

Г. А. Мельников, В. Н. Вервейко,
Ю. Ф. Мелихов, М. В. Вервейко,
А. В. Полянский

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ И ИК-СПЕКТРЫ ЖИДКОСТЕЙ

В рамках кластерной модели конденсированного состояния предложена функция распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц. С использованием закона распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц, получены выражения для оценки наиболее вероятного, среднего и среднеквадратического числа частиц в кластерах простых и органических жидкостей в зависимости от параметров состояния вещества. В рамках теории эффективного поля получено соотношение для прогнозирования частот в ИК спектре жидкостей, связанных с наличием вращательных и либрационных движений в структуре кластеров. Проверка предложенной модели проведена для инертных газов, азота, кислорода, бензола и воды. Сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными указывает на адекватность предложенной модели для прогнозирования числа частиц в кластерах и частот ИК-спектров жидкостей.

E-mail: VerveykoVN@mail.ru

Ключевые слова: кластер, функция распределения, число частиц в кластере, жидкости, ИК-спектры, димерные конфигурации.

Современные теории конденсированного состояния предполагают наличие в жидкостях молекулярных комплексов-кластеров, образующихся в результате флуктуаций плотности и обладающих характерной структурой, составом и размерами, внутренней и поверхностной энергией, определенным временем жизни. Размеры кластеров сравнимы с размерами наносистем, что ставит исследования кластерных и наносистем в один ряд по своей значимости. Однако полноценная теория кластерного строения жидкостей в настоящее время отсутствует. Создание такой теории — одна из важнейших задач физики конденсированного состояния. Кластерная теория позволит сформировать новый подход к исследованию природы конденсированного состояния и решать многие теоретические и практические проблемы современной физики, химии, химической промышленности, нанотехнологий.

В рамках предлагаемой модели первопричиной образования кластера в жидкости является образование димера из свободных молекул. Появившийся димер становится ядром формирующегося кластера.

В равновесной среде устанавливается некоторое распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц. Это число в общем случае может быть любым и является случайной величиной.

В научной литературе нет аналогов по исследованию свойств малых кластеров в жидкостях с помощью функции распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц. Известна лишь функция распределения кластеров по размерам для мощных кластерных образований, содержащих в своем составе до нескольких тысяч частиц [1]. Исследования мощных кластеров выявили их оболочечную структуру и способность к формированию нанокапелек и наноматериалов [1, 2].

Для простых и многоатомных жидкостей характерно образование в их структуре малых кластеров, содержащих в своем составе частицы первой координационной сферы с включением частиц второй координационной сферы.

Малые кластеры являются ядром мощных кластерных образований и определяют эволюцию больших кластеров и нанокапелек. Исследование малых кластеров является ключевым для понимания структуры неупорядоченных конденсированных сред [1, 3].

В настоящей работе поставлена цель построить функцию распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц для малых кластерных образований, исследовать спектроскопические проявления кластерных переходов в ИК-области спектра на базе предложенной авторами функции распределения и создать методику прогнозирования числа частиц в кластерах и частот в ИК-области для простых и органических жидкостей.

1. Распределение малых кластеров по числу частиц в их структуре. Исследование свойств различных статистических распределений позволило авторам выделить из их множества распределение Эрланга, для которого функция плотности вероятностей имеет вид [4, 5]

$$f(x) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} x^{m-1} e^{-\lambda x}. \quad (1)$$

Предположив, что переменной величиной x является число частиц в кластере $x = Z$, распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц можно задавать функцией плотности вероятностей вида [3, 5]

$$f(Z) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} Z^{m-1} e^{-\lambda Z}. \quad (2)$$

Наиболее вероятное число частиц в кластере соответствует максимальному значению функции $f(Z)$ и определяется формулой

$$\hat{Z} = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta. \quad (3)$$

Среднее число частиц в кластере (математическое ожидание) на-

ходится по правилам математической статистики:

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)!} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = m\theta. \quad (4)$$

Среднее квадратическое значение числа частиц в кластере будет вычисляться согласно формуле

$$\bar{\bar{Z}} = \sqrt{\bar{Z}^2} = \frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda} = \sqrt{m(m+1)}\theta. \quad (5)$$

Знание функции распределения $f(Z)$ позволяет находить конфигурационную часть энтропии кластера, используя определение энтропии

$$S = - \int_0^{\infty} f(Z) \ln f(Z) dZ. \quad (6)$$

Предложенное распределение (2) обладает характерным свойством, позволяющим провести выбор порядка распределения: при $m = 1$ величина Z обладает “сильной случайностью” (абсолютно хаотичное движение частиц); при $m \rightarrow \infty$ наблюдается полное отсутствие случайности (абсолютно упорядоченное движение частиц). Нами было принято $m = 4$.

Параметр масштаба λ должен нести информацию о физических свойствах жидкости и ее структурных особенностях. В работах [5, 6] авторами было принято, что параметр, обратный величине λ , является линейной функцией приведенной плотности жидкости. Проводя дальнейшее обобщение, положим, что параметр масштаба является произвольной функцией коэффициента молекулярной упаковки в структуре кластера.

