

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИМЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Г. А. Мельников<sup>1</sup>, В. Н. Вервейко<sup>1</sup>, А. Н. Ларионов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Курский государственный университет

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 06.12.2011 г.

**Аннотация.** В рамках кластерной теории вещества рассматриваются процессы самоорганизации димерных структур в конденсированных средах, которые становятся центрами формирования кластеров в веществе. Получены математические соотношения для расчета конфигурационных и энергетических характеристик димеров: равновесного расстояния между центрами масс частиц в конфигурации димеров, энтальпии образования димерной конфигурации и соответствующих частот в ИК-спектрах жидкостей. Приводятся предполагаемые схемы образования димерных конфигураций для молекул бензола, воды и некоторых парафинов; таблицы с расчетами главных моментов инерции и энтальпии образования димеров.

**Ключевые слова:** кластер, димерные конфигурации, энтальпия, ИК-спектры, жидкости, молекулы.

**Abstract.** Self-organization processes of dimer structures of condensed matter in the framework of cluster theory have been studied. The equations for calculation of equilibrium distance between centers of molecules and the enthalpy dimers configuration have been concluded. The infrared spectrum analysis of configuration and energy characteristic of liquids is performed. The schemes of dimer configuration of benzene, water and paraffin molecules are presented. Main inertia moment and the enthalpy dimers formation have been calculated.

**Keywords:** cluster, dimers configuration, enthalpy, infrared spectrum, liquid, molecules.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем современной нанофизики является выявление причин зарождения упорядоченных структур в виде кластеров и нанокაпелек в неупорядоченных конденсированных средах. Интерес к решению подобных проблем определяется развитием современных нанотехнологий, повышенной потребностью промышленности в наноразмерных технических устройствах и необходимостью миниатюризации носителей информации [1, 2].

Первопричиной образования кластера в среде является зарождение атомного или молекулярного димера — устойчивого связанного состояния двух одинаковых или различных частиц вещества. Димер характеризуется равновесным расстоянием между центрами масс частиц, моментом инерции конфигураций димера и энергией образования возможных конфигураций.

Общим свойством неупорядоченных конденсированных систем является образование в

таких системах связанных состояний двух частиц — зарождение ядра и последующее образование кластера, имеющего структуру последовательных оболочек. В системах со слабым взаимодействием кластеры имеют одну устойчивую оболочку возле ядра, что характерно для простых и органических жидкостей.

Самопроизвольное формирование кластеров отражает фундаментальное свойство вещества — способность частиц к самоорганизации в неупорядоченных конденсированных средах [3—5].

В данной работе исследуются свойства димерных образований в неупорядоченных конденсированных средах на примере органических жидкостей (циклических и линейных углеводородов) и проводится расчет энергетических характеристик образования и распада различных димерных конфигураций вещества в рамках предложенной кластерной модели.

## 1. ДИМЕРНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ

Теоретические расчеты равновесного расстояния в димере  $R_{\text{dim}}$  проведем в рамках

разработанной авторами кластерной модели [3—6].

Объем сферы в центре кластера, в которой может совершать либрационные и вращательные движения образовавшийся димер, определяется равновесным расстоянием между центрами масс частиц  $R_{\text{dim}}$  и небольшой добавкой к этой величине  $\Delta R_{\text{dim}}$ , связанной с колебаниями общего для двух частиц электронного облака

$$V_{\text{dim}} = \frac{4\pi}{3} (R_{\text{dim}} + \Delta R_{\text{dim}})^3. \quad (1)$$

При условии, что  $\Delta R_{\text{dim}} \ll R_{\text{dim}}$ , удерживая в формуле (1) только первое приближение относительно величины  $(\Delta R_{\text{dim}}/R_{\text{dim}})$ , получим

$$V_{\text{dim}} = \frac{4\pi}{3} R_{\text{dim}}^3 \left( 1 + \frac{3\Delta R_{\text{dim}}}{R_{\text{dim}}} \right). \quad (2)$$

