Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

А. Е. Галашев, В. Н. Чуканов, А. Н. Новрузов, О. А. Новрузова, Молекулярно-динамический расчет спектральных характеристик поглощения инфракрасного излучения кластерами $(H_2O)_j$ и $(CH_4)_i(H_2O)_n$,
*ТВТ*, 2006, том 44, выпуск 3, 370–377

https://www.mathnet.ru/tvt1341

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
https://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.97.14.81
15 января 2026 г., 05:25:27

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2006, том 44, № 3, с. 370–377

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

УДК 532.61:541.8

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГЛОЩЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КЛАСТЕРАМИ $(H_2O)_j$ И $(CH_4)_i(H_2O)_n$

© 2006 г. **А. Е. Галашев, В. Н. Чуканов, А. Н. Новрузов, О. А. Новрузова**

*Институт промышленной экологии УрО РАН, г. Екатеринбург*

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Методом молекулярной динамики исследована устойчивость и физические свойства кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_n$. Показана возможность абсорбции молекул метана кластерами, содержащими 10 и 20 молекул воды. Такие кластеры сохраняют термодинамическую устойчивость, когда число абсорбированных ими молекул $CH_4$ не больше шести. Частотная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости агрегатов $(CH_4)_i(H_2O)_n$ отражает резонансное поведение поляризуемости в зависимости от приложенного электрического поля. Зависимость коэффициента поглощения $\alpha$ от частоты ИК-излучения существенно изменяется после абсорбции кластерами воды уже одной молекулы $CH_4$. Максимальное значение величины $\alpha$ для водных агрегатов, абсорбировавших молекулы $CH_4$, существенно ниже, чем аналогичная величина для кластеров чистой воды соответствующего размера.

PACS: 02.70.NS, 78.20.Jq

## ВВЕДЕНИЕ

Важная информация о структуре, динамике и химических связях молекул может быть получена на основе данных инфракрасной спектроскопии, которая была распространена в [1] на изучение молекулярных комплексов при совместном использовании лазерной техники и технологии молекулярных пучков. Прямое измерение коэффициента абсорбции заключается в пропускании лазерного луча через молекулярный пучок и регистрации поглощения лазерного излучения при различных частотах. Сигнал, который соответствует уменьшению интенсивности лазерного пучка, задается выражением [2]

$$\delta I = I_0 \exp(-\alpha L), \qquad (1)$$

где $I_0$ – интенсивность лазерного излучения, $\alpha$ – коэффициент абсорбции, $L$ – длина пути, на котором излучение взаимодействует с исследуемым веществом. Чувствительность этого метода ограничивается шумом детектора и флуктуациями амплитуды, создаваемыми лазером.

Характерные частоты колебаний в спектре поглощения $\alpha(\omega)$ соответствуют определенным связям, группам связей в молекуле и определенной пространственной структуре молекулы. Такие частоты позволяют делать вывод о строении молекул [3]. Простым примером влияния вращения молекулы на ее спектр служит молекула метана, которая имеет тетраэдрическую равновесную геометрию в основном состоянии и характеризуется отсутствием дипольного момента. Искажение, возникающее при вращении этой молекулы, приводит к появлению отличного от нуля дипольного момента и молекула $CH_4$ приобретает вращательный спектр. Малая масса атомов водорода приводит к тому, что частоты валентных колебаний связи С–Н относятся к интервалу 3000–3500 см$^{-1}$ [3]. Частоты изменения углов Н–С–Н составляют около 1400 см$^{-1}$, средняя валентная частота молекулы воды – 3700 см$^{-1}$, а деформационная – 1600 см$^{-1}$. В атмосфере Земли "сферический волчок" $CH_4$ наиболее отчетливо регистрируется вблизи частоты 3062 см$^{-1}$ [4]. Молекула воды представляет собой асимметричный волчок, имеющий очень богатый спектр поглощения от дальней ИК до видимой области спектра. Отметим, что вращение не обязательно сопровождается появлением инфракрасной полосы поглощения. Поглощение происходит только тогда, когда вращение приводит к изменению распределения заряда внутри молекулы. В конденсированных системах, к которым можно отнести кластеры, благодаря межмолекулярным взаимодействиям индуцируются спектры, связанные с дипольными переходами, которые запрещены правилами отбора для изолированных молекул [5]. В длинноволновой ИК-области находятся трансляционные спектры, представляющие особый тип индуцированных спектров. Трансляционное поглощение связано с дипольным моментом, возникающим в результате деформации электронных оболочек при столкновениях. В спектре большинства неполярных молекул индуцированные трансляционный и вращательный спектры расположены в одной и той же области частот и не могут наблюдаться раздельно [5]. В случае объемной воды полагают, что движения с частотой меньше 1200 см$^{-1}$ соответству-

ют вибрациям молекул, а частоты выше 1200 $см^{-1}$ главным образом описывают внутримолекулярные колебания [6]. Как правило, индукционное взаимодействие рассматривают в рамках взаимодействия диполей. Это взаимодействие имеет характер притяжения. Индукционная энергия всегда отрицательна и анизотропна, так как зависит от направления дипольного момента и направления приложенного поля.

В линейном приближении вектор электрической индукции **D** определяется через вектор напряженности электрического поля **E** с помощью коэффициента ε – диэлектрической проницаемости. Рассмотрение зависимости реакции системы от времени [7] обусловливает введение комплексной диэлектрической проницаемости.

Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать ИК-спектры систем, образованных полярными молекулами. По ИК-спектрам определяется динамика системы. Если окажется, что динамика молекул в кластерах и массивном веществе в целом идентична, то для детального исследования динамических свойств этого вещества могут использоваться системы, содержащие всего несколько молекул. Вода представляет большой интерес для исследования, так как обладает уникальными физическими свойствами и является модельной жидкостью с водородными связями. Несмотря на то что физические свойства воды интенсивно исследуются методами компьютерного моделирования, микроскопическая динамика молекул $H_2O$ исследована недостаточно полно. Существуют лишь единичные работы по молекулярно-динамическому расчету ИК-спектров кластеров воды [8] и водных агрегатов, содержащих молекулы парниковых газов ($CO_2$, $N_2O$) [9].

Как водяной пар, так и метан входят в число наиболее значащих парниковых газов, удерживающих тепло в атмосфере Земли. Основной вклад в парниковый эффект вносится атмосферным водяным паром. Доля метана в парниковом эффекте среди остальных газов (без учета паров $H_2O$) оценивается в 7.2% [10]. В нижней части атмосферы (тропосфере) находится основная масса атмосферного водяного пара [11]. Известна способность капелек воды, движущихся в тропосфере, абсорбировать примесь [12]. Оптический эффект, связанный с кластеризацией водяного пара, не исследован.

Целью настоящей работы является изучение термодинамической устойчивости и временной дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости кластеров $(H_2O)_n$, $(CH_4)_i(H_2O)_n$, а также исследование спектров поглощения этих агрегатов при характерных для тропосферы условиях.

Параметры потенциала и геометрии молекул $H_2O$, $CH_4$

| $H_2O$ | | $CH_4$ | |
|---|---|---|---|
| Параметры | Значения | Параметры | Значения |
| σ, нм | 0.3234 | σ, нм | 0.3817 |
| ε, эВ | 0.007935 | ε, эВ | 0.0128067 |
| $r_{OH}$, нм | 0.09572 | $r_{CH}$, нм | 0.1091 |
| $\Delta_{HOH}$, град | 104.52 | $\Delta_{HCH}$, град | 109.3 |
| $q_O$, е | 0 | $q_H$, е | 0.116 |
| $q_H$, е | 0.5190 | $q_C$, е | −0.464 |
| $q_M$, е | −1.0380 | | |
| $d$, Д | 1.848 | $d$, Д | 0 |
| α, $Å^3$ | 1.4440 | α, $Å^3$ | 2.6 |

## КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Моделирование кластеров воды выполнено с использованием усовершенствованного потенциала взаимодействия TIP4P для воды и жесткой четырехцентровой модели молекулы $H_2O$ [13]. Геометрия этой молекулы соответствует экспериментальным данным по длинам связи молекулы в газовой фазе [14]. Фиксированные заряды (см. таблицу) приписываются атомам H и точке *M*, лежащей на биссектрисе угла HOH на расстоянии 0.0215 нм от атома кислорода. Величины зарядов и положение точки *M* выбраны так, чтобы воспроизвести экспериментальные значения дипольного и квадрапольного моментов [15, 16], а также получаемую в вычислениях *ab initio* энергию димера и характерные расстояния в нем [17]. Параметры потенциала Леннарда-Джонса (ЛД), введенного для учета коротких взаимодействий, приписаны атому кислорода. Помимо электрического заряда к точке *M* отнесена также поляризуемость, необходимая для описания неаддитивной поляризационной энергии.

Полная энергия взаимодействия между молекулами воды записывается в виде

$$U_{\text{tot}}^{(1)} = U_{\text{pair}} + U_{\text{pol}}, \tag{2}$$

где парноаддитивная часть потенциала является суммой леннард-джонсовских и кулоновских взаимодействий:

$$U_{\text{pair}} = \sum_i \sum_j \left(4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]\right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \tag{3}$$

Здесь $r_{ij}$ – расстояние между точками *i* и *j*, *q* – заряд, σ и ε – параметры потенциала Леннарда-Джонса.

Неаддитивная поляризационная энергия определяется соотношением

$$U_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\sum_i \mathbf{d}_i \mathbf{E}_i^0, \tag{4}$$

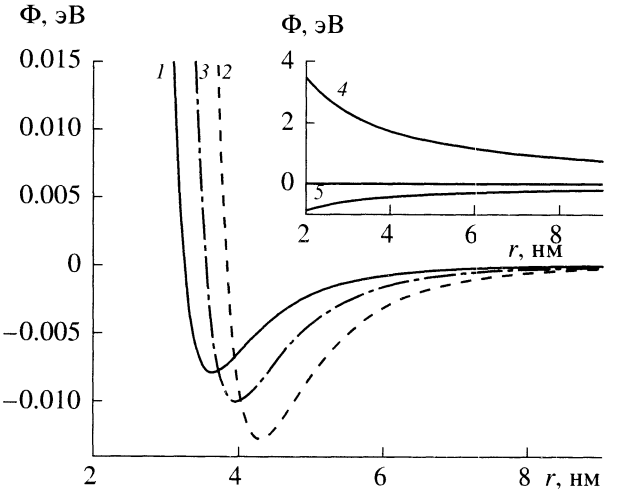


**Рис. 1.** Леннард-джонсовский (1)–(3) и кулоновский (4), (5) потенциалы, представляющие аддитивную часть взаимодействий: *1* – $H_2O$–$H_2O$, *2* – $CH_4$–$CH_4$, *3* – $H_2O$–$CH_4$, *4* – C–O, *5* – C–H в кластерах $(CH_4)_i(H_2O)_n$.