Коэффициент молекулярной упаковки η определяется как отношение собственного объема молекул $v_{\text{мол}}$ к объему примитивной ячейки, т.е. полному объему v , приходящемуся на одну частицу в веществе:

$$\eta = \frac{v_{\text{мол}}}{v} = \frac{\pi\sigma^3}{6v} = \frac{1}{6}\pi\sigma^3\rho_{\text{ат}}, \quad (7)$$

где σ — диаметр молекулы вещества; $\rho_{\text{ат}}$ — атомная плотность.

В одноатомных кристаллах коэффициент молекулярной упаковки является одной из характеристик кристаллической решетки и однозначно связан с координационными числами и расстояниями до ближайших соседей.

Структура ближнего порядка в жидкостях обычно моделируется решетками кубического типа: простой кубической (ПК), объемно-центрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической

(ГЦК). Под диаметром одноатомных молекул σ в идеальных кристаллических структурах понимают расстояние между ближайшими соседями или радиус первой координационной сферы R_1 :

$$\sigma = R_1 = \left(\frac{6\eta}{\pi} \right)^{1/3} v^{1/3} = \mu v^{1/3}, \quad (8)$$

где μ — структурный фактор, зависящий от способа упаковки молекул в решетке.

Экспериментально установлено, что наиболее устойчивой структурой для кристаллов инертных газов, за исключением гелия, и кристаллов органических жидкостей является ГЦК-решетка.

Исключая кинетическую энергию атомов инертных газов, под их диаметром вблизи абсолютного нуля температуры необходимо понимать величину

$$\sigma_0 = \mu_{ГЦК} v_0^{1/3} = 1,122 v_0^{1/3}, \quad (9)$$

где $v_0 = (\mu/N_A \rho_0)$ — объем примитивной ячейки вблизи абсолютного нуля температуры; ρ_0 — плотность кристалла при $T \rightarrow 0$; N_A — число Авогадро.

Величину σ_0 , определяемую формулой (9), можно считать диаметром атома в приближении абсолютно твердой сферы при любых параметрах состояния.

Использование формулы (9) для оценки диаметра атомов вещества проблематично из-за отсутствия экспериментальных данных о плотности веществ вблизи абсолютного нуля температуры.

В работе [6] авторами предложено выражение для коэффициента молекулярной упаковки в приближении эффективных твердых сфер, определяющим параметром в котором является критическая плотность жидкости:

$$\eta = \frac{9}{128} \pi \rho_* = 0,22 \rho_*, \quad (10)$$

где $\rho_* = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность жидкости; ρ — плотность при исследуемых параметрах состояния; ρ_c — критическая плотность.

В молекулярных кристаллах и жидкостях коэффициент упаковки утрачивает простой и наглядный смысл, так как в формуле (7) необходимо вычислить объем молекулы произвольной формы. Диаметр молекулы σ становится некоторой эффективной величиной при условии, что объем эффективной сферы диаметром $\sigma_{эфф}$ совпадает с объемом реальной молекулы.

Существуют различные методы оценки собственного объема молекул вещества. Наиболее продуктивным является метод, основанный на принципе наиплотнейшей упаковки молекул произвольной формы.

Расчет основан на вычислении инкрементов объема молекулы по известным значениям длин связей, валентных углов и межмолекулярных расстояний. Коэффициенты упаковки, рассчитанные подобным методом, для подавляющего большинства кристаллов лежат в пределах от 0,65 до 0,7405 [7] и близки к коэффициентам плотной упаковки шаров и эллипсоидов. Для бензола и других циклических кристаллов коэффициент упаковки $\eta \approx 0,68$. При переходе в жидкую фазу η изменяется скачком. При дальнейшем увеличении температуры коэффициент упаковки η уменьшается.

Существование плотной упаковки в кристаллах и жидкостях вблизи точки плавления предполагает наличие высокого значения координационных чисел — от 10 до 14 [7].

Выявленные особенности в поведении коэффициента молекулярной упаковки могут быть описаны уравнением (10). Это уравнение позволяет оценить эффективный диаметр многоатомных молекул по соотношению (9), что другими методами сделать сложно.

Коэффициент молекулярной упаковки η в жидкостях не может превышать значения 0,74 вблизи температуры плавления вещества и ограничен значением 0,22 в критической точке.

Выразим параметр $\theta = \lambda^{-1}$ в предложенном распределении (2) как разложение в ряд по величине η :

$$\theta = a_1\eta + a_2\eta^2 + \dots + a_n\eta^n \quad (11)$$

с граничным условием: при $\eta \rightarrow 0$ $\theta \rightarrow 0$.

Ограничиваясь членами второго порядка и учитывая, что в критической точке минимальный кластер состоит из двух частиц, что соответствует $\eta_c = 0,22$, запишем разложение (11) в виде

$$\theta = \frac{5}{2}\eta(1 + \eta), \quad (12)$$

где η — коэффициент молекулярной упаковки, определяемый формулой (10).