В выделенном объеме  $V_{\text{dim}}$  могут находиться только две частицы, образующие димер, тогда микроплотность выделенной сферы определится выражением

$$\rho_{\text{dim}} = \frac{2m}{V_{\text{dim}}}. \quad (3)$$

Оценка отношения  $(\Delta R_{\text{dim}}/R_{\text{dim}})$  различными методами показывает, что его величина

составляет 1—2 % от единицы, поэтому положим

$$\rho_{\text{dim}} = \frac{3m}{2\pi \cdot 1,0345 R_{\text{dim}}^3}. \quad (4)$$

В критической точке жидкости происходит развал димеров, поэтому в этой точке микроплотность в центральной части кластера должна сравняться со средней плотностью жидкости:  $\rho_{\text{dim}} = \rho_c$ .

Соотношение (4) позволяет оценить равновесное расстояние между частицами в димере в момент его развала по формуле

$$R_{\text{dim}} = \frac{3}{4} v_c^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

где  $v_c = M/\rho_c N_0$  — критический объем на частицу,  $M$  — молярная масса вещества,  $N_0$  — число Авогадро.

Проверка полученной формулы (5) для димеров благородных газов и простых двухатомных молекул  $N_2$  и  $O_2$  показала хорошее согласие расчетов по предложенной модели с экспериментальными данными для величины  $R_{\text{dim}}$  (табл. 1).

Молекулы многоатомных жидкостей, имеющие в основе своего молекулярного строения бензольное кольцо (бензол, толуол, ксилолы и

Таблица 1

Критические параметры и среднее равновесное расстояние в димерах по результатам расчетов и экспериментов в простых и многоатомных жидкостях

№ п/п	Вещество (димер)	$m \cdot 10^{26}$ , кг	$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	$v_c$ , Å/молек	$R_{\text{dim}}$ , Å	
					Расчет (8)	Эксп. [7, 9]
1	(He) <sub>2</sub>	0,665	69,3	95,96	3,43	2,98
2	(Ne) <sub>2</sub>	3,35	483,0	69,36	3,08	3,10
3	(Ar) <sub>2</sub>	6,63	536,0	123,7	3,76	3,76
4	(Kr) <sub>2</sub>	13,92	911,0	152,8	4,04	4,01
5	(Xe) <sub>2</sub>	21,81	1110	196,5	4,39	4,36
6	(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4,65	304,0	153,0	4,04	4,17
7	(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5,32	406,0	131,0	3,84	3,80
8	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	12,98	304,0	426,9	5,69	5,88
9	(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	15,30	291,2	525,4	6,10	6,23
10	(п-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	17,63	280,9	627,6	6,47	6,40
11	(м-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	17,63	269,9	653,2	6,56	6,40
12	(о-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	17,63	287,0	614,3	6,42	6,60
13	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F) <sub>2</sub>	15,96	357,0	447,1	5,78	—
14	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) <sub>2</sub>	18,70	365,0	512,3	6,05	6,45
15	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br) <sub>2</sub>	26,08	484,9	537,7	6,14	—
16	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I) <sub>2</sub>	34,22	581,0	589,0	6,33	—

их галогенозамещенные), обладают высокой степенью симметрии, и коэффициент  $3/4$  в формуле (5) можно для них сохранить при расчете равновесного расстояния в димерах.

В табл. 1 приведены результаты расчета величины  $R_{\text{dim}}$  для многоатомных жидкостей и сравнение этой величины с рентгеноструктурными данными для радиуса первой координационной сферы [7]. Равновесное расстояние между частицами димера в кластере зависит от размера кластера, от числа частиц в оболочке кластера и от конфигурации самого димера [8].

Многоатомные молекулы способны образовывать различные конфигурации. На рис. 1 представлены две возможные конфигурации димеров молекул бензола: *S-конфигурация* (стопочная) и *T-конфигурация*, образование которых наиболее вероятно по данным рентгеноструктурных исследований [10, 11].