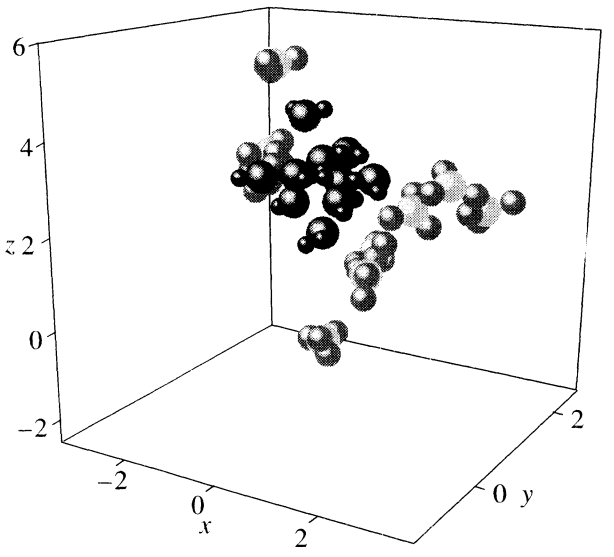


**Рис. 2.** Конфигурация кластера $(CH_4)_9(H_2O)_{10}$, соответствующая моменту времени 20 пс.

где $\mathbf{E}_i^0$ – напряженность электрического поля в точке $i$, произведенная находящимися в системе фиксированными зарядами:

$$\mathbf{E}_i^0 = \sum_{j \neq i} \frac{q_j \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3}, \tag{5}$$

$\mathbf{d}_i$ – индуцированный дипольный момент $i$ атома

$$\mathbf{d}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i, \tag{6}$$

где

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^0 + \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{d}_j. \tag{7}$$

Здесь $\mathbf{E}_i$ обозначает напряженность полного электрического поля в центре атома $i$, $\alpha$ – атомная поляризуемость, $\mathbf{T}_{ij}$ – дипольный тензор

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3}\left(\frac{3\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - 1\right). \tag{8}$$

Для вычисления индуцированных дипольных моментов на каждом временном шаге используется стандартная итеративная процедура [13]. Точность определения $\mathbf{d}_i$ задается в диапазоне $10^{-5}$–$10^{-4}$ Д.

Взаимодействие между молекулами $CH_4$ и $H_2O$ рассчитывалось по идентичной схеме, т.е. с применением формул (2)–(8). Подробное представление используемых в этом случае потенциальных функций можно найти в работе [18]. Параметры потенциальных функций приведены в таблице. Отдельные компоненты аддитивной части потенциала, описывающей взаимодействие молекул в модели, представлены на рис. 1. Леннард-джонсовский потенциал для улучшенной TIP4P модели [13] воды (кривая *1*) имеет несколько более глубокую потенциальную яму, чем потенциал предшествующей ей модели [19]. Местоположение минимума потенциала определено расстоянием $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma_1 = 0.363$ нм. ЛД-компонента потенциала, характеризующего взаимодействие между молекулами $CH_4$ (кривая *2*), обладает еще более глубокой потенциальной ямой, местоположение минимума задается величиной $r_{\min} = 0.428$ нм. Параметры ЛД-компоненты потенциальной функции, описывающей взаимодействия молекул $CH_4$ с $H_2O$, определены как $\sigma_3 = \dfrac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$, $\varepsilon_3 = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$. Профиль этой функции занимает промежуточное положение между кривыми *1* и *2*. Потенциалы кулоновского взаимодействия между атомом углерода и атомами молекул воды показаны на вставке к рис. 1 (кривые *4* (C–O) и *5* (C–H)). Атом C в молекуле $CH_4$ имеет отрицательный электрический заряд.

Рис. 2 иллюстрирует конфигурацию кластера $(CH_4)_9(H_2O)_{10}$, относящуюся к моменту времени 20 пс. Наблюдается расслоение разносортных молекул в этом агрегате: десять молекул $H_2O$ вместе с тремя молекулами $CH_4$ занимают одну часть пространства, а шесть молекул $CH_4$ – другую. Ниже будет показано, что такая структура термодинамически неустойчива.

Молекула $CH_4$ имеет форму тетраэдра с расположением атома C в центре фигуры, а атомов H в ее вершинах. Эта молекула обладает зеркально-поворотными осями симметрии четвертого порядка [20]. Параметры, задающие геометрию молекулы $CH_4$ [21], и ее физические свойства [18] представлены в таблице.