Полученное соотношение (12) позволяет вычислить: наиболее вероятное число частиц в кластере

$$\hat{Z} = 3\theta = \frac{15}{2}\eta(1 + \eta), \quad \hat{Z}_{\max} = 9,75 \quad (\text{при } \eta = 0,74); \quad (13)$$

среднее число частиц в кластере

$$\bar{Z} = 4\theta = 10\eta(1 + \eta), \quad \bar{Z}_{\max} = 13,0 \quad (\text{при } \eta = 0,74); \quad (14)$$

среднее квадратическое число частиц в кластере

$$\bar{\bar{Z}} = \sqrt{20\theta} = 5\sqrt{5}\eta(1 + \eta), \quad \bar{\bar{Z}}_{\max} = 14,5 \quad (\text{при } \eta = 0,74). \quad (15)$$

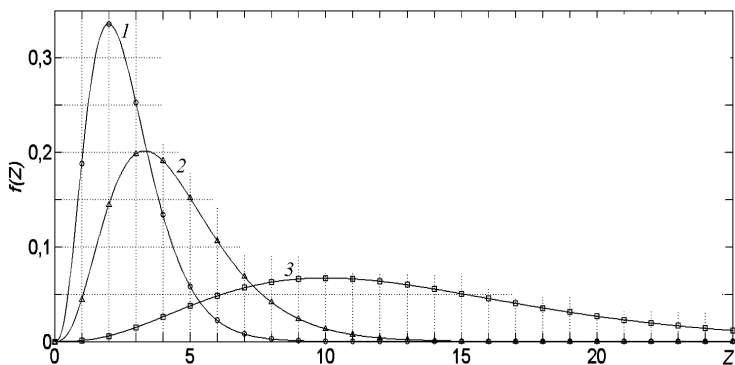


Рис. 1. Распределение кластеров жидкого криптона по числу содержащихся в них частиц при $\lambda = 1,5$ (1), $0,9$ (2), $0,3$ (3)

Из нашего предположения, что кластер формируется в основном из частиц первой координационной сферы с включением частиц из второй координационной сферы, следует, что среднее число частиц в кластере вблизи температуры плавления не превышает 14 частиц.

На рис. 1 приведен общий вид полученных функций распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц $f(Z)$ (см. (2)) при различных значениях параметра масштаба λ для жидкого криптона.

В простых жидкостях параметр масштаба λ меняется в пределах от $0,3$ (кристалл вблизи точки плавления) до $1,5$ в критической точке. Выбранному значению величины λ соответствуют определенные параметры состояния вещества. Наиболее вероятное значение числа частиц в кластере соответствует максимуму функции $f(Z)$ и может быть определено для любых значений плотности и температуры. Вблизи точки плавления возможно существование кластеров с числом частиц $20-22$, в критической области максимальное число частиц в кластере не превышает 10.

Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц является непрерывной функцией, однако такое распределение предполагает существование наиболее устойчивых кластеров при выбранных параметрах состояния. Такими кластерами являются: ядро кластера — димер с $Z = 2$; кластер, содержащий в своем составе среднее число частиц $\bar{Z} = m\theta$; два равновероятных кластера, число частиц в которых определяется условием $\bar{Z}' = \bar{Z}'' = 1/2f(\bar{Z})$.

Набор чисел, задающих число частиц в наиболее устойчивых кластерах, называется рядом “магических” чисел по аналогии с “магическими” числами наиболее устойчивых ядер химических элементов. Ряд “магических” чисел для жидкостей обладает характерной особенностью — значения “магических” чисел зависят от параметров состояния жидкости.

Так, для жидкого криптона вблизи температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 115,76 \text{ К}$) $\bar{Z} \approx 10$. Этому среднему значению сопутствуют два равновероятных кластера с числом частиц $Z' \approx 3$, $Z'' \approx 15$. Следовательно, набор “магических” чисел для криптона при $T = T_{\text{пл}}$ представлен следующим рядом: 2, 3, 10, 15. При $T = 0,5(T_c + T_{\text{пл}})$, где $T_c = 209 \text{ К}$, ряд будет 2, 7, 10. При $T = T_c$ ряд будет 1, 2, 2.(6), 3.

2. Прогнозирование частот ИК-спектров жидкостей. Исследования спектров жидкостей в ИК-области показывают, что появление спектральных линий связано с наличием вращательных и либрационных движений в структуре кластеров. Чем больше частиц содержится в кластере, тем бóльшая частота соответствует этому кластеру в ИК-спектре.

В рамках теории эффективного поля вращательная энергия димера в кластере совпадает с эффективной энергией, приходящейся на одну частицу:

$$\frac{J_{\text{дим}}\omega^2}{2} = \frac{Z}{2}\varepsilon_{\text{эфф}}, \quad (16)$$

где $\varepsilon_{\text{эфф}}$ — глубина потенциальной ямы эффективного потенциала взаимодействия; $J_{\text{дим}}$ — момент инерции димера в кластере.

Эффективный потенциал взаимодействия $\varphi_{\text{эфф}}(r)$ отражает учет трех- и многочастичных взаимодействий в конденсированной среде и связан с парным потенциалом взаимодействия $\varphi(r)$ соотношением [8, 9]

$$\varphi_{\text{эфф}}(r) = \varphi(r) - kT\rho E^{***}, \quad (17)$$

где E^{***} — первая трех- или многочастичная элементарная функция диаграммы; k — постоянная Больцмана.

