report the results of the quantitative impact of various molecular conformations on the heat capacity in isomers of water clusters.

Keywords: water clusters, intermolecular spectra, zero dimension, low-temperature heat capacity, fractal dimension of vibrational spectrum.

Известно, что на физико-химические свойства кластеров и нанобъектов влияют различные факторы: размерные эффекты, введение нескольких или даже одного инородного атома или молекулы, структура колебательного спектра, в частности, его размерность d_f [1; 2], значения максимальной и минимальной частот колебаний ω_{\max} , ω_{\min} и так далее.

В данной работе для изомеров кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_N$, в которых различное расположение молекул друг относительно друга изменяет структуру их колебательных спектров, получено количественное влияние этого фактора на теплоемкость кластеров при низких температурах. При этом использовались частотные спектры колебаний кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_N$ ($N=2, 3, \dots, 22$) [3; 4], рассчитанные методами *ab initio*. Межмолекулярные колебательные спектры содержат $N^*=6N-6$ частот ω_i с неравными промежутками, и при небольших значениях N фактически являются дискретными. Температурное изменение теплоемкости кластеров при этом может быть рассчитано по сумме независимых эйнштейновских осцилляторов

$$\frac{C_E(T)}{C_\infty} = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}, \quad (1)$$

где $\theta_i = \hbar\omega_i/k_B$, \hbar , k_B – постоянные Планка и Больцмана, C_∞ – значение теплоемкости, соответствующее закону Дюлонга и Пти.

Однако, как показано в работах [1; 2], в случае молекулярных кластеров эти результаты совпадают с данными расчетов по континуальной модели вещества [5], в которой теплоемкость имеет вид:

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{d_f}{\left(\frac{\theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (2)$$

где $x_{\min} = \theta_N/T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, $x = \hbar\omega/k_B T$, $\theta_H = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B}$, $\theta_N = \frac{\hbar\omega_{\min}}{k_B}$.

Совпадение объясняется тем, что пространственные размерности колебательных спектров у молекулярных кластеров невелики ($d_f < 1$) и могут принимать нулевые $d_f=0$ и даже отрицательные значения $d_f < 0$. В таких пространствах количество необходимых колебательных мод N^* для

обеспечения условия непрерывности спектра $N^* \gg (\theta_H / T)^{d_f}$ при низких температурах ($T \sim 1$ К) выполняется даже для димеров, у которых $N^*=4$, либо $N^*=6$ (соответственно для линейных и нелинейных молекул).

Размерность спектра d_f можно определить, зная его частотный состав ω_i ($i=1, 2 \dots N^*$) из *ab initio* расчетов, приравнивая среднюю частоту спектра $\bar{\omega}$ соответствующему значению $\langle \omega \rangle$ для континуальной модели вещества [1; 2].

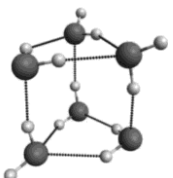
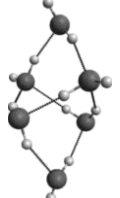
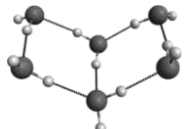
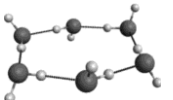
$$\bar{\omega} = \langle \omega \rangle = \frac{1}{N^*} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \omega_{\max} \frac{d_f}{d_f + 1} \frac{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f+1}}{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f}},$$

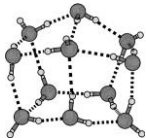
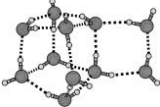
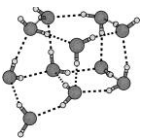

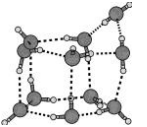
где $g(\omega) = N^* d_f \omega^{d_f-1} / (\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f})$ – плотность состояний колебательного спектра.

Результаты расчетов параметров колебательного спектра d_f , θ_N , θ_H для четырех изомеров гексамера воды и пяти изомеров кластера $(H_2O)_{11}$ приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Структурные параметры колебательных спектров в изомерах кластеров воды

$(H_2O)_6$				
	Prism	Cage	Book	Ring
d_f	0.26	0.41	0.45	0.41
θ_H , К	1430.9	1394.9	1414.4	1348.1
θ_N , К	85.4	58.1	38.9	41.5
θ_H/θ_N	16.7	24.0	36.3	32.5