Траектории центров масс молекул определялись методом Гира четвертого порядка [22]. Временной шаг $\Delta t$ интегрирования составлял $10^{-17}$ с. Первоначально в молекулярно-динамическом расчете длительностью $2 \times 10^6 \Delta t$ подготавливалось равновесное состояние при $T = 233$ K для кластеров воды, не содержащих молекул примеси. Конфигурация кластера воды, относящаяся к моменту времени 20 пс в последующем использовалась в качестве исходной конфигурации для моделирования системы $(CH_4)_i(H_2O)_n$. Присоединяемые молекулы $CH_4$ первоначально размещались таким образом, что наименьшее расстояние между атомами в молекуле метана и атомами молекул воды было не меньше чем 0.6 нм. Использовалось два вида начального размещения молекул $CH_4$. Когда число присоединяемых молекул $CH_4$ было не больше шести, молекула примеси располагалась так, что ось ее симметрии третьего порядка совпадала с лучом, соединяющим центр масс кластера $(H_2O)_n$ с центром масс этой молекулы. Причем атомы водорода, принадлежащие основанию тетраэдрической молекулы (треугольной пирамиды), были ближе к центру масс кластера $(H_2O)_n$, чем атом водорода, находящийся в вершине пирамиды. В качестве лучей использовались оси декартовой системы координат, центр которой 0 совмещался с центром масс кластера. В случае, когда число молекул $CH_4$ превышало шесть, центр седьмой и последующих молекул совпадал с узлом ОЦК-решетки, отстоящим от атомов ближайших к узлу молекул ($H_2O$ и $CH_4$) на расстоянии не менее 0.5 нм. Один из узлов такой решетки совпадал с центром масс кластера $(H_2O)_n$. Ориентация молекул, размещаемых по узлам ОЦК-решетки, была произвольной. Радиус обрезания всех взаимодействий в модели составлял 0.9 нм. Уравновешивание вновь образованной системы проводилось на временном интервале $0.6 \times \times 10^6 \Delta t$, а затем на интервале $2 \times 10^6 \Delta t$ рассчитывались необходимые физико-химические свойства. Аналитическое решение уравнений движения для вращения молекул осуществлялось с использованием параметров Родрига–Гамильтона [23], а схема интегрирования уравнений движения при наличии вращений соответствовала подходу, предложенному Зонненшайном [24].

Молекулярно-динамические расчеты, выполненные с использованием различных эмпирических потенциалов, пока не позволяют сделать вывод о том, какая структура кластера $(H_2O)_{20}$ отвечает минимальной энергии. На основе высокоуровневых вычислений *ab initio* было показано [25], что энергетически наиболее выгодная структура кластера $(H_2O)_{20}$ формируется на основе пентагональной призмы ($U_{tot} = -(899.4–911.5)$ кДж/моль), а не додекаэдра (–837.0 кДж/моль) или сплавленных кубов (–889.3 кДж/моль). Внутренняя энергия кластера $(H_2O)_{20}$ в представленной здесь модели составляет –836.0 кДж/моль.

Расчеты выполнены на компьютере PENTIUM-IV с тактовой частотой процессора 1.8 ГГц. На расчет длительностью $10^6 \Delta t$ для кластера из 30 молекул затрачивалось около 70 часов компьютерного времени.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАСТЕРОВ $(H_2O)_n$ И $(CH_4)_i(H_2O)_n$

Полный дипольный момент кластера задается в виде

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{d}_i(t),$$

где $\mathbf{d}_i(t)$ – дипольный момент молекулы $i$, $N$ – число молекул в кластере.

Статическая диэлектрическая постоянная $\varepsilon_0$ была рассчитана через флуктуации полного дипольного момента [26]

$$\varepsilon_0 = 1 + \frac{4\pi}{3VkT}[\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2].$$

Введем преобразование Фурье–Лапласа функции $f$ через соотношение

$$L_{i\omega}[f] = \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} f(t)$$

и нормированную автокорреляционную функцию $\mathbf{M}$ с помощью равенства

$$\Phi(t) = \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle / \langle \mathbf{M}^2 \rangle.$$

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости представляется в виде комплексной величины $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega)$ с действительной частью $\varepsilon'(\omega)$ (диэлектрической дисперсией) и мнимой частью $\varepsilon''(\omega)$, характеризующей диэлектрические потери. Связь между зависящей от частоты диэлектрической постоянной и преобразованием Фурье–Лапласа для производной по времени от функции $\Phi$ определяется соотношением [26]

$$L_{i\omega}[-\dot{\Phi}] = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_0 - 1} = 1 - i\omega L_{i\omega}[\Phi].$$

Величина $\varepsilon_0$ находится через функцию $\varepsilon(\omega)$: $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$.

Поглощение молекулой электромагнитных волн определенной частоты может происходить только в том случае, если дипольный момент молекулы совершает колебания с той же самой частотой. Коэффициент поглощения пропорционален квадрату амплитуды колебания дипольного момента. Поглощение излучения на частоте $\omega$ при термодинамическом равновесии в газовой

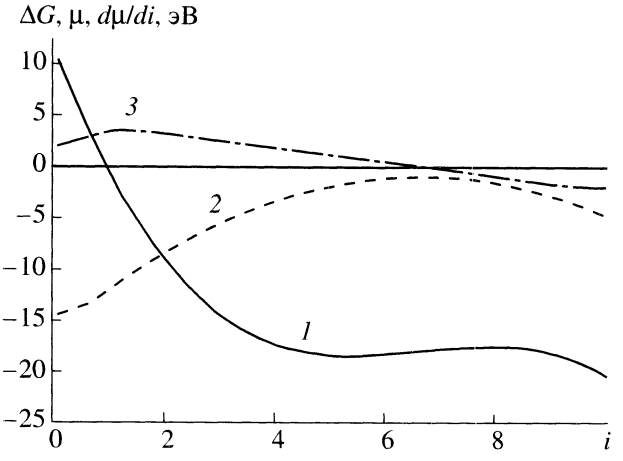


**Рис. 3.** Зависимость избыточной свободной энергии $\Delta G$ – *1*, химического потенциала $\mu$ – *2* и коэффициента устойчивости $\left(\frac{\partial\mu}{\partial i}\right)_{P,T}$ – *3* от числа молекул $CH_4$ в кластерах $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$.