Глубина потенциальной ямы в эффективном потенциале взаимодействия (рис. 2) в общем случае определяется формулой

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = \varepsilon + \Delta\varepsilon, \quad (18)$$

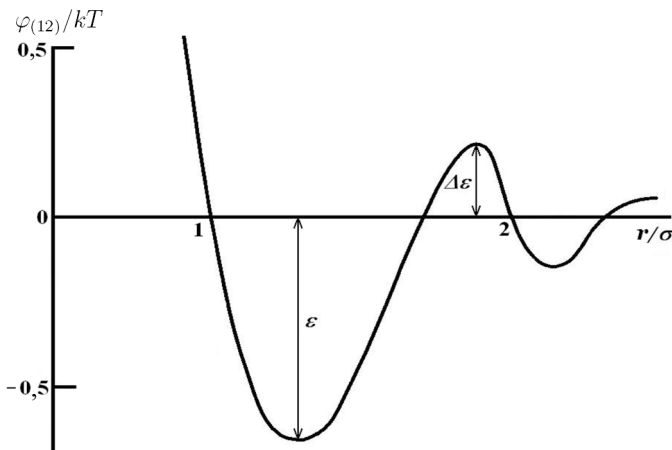


Рис. 2. Эффективный потенциал жидкого аргона, выраженный в единицах kT

где ε — глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия; $\Delta\varepsilon$ — эффективная добавка к нему. Вычисление величины $\Delta\varepsilon$ является основной задачей при описании взаимодействия частиц [9].

Рассмотрим взаимодействие свободной частицы массой m_0 , летящей с наиболее вероятной скоростью v_0 и испытывающей упругое соударение с кластером, состоящим из Z таких же частиц, массой $M = Zm_0$.

Применяя классические законы сохранения энергии и импульса, получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} v_0^2 - v^2 &= \frac{M}{m_0} V^2; \\ v_0 + v &= \frac{M}{m_0} V, \end{aligned} \quad (19)$$

где V — скорость кластера после взаимодействия.

Решая систему уравнений (19), получаем выражение

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{кин}} = \left(\frac{Zm_0 - m_0}{Zm_0 + m_0} \right)^2 \varepsilon_{0\text{кин}} = \left(\frac{Z - 1}{Z + 1} \right)^2 kT, \quad (20)$$

где $\varepsilon_{0\text{кин}}$ и $\varepsilon_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия частицы до и после столкновения соответственно; k — постоянная Больцмана.

Полная энергия частицы в теории эффективного поля является суммой ее потенциальной энергии, равной глубине потенциальной ямы потенциала Леннарда–Джонса ε , и кинетической энергии, определяемой формулой (20).

Глубина потенциальной ямы эффективного потенциала взаимодействия, согласно формуле (18) вычисляется из выражения

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = \varepsilon + \left(\frac{Z - 1}{Z + 1} \right)^2 kT = \varepsilon \left[1 + \left(\frac{Z - 1}{Z + 1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon} \right]. \quad (21)$$

Глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия ε определяется критической температурой вещества и зависит от вида выбранного потенциала. Для инертных газов и простых жидкостей с потенциалом Леннарда–Джонса $\varepsilon = 0,769 T_c$, с потенциалом (6-эксп)-Букингейма $\varepsilon = 0,82 T_c$ и т.д. [8].

Подставляя выражение (21) в формулу (16), получаем соотношение для прогнозирования частот ω_i в ИК-спектре жидкости

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\varepsilon}{J_{\text{дим}}}} \sqrt{Z_i} \sqrt{1 + \left(\frac{Z_i - 1}{Z_i + 1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon}}, \quad (22)$$

где Z_i — число частиц в наиболее устойчивых кластерах.

Формула (22) предполагает наличие в ИК-спектре некоторой минимальной частоты, которая формально получается при условии $Z_i = 1$.

Для минимального значения частоты необходимо использовать максимальный момент инерции димера, составленного из эффективных сфер, моделирующих реальные молекулы.

Таковым моментом инерции является момент инерции сферы относительно касательной к этой сфере

$$J_{\text{сф}} = \frac{7}{20} m_0 \sigma^2. \quad (23)$$

Минимальное значение частоты ω_{min} , согласно формулам (22) и (23), определяется выражением

$$\omega_{\text{min}} = \sqrt{\frac{20}{7} \frac{\varepsilon}{m_0 \sigma^2}}, \quad (24)$$

где σ и ε — параметры парного потенциала взаимодействия.

В модели шероховатых сфер под димером можно понимать две соприкасающиеся шероховатые сферы диаметром $\sigma_{\text{эфф}}$; момент инерции димера равен

$$J_{\text{дим}} = 0,7 m_0 \sigma_{\text{эфф}}^2. \quad (25)$$

Тогда минимальная частота в ИК-спектре жидкости будет

$$\omega_{\text{min}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{J_{\text{дим}}}}. \quad (26)$$

Для многоатомных органических жидкостей применение формулы (26) требует ее дальнейшего обобщения. В силу неопределенности в выборе парного потенциала взаимодействия и его параметров σ и ε будем считать, что глубина потенциальной ямы пропорциональна критической температуре жидкости $\varepsilon = aT_c$. Коэффициент пропорциональности порядка единицы, т.е. $\varepsilon \approx T_c$ [10].

