

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ

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

*Курский государственный университет
Воронежский государственный университет

В рамках теории эффективного поля и предложенного соотношения для функции распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц разработана методика расчета вращательных спектров в ИК-области для простых и органических жидкостей. Проведен сравнительный анализ прогнозируемого спектра частот с имеющимися экспериментальными данными и результатами компьютерных расчетов с применением различных модельных потенциалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: теория эффективного поля, кластер, вращательный спектр, простая жидкость, органическая жидкость, спектр частот, модельный потенциал

ВВЕДЕНИЕ

Современные теории конденсированного состояния опираются на кластерные модели строения вещества, согласно которым структура среды включает в себя устойчивые молекулярные комплексы — кластеры, обладающие собственной внутренней структурой, характерными энергетическими свойствами и определенным временем жизни. Кластерные системы обладают рядом универсальных свойств, которые позволяют использовать кластерные модели для изучения объектов различной физической природы — металлические пленки и расплавы, атмосферные молекулярные образования, простые и органические жидкости, кварковые кластеры в энергетических процессах атомных ядер [1, 2].

Привлекательность кластерных моделей определяется разнообразием методов исследования, которые могут использоваться для изучения свойств кластеров и включать в себя как классические методы (термодинамические, статистические, методы Монте-Карло и молекулярной динамики), так и современные методы компьютерного моделирования.

Прямым доказательством присутствия кластерных образований в веществе является наличие диффузионных полос поглощения в ИК-области спектра. В настоящей работе предложена функция распределения кластеров по числу частиц в них содержащихся, на основе которой в рамках теории эффективного поля разработана методика прогнозирования ИК спектров для простых и органических жидкостей, позволяющая оценить энергию образования димеров внутри кластерных систем [3, 4].

© Мельников Г. А., Мелихов Ю. Ф., Ларионов А. Н., Вервейко В. Н., Вервейко М. В., 2008

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА ИК-СПЕКТРОВ ЖИДКОСТЕЙ

Исследования спектров жидкостей в далекой ИК-области показывают, что появление спектральных линий связано с наличием вращательных движений в структуре кластеров. Опорные частоты определяются числом частиц в кластере — чем больше частиц содержится в кластере, тем большая частота соответствует этому кластеру в ИК-спектре [5, 6]. В рамках теории эффективного поля предполагается, что средняя вращательная энергия димера в кластере совпадает с эффективной энергией, приходящейся на одну частицу:

$$\frac{J_{\text{dim}} \cdot \omega^2}{2} = \frac{\bar{Z}}{6} \cdot \varepsilon_{\text{эфф}}, \quad (1)$$

где J_{dim} — момент инерции димера в кластере, \bar{Z} — среднее число частиц в кластере, $\varepsilon_{\text{эфф}}$ — глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия. Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц представляется соотношением:

$$f(Z) = \frac{\lambda^4}{6} \cdot Z^3 \cdot e^{-\lambda Z}, \quad Z \geq 0, \quad (2)$$

здесь λ — параметр масштаба, который определяется физическими свойствами жидкости, принятый нами равным

$$\lambda = \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right), \quad (3)$$

где ρ и ρ_c — соответственно плотность и критическая плотность жидкости.

Среднее число частиц в кластере, согласно распределению (2),

$$\bar{Z} = \frac{4}{\lambda} = 4 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right), \quad (4)$$

наиболее вероятное число частиц в кластере

$$\hat{Z} = \frac{3}{\lambda} = 3 \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right). \quad (5)$$

В нашем предположении, что малые кластеры формируются 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. Причем среднее число частиц в кластере должно коррелировать с первым координационным числом Z_1 , определяемым из нейтронно-рентгенографических экспериментов.

Среднее число частиц в кластере ограничено минимальным значением со стороны критической области $\bar{Z}_c = 4$ и максимальным значением для кристаллического состояния вещества $\bar{Z}_s = 14$, связанного с наиболее плотной упаковкой частиц в кластере.

Глубина потенциальной ямы потенциала взаимодействия $\varepsilon_{\text{эфф}}$ пропорциональна критической температуре вещества T_c , коэффициент пропорциональности a колеблется в пределах от 1 для простых жидкостей до 4 для жидкостей со сложной структурой молекул. В предложенной модели считается, что в критической области происходит развал димеров — ядер кластеров, и полагается $\varepsilon_{\text{эфф}} = a \cdot k \cdot T_c$, где k — постоянная Больцмана.

