

Упорядочение дипольных моментов молекул в наноразмерном кластере воды

Д. Ю. Дубов¹⁾, А. А. Востриков

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

Поступила в редакцию 29 августа 2008 г.

После переработки 20 октября 2008 г.

Методом классической молекулярной динамики выполнено моделирование кластера воды, содержащего 1000 молекул. Расчет проведен для “гибкой” версии TIP4P-потенциала взаимодействия при постоянной температуре кластера 180 К. Обнаружено, что стабильными структурами являются кластеры с твердым кристаллическим или аморфным ядром, окруженным жидкоподобной оболочкой. Для структур обоих типов обнаружено ферроэлектрическое упорядочение дипольных моментов молекул центральной части кластера, приводящее к большому суммарному дипольному моменту этих групп молекул. Однако этот эффект компенсируется диполями периферийных слоев кластера, и, в целом, средний дипольный момент кластера оказывается существенно меньше того, что наблюдался бы при случайной ориентации молекул в кластере.

PACS: 31.15.Xv, 36.40.–с, 61.46.–w, 77.80.–e

Явление ориентационного или протонного разупорядочения в гексагональном, I_h , и кубическом, I_c , водных льдах известно уже более семидесяти лет. Атомы кислорода молекул воды образуют тетраэдральную периодическую структуру, в то время как положение атомов водорода подчиняется лишь двум “правилам льда” Полинга [1]: 1) между каждой парой близлежащих атомов О находится только один атом водорода; 2) вокруг каждого атома О расположены два атома Н, связанные с ним химической связью, и два атома Н, связанные с О водородной связью. Вследствие этих правил для фрагмента, содержащего n молекул, существует $W = 2^{2n} \cdot (6/16)^n$ возможных конфигураций, приводящих к конфигурационной энтропии ($S = k \ln W$), в расчете на моль равной 3.37 Дж/моль·К. Данное значение близко к экспериментально наблюдаемой величине [1, 2], что показывает примерно равную вероятность реализации каждого из возможных состояний. Конечно, существует некоторая наиболее благоприятная конфигурация, соответствующая глобальному минимуму гиперповерхности потенциальной энергии, однако различие в энергиях глобального и локальных минимумов настолько мало, что может быть замечено только при низкой температуре. На практике же достижению глобального минимума при охлаждении льда препятствует замораживание ориентационной подвижности молекул воды ниже 100 К [3].

Дальнодействующее диполь-дипольное взаимодействие молекул воды дает значительный вклад в полную потенциальную энергию. Поэтому можно предположить, что наиболее благоприятная конфигурация имеет, по крайней мере частично, упорядоченные дипольные моменты. Два крайних случая упорядочения – это 1) предельная компенсация дипольных моментов молекул с результирующим полным моментом $\mu = 0$ (так называемое антиферроэлектрическое упорядочение [3, 4]); и 2) предельное ферроэлектрическое упорядочение (поляризация) с максимально возможным для тетраэдрической структуры дипольным моментом ($\mu = \mu_1 \cdot n/\sqrt{3}$). Здесь μ – полный дипольный момент фрагмента из n молекул и μ_1 – дипольный момент молекулы воды в связанном состоянии. Вопрос, к какому случаю ближе реальное упорядочение во льдах I_h и I_c , остается до сих пор открытым. Эксперименты по допированию льда малым количеством КОН, увеличивающим ориентационную подвижность молекул H_2O при низких температурах, дают аргументы в пользу ферроупорядочения [3]. В то же время глобальный минимум гиперповерхности потенциальной энергии димера воды соответствует транс-структуре, то есть именно той конфигурации, которую имеют все пары молекул H_2O в антиферроупорядоченном льде [4].