Момент инерции димера, состоящего из объемных многоатомных молекул, необходимо рассчитывать для каждой жидкости отдельно с учетом того, что конфигурации димера могут быть различными и существовать в жидкости одновременно с различным статистическим весом.

С учетом сделанных замечаний соотношение (26) для оценки минимальных частот примет вид

$$\omega_{i\text{min}} = \sqrt{\frac{2kT_c}{J_{i\text{дим}}}}, \quad (27)$$

где $J_{i\text{дим}}$ — моменты инерции относительно главных осей различных конфигураций димеров в жидкости.

Знание величины ω_{min} в ИК-спектре жидкости с использованием соотношения (22) позволяет прогнозировать весь набор частот ω_i в

этом спектре по формуле

$$\omega_i = \omega_{\min} \sqrt{Z_i} \sqrt{1 + \left(\frac{Z_i - 1}{Z_i + 1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon}}, \quad (28)$$

где Z_i — набор “магических” чисел, т.е. число частиц в наиболее устойчивых кластерах жидкости. Величина под вторым корнем является поправочным множителем и может достигать 15 % от общего значения.

В первом приближении формула (28) дает более простое соотношение для прогнозирования набора частот в ИК-спектре

$$\omega_i = \omega_{\min} \sqrt{Z_i}, \quad (29)$$

которое было получено авторами ранее [11]. Однако, используя первое приближение, невозможно объяснить некоторые тонкие эффекты в ИК-спектрах, например смещение частот ω_i в зависимости от параметров состояния жидкости.

Результаты и обсуждение. В табл. 1 приведены результаты вычислений минимальной частоты ω_{\min} для жидких инертных газов и простых жидкостей N_2 и O_2 по формуле (26) на основе данных по параметрам σ и ε потенциала Леннарда–Джонса (параметры σ и ε получены по вторым вириальным коэффициентам вещества [8]) и сравнение с опорной частотой ω_e колебательно-вращательного спектра димеров, рассчитанной с помощью потенциала Морзе в рамках квантовой модели [12]. Наблюдается согласие результатов вычислений по обе-

Таблица 1

Минимальные частоты ω_{\min} , см^{-1} , в ИК-спектрах простых и органических жидкостей, полученных авторами в рамках кластерной модели

| Димер | $m \cdot 10^{26}$, кг | Постоянные потенциала | | $J_{\text{дим}} \cdot 10^{47}$, кг·м ² | ω_{\min} , см^{-1} | |
|---------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|---|------------------------------------|--------------------|
| | | σ , Å [8] | ε/k , К [8] | | Расчет (25) | Расчет (26) |
| (Ne) ₂ | 3,35 | 2,78 | 34,9 | 181,2 | 24,3 | 25,8 |
| (Ar) ₂ | 6,64 | 3,41 | 119,8 | 540,5 | 26,1 | 26,7 |
| (Kr) ₂ | 13,92 | 4,00 | 164,0 | 1559 | 18,0 | 18,3 |
| (Xe) ₂ | 21,81 | 4,10 | 221,0 | 2566 | 16,2 | 16,0 |
| (N ₂) ₂ | 4,65 | 3,30 | 109,0 | 354,5 | 30,7 | 29,77 [10] 31,7 |
| (O ₂) ₂ | 5,32 | 2,956 3,460 | 120,8 118,0 | 325,4 445,8 | 33,7 28,5 | |
| (H ₂ O) ₂ | 2,993 | 2,54 | 504 | 135,5 | 90,5 | 88,74 [10] |

им методикам в пределах суммарной погрешности (кроме квантовой жидкости Ne), что указывает на адекватность предложенной модели для прогнозирования ИК-спектров в неквантовых жидкостях.

Остановимся более подробно на исследовании ИК-спектров воды.

Определяющим размером димера воды является расстояние между атомами кислорода $\ell_{O...O}$, которое определяется расстоянием $\ell_{O...H}$ в молекуле воды и длиной кислородно-водородной связи $\ell_{O...H}$ между молекулами. Исследуя малые кластеры воды методами молекулярной динамики (МД), авторы работы [13, 14] приняли следующие характеристики димера воды: $\ell_{O...H} = 0,9572 \text{ \AA}$; $\alpha = 104,52^\circ$ и $\ell_{O...O} = 2,70 \text{ \AA}$.

В работе [15] было выявлено, что величина $\ell_{O...O}$ зависит от размера кластера, т.е. от числа частиц в кластере Z , ядром которого является димер, причем при увеличении размера кластера расстояние $\ell_{O...O}$ уменьшается с $3,032 \text{ \AA}$ при $Z = 2$ до $2,699 \text{ \AA}$ при $Z = 7$.

Представляя димер как жесткую механическую систему атомов, можно оценить механический момент инерции такого димера по известным массам атомов и расстояниям между ними относительно центра масс. Моменты инерции различных конфигураций димера относительно одноименных осей различаются незначительно, однако именно это отличие позволяет объяснить тонкую структуру спектральных линий поглощения в ИК-спектрах воды.

На рис. 3 представлены схемы трех возможных конфигураций образования димера молекулами воды, принятых авторами.