В критической области уравнение (4) принимает вид:

$$\frac{J_{\text{dim}} \cdot \omega_c^2}{2} = \frac{\bar{Z}_c}{3} \cdot k \cdot T_c. \quad (6)$$

Минимальная частота вращательного спектра димера определяется соотношением:

$$\omega_c = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{k \cdot T_c}{J_{\text{dim}}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

В рамках предложенной модели структурные процессы в кластерах сопровождаются появлением линий поглощения в далекой ИК-области спектра с частотами, определяемыми формулой:

$$\omega = \left(\bar{Z} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{k \cdot T_c}{J_{\text{dim}}} \right)^{\frac{1}{2}} = (\bar{Z})^{\frac{1}{2}} \cdot \omega_c. \quad (8)$$

Прогнозируемые спектры обладают рядом отличительных особенностей по сравнению с традиционными оптическими спектрами.

В кластерных ИК-спектрах существует некоторая предельная минимальная частота, зависящая от свойств жидкости в целом (крити-

ческой температуры), индивидуальных свойств молекул и образовавшихся из них димеров (момента инерции димера в кластере), которая определяется выражением:

$$\omega_{\text{min}} = \left(\frac{4}{3} \cdot a \cdot \frac{k \cdot T_c}{J_{\text{dim}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

где $a = 1$ для кластеров, в которых ядро является димером одноатомных молекул; $a \geq 2$ для кластеров, димеры которых состоят из 2-х и более атомных молекул.

Димеры многоатомных молекул имеют в общем случае три главных момента инерции относительно центра масс J_x, J_y, J_z , поэтому, согласно формуле (9), существует набор из трех спектральных линий, отвечающих минимальным значениям частот.

Положение определенной частоты в ИК-спектре зависит от параметров состояния вещества, в частности от температуры, так как среднее число частиц в кластере является функцией плотности вещества. Следовательно, согласно (4) и (8), зависимость частоты от параметров состояния определяется выражением:

$$\bar{\omega} = 2 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \omega_c. \quad (10)$$

Замечательным свойством предложенного распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц (2) является тот факт, что кроме предсказания наиболее вероятного значения числа частиц в кластере \hat{Z} при значении функции $f(Z) = \frac{1}{2} f_{\text{max}}(Z)$ имеются два равновероятных кластера с минимальным и максимальным числом частиц (рис. 1). При значении параметра $\lambda = 0,5$ наиболее вероятное число частиц в

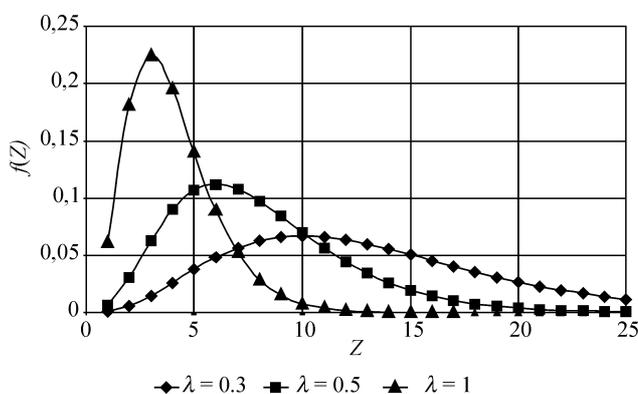


Рис. 1. Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц

кластере равно 6, что сопровождается появлением двух равновероятных кластеров с числом частиц, равным 3 и 11. То есть, при выбранном значении параметра $\lambda = 0,5$ наиболее устойчивыми являются кластеры с числом частиц $Z = 3, 6, 11$, образующих ряд «магических чисел». При другом значении параметра λ получается новый набор «магических чисел». Так, для $\lambda = 0,75$ (это условие выполняется вблизи критической области) «магический ряд» чисел будет $Z = 2, 4, 7$. Отчасти этим объясняется большой разброс в выборе ряда «магических чисел» в различных работах, обзор которых приведен в [7].