Компьютерное моделирование строения жидкого бензола с использованием модели связанных центров взаимодействия (RISM — the reference interaction site model) позволило говорить о существовании в жидком бензоле межмолекулярных контактов, имеющих *L*-образные, *S*- (стопочные, параллельные) и *T*-конфигурации с соответствующими расстояниями:  $l_{\text{C...C}} = 4,0 \text{ \AA}$ ;  $l_{\text{C...H}} = 4,5 \text{ \AA}$ ;  $l_{\text{H...C}} = 5,5 \text{ \AA}$  и  $l_{\text{H...H}} = 6,0 \text{ \AA}$  [9—12].

Авторы настоящей работы провели исследование возможных димерных образований в жидком бензоле в рамках различных компьютерных моделей. Выделено несколько главных димерных конфигураций.

*PS*-конфигурация (параллельная, стопочная) с равновесным расстоянием между центрами масс молекул:  $r_{PS} = 3,70 \text{ \AA}$  (различные модели дают значение от  $3,7$  до  $4,1 \text{ \AA}$  [10—12]); *T*-конфигурация с расстоянием  $r_T = 4,90 \text{ \AA}$  (экспериментальное значение  $r_T = 4,96 \text{ \AA}$  [10]) (рис. 1).

В работе [12] проведено исследование возможных конфигураций димеров бензола, толуола и смеси бензол-толуол с использованием многополюсных потенциалов атом-атомного взаимодействия. Показано, что параллельное и взаимно перпендикулярное расположение молекул в димерах бензола наиболее предпочтительны и согласуются с принятой нами моделью (рис. 1). Спектроскопические данные в раман области обнаруживают спектральный сдвиг для образования димера бензола равным  $42 \text{ см}^{-1}$ .

Димерные конфигурации молекул толуола имеют либо *T-конфигурацию*, либо различные формы параллельного расположения молекул (*PS*-конфигурация), определяющие особенности ИК-спектров (рис. 2) [11, 12].

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

Представляя димер как жесткую механическую систему атомов можно оценить меха-

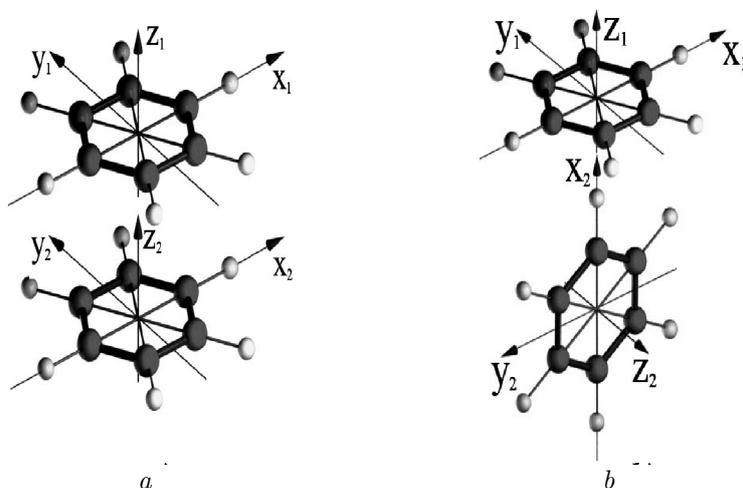


Рис. 1. Возможные конфигурации димеров бензола: *a* — *PS*-конфигурация, *b* — *T*-конфигурация