Еще менее исследован вопрос об ориентации диполей в свободных кластерах воды, где ярко проявляется размерный эффект. Для малых кластеров (H_2O) $_n$ ($n = 3–6$ молекул) общепринято, что глобальные ми-

¹⁾e-mail: molebin@itp.nsc.ru

нимумы потенциальной энергии соответствует кольцевым структурам с частичной или полной компенсацией дипольных моментов молекул. При увеличении температуры кластера может происходить перестройка структуры в конфигурацию с большим значением μ [5, 6]. Это согласуется с недавними пучковыми измерениями дипольных моментов малых кластеров воды [7]. Кластеры воды среднего размера (примерно до $n = 200$) сохраняют аморфную структуру, единичные расчеты их дипольного момента при высоких температурах [8, 9] дают величину, близкую к конфигурации случайно ориентированных молекул. Для сравнения со льдом I_c и I_h наиболее интересны большие кластеры, в объеме которых начинает формироваться аналогичная кристаллическая фаза [10, 11]. Следует учитывать, что такие частицы, строго говоря, не являются полностью кристаллитами: их приповерхностная часть претерпевает сильную структурную релаксацию [11, 12], что может влиять на энергетику состояний с различной ориентацией внутренних молекул. Расчеты дипольных моментов таких кластеров нам неизвестны. Вопрос об упорядочении молекулярных диполей в больших кластерах воды обсуждался нами ранее [13, 14] на основании пучковых экспериментов по прилипанию к кластерам медленных электронов. Этот процесс чувствителен к дальнедействующему потенциалу взаимодействия электрона с кластером, включающему в себя поляризационный и дипольный вклады [13]. Дипольный момент кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{200-2000}$, оцененный по измеренным абсолютным сечениям прилипания электрона к кластеру в рамках простой квазиклассической модели [14], оказался заметно выше, чем момент при случайной ориентации молекул. Соответственно, можно было предположить, что в больших кластерах воды происходит частичное ферроупорядочение диполей. Вопрос о формировании дипольного момента кластера воды важен, поскольку величина момента влияет на физико-химическую активность кластера как в ионизационных [13], так и в оптических [6] процессах в газовых средах, включая атмосферу Земли.

В данной работе методом молекулярной динамики исследовано упорядочение дипольных моментов молекул воды в кластере, содержащем 1000 молекул. Моделирование выполнено с использованием пакета программ GROMACS [15]. Основными параметрами расчета были:

– четырехточечная модель молекулы воды TIP4P [16] в модификации с гибкими внутримолекулярными связями [17];

– классическая ньютоновская динамика с шагом по времени 1 фс;

– отсутствие обрезания потенциала межмолекулярного взаимодействия как для кулоновской, так и для леннард-джонсовской компонент;

– термостатирование кластера в рамках схемы слабой связи (термостата Берендсена) [18] с параметром связи $\tau = 100$ фс.

По данным электронно-дифракционных измерений, в пучке с увеличением среднего размера кластеров при $n \approx 200$ кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ претерпевают переход от аморфной структуры к нанокристаллитам алмазоподобной тетраэдральной кубической структуры I_c [10]. Однако наблюдение кристаллизации при молекулярно-динамическом (МД) моделировании требует больших временных ресурсов: время “исключительно быстрой трансформации к кубическому льду” в эксперименте составляет около десятка микросекунд [19], что на порядки превышает обычное время моделирования. Поэтому в наших расчетах в качестве исходной конфигурации использовался искусственно приготовленный кластер в виде сферы подходящего радиуса, “вырезанной” из идеального I_c кристалла льда. Предварительное моделирование такого кластера последовательно включало: 3-наносекундный отжиг кластера при 400 К (атомы кислорода при этом искусственно удерживались вблизи узлов кристаллической решетки с силовой константой $1000 \text{ кДж/моль}\cdot\text{нм}^2$); минимизацию энергии методом наискорейшего спуска; медленный (40 К/нс) нагрев кластера от 0 до 180 К, то есть до температуры, которая измерена для кластеров такого размера в пучковых экспериментах [10]. Основная часть расчета включала МД моделирование кластера в течение 10 нс, для анализа использовалась траектория частиц на последних 7 нс. Этого времени оказалось достаточно для эффективной переориентации молекул в кластере, что подтверждается симметричностью распределений проекций дипольного момента кластера на декартовы оси за время моделирования.