В ИК-спектрах малых кластеров должны присутствовать минимум три спектральные линии, отвечающие за набор трех «магических чисел» при определенных значениях параметра распределения λ .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ИК-СПЕКТРОВ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Наиболее изученными являются малые кластеры инертных газов, моделирование основного состояния которых проводится с помощью различных потенциалов парного взаимодействия [8]. Образованию кластеров в инертных газах предшествует образование димеров при взаимодействии двух атомов посредством потенциала Морзе:

$$U(r) = D_e [\exp(-2\beta(r - r_e)) - 2 \exp(-\beta(r - r_e))], \quad (11)$$

поскольку для этого потенциала возможно решение уравнения Шредингера в аналитической форме для колебательных термов:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \cdot \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (12)$$

$$x_e \omega_e = \frac{\beta^2 \cdot h}{8\pi^2 c m}, \quad \omega_e = \beta \left(\frac{D_e h}{2\pi^2 c m} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

В работе [8] приводятся результаты расчетов параметров потенциала Морзе и колебательных постоянных для димеров инертных газов, N_2 и CH_4 , которые сведены в табл. 1. Поглощение, связанное с набором частот, кратных величине ω_e , наблюдается в ИК-области и определяется переходами между связанными состояниями димера.

Для вычисления моментов инерции димеров инертных газов была принята модель, согласно которой димер трактуется как двухатомная молекула с расстоянием между атомами R_{dim} , взятым из работы [9]. Следовательно

$$J_{dim} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot R_{dim}^2, \quad (13)$$

где m — масса атома исследуемого димера.

В рамках нашей модели минимальная частота в ИК-спектре, рассчитанная по формуле (9), должна коррелировать с величиной ω_e , как колебательно-вращательной постоянной потенциала Морзе. В табл. 1 приводятся результаты вычислений опорных частот ω_e по предложенной методике, согласно формуле (9), и значения ω_e , полученные с помощью потенциала Морзе [9].

Наблюдается совпадение результатов вычислений опорных частот в пределах суммарной погрешности расчетов, что указывает на адекватность предложенной модели для прогнозирования ИК-спектров в жидкостях. Оба метода могут дополнять друг друга и позволяют найти связь между параметрами потенциала Морзе и критическими параметрами вещества.

Проверка методики прогнозирования ИК-спектров в органических жидкостях проведена для бензола. Кристалл бензола имеет ромбическую кристаллическую решетку симметрии P_{bca} с четырьмя молекулами в элементарной ячейке и параметрами решетки: $a = 7,46 \text{ \AA}$, $b = 9,666 \text{ \AA}$, $c = 7,033 \text{ \AA}$.

Таблица 1

Свойства димеров инертных газов

№ п/п	Димер	$T_c, \text{ K}$	Масса атома $m \cdot (10^{26}), \text{ кг}$	Расстояние в димере $R_{dim}, \text{ \AA}$	Момент инерции димера $J_{dim} (\cdot 10^{47}), \text{ кг} \cdot \text{м}^2$	Опорная частота $\omega, \text{ см}^{-1}$	
						$\omega_e (9)$	$\omega_e [9]$
1	$(\text{He})_2$	5,19	0,664	2,98	29,5	26,8	25,8
2	$(\text{Ne})_2$	44,4	3,35	3,10	161,0	23,8	25,8
3	$(\text{Ar})_2$	150,0	6,64	3,76	469,4	25,6	26,7
4	$(\text{Kr})_2$	209,4	13,92	4,01	1119	19,6	18,3
5	$(\text{Xe})_2$	289,7	21,81	4,36	2073	16,9	16,0
6	$(N_2)_2$	126,2	4,65	4,17	404,3	35,7	31,7

При температуре 3 °С плотность кристалла составляет 1,05 г/см³ с коэффициентом молекулярной упаковки 0,68. Энергия решетки в минимуме потенциальной поверхности заключена в пределах 9,6÷11 ккал/моль.

Молекула бензола в силу особенностей ее строения при машинном моделировании представляется в виде диска со свойствами бензольного кольца. Радиус диска составляет величину $R = R_{C-C} + R_{C-H}$, где $R_{C-C} = 1,40 \text{ \AA}$ и $R_{C-H} = 1,096 \text{ \AA}$ — длины соответствующих связей в молекуле бензола ($R = 2,496 \text{ \AA}$).

Формирование димера из таких молекул возможно двумя способами:

1) при соприкосновении молекул по образующей двух дисков, тогда момент инерции димера будет равен $J_1 = 2 \left(\frac{1}{2} mR^2 + mR^2 \right) = 3mR^2$,

$$(J_1 = 2432 \cdot 10^{47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2);$$

2) при соприкосновении молекул, когда главные оси симметрии лежат на одной прямой, в этом случае момент инерции димера будет равен $J_2 = 2 \frac{1}{2} mR^2 = mR^2$, ($J_2 = 810,7 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$).