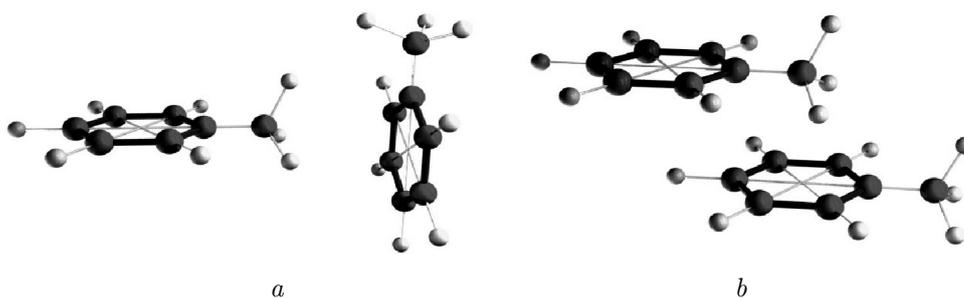


Рис. 2. Возможные конфигурации димеров молекул толуола: *a* — T-конфигурация, *b* — PS-конфигурация

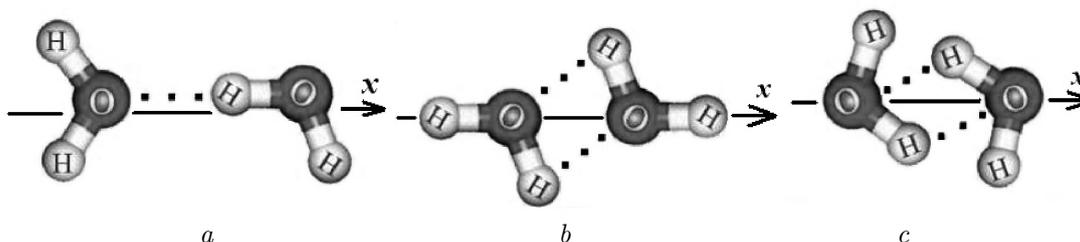


Рис. 3. Базовые конфигурации димеров воды [3, 5]: *a* — односвязная линейная (MLL) конфигурация димера:  $\ell_{O...O} = 2,834 \text{ \AA}$ ;  $\ell_{O...H} = 0,9635 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 104,5^\circ$ . Моменты инерции димера:  $J_x = 11,0 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ;  $J_z = 124,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ;  $J_y = 135,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ; *b* — Двухсвязная открытая (BLO) конфигурация димера:  $\ell_{O...O} = 2,762 \text{ \AA}$ ;  $\ell_{O...H} = 0,9635 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 104,5^\circ$ . Моменты инерции димера:  $J_x = 17,3 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ;  $J_z = 138,4 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ;  $J_y = 145,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ; *c* — двухсвязная закрытая (BLC) конфигурация димера:  $\ell_{O...O} = 2,690 \text{ \AA}$ ;  $\ell_{O...H} = 0,9635 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 104,5^\circ$ . Моменты инерции димера:  $J_x = 16,5 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ;  $J_z = 114,2 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ ;  $J_y = 117,7 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$

нический 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, принятые авторами.

## 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИМЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Для жидкостей, молекулы которых не обладают сильной анизотропией, разработана модель неоднородной сферы эффективного диаметра  $\sigma_{\text{эфф}}$ . Предполагается, что объем неоднородной сферы совпадает с объемом реальной молекулы и ее момент инерции равен среднему моменту инерции молекулы.

Механический момент инерции неоднородного шара относительно оси, проходящей через центр сферы, определяется формулой

$$J_{\text{мол}} = \frac{8\pi}{3} \int_0^R \rho(r) r^4 dr, \quad (6)$$

где  $\rho(r)$  — некоторая функция, задающая зависимость плотности в молекуле вдоль радиуса сферы.

Полагая, что изменение плотности вдоль радиуса определяется степенной функцией

$$\rho(r) = \rho_0 \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^n \right], \quad (7)$$

т.е. плотность внутри молекулы уменьшается вдоль радиуса от центра, где плотность  $\rho_0$ , до нулевого значения на границе сферы.

Используя соотношение (7) представляется возможность вычислить интеграл (6) и оценить один из главных моментов инерции молекулы.