Дипольные моменты рассчитанной структуры сравнивались с моментами, которые формировались бы при случайной ориентации молекулярных диполей. Задача о распределении длин суммы n независимых векторов в 3D пространстве рассмотрена, например, в [20]. Уже при $n \geq 10$ точное решение хорошо аппроксимируется распределением, следующим из центральной предельной теоремы [20]:

$$f_{\text{rand}}(k) = \left(\frac{3}{n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot k^2 \cdot \exp\left(-\frac{3k^2}{2n}\right), \quad (1)$$

где $k = \mu/\mu_1$ – отношение длин суммы векторов (дипольного момента кластера) и отдельного вектора (дипольного момента молекулы). Средняя величина k равна $\sqrt{8n/3\pi}$, что немного больше значения, при котором $f(k)$ достигает максимума. Отметим, что в модели ТР4Р величина $\mu_1 = 2.25$ Д учитывает дополнительную поляризацию молекулы воды в кластере относительно газовой фазы [21, 22].

На рис.1 показано распределение абсолютных значений дипольного момента μ кластера размером $n =$

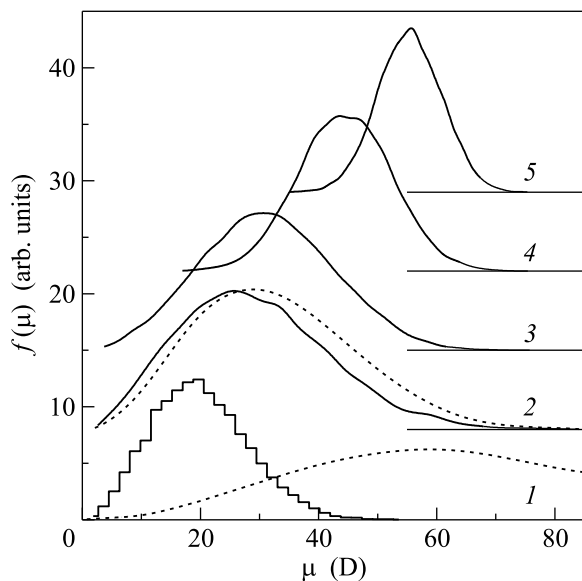


Рис.1. Распределение абсолютных величин дипольных моментов кристаллического кластера $(\text{H}_2\text{O})_{1000}$ (1) и его отдельных групп из 250 молекул (2–5). Кривая 2 – поверхность, 3 – внешняя оболочка, 4 – внутренняя оболочка, 5 – ядро кластера. Сплошные линии – МД расчет, пунктирные – распределения при случайной ориентации молекул в кластере или группе. Распределения 2–5 для наглядности сдвинуты по вертикали и сглажены

$= 1000$ за время моделирования (сплошная кривая 1) вместе с распределением $f_{\text{rand}}(\mu)$ (пунктирная линия 1). Наблюдается сильное антиферроэлектрическое упорядочение диполей, в результате чего полный дипольный момент кластера оказывается существенно меньше, чем при случайной ориентации молекул. Более детальный анализ результатов моделирования показал, что локальная структура кластера кардинально изменяется в зависимости от расстояния до центра масс кластера. Как уже упоминалось, при релаксации поверхность как твердого, так и жидкого кластеров претерпевает значительные структурные изменения [8, 11, 12], и только ядро достаточно большого молекулярного кластера сохраняет структуру конденсированного состояния [23]. Чтобы про-

явить это изменение, мы разбили весь кластер на четыре группы по 250 молекул в зависимости от расстояния атомов кислорода до центра кластера. При этом условно выделено четыре группы: *поверхность*, *внешняя оболочка*, *внутренняя оболочка* и *ядро* кластера. Величина среднего радиуса кластера была определена как половина максимального расстояния между атомами кислорода молекул в кластере и составила 1.997 (0.027) нм (в скобках дано стандартное отклонение при изменении радиуса за время наблюдения). Это соответствует плотности 0.938 г/см³, что хорошо согласуется с плотностью льда (0.917 г/см³ при 0 °С). При этом радиусы сфер, разграничивающие группы из 250 молекул, составили 1.728 (0.005), 1.522 (0.006) и 1.207 (0.007) нм. Более высокая подвижность молекул на поверхности кластера приводит к заметно большему разбросу радиуса кластера по сравнению с радиусами разграничивающих сфер. Заметим, что мы использовали два способа разбиения: *динамическое* и *статическое*. Первое основано на мгновенном положении молекул. При этом из-за своей подвижности молекулы время от времени могут менять группу. Статическое разбиение выделяло группы по координатам молекул, усредненным за время наблюдения. Оба способа дали близкие результаты, что указывает на невысокую трансляционную подвижность молекул в кластере при температуре моделирования (180 К). Обсуждаемые ниже результаты были получены при динамическом способе формирования групп.