Отношение моментов инерции димеров указанных конфигураций будет составлять $J_1/J_2 = 3$, следовательно, отношение соответствующих частот составляет $\omega_2/\omega_1 = \nu_2/\nu_1 = \sqrt{3}$, что действительно наблюдается в ИК-спектрах бензола: $\nu_1 = 38 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 65 \text{ см}^{-1}$. Кроме этих двух частот в ИК-спектре бензола присутствует также частота $\nu = 107 \text{ см}^{-1}$.

Согласно соотношению (9) моментам инерции димеров J_1 и J_2 будут соответствовать две опорные частоты:

$$\omega_{1c} = \left(\frac{4}{3} \cdot 4 \cdot \frac{k \cdot T_c}{J_1} \right)^{\frac{1}{2}} = 61,6 \text{ см}^{-1}$$

и

$$\omega_{2c} = \left(\frac{4}{3} \cdot 4 \cdot \frac{k \cdot T_c}{J_2} \right)^{\frac{1}{2}} = 106,6 \text{ см}^{-1}$$

или $\nu_{1c} = 9,80 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{2c} = 16,90 \text{ см}^{-1}$.

Если ось вращения димера из соприкасающихся между собой по образующей дисков, взять вдоль линии, проходящей через их центры, то момент инерции димера будет равен $J_3 = 2 \cdot \frac{1}{4} mR^2 = \frac{1}{2} mR^2$, ($J_3 = 403,7 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$), которому соответствует опорная частота $\omega_{3c} = 148 \text{ см}^{-1}$ или $\nu_{3c} = 23,57 \text{ см}^{-1}$.

Среднее число частиц в кластере в жидкости при температуре $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, согласно предложенному распределению, составляет $\bar{Z} = 11$ частиц. Причем присутствуют два устойчивых равновероятных кластера с числом частиц $Z_1 = 5$ и $Z_2 = 19$. Поэтому каждой опорной частоте будет соответствовать по три линии в ИК-спектре бензола с частотами $\nu = \sqrt{\bar{Z}} \cdot \nu_c$. Моменту инерции J_1 соответствуют частоты: $\nu_1 = 21,9$, $\nu_2 = 32,5$, $\nu_3 = 42,7 \text{ см}^{-1}$. Моменту инерции J_2 соответствуют частоты: $\nu_1 = 37,9$, $\nu_2 = 56,2$, $\nu_3 = 73,9 \text{ см}^{-1}$. Моменту инерции J_3 соответствуют частоты: $\nu_1 = 57,7$, $\nu_2 = 81$, $\nu_3 = 102,7 \text{ см}^{-1}$.

Прогнозирование частот в кристалле бензола вблизи точки плавления с «магическими» числами кластеров $Z = 6, 12, 20$ дает набор частот, соответствующий, например, моменту инерции J_1 : $\nu_1 = 24,0$, $\nu_2 = 34,0$, $\nu_3 = 43,8 \text{ см}^{-1}$; а моменту инерции J_2 : $\nu_1 = 41,5$, $\nu_2 = 58,8$, $\nu_3 = 75,7 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Необходимо отметить, что по мере нагревания поликристалла в пределах твердой фазы наблюдается тенденция к превращению линейчатого спектра в сплошной. Вначале происходит медленное температурное уширение линий. Затем, начиная с некоторой температуры, линии быстро превращаются в диффузные полосы значительной ширины [10]. Близкие частоты, прогнозируемые по предложенной методике, в ИК-спектрах неразличимы в пределах погрешности эксперимента. Поэтому три линии, соответствующие моменту инерции димера J_i можно трактовать как одну диффузионную линию частотой $\bar{\nu} = \frac{1}{3}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$. Так моменту инерции J_1 соответствует $\bar{\nu} = 34,0 \text{ см}^{-1}$, а экспериментальное значение $\bar{\nu}_{\text{экс}} = 38,0 \text{ см}^{-1}$. Данная частота обусловлена вращательными процессами в среднем кластере кристаллического бензола с числом частиц $\bar{Z} = 12$. Моменту инерции J_2 димера в ядре кластера с тем же числом частиц соответствует частота $\bar{\nu} = 58,6 \text{ см}^{-1}$.