В принятой модели неоднородных сфер при  $n = 8/5$  для момента инерции молекулы получим формулу

$$J_{\text{мол}} = \frac{1}{10} mR^2 = \frac{1}{40} m\sigma_{\text{эфф}}^2. \quad (8)$$

Построение димеров из двух соприкасающихся неоднородных эффективных сфер диа-

метром  $\sigma_{\text{эфф}}$  возможно единственным способом, при этом моменты инерции димера относительно оси  $X$   $J_{\text{dim}(x)} = 2J_{\text{мол}}$  и относительно осей  $Y$  и  $Z$   $J_{\text{dim}(z)} = J_{\text{dim}(y)} = 7J_{\text{мол}}$  различаются в 3,5 раза (рис. 4).

Независимо от энергии образования димера в спектре жидкости в ИК-области должны наблюдаться частоты  $\omega_{\text{dim}(x)}$  и  $\omega_{\text{dim}(z)}$ , отличающиеся в  $\sqrt{3,5} = 1,87$  раза. Отмеченное свойство ИК-спектров жидкостей в рамках теории неоднородных эффективных сфер характерно для всех жидкостей, независимо от их молекулярного строения. В ИК-спектре бензола наблюдается четыре четко выраженных частоты:  $\omega_1 = 35$ ,  $\omega_2 = 55$ ,  $\omega_3 = 65$ ,  $\omega_4 = 100$   $\text{см}^{-1}$  [15]. Отношение частот  $\omega_4 / \omega_2$  и  $\omega_3 / \omega_1$  практически совпадает с величиной  $\sqrt{3,5}$ , что может служить основанием применимости модели к молекулам бензола и молекулам не обладающих сильной анизотропией.

Для жидкостей, имеющих цепочечные, зигзагообразные, линейные молекулы (н-парафины, н-олефины, н-спирты), может быть применена модель цилиндров вращения, либо модель эллипсоидов вращения. В рамках таких моделей размеры молекулы характеризуются двумя параметрами: длиной молекулы  $\ell_{\text{мол}}$  — величиной большой оси вращения и ее диаметром  $\sigma$ .

Молекулы линейных н-парафинов и н-олефинов будем моделировать цилиндрами вращения, так как именно такая модель позволяет получить наиболее плотную упаковку молекул в случае параллельного расположения цилиндров, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [7].

Длину молекулы можно рассчитать по известным длинам связей между атомами и валентными углами

$$\ell_{\text{мол}} = [(n-1)\ell_{\text{C-C}} + 2\ell_{\text{C-H}}] \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (9)$$

где  $\ell_{\text{C-C}} = 1,54$  Å,  $\ell_{\text{C-H}} = 1,096$  Å — длины соответствующих связей,  $\alpha = 120^\circ$  — валентный угол между направлением связей.

Объем моделируемого цилиндра вращения должен совпадать с объемом реально существующей молекулы. Объем молекулы оценивается по коэффициенту молекулярной упаковки молекул  $\eta_{\text{уп}}$  в веществе

$$v_{\text{мол}} = \eta_{\text{уп}} v. \quad (10)$$

Формула для расчета объема молекулы (10) применяется для кристаллического состояния вещества, т.к. коэффициент молекулярной упаковки для различного типа кристаллических решеток известен по рентгеноструктурным исследованиям кристаллов, полный объем  $v$ , приходящийся на молекулу, рассчитывается по плотности вещества.

Важной характеристикой молекул является их механический момент инерции, определяющий структуру и геометрические размеры молекулы. Для линейных молекул, моделируя их геометрическую форму правильным сплошным цилиндром вращения, модель дает значение механического момента инерции, в  $20 \div 50$  раз превосходящее реальный момент инерции молекулы, полученный из спектроскопических данных. Возникшее противоречие устраняется, если предположить, что цилиндр вращения не является сплошным и однородным с массой,