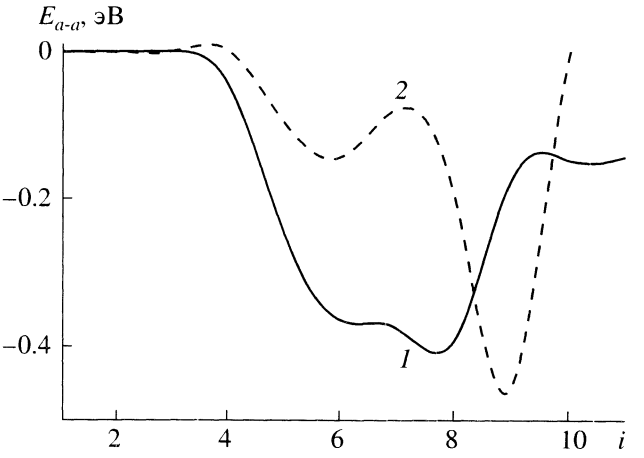


**Рис. 4.** Зависимость энергии взаимодействия $CH_4$–$CH_4$ от числа молекул метана в кластерах: *1* – $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$, *2* – $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$.

фазе с температурой $T$ характеризуется коэффициентом абсорбции $\alpha$. Величина $\alpha$ может быть представлена через мнимую часть частотно-зависимой диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ в форме [27]

$$\alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\mathrm{Im}[\varepsilon(\omega)^{1/2}],$$

где $c$ – скорость света.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Исследование термодинамической устойчивости кластеров воды, абсорбировавших молекулы $CH_4$, выполнено на основе критерия [28]

$$(\partial\mu/\partial i)_{P,T} > 0. \quad (9)$$

Зависимость избыточной свободной энергии $\Delta G$, химического потенциала $\mu$ и коэффициента устойчивости $(\partial\mu/\partial i)_{P,T}$ от числа $i$ для кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$ представлена на рис. 3. Величина $\Delta G$ (кривая *1*) быстро уменьшается при изменении $i$ от 0 до 4, в окрестности $i = 5$ проходит через мелкий минимум, а при $i = 8$ – через пологий максимум. С ростом $i$ химический потенциал $\mu$ возрастает, но начиная с $i = 7$ вновь понижается. При $i \geq 6$ величина $(\partial\mu/\partial i)_{P,T} < 0$, т.е. критерий (9) предсказывает, что кластер $(H_2O)_{10}$ устойчив по отношению к абсорбции молекул $CH_4$ вплоть до увеличения его размера на шесть молекул $CH_4$. Что касается кластеров большего размера, то агрегаты $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$, присоединившие более шести молекул $CH_4$, оказываются термодинамически неустойчивыми.

Изменение энергии $E_{a\text{-}a}$ взаимодействия между молекулами $CH_4$ в кластерах $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$ и $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ показано на рис. 4. Вплоть до $i = 4$ взаимодействие $CH_4$–$CH_4$ в кластерах обоих типов крайне слабое. Это связано с первоначальным симметричным размещением молекул $CH_4$ вокруг кластеров воды, когда все молекулы $CH_4$ находились друг от друга на значительных расстояниях. Если в начальных конфигурациях агрегатов, содержащих до 6 молекул $CH_4$, расстояние между атомами C и O составляло 0.613 нм, то расстояние между атомами C и C равнялось 1.477 нм, т.е. превышало радиус обрезания всех взаимодействий. Пока число молекул $CH_4$ меньше четырех ($i \leq 4$), расстояния между ними были больше, чем местоположение минимума для потенциала, описывающего их взаимодействие. Присоединение к кластерам пятой молекулы $CH_4$ сопровождается значительным уменьшением энергии $E_{a\text{-}a}$. В кластерах того и другого типа первоначальное понижение энергии $E_{a\text{-}a}$ происходит до тех пор, пока к ним не присоединилось шесть молекул $CH_4$. Дальнейший ход зависимости $E_{a\text{-}a}(i)$ для кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$ и $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ различается. Для кластеров первого типа зависимость $E_{a\text{-}a}(i)$ (кривая *1*) проходит через пологий максимум ($i = 7$), минимум ($i = 8$) и быстро возрастает во время присоединения к кластеру девятой молекулы $CH_4$. Это высокое значение сохраняется вплоть до $i = 11$. Для кластера второго типа зависимость $E_{a\text{-}a}(i)$ (кривая *2*) достигает локального максимума при $i = 7$ и глубокого минимума при $i = 9$.

Частотные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости для кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ с $i = 1$, 4 и 8 представлены на рис. 5. Видно, что по мере присоединения к кластеру воды молекул $CH_4$ значения как действительной, так и мнимой части величины $\varepsilon(\omega)$ уменьшаются. Вид зависимостей $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ соответствует процессу установления поляризации