Характерной особенностью ИК-спектров жидкостей является зависимость частоты и интенсивности максимумов в спектре от температуры. Вблизи критической точки происходит исчезновение всех максимумов. Причем нет принципиального различия между ассоциированными и неассоциированными, органическими и неорганическими жидкостями [10].

В таблице 2 приведены результаты исследования изменения положения двух характерных частот $\bar{\nu}_1 = 34,0 \frac{1}{\text{см}}$ ($J_1 = 2432 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$) и $\bar{\nu}_2 = 58,6 \frac{1}{\text{см}}$ ($J_2 = 811 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$) при изменении температуры в бензоле от температуры плавления до температуры кипения вещества. Смещение частот происходит в сторону их уменьшения, имея своим пределом критическое значение частоты ν_c .

Исследованию физических и структурных свойств кластеров воды посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ, накоплен обширный объем информации об особенностях кластерного строения воды [10–17].

В рамках предложенной модели ядро кластера воды составляет димер, образованный двумя молекулами воды с существенным дипольным моментом каждая ($\mu = 1,885 \text{ Д}$ для свободной молекулы). Определяющим размером димера воды является расстояние между атомами кислорода $\ell_{\text{O...O}}$ в димерном образовании. Наиболее вероятным является процесс образования димера воды посредством водородной связи по схеме, представленной на рис. 2. Согласно расчетам ряда авторов, расстояние между атомами кислорода в димере составляет $2,97 \text{ \AA}$. При изучении ИК-спектров воды методами молекулярной динамики (МД) в работе [16] приняты следующие характеристики димера воды: $\ell_{\text{O-H}} = 0,9572 \text{ \AA}$, $\alpha = 104,52$ и

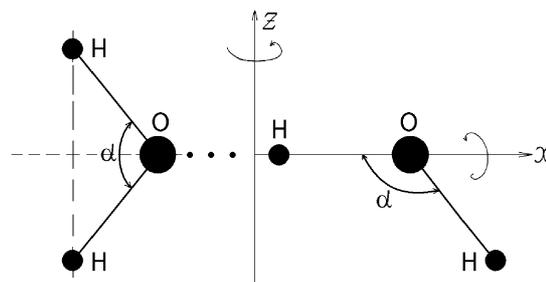


Рис. 2. Схема образования димера воды

$\ell_{\text{O...O}} = 2,70 \text{ \AA}$, которые приняты при дальнейших расчетах.

Момент инерции димера воды относительно оси Z , исходя из принятой модели димера и его геометрических размеров, составляет величину $J_z = 98,2 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ и позволяет вычислить опорную частоту, соответствующую этому моменту инерции:

$$\omega_z = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{2kT_c}{J_z} \right)^{\frac{1}{2}} = 4,92 \cdot 10^{12}, \quad (14)$$

$$1/c = 164,2 \text{ см}^{-1}.$$

Опорная частота ω_z позволяет прогнозировать набор частот, наблюдаемых в ИК-спектре, связанных с процессами структурной перестройки в кластерных системах воды, согласно соотношению:

$$\omega_i = \sqrt{Z_i} \cdot \omega_z. \quad (15)$$

Среднее число частиц в наиболее устойчивых кластерах Z_i должно составлять магический ряд чисел при выбранных параметрах состоя-

Таблица 2

Прогнозирование частот в ИК-спектре и их зависимость от температуры для бензола ($T_c = 562,4 \text{ К}$, $\rho_c = 304 \text{ кг/м}^3$)

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$\lambda=(\rho_c/\rho)$	\bar{Z}	$\nu, \text{ см}^{-1}$		
				$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_{\text{эксп}} [10]$
Кристалл						
-7	1054	0,289	13,87	36,5	62,9	38; 53
Жидкость						
7	900,9	0,337	11,85	33,7	58,2	—
20	879,1	0,345	11,6	33,4	57,7	—
30	868,5	0,350	11,4	33,1	57,2	—
40	857,5	0,355	11,3	32,9	57,0	—
50	846,5	0,360	11,1	32,6	56,5	30÷80
60	835,6	0,364	10,9	32,4	56,0	—
70	824,9	0,368	10,8	32,2	55,7	—
80	814,4	0,373	10,7	32,0	55,4	—
90	803,8	0,378	10,6	31,9	55,2	—
100	792,8	0,383	10,4	31,6	54,7	—
287	402,9	0,755	5,31	22,6	39,1	—