Рентгеноструктурные исследования кристаллического льда вблизи точки плавления предполагают наличие ГЦК-решетки с теплотой сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 12,2 \dots 13,5$ ккал/моль [7]. Знание теплоты сублимации позволяет оценить глубину потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия по формуле [8]

$$\Delta H_{\text{субл}} = 8,6\bar{\varepsilon}_0, \quad (30)$$

где $\bar{\varepsilon}_0$ — среднее значение энергии парного взаимодействия молекул воды.

Расчет по формуле (30) дает значение величины $\bar{\varepsilon}_0 = 767 \text{ К} = 1,52$ ккал/моль при теплоте сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 13,1$ ккал/моль.

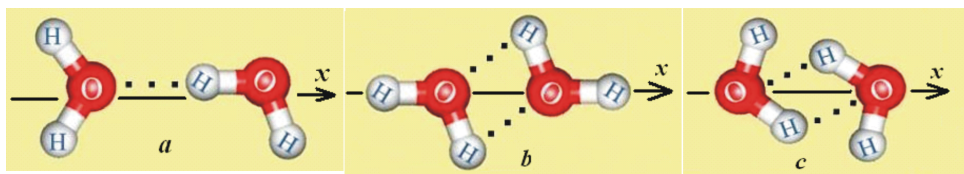


Рис. 3. Базовые конфигурации димеров воды вблизи температуры плавления

Предполагая, что в воде вблизи точки плавления имеется три базовые конфигурации димеров: MLL, BLO и BLC, среднее значение энергии парного межмолекулярного взаимодействия можно рассчитать по соответствующим энергиям различных конфигураций димеров:

$$\bar{\varepsilon}_0 = \frac{1}{3} (\varepsilon_{\text{MLL}} + \varepsilon_{\text{BLO}} + \varepsilon_{\text{BLC}}). \quad (31)$$

Параметры конфигураций димеров воды приняты следующими:

а) односвязная линейная (MLL) конфигурация димера: $\ell_{\text{O}\dots\text{O}} = 2,834 \text{ \AA}$; $\ell_{\text{O}\dots\text{H}} = 0,9635 \text{ \AA}$; $\alpha = 104,5^\circ$. Моменты инерции димера: $J_x = 11,0 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$; $J_z = 124,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$; $J_y = 135,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$;

б) двухсвязная открытая (BLO) конфигурация димера: $\ell_{\text{O}\dots\text{O}} = 2,762 \text{ \AA}$; $\ell_{\text{O}\dots\text{H}} = 0,9635 \text{ \AA}$; $\alpha = 104,5^\circ$. Моменты инерции димера: $J_x = 17,3 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$; $J_z = 138,4 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$; $J_y = 145,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$;

в) двухсвязная закрытая (BLC) конфигурация димера: $\ell_{\text{O}\dots\text{O}} = 2,690 \text{ \AA}$; $\ell_{\text{O}\dots\text{H}} = 0,9635 \text{ \AA}$; $\alpha = 104,5^\circ$. Моменты инерции димера: $J_x = 16,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$; $J_z = 114,2 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$; $J_y = 117,7 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$.

Энергия парного межмолекулярного взаимодействия MLL-конфигурации обусловлена энергией одиночной водородной связи, энергия разрыва которой $\varepsilon_{\text{MLL}} \approx 500 \text{ К} \approx 1 \text{ ккал/моль}$, что составляет величину $\varepsilon_{\text{MLL}} \approx 0,769 T_c$. Коэффициент пропорциональности $k = 0,769$ между энергией ε и критической температурой T_c характерен для большого класса парных потенциалов взаимодействия [8].

Две водородные связи имеет BLO-конфигурация димера воды. Общая длина водородных связей изменяется по сравнению с MLL-конфигурацией. Общая энергия увеличивается менее чем в 2 раза. Авторы нашли, что $\varepsilon_{\text{BLO}} \approx 1,76\varepsilon_{\text{MLL}} \approx 882 \text{ К} \approx 1,75 \text{ ккал/моль}$.

Самой компактной конфигурацией является BLC-конфигурация с двойной водородной связью; она имеет энергию парного взаимодействия $\varepsilon_{\text{BLC}} \approx 1,815\varepsilon_{\text{MLL}} \approx 915 \text{ К} \approx 1,815 \text{ ккал/моль}$.

Вблизи точки плавления число частиц в среднем кластере воды, согласно формуле (14), составляет $\bar{Z} = 12$, которому сопутствуют два равновероятных кластера с числом частиц $\bar{Z}' = 4$ и $\bar{Z}'' = 18$. Среднее число частиц в критической точке $\bar{Z}_c = 2.(6)$. Поэтому ряд “магических” чисел составляет последовательность $\bar{Z}_i = 2, 2.(6), 4, 12, 18$.

Ряд “магических” чисел, энергия парного межмолекулярного взаимодействия в каждой конфигурации димера, моменты инерции димеров относительно основных осей (x, y, z) определяют минимальную частоту в ИК-спектре по формуле (26) и последующий набор частот согласно формуле (28).