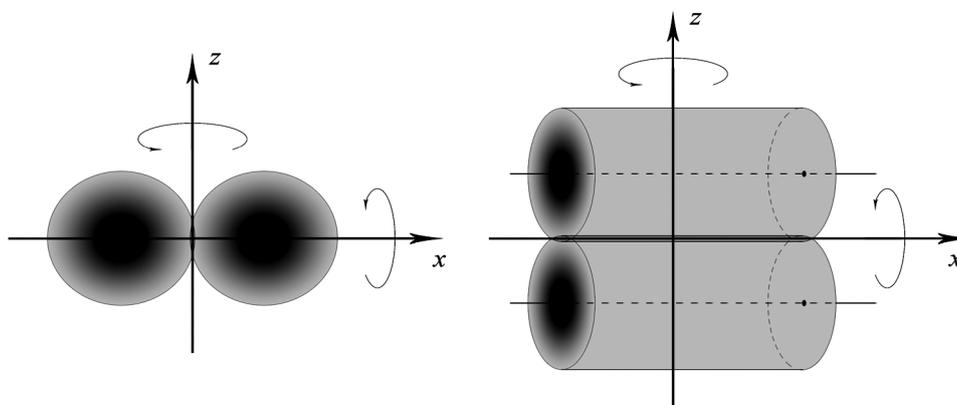


Рис. 4. Образование димерных конфигураций в рамках моделей эффективных сфер и цилиндров вращения

равной массе молекулы. Существует зависимость плотности вещества в цилиндре вдоль радиуса основания и главной оси симметрии.

Механический момент инерции цилиндра вращения относительно оси симметрии определяется формулой

$$J_x = 2\pi\ell \int_0^R \rho(r)r^3 dr, \quad (11)$$

где  $R$  — радиус основания,  $\ell$  — длина цилиндра вращения,  $\rho(r)$  — некоторая функция, задающая распределение плотности внутри цилиндра вдоль радиуса основания.

Аналитический вид функции  $\rho(r)$  неизвестен. Если предположить, что плотность вещества в цилиндре вращения уменьшается вдоль радиуса по степенному закону, аналогичному для эффективных сфер (7) с тем же показателем степени с использованием формулы (11) получим

$$J_x = \frac{1}{7} mR^2 = \frac{1}{28} m\sigma^2, \quad (12)$$

где  $m$  — масса цилиндра, равная массе реальной молекулы, обладающей механическим моментом инерции  $J_x$  относительно продольной оси вращения.

Параметры цилиндра вращения, которым моделируется молекула *n*-гексана, согласно формулам (9)—(12), будут иметь значения:  $\sigma = \sqrt{J_x / m} = 4,22 \text{ \AA}$ ;  $\ell_{\text{мол}} = 8,56 \text{ \AA}$ . Эффективный диаметр молекулы *n*-гексана оценивался различными методами. Наименьшее значение величины  $\sigma$  получено авторами [16] при исследовании взаимодействия молекул в ряду *n*-парафинов посредством потенциала Кихары:  $\sigma = 4,122 \text{ \AA}$ .

Модель цилиндров вращения позволяет моделировать кластеры любого состава и структуры. Образование димеров с помощью цилиндров вращения возможно несколькими способами. Наиболее вероятный димер линейных молекул представляется системой двух соприкасающихся цилиндров вращения вдоль общей образующей (рис. 4) и, согласно формуле (12), момент инерции такого димера относительно общей образующей  $X$  будет

$$J_{\text{димер}(x)} = 6J_x = \frac{3}{14} m\sigma^2. \quad (13)$$

При последовательном расположении цилиндров вращения с общей осью симметрии

$$J'_{\text{димер}(x)} = 2J_x = \frac{1}{14} m\sigma^2. \quad (14)$$

Соотношения (13) и (14) предполагают появление в ИК-спектре жидкости двух частот  $\omega_x$  и  $\omega'_x$ , соответствующие моментам инерции димеров  $J_{\text{димер}(x)}$  и  $J'_{\text{димер}(x)}$  и отличающихся друг от друга в  $\sqrt{3}$  раз. Спектроскопические исследования в ряду *n*-парафинов и *n*-олефинов обнаруживают наличие такого соотношения частот в ИК-спектрах [17].