ния воды. Согласно предложенному распределению кластеров по числу содержащихся в них частиц (2) при 27 °С среднее число частиц в наиболее устойчивом кластере составляет $Z_i = 12$, которому соответствуют два равновесных кластера с числом частиц $Z = 6$ и $Z = 20$. В этот набор чисел необходимо включить ядро кластера — устойчивый димер с $Z = 2$, следовательно, полный ряд магических чисел для кластеров воды при выбранной температуре будет: $Z = 2, 6, 12, 20, \dots$

Прогнозируемый набор частот для ИК-спектра, соответствующий магическому набору чисел и обусловленный главным моментом инерции димера J_2 , составляет закономерный ряд частот, удовлетворяющий соотношениям (14) и (15), значения которых приведены в табл. 3.

По данным работы [12] диссипация энергии ИК-излучения, поглощаемого кластерами воды в атмосфере, происходит в частотном диапазоне от 0 до 500 см^{-1} , четко прослеживается максимум поглощения при частоте 223 см^{-1} , в обозначениях авторов ряда работ — это T -полоса. В рамках наших предположений T -полоса обусловлена вибрациями димеров молекул воды внутри кластера.

Резонансное поглощение в области частот 100–300 см^{-1} объясняется с помощью модели вибраций димера водородно-связанных молекул. В этой модели коллективные вибрации двух атомов кислорода и четырех атомов водорода обусловлены действием квазиупругих сил, возникающих при растяжении и сжатии водородной связи и ее поворота. Атомы кислорода вибрируют в направлении Н-связи, ковалентные О–Н-связи поворачиваются относительно нее на малые углы.

В работах [13–18] отмечается, что вблизи центра T -полосы располагается добавочная полоса меньшей интенсивности с центром при $\omega = 150 \text{ см}^{-1}$, по обозначениям авторов V -полоса. В нашей модели эта частота соответствует опорной частоте ω_c и определяет граничную частоту (14) кластерного ИК-спектра.

Второй максимум поглощения ИК-спектра наблюдается в диапазоне частот 750–1000 см^{-1} [12]. Максимум поглощения в этом диапазоне частот приходится на частоту 830 см^{-1} и является центром L -полосы. В случае объемной воды предполагается, что движения с частотой меньше 1200 см^{-1} соответствуют вибрациям молекул как цельных образований, частоты выше этого значения описывают внутримолекулярные колебания [16–18].

Значение наблюдаемой частоты 721 см^{-1} в ИК-спектре соответствует кластеру из 20 частиц, самое высокое значение частоты — 973 см^{-1} обусловлено кластером из 40 молекул [12], что согласуется с расчетами по предложенной методике (см. табл. 3). Наиболее устойчивые кластеры в структуре жидкой воды должны содержать магический ряд чисел: $Z = 2, 6, 12, 20, 26, 40$, причем наиболее вероятным кластером является образование из 12 частиц.

Полученный набор частот поглощения в ИК-области спектра относится к температуре 27 °С и нормальном давлении, при других параметрах состояния воды появляется новый набор магических чисел и соответствующий ряд частот поглощения. Этим объясняется зависимость положения частот поглощения в ИК-спектрах от температуры и давления.

Предложенная методика прогнозирования основных частот ИК-спектров жидкостей и их зависимости от параметров состояния вещества позволяет объяснить процессы структурной перестройки в малых кластерах и объяснить релаксационные явления, связанные с распространением и поглощением УЗ-волн в жидкостях [3, 4].

ВЫВОДЫ

Предложена функция распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц, позволяющая выделить из множества кластеров в простых и органических жидкостях наиболее устойчивые кластерные образования, число частиц в которых образует магический ряд чи-

Таблица 3

Магические числа и частоты ИК-спектров для кластеров воды

Среднее число частиц в кластере		Опорная частота	2	6	12	20	26	40
Средняя частота в ИК-спектре, см^{-1}	Расчет	164	232	402	568	734	836	1037
	Эксп. [12, 13]	150 V-полоса	220 T-полоса		577	721 750	830 L-полоса	973

сел, определяющий положение диффузионных полос в ИК-спектре вещества.