Значения прогнозируемых частот ИК-спектра воды ($T = 303 \text{ K}$)

| Конфигурация димера | $\omega_i, \text{см}^{-1}$ Расчет (28) | $\omega_i, \text{см}^{-1}$ экспер. | Конфигурация димера | $\omega_i, \text{см}^{-1}$ Расчет (28) | $\omega_i, \text{см}^{-1}$ экспер. |
|-------------------------|--|---------------------------------------|------------------------|--|---------------------------------------|
| MLL (ω_{\min}) | 91.0 | 88.7 [10] 82.8 [16] | MLL ($Z = 2.(6)$) | 552 | |
| BLO (ω_{\min}) | 116 | 111 [16] | BLO ($Z = 18$) | 556 | |
| BLC (ω_{\min}) | 131 | 144.89 [10] | BLO ($Z = 2.(6)$) | 568 | 577 [19] |
| MLL ($Z = 2$) | 131 | 130÷156 [16] 150 [13] | Среднее значение | 567 20 | ± |
| MLL ($Z=2.(6)$) | 157 | 163.44 [10] | BLC ($Z = 18$) | 627 | 664 [10] 645 [18] |
| BLO ($Z = 2$) | 164 | 165 [13] | MLL ($Z = 4$) | 703 | 685 [18] |
| Среднее значение | 145.7 ± 10 | | BLO ($Z = 4$) | 712 | 721 [14] |
| BLC ($Z = 2$) | 185 | 190 [14] | BLC ($Z = 4$) | 742 | 750 [19] |
| BLO ($Z=2.(6)$) | 196 | 200 [17] | Среднее значение | 719 20 | ± |
| MLL ($Z = 4$) | 200 | 204.36 [10] | BLO ($Z = 12$) | 1299 | |
| Среднее значение | 193.7 ± 7 | | MLL ($Z = 12$) | 1321 | |
| BLC ($Z=2.(6)$) | 222 | 220 [13] | BLC ($Z = 12$) | 1352 | |
| BLO ($Z = 4$) | 246 | 240 [18] | Среднее значение | 1324 26 | ± |
| Среднее значение | 234 ± 12 | | BLO ($Z = 18$) | 1609 | |
| MLL (ω_{\min}) | 319 | | MLL ($Z = 18$) | 1647 | 1645 [18] |
| BLO (ω_{\min}) | 336 | 342÷396 [16] | BLC ($Z = 18$) | 1675 | 1680 [10] |
| BLC (ω_{\min}) | 351 | | Среднее значение | 1644 30 | ± |
| MLL ($Z = 12$) | 375 | | | | |
| Среднее значение | 345 ± 25 | | | | |
| BLO ($Z = 12$) | 448 | 427.6 [10] | | | |
| MLL ($Z = 18$) | 468 | | | | |
| BLO ($Z = 2$) | 475 | 480 [14] | | | |
| BLC ($Z = 2$) | 496 | | | | |
| BLC ($Z = 2$) | 506 | | | | |
| Среднее значение | 479 ± 25 | | | | |

В табл. 2 приведены значения прогнозируемых частот ИК-спектра воды в рамках кластерной теории и сравнение их с экспериментальными данными, полученными по Раман-спектрам и по комбинированному рассеянию [13–19].

Сравнение результатов вычислений частот с экспериментальными данными указывает на адекватность предложенной модели для прогнозирования ИК-спектров жидкостей.

Выводы. 1. Предложена кластерная модель конденсированного состояния вещества. С использованием закона распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц, получены выражения для оценки наиболее вероятного, среднего и среднеквадратического числа частиц в кластерах простых и органических жидкостей в зависимости от параметров состояния вещества.

2. В рамках теории эффективного поля получено соотношение для расчета частот в ИК-спектре жидкостей. Результаты вычислений коррелируют с известными экспериментальными данными.

Предложенная модель может быть использована для прогнозирования числа частиц в кластерах и частот ИК-спектров жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Ком-Книга, 2006. – 592 с.
2. Батурин В. С., Лосяков В. В. О теплоемкости нанокластеров с оболочечной структурой // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139. – Вып. 2. – С. 265–271.
3. Мельников Г. А., Вервейко В. Н., Мелихов Ю. Ф. Исследование акустических и теплофизических свойств жидкостей в рамках кластерной теории // Сб. трудов XXII сессии Российского акустического общества. Сессия научного совета РАН по акустике 15–17 июня 2010 года. Физическая акустика. – М.: ГЕОС, 2010. – С. 62–66.
4. Вадзинский Р. Н. Справочник по вероятностным распределениям. – СПб.: Наука, 2001. – 296 с.
5. Мельников Г. А., Мелихов Ю. Ф., Вервейко В. Н., Вервейко М. В. Кластеры в простых и органических жидкостях // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2008. – № 2. – С. 16–23.
6. Мельников Г. А., Полянский А. В., Вервейко В. Н. Акустические, структурные и оптические свойства жидкостей в рамках кластерной модели // Наноматериалы и технологии. Наноразмерные структуры в физике конденсированного состояния. Технологии наноразмерных структур / Сб. трудов 2-й научно-практической конференции с международным участием. Улан-Удэ, 2009. – С. 76–82.
7. Китагородский А. И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
8. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: Ин. лит., 1961. – 930 с.
9. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. – М.: Мир, 1978. – 400 с.