### 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

В конденсированных средах в результате флуктуаций плотности формируются комплексные образования молекул — кластеры, обладающие определенным составом, характерной структурой и временем жизни. Кластеры формируются случайным образом и могут содержать в своем составе от нескольких до бесконечно большого числа частиц. В равновесном состоянии устанавливается распределение кластеров по числу частиц, содержащихся в них.

Авторами предложена функция для плотности вероятностей такого распределения [5, 6]

$$f(x) = \frac{\lambda^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\lambda x}, \quad (15)$$

где  $\lambda$  — параметр масштаба ( $\lambda > 0$ ),  $\alpha$  — параметр формы, или порядок распределения ( $\alpha > 0$ ),  $\Gamma(\alpha)$  — Гамма-функция (эйлеров интеграл второго рода).

Выбор параметра  $\lambda$  определяется характерными свойствами ближнего порядка и особенностями формирования кластеров в жидкостях. В результате исследования кластерных систем, авторы пришли к выводу, что параметр масштаба распределения (15) можно представить как функцию приведенной плотности жидкости

$$\frac{1}{\lambda} = \theta = \frac{1}{2} \rho_* (\rho_* + 1), \quad (16)$$

где  $\rho_* = \rho/\rho_c$  — приведенная плотность,  $\rho$  и  $\rho_c$  — плотность и критическая плотность вещества.

Границы изменения параметра  $\alpha$  определяются свойствами гамма-распределения (15) и авторами принято

$$(\alpha - 1) = \frac{T_c}{T}, \quad (17)$$

где  $T_c$  — критическая температура перехода жидкость-пар,  $T$  — температура исследования.

Предложенный метод выбора параметров  $\theta$  и  $\alpha$  распределения (15) позволяет вычислить наиболее вероятное число частиц в кластере

$$\check{Z} = (\alpha - 1)\theta = \frac{1}{2} \left( \frac{T_c}{T} \right) \rho_* (\rho_* + 1). \quad (18)$$

Среднее число частиц в кластере

$$\bar{Z} = \alpha\theta = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{T_c}{T} \right) \rho_* (\rho_* + 1). \quad (19)$$

Теплота сублимации позволяет вычислить глубину потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия по формуле [18]

$$\Delta H_{\text{субл}} = 8,6\bar{\epsilon}_0, \quad (20)$$

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

Средняя энтальпия образования димера определяется глубиной потенциальной ямы эффективного потенциала взаимодействия, которая в общем случае определяется формулой

$$\epsilon_{\text{эфф}} = \epsilon + \Delta\epsilon, \quad (21)$$

где  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия,  $\Delta\epsilon$  — эффективная добавка к нему. Вычисление величины  $\Delta\epsilon$  является основной задачей при описании взаимодействия частиц.

В рамках кластерной теории, рассматривая взаимодействие кластера с числом частиц  $Z$  и свободно движущейся частицей, обладающей кинетической энергией, пропорциональной абсолютной температуре  $T$ , для величины  $\Delta\epsilon$  авторами получено соотношение [5]

$$\Delta\epsilon = \left( \frac{\check{Z} - 1}{\check{Z} + 1} \right)^2 kT, \quad (22)$$

где  $\check{Z}$  — наиболее вероятное число частиц в кластере при температуре  $T$ .

Глубина потенциальной ямы эффективного потенциала взаимодействия согласно формуле (21) определяется выражением

$$\epsilon_{\text{эфф}} = \epsilon + \left( \frac{\check{Z} - 1}{\check{Z} + 1} \right)^2 kT = \epsilon \left[ 1 + \left( \frac{\check{Z} - 1}{\check{Z} + 1} \right)^2 \frac{kT}{\epsilon} \right]. \quad (23)$$

Глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия  $\epsilon$  определяется крити-

ческой температурой вещества и зависит от вида выбранного потенциала. Для инертных газов и простых жидкостей с потенциалом Леннарда-Джонса  $\epsilon = 0.769 T_c$ , с потенциалом (6-*exp*)-Букингейма  $\epsilon = 0.82 T_c$  и т.д. [18].