Структурные различия разных групп (областей кластера) демонстрируют кислород-кислородные радиальные функции распределения (РФР), которые показаны на рис.2 кривыми 1–4. Ядро кластера сохраняет кубическую кристаллическую структуру с характерными для I_c особенностями РФР. Промежуточные внутренняя и внешняя оболочки показывают постепенное уменьшение кристалличности и упорядоченности молекул, а поверхность оказывается аморфной (жидкоподобной).

Дипольные моменты отдельных групп молекул (см. рис.1, кривые 2–5) также существенно различаются. При сравнении с распределением $f_{\text{rand}}(\mu)$ для 250 молекулярных диполей (пунктирная линия 2) видно, что близкие к поверхности кластера молекулы (сплошная кривая 2) не обнаруживают какого-либо взаимного упорядочения диполей. Это согласуется со структурой поверхности “горячего” жидкого кластера воды, где важно лишь положение диполей относительно нормали к поверхности (диполи молекул ориентируются преимущественно вдоль поверхности [8]), что, очевидно, не влияет на результиру-

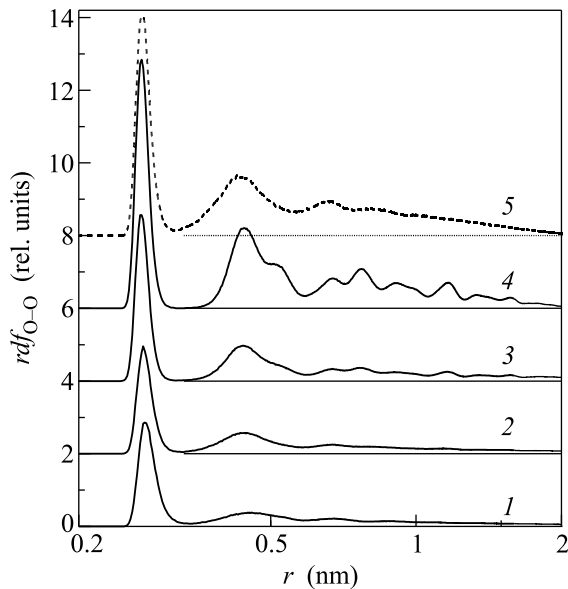


Рис.2. Радиальные функции распределения атомов кислорода в отдельных группах молекул кристаллического (1–4) и аморфного (5) кластера $(\text{H}_2\text{O})_{1000}$. Кривая 1 – поверхность, 2 – внешняя оболочка, 3 – внутренняя оболочка, 4 и 5 – ядро кластера. Распределения 2–5 сдвинуты по вертикали

ющий дипольный момент. Чем ближе молекулы к центру кластера, тем выше ферроэлектрическое упорядочение их диполей. Средний дипольный момент 250 центральных молекул почти в два раза превышает дипольный момент при их случайной ориентации. Интересная особенность – сужение распределения диполей: ширина на полувысоте распределения дипольных моментов ядра составляет лишь 37% от ширины распределения $f_{\text{rand}}(\mu)$ (1).

С целью установить влияние кристалличности кластера на упорядочение диполей мы повторили расчет для полностью аморфного кластера. В этом случае кластер $(\text{H}_2\text{O})_{1000}$ предварительно выдерживался в течение 10 нс при температуре 240 К, то есть немного ниже температуры начала интенсивного испарения молекул из кластера [24]. Затем кластер медленно охлаждался до 180 К. Такая процедура полностью разрушала кристаллическую структуру, однако при основном моделировании (10 нс при 180 К) средняя потенциальная энергия аморфного кластера (≈ -46.8 МДж/моль) была заметно выше, чем в случае кластера с кристаллическим ядром (≈ -47.6 МДж/моль).