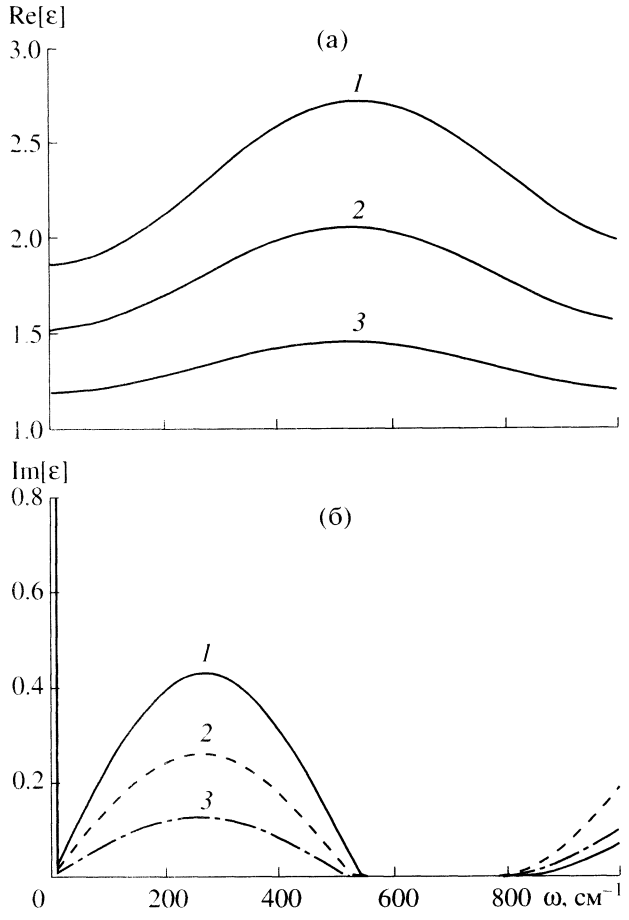


**Рис. 5.** Зависимости от частоты действительной – (а) и мнимой – (б) частей диэлектрической проницаемости кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$: *1* – $i = 1$, *2* – 4, *3* – 8.

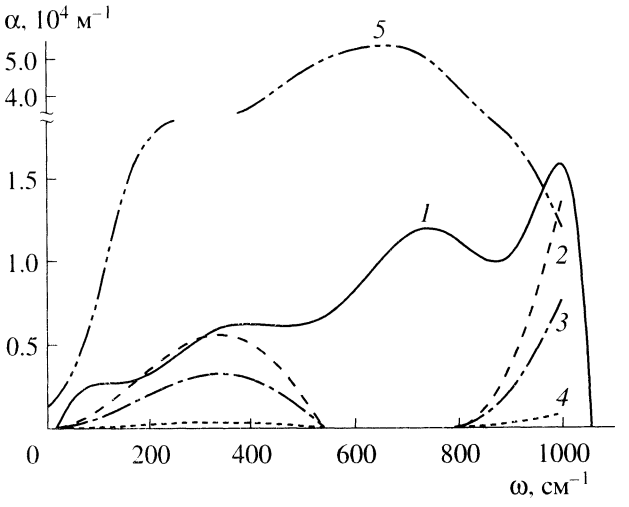


**Рис. 6.** Коэффициент абсорбции α, определяемый через частотно-зависимую диэлектрическую проницаемость для кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ при: *1* – $i = 0$, *2* – 1, *3* – 5, *4* – 9, *5* – экспериментальный спектр α(ω) для объемной воды [29].

во времени. Затухающие осцилляции вектора поляризации **P** определяются как резонансные и соответствуют поведению функций ε'(ω) и ε"(ω), изображенных на рис. 5. Рис. 5б позволяет получить информацию об активных в ИК-поглощении частотах. Характерная для ИК-поглощения частота изменяется незначительно при вариации размера кластера $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ за счет абсорбции молекул $CH_4$ и составляет 270 см$^{-1}$ при $i = 1$ и 260 см$^{-1}$ при $i = 4$ и 8.

Частотная зависимость коэффициента поглощения α(ω) кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ с $i = 1$, 5 и 9 сопоставлена с функцией α(ω) для кластера $(H_2O)_{20}$ и соответствующей экспериментальной зависимостью для объемной воды [29] на рис. 6. Как видно из рис. 6, форма функции α(ω) существенно изменяется после абсорбции кластером воды уже одной молекулы $CH_4$. Последующее увеличение числа абсорбируемых молекул приводит к более интенсивному падению величины α(ω) в рассматриваемом частотном диапазоне ($0 \le \omega \le 1000$ см$^{-1}$). ИК-излучение в области частот $540 \le \omega \le 800$ см$^{-1}$ вообще не поглощается кластерами, абсорбировавшими хотя бы одну молекулу $CH_4$. На однородное в пространстве, переменное во времени электрическое поле кластер $(H_2O)_{20}$ наиболее эффективно реагирует на частотах $\omega_1 = 721$ см$^{-1}$ и $\omega_2 = 1037$ см$^{-1}$. Спектр α(ω) для объемной воды имеет бóльшую интенсивность, чем аналогичное распределение для кластеров. В случае объемной воды также можно выделить главные частоты поглощения ИК-излучения: $\omega_1 = 200$ см$^{-1}$ и $\omega_2 = 700$ см$^{-1}$. Кластеры $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ имеют одну характерную частоту поглощения ИК-излучения. Когда в кластере число молекул $CH_4$ $i = 1$, эта величина составляет 370 см$^{-1}$, а для $i = 5$ и 9–340 см$^{-1}$. Рост коэффициента поглощения кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ с увеличением частоты при $\omega \ge 800$ см$^{-1}$ (см. рис. 6) предполагает, что спектр α(ω) этих агрегатов продолжается в область частот с $\omega > 1000$ см$^{-1}$. Однако для корректного определения зависимости α(ω) в этой области значений ω следует явно учитывать внутримолекулярные колебания молекул.