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 большая частота соответствует этому кластеру в ИК-спектре. Набор частот в ИК-спектре определяется формулой [5, 6]

$$\omega_i = \sqrt{\frac{2\Delta H_{\text{дим}}}{J_{\text{дим}}}} \sqrt{Z_i} \sqrt{\left[ 1 + \left( \frac{\check{Z} - 1}{\check{Z} + 1} \right)^2 \frac{kT}{\epsilon} \right]}. \quad (24)$$

Соотношение (24) предполагает наличие в ИК-спектре некоторой минимальной частоты, которая формально получается при  $Z = 1$  и определяется выражением

$$\omega_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{2\Delta H_{\text{дим}}}{J_{\text{дим}}}}, \quad (25)$$

где  $J_{\text{дим}}$  — момент инерции димера относительно главных осей для различных конфигураций димера в кластере,  $\Delta H_{\text{дим}}$  — энтальпия образования димерной конфигурации в ядре кластера.

Энергетические свойства димерной конфигурации определяют частоты в ИК-спектрах конденсированных сред, однако механизм интерпретации таких спектров в настоящее время не разработан.

Авторы настоящей статьи, исследуя изоморфизм в органических кристаллах, обнаружили корреляцию между числом изоморфных состояний в кристалле  $N_{\text{из}}$  и числом наиболее вероятных димерных конфигураций  $N_{\text{дим}}$  молекулы в жидком состоянии вещества

$$N_{\text{из}} = N_{\text{дим}}!. \quad (26)$$

Органические кристаллы ряда *n*-парафинов обнаруживают большое разнообразие полиморфных форм, однако в структуре *n*-парафинов оси молекул располагаются всегда параллельно друг другу, независимо от того, в какую кристаллическую модификацию они кристаллизуются. Это свойство позволяет рассматривать полиморфизм в ряду *n*-парафинов как функцию температуры и числа атомов углерода в цепи [19].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведем расчет минимальных частот в ИК-спектре для воды и некоторых органических жидкостей.

Рентгеноструктурные исследования кристаллического льда вблизи точки плавления предполагают наличие ГЦК-решетки с тепловой сублимации  $\Delta H_{\text{субл}} = (12,2 \div 13,5)$  ккал/моль [19].

Теплота сублимации позволяет оценить глубину потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия воды по формуле (20), что дает значение величины  $\bar{\epsilon}_0 = 767 \text{ К} = 1,52 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H_{\text{субл}} = 13,1 \text{ ккал/моль}$ ).

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 (см. рис. 2)

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{1}{3} (\epsilon_{\text{MLL}} + \epsilon_{\text{BLO}} + \epsilon_{\text{BLC}}). \quad (27)$$

Энергия парного межмолекулярного взаимодействия MLL-конфигурации обусловлена энергией одиночной водородной связи, энергия разрыва которой  $\epsilon_{\text{MLL}} \approx 500 \text{ К} \approx 1 \text{ ккал/моль}$ , что составляет величину  $\epsilon_{\text{MLL}} \approx 0,769 T_c$ .

Коэффициент пропорциональности  $k = 0,769$  между энергией  $\epsilon$  и критической

температурой  $T_c$  характерен для большого класса парных потенциалов взаимодействия [18].

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

BLC-конфигурация является самой компактной конфигурацией с двойной водородной связью и имеет энергию парного взаимодействия  $\epsilon_{\text{BLC}} \approx 1,815 \epsilon_{\text{MLL}} \approx 815 \text{ К} \approx 1,815 \text{ ккал/моль}$ .

Энтальпия образования димеров воды различной конфигурации определяется по формуле (27) и позволяет оценить минимальные частоты в ИК-спектре по формуле (25) и прогнозировать весь спектр частот, используя соотношение (24).

Согласно предложенной методике исследования димерных конфигураций представляется возможность рассчитать энергетические характеристики и частоты в ИК-спектре для димеров