На основе предложенной кластерной модели выявлены закономерности в расположении диффузионных полос ИК-спектра, и проведено сравнение с экспериментальными данными для бензола и воды и данными компьютерных расчетов на основе потенциала Морзе для одноатомных благородных газов.

Выявлена простая корреляция между средним и наиболее вероятным числом частиц в кластере и опорной частотой в ИК-спектре жидкости. Объясняется зависимость положения диффузионной полосы ИК-спектра от параметров состояния жидкости как результат перестройки кластера с изменением плотности вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. — М. : Ком Книга, 2006. — 592 с.
2. Кургалин С. Д. Кварковые кластеры и высокоэнергетические процессы в ядрах / С. Д. Кургалин, Ю. М. Чувильский // Вестник ВГУ. — Серия: физика, математика. — 2002. — № 1. — С. 37—42.
3. Мельников Г. А. Структурные характеристики и энергия димеризации в углеводородах и их галогенозамещенных / Г. А. Мельников, Ю. Ф. Мелихов, В. Н. Вервейко, М. В. Вервейко // Химия и химическая технология. — 2006. — Т. 49, Вып. 10. — С. 96—98.
4. Мельников Г. А. Критерий устойчивости кластеров в органических жидкостях / Г. А. Мельников, Ю. Ф. Мелихов, В. Н. Вервейко, М. В. Вервейко // Необратимые процессы в природе и технике : труды четвертой Всероссийской конференции. — М. : ФИАН, 2007. — Ч. 1. — С. 202—204.
5. Галашев А. Е. Компьютерное изучение физических свойств кластеров воды / А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова // ЖСХ. — 2005. — Т. 46, № 4. — С. 648—654.
6. Смирнов Б. М. Кластеры и фазовые переходы // УФН. — 2007. — Т. 177, № 4. — С. 269—373.
7. Pang J. Structures of inert atomic clusters and their magic numbers of geometry / J. Pang, G. Wang,

Dou Li, C. Gong // Phys. Lett. — 1986. — Vol. 117, № 3. — P. 115—119.

8. Буланин М. О. Колебательные спектры молекул с ван-дер-ваальсовой связью / М. О. Буланин, М. В. Тонков // Оптика и спектроскопия : сборник статей. — Л. : Наука, 1967. — С. 207—213.

9. Каплан И. Г. Свойства димеров и их роль в атмосфере / И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, В. В. Фомин // Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. — Новосибирск : Наука, 1982. — 176 с.

10. Сечкарев А. В. Изучение межмолекулярной динамики конденсированных состояний методами колебательной спектроскопии / А. В. Сечкарев, А. А. Артамонов, Б. П. Невзоров и др. // Изв. вузов. — 1970. — № 5. — С. 7—12.

11. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. — М. : Наука, 1971. — 424 с.

12. Галашев А. Е. Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды / А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, В. Н. Чуканов // Журн. физ. химии. — 2005. — Т. 79, № 9. — С. 1644—1648.

13. Галашев А. Е. Компьютерное изучение физических свойств кластеров воды. 1. Устойчивость / А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова // Журн. структ. химии. — 2005. — Т. 46, № 4. — С. 648—654.

14. Волошин В. П. Радиальная функция распределения атомов и пустот в больших компьютерных моделях воды / В. П. Волошин, Н. Н. Медведев, Ю. И. Наберухин, А. Гайгер, М. Клене // Журн. структ. химии. — 2005. — Т. 46, № 3. — С. 451—458.

15. Тыник Д. А. Молекулярные процессы в водном кластере // Журн. структ. химии. — 2007. — Т. 48, № 5. — С. 921—925.

16. Галашев А. Е. Молекулярно-динамический расчет спектральных характеристик поглощения инфракрасного излучения кластерами H_2O и $(CH_4)_1(H_2O)_N$ / А. Е. Галашев, В. Н. Чуканов, А. Н. Невзоров, О. А. Невзорова // Теплофизические свойства вещества. — 2006. — Т. 44, № 3. — С. 370—377.

17. Дубов Д. Ю. Дипольный захват медленного электрона кластерами воды / Д. Ю. Дубов, А. А. Востриков // Письма в ЖЭТФ. — Т. 86, Вып. 7. — С. 520—524.

18. Whalley E. Chemistry and Physics of Ice / Ed. by E. Whalley, S. J. Jones, L. W. Gold. — Ottawa : Royal Society of Canada. — 1973. — P. 73—81.