Частота $\omega_\alpha$, отвечающая максимальным значениям коэффициента α для кластеров $(H_2O)_i$, $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$ и $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$, показана на рис. 7а. Видно, что маленькие кластеры чистой воды с числом молекул $2 \le i \le 11$ имеют основные частоты поглощения ИК-излучения в диапазоне $690 \le \omega_\alpha \le 990$ см$^{-1}$. Кластеры, увеличившие свой размер за счет поглощения молекул $CH_4$, характеризуются существенно более низкими основными частотами поглощения: $320 \le \omega_\alpha \le 380$ см$^{-1}$. Причем для кластеров с десятью молекулами воды наблюдается более гладкая зависимость $\omega_\alpha(i)$. В этом случае $\omega_\alpha$ быстро уменьшается при изменении числа $i$ от 1 до 3, а при $i > 3$ слабо флуктуи-

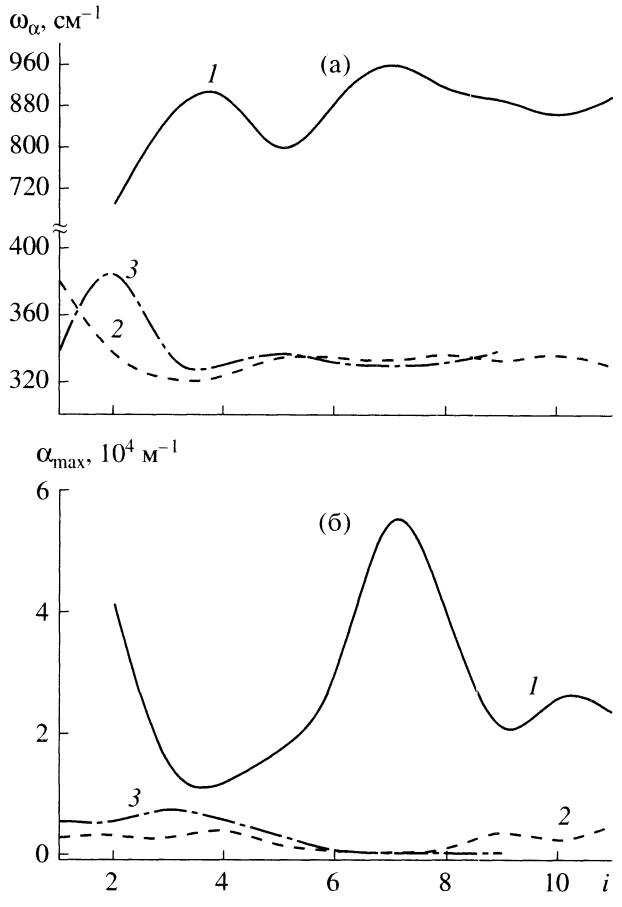


**Рис. 7.** Зависимость частоты, соответствующей максимальному значению коэффициента абсорбции, – (а) и максимальные значения коэффициента поглощения $\alpha$ кластеров – (б) от числа $i$ молекул ($H_2O$ или $CH_4$) в кластерах: *1* – $(H_2O)_i$, *2* – $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$, *3* – $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$.

рует около значения 335 см$^{-1}$. Для кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ величина $\omega_\alpha$ проходит через максимум при $i = 2$, а затем, при $i > 3$, флуктуирует с отклонением 5 см$^{-1}$ от среднего значения (335 см$^{-1}$). Изменение с числом $i$ коэффициента поглощения $\alpha_{max}$, отвечающего основному максимуму функции $\alpha(\omega)$ для кластеров $(H_2O)_i$, $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$ и $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$, показано на рис. 7б. Видно, что значения $\alpha_{max}$ для самых маленьких ($2 \le i \le 11$) кластеров воды больше, чем соответствующие характеристики для всех рассматриваемых здесь кластеров, в том числе и самых больших агрегатов $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$. До присоединения шести молекул $CH_4$ ($i = 6$) значения $\alpha_{max}$ для кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_{20}$ выше, чем для агрегатов $(CH_4)_i(H_2O)_{10}$. Однако при $i \ge 8$ значение $\alpha_{max}$ для маленьких кластеров становится выше, чем для больших.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что кластеры воды, содержащие 10 и 20 молекул, могут абсорбировать до 6 молекул метана, оставаясь при этом устойчивыми. Характер взаимодействия между молекулами $CH_4$ зависит как от числа абсорбированных молекул метана, так и от количества молекул воды в кластерах. Рассчитанная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости имеет резонансный характер. Отсюда можно заключить, что взаимодействие электромагнитной волны с дипольным моментом кластеров $(CH_4)_i(H_2O)_n$ также осуществляется по резонансному механизму. Существенной особенностью резонансного обмена при волновых процессах является то, что средняя вероятность обмена растет с увеличением температуры [30]. Действительно, характер резонансного взаимодействия во многом зависит от соотношения периода обмена $1/\Omega$ и времени взаимодействия $\tau$. Передача энергии электромагнитной волны осуществляется при условии $\Omega\tau \ll 1$. Температурная зависимость вероятности перехода определяется характером поведения величины $(\Omega\tau)^2$ как функции температуры. Время взаимодействия задается размером кластера. В рассматриваемом процессе его можно считать не зависящим от температуры, в то время как $\Omega \sim kT$.

Растворение неполярных или слабополярных веществ в воде приводит к эффекту "взаимного расслабления" [31]. Взаимодействие между молекулами $CH_4$ обусловлено в основном дисперсионными ван-дер-ваальсовскими силами и является более слабым, чем взаимодействие в случае сильнополярных дипольных веществ, таких, как вода. Эффект "расслабления" обнаруживается в кластерах воды, содержащих молекулы $CH_4$.