$(\text{H}_2\text{O})_{11}$					
	1	2	3	4	5
d_f	0.33	0.49	0.43	0.43	0.43
θ_H, K	1486.0	1445.7	1433.6	1459.4	1456.1
θ_N, K	74.7	32.9	57.2	53.5	48.0
θ_H/θ_N	19.9	43.9	25.1	27.3	30.3

Видно, что от изомера к изомеру величина θ_N изменяется на десятки процентов, в то время как температура θ_N всего лишь на проценты. Общая тенденция влияния параметров d_f и отношения θ_H/θ_N на теплоемкость кластеров такова: теплоемкость уменьшается с ростом показателя пространственной размерности колебательного спектра df , если отношение $\theta_H/\theta_N = \text{const}$. Наоборот, при увеличении отношения θ_H/θ_N и $d_f = \text{const}$, теплоемкость растет. Оба этих параметра изменяются при увеличении или уменьшении числа молекул в кластере [1; 2; 5], а также при переходе от одного изомера к другому. На рис. 1, 2 приведены данные расчетов по формуле (2) изменения температурной зависимости теплоемкости для изомеров кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_6$ и $(\text{H}_2\text{O})_{11}$.

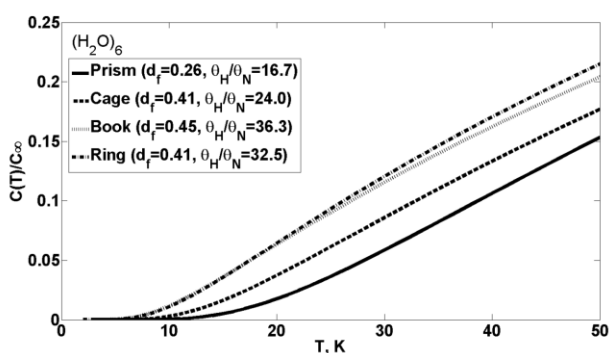


Рис. 1. Теплоемкость изомеров кластеров $(\text{H}_2\text{O})_6$

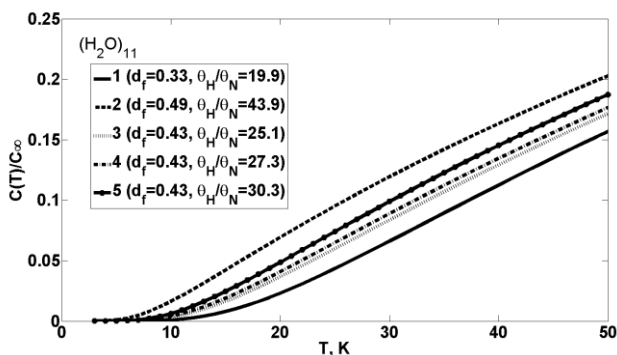


Рис. 2. Теплоемкость изомеров кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{11}$

Видно, что они заметно отличаются, причем увеличение теплоемкости за счет роста фактора $\theta_{\text{H}}/\theta_{\text{N}}$ не компенсирует ее уменьшение за счет относительно более слабого роста размерности d_{f} .

Расчеты показывают, что этот факт имеет место и для других изомеров кластеров воды, а именно пяти изомеров кластера $(\text{H}_2\text{O})_{16}$, а также четырех изомеров кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ и $(\text{H}_2\text{O})_{20}$. Таким образом, в структурах, состоящих из небольшого количества частиц при малых размерностях спектра $d_{\text{f}} \ll 1$, величина θ_{N} и изменение параметра $\theta_{\text{H}}/\theta_{\text{N}}$ весьма существенно влияют на их тепловые свойства.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузнецов В.М., Терешкина К.Б., Теплоемкость веществ с колебательными спектрами малой и нулевой размерности // Вестник МГОУ. Сер. «Физика Математика». 2014. № 2. - С. 46–51.
2. Кузнецов В.М., Терешкина К.Б., О веществах с отрицательной размерностью колебательных спектров // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2014. № 4. С. 69–75.
3. Y. Wang, X. Huang, B. Shepler, B.C. Braams and J.M. Bowman Flexible, ab initio potential, and dipole moment surfaces for water. I. Tests and applications for clusters up to the 22–mer // J. Chem. Phys. 2011. T. 134. С. 094509.
4. E. Miliordos, E. Apra, S. S. Xantheas Optimal geometries and harmonic vibrational frequencies of the global minima of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, n 2–6, and several hexamer local minima at the CCSD(T) level of theory // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. – 114302.
5. Кузнецов В.М., Хромов В.И. О существовании макро и наноструктур с фоновыми спектрами малой фрактальной размерности. // ПЖТФ. 2012. Т. 38. № 11. С. 11–18.