По расчетам О-О РФР отдельных групп из 250 молекул аморфного кластера структура поверхностной группы оказалась близка к структуре поверхности кристаллического кластера, то есть жидкоподоб-

ной. Однако ближе к центру кластера наблюдается постепенное упорядочение атомов кислорода (сужение и усиление пиков РФР), соответствующее отвердеванию аморфной структуры. РФР ядра аморфного кластера показана на рис.2 кривой 5.

Бликие по РФР группы поверхности аморфного и кристаллического кластеров обнаруживают различные распределения дипольных моментов (рис.1 и 3). В аморфном кластере даже для них наблюдается заметное ферроупорядочение. В то же время сильное

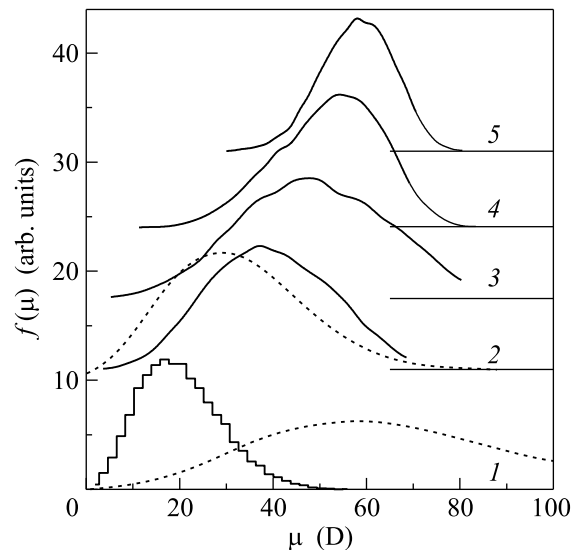


Рис.3. Распределение абсолютных величин дипольных моментов аморфного кластера $(\text{H}_2\text{O})_{1000}$ (1) и его отдельных групп из 250 молекул (2–5). Обозначения кривых те же, что и на рис.1

различие в структурах ядер кластеров слабо влияет на поведение их дипольных моментов: ферроэлектрическое упорядочение молекул в аморфном ядре оказалось даже немного большим, чем в кристаллическом. Интересно, что в недавнем МД расчете с использованием CFM-модели обнаружено, что диполи молекул воды в конденсированной аморфной фазе могут упорядочиваться, например, под действием градиента температур [25].

Как для кристаллического, так и для аморфного кластеров средние дипольные моменты отдельных групп оказались значительно выше, чем полный момент кластера. Это означает, что существует крупномасштабная корреляция, компенсирующая большие дипольные моменты различных групп. Компенсация проявляется во взаимной ориентации векторов диполей. В таблице приведены усредненные по времени величины углов между дипольными моментами разных групп (даны только недиагональные

Средние углы между направлениями дипольных моментов различных групп молекул в кластере (H₂O)₁₀₀₀

Группы молекул	Внутренняя оболочка	Внешняя оболочка	Поверхность
Ядро	150°/156°	128°/109°	90°/77°
Внутренняя оболочка		61°/77°	103°/104°
Внешняя оболочка			112°/143°

элементы матрицы $\theta_{i,j}$, числа до и после косой черты соответствуют кристаллическому и аморфному кластерам). Видно, что моменты ядра кластера и ближайшей к нему (внутренней) оболочки – почти противоположные векторы, тогда как корреляция между более удаленными друг от друга группами постепенно спадает. Взаимная ориентация диполей поверхности и внешней оболочки в аморфном кластере заметно отличается от случая кристаллического кластера. Возможно, это следствие различной подвижности диполей в этих структурах.