После абсорбции кластерами воды хотя бы одной молекулы метана частотная зависимость коэффициента абсорбции изменяется существенным образом. Число максимумов в зависимости $\alpha(\omega)$ сокращается с двух до одного, при этом уменьшается частота, самая активная к поглощению ИК-излучения. Здесь имеется аналогия с инфракрасным спектром поглощения гидрата ксенона [32], полученным с использованием экспериментальной техники высокого разрешения. Дальняя инфракрасная область этого спектра содержит широкую полосу абсорбции в диапазоне между 100 и 330 см$^{-1}$ с максимумом при 235 см$^{-1}$. В этой области доминирует трансляционное движение молекул воды. В работе [32] отмечается, что частоты, характеризующие движение атомов ксенона, ниже, чем частоты, соответствующие трансляционным движениям метана в аналогичной структуре I гидрата метана. После абсорбции молекул метана кластерами воды интенсивность поглощаемого ими ИК-излучения с частотой $\omega \le 800$ см$^{-1}$ существенно уменьшается.

Со временем кластер может вырасти до микрокапли. В этом случае сильная изогнутая по-

верхность на границе капли с воздухом действует как линза, т.е. фокусирует приходящее излучение на некоторую небольшую область внутри капли. Другими словами во внутренней области капли устанавливается температурное поле с большим градиентом, так называемое горячее пятно. В этом случае возрастает вероятность появления нелинейных оптических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант Югра № 03-02-96807 и № 04-02-17322).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Pine A.S., Lafferty W.J.* Rotation Structure and Vibrational Predissociation in the HF Stretching Bands of the HF Dimmer // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2154.
2. *Havenith M.* Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters. Berlin-Heidelberg: Springer, 2002. 120 p.
3. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. 892 с.
4. *Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А.* Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
5. Спектроскопия взаимодействующих молекул / Под ред. Буланина М.О. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1970. 192 с.
6. *Stern H.A., Berne B.J.* Quantum Effects in Liquid Water: Path-Integral Simulations of a Flexible and Polarizable ab initio Model // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7622.
7. *Бредов М.М., Румянцев В.В., Топтыгин И.Н.* Классическая электродинамика. СПб.–М.–Краснодар: Лань, 2003. 400 с.
8. *Bosma W.B., Fried L.E., Mukamel S.* Simulation of the Intermolecular Vibrational Spectra of Liquid Water and Water Clusters // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 4413.
9. *Чуканов В.Н., Галашев А.Е.* Влияние кластеризации атмосферных газов $H_2O$, $CO_2$, $N_2O$ на энергетический баланс Земли // Перспективы энергетики. 2003. Т. 7. С. 283.
10. *Halmann M.M., Steinberg M.* Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation. Science and Technology. Boca Raton–London–N.Y.–Washington: Lewis Publishers, 1999. 568 p.
11. *Peng G., Leslie L.M., Shao Y.* Environmental Modeling and Prediction. Berlin: Springer, 2002. 480 p.
12. *Галашев А.Е., Пожарская Г.И., Чуканов В.Н.* Структура и энергетика кластеров $HF(H_2O)_n$ и $HCl(H_2O)_n$ // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 6. С. 762.
13. *Dang L.X., Chang T.-M.* Molecular Dynamics Study of Water Clusters, Liquid and Liquid – Vapor Interface of Water with Many-Body Potentials // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 8149.
14. *Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K.* Rotation-Vibration Spectra of a Deuterated Water // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1139.
15. *Xantheas S.* The Hamiltonian for a Weakly Interacting Trimer of Polyatomic Monomers // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 8821.
16. *Feller D., Dixon D.A.* The Hydrogen Bond Energy of the Trimer // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. P. 2993.
17. *Smith D.E., Dang L.X.* Simulations of NaCl Association in Polarizable Water // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 3757.
18. *Sun Y., Spellmeyer D., Pearlman D.A., Kollman P.* Simulation of the Salvation Free Energies for Methane, Ethane, and Propane and Corresponding Amino Acid Dipeptides: a Critical Test of the "Bond-PMF" Correction, a New Set of Hydrocarbon Parameters, and the Gas Phase-Water Hydrophobicity Scale // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 6798.
19. *Caldwell J., Dang L.X., Kollman P.A.* Implementation of Nonadditive Intermolecular Potentials by Use of Molecular Dynamics: Development of a Water–Water Potential and Water–Ion Cluster Interactions // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 9144.
20. *Маянц Л.С.* Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 526 с.
21. Справочник химика. Т. 1 / Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
22. *Haile J.M.* Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. N.Y.: John Wiley & Sons, 1992. 490 p.
23. *Кошляков В.Н.* Задачи динамики твердого тела и прикладной теории гироскопов. М.: Наука, 1985. 286 с.
24. *Sonnenschein R.* An Improved Algorithm for Molecular Dynamics Simulations of Rigid Molecules // J. Comp. Phys. 1985. V. 59. P. 347.
25. *Fanourgakis G.S., Apra E., Xantheas S.S.* High Level ab initio Calculations for the Four Low-Lying Families of Minima of $(H_2O)_{20}$. 1. Estimates of MP2/CBS Binding Energies and Comparison with Empirical Potentials // Chem. Phys. 2004. V. 121. № 6. P. 2655.
26. *Bresme F.* Equilibrium and Nonequilibrium Molecular – Dynamics Simulations of the Central Force Model of Water // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7564.
27. *Neumann M.* The Dielectric Constant of Water. Computer Simulations with the MCY Potential // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5663.
28. *Шевкунов С.В.* Компьютерное моделирование кластеризации воды на ионах хлора // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 262.
29. *Goggin P.L., Carr C.* Far Infrared Spectroscopy and Aqueous Solutions // Water and Aqueous Solutions. V. 37. Bristol–Boston: Adam Hilger, 1986. P. 149.
30. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 454 с.
31. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
32. *Tse J.S., Klein M.* Dynamical Properties of the Structure I Clathrate Hydrate of Xenon // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2096.