10. Егоров Б. В., Маркачев Ю. Е., Терешкина К. Б., Гелиев А. В. Квазихимическая кластерная модель газа – термодинамические и транспортные свойства // Теплофизические свойства веществ и материалов / Тезисы докладов XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – М. – 2008. – С. 163–164.
11. Мельников Г. А., Мелихов Ю. Ф., Вервейко В. Н., Вервейко М. В. Кластеры в простых и органических жидкостях. Ч. II. Прогнозирование ИК-спектров кластерных систем и акустические свойства жидкостей // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – Курск, 2008. – С. 110–121.
12. Буланин М. О., Тонков М. В. Колебательные спектры молекул с Ван-дер-Ваальсовой связью // Оптика и спектроскопия. – 1967. – Т. 3. Молекулярная спектроскопия. – С. 205.
13. Га й д у к В. Н. и др. // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т. 101. № 5. – С. 745.
14. Галашев А. Е., Рахманова О. Р., Чуканов В. Н. Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды // ЖФХ. – 2005. – Т. 79. № 9. – С. 1644–1648.
15. З в е р е в а Н. А. Межмолекулярная водородная связь и ее спектроскопические проявления при преобразовании малых кластеров воды // Изв. вузов. Физика. – 1999. № 9. – С. 87–91.
16. Sotiris S., Xantheas and Thom H. Dunning. Jr. Ab initio studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 - 6$. I. Optimal structures and vibrational spectra // J. Chem. Phys. – 1993. 99 (11). – P. 8774–8792.
17. Галашев А. Е., Чуканов В. Н., Невзоров А. Н., Невзорова О. А. Молекулярно-динамический расчет спектральных характеристик поглощения инфракрасного излучения кластерами H_2O и $(\text{CH}_4)_1(\text{H}_2\text{O})_N$ // Теплофизические свойства вещества. – 2006. – Т. 44. № 3. – С. 370–377.
18. К о р я к и н А. В., К р и в е н ц о в а Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). – М.: Наука, 1973. – 176 с.
19. Галашев А. Е., Рахманова О. Р. Компьютерное изучение физических свойств кластеров воды. 1. Устойчивость // ЖСХ. – 2005. – Т. 46. № 4. – С. 648–654.

Статья поступила в редакцию 26.01.2011



Геннадий Александрович Мельников родился в 1951 г., окончил Волгоградский государственный педагогический институт им. А.С.Серафимовича в 1974 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Курского государственного университета. Автор 65 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, физики высоких давлений, теплофизики и теоретической теплотехники.

G.A. Mel'nikov (b. 1951) graduated from the Volgograd State Pedagogical Institute n.a. A.S.Serafimovich in 1974. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of department for general physics of the Kursk State University. Author of 65 publications in the

field of molecular acoustics, physics of condensed state, physics of high pressures, thermal physics and theoretical heat engineering.

Юрий Филиппович Мелихов родился в 1946 г., окончил Курский государственный педагогический институт в 1970 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой общетехнических дисциплин Курского государственного университета, чл.-корр. РАЕН. Автор 82 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, физики высоких давлений, теплофизики и теоретической теплотехники.



Yu.F. Melikhov (b. 1946) graduated from the Kursk State Pedagogical Institute in 1970. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor, head of department for general technical disciplines of the Kursk State University, corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences. Author of 82 publications in the field of molecular acoustics, physics of condensed state, physics of high pressures, thermal physics and theoretical heat engineering.

Вячеслав Николаевич Вerveйко родился в 1959 г., окончил Белгородский государственный педагогический институт им. М.С. Ольминского в 1983 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин, начальник научно-исследовательского сектора Курского государственного университета. Автор 56 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, физики высоких давлений, теплофизики и теоретической теплотехники.



V.N. Verveйко (b. 1959) graduated from the Belgorod State Pedagogical Institute n. a. M.S. Ol'minskii in 1983. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of department for general technical disciplines, head of research sector of the Kursk State University. Author of 56 publications in the field of molecular acoustics, physics of condensed state, physics of high pressures, thermal physics and theoretical heat engineering.

Андрей Владимирович Полянский родился в 1972 г., окончил Курский государственный педагогический институт в 1994 г. Старший преподаватель кафедры информатики и прикладной математики Юго-Западного государственного университета. Автор более 15 научных работ в области молекулярной акустики и физики конденсированного состояния.



A.V. Polyanskiy (b. 1972) graduated from the Kursk State Pedagogical Institute in 1994. Senior teacher of department for information technologies and applied mathematics of the South-West State University. Author of 15 publications in the field of molecular acoustics, and physics of condensed state.

Марина Валентиновна Вerveйко родилась в 1967 г., окончила Курский государственный педагогический институт в 1989 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Курского государственного университета. Автор 39 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, физики высоких давлений, теплофизики и теоретической теплотехники.



M.V. Verveйко (b. 1967) graduated from the Kursk State Pedagogical Institute in 1989. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of department for general physics of the Kursk State University. Author of 39 publications in the field of molecular acoustics, physics of condensed state, physics of high pressures, thermal physics and theoretical heat engineering.