Проведенное МД моделирование кластера воды из 1000 молекул показало ориентационное упорядочение молекул в кластере. Это проявилось в распределении дипольных моментов кластера в целом и его частей. Наибольшее ферроэлектрическое упорядочение диполей обнаружено для молекул в ядре кластера как кристаллической, так и аморфной структур. Однако большой дипольный момент ядра компенсируется молекулами периферийных слоев, что уменьшает полный дипольный момент кластера. Хотя исследования проведены для кластера одного размера, размерный эффект ориентационного упорядочения вполне очевиден, поскольку в приповерхностном слое ориентация молекул не является ни ферро-, ни антиферроэлектрической. Толщина этого слоя в расчете составила от 0.3 нм для кристаллического до 0.5 нм для аморфного кластеров. Это означает, что в кластере, состоящем менее чем из нескольких десятков молекул воды, взаимной корреляции дипольных моментов нет. В то же время при некоторых размерах (бóльших исследованного) должен начаться переход к разупорядоченности, характерной для водных льдов I_h и I_c [1, 2]. Интересными представляются также исследования температурной зависимости и динамики достижения ферроупорядоченного состояния. В наших расчетах температура кластера была выбрана равной температуре кластеров такого размера в пучковых экспериментах [13], что позволило сравнить результаты с оценками, выполненными

ми в работе [14]. Рассчитанные величины μ оказались ниже тех, что следуют из наблюдаемых сечений прилипания электрона к кластеру [13, 14]. Возможно, что причиной различия является выявленная при моделировании сложная структура кластера воды. Это приводит к существенному отличию потенциала взаимодействия электрона с кластером от потенциала “заряд-точечный диполь”, использовавшегося при оценке дипольных моментов в [14]. Это предположение инициирует постановку новой задачи – исследования формирования отрицательного иона при захвате электрона в потенциале столь сложной структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 06-03-32751 и # 07-02-00825).

1. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
2. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды*, Л.: Гидрометеоиздат, 1975.
3. S. M. Jackson, V. M. Nield, R. W. Whitworth et al., J. Phys. Chem. B **101**, 6142 (1997).
4. V. Buch, P. Sandler, and J. Sadlej, J. Phys. Chem. B **102**, 8641 (1998).
5. A. A. Vostrikov, S. V. Drozdov, V. S. Rudnev, and L. I. Kurkina, Comp. Mat. Sci. **35**, 254 (2006).
6. А. А. Востриков, Д. Д. Дубов, С. В. Дроздов, Письма в ЖТФ **34**, вып. 5, 87 (2008).
7. R. Moro, R. Rabinovich, C. Xia, and V. Kresin, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).
8. V. V. Zakharov, E. N. Brodskaya, and A. Laaksonen, J. Chem. Phys. **107**, 10675 (1997).
9. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, В. Н. Чуканов, ЖФХ **79**, 1644 (2005).
10. G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges et al., J. Chem. Phys. **79**, 6196 (1983).
11. V. Buch, S. Bauerecker, J. P. Devlin et al., Int. Rev. Phys. Chem. **23**, 375 (2004).
12. S.-P. Ju, S.-H. Yang, and M.-L. Liao, J. Phys. Chem. B **110**, 9286 (2006).
13. А. А. Востриков, Д. Д. Дубов, ЖТФ **76**, вып. 12, 1 (2006).
14. Д. Ю. Дубов, А. А. Востриков, Письма в ЖЭТФ **86**, 520 (2007).
15. D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess et al., J. Comput. Chem. **26**, 1701 (2005); www.gromacs.org.
16. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura et al., J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
17. D. M. Ferguson, J. Comp. Chem. **16**, 501 (1995).

18. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
19. J. Huang and L. S. Bartell, *J. Phys. Chem.* **99**, 3924 (1995).
20. В. Феллер, *Введение в теорию вероятностей и ее приложения*, т. 2, М.: Мир, 1967.
21. J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu et al., *Science* **275**, 814 (1997).
22. E. R. Batista, S. S. Xantheas, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **111**, 6011 (1999).
23. L. S. Bartell, *J. Phys. Chem.* **99**, 1080 (1995).
24. C. Caleman and D. van der Spoel, *J. Chem. Phys.* **125**, 154508 (2006).
25. F. Bresme, A. Lervik, D. Bedeaux, and S. Kjelstrup, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 020602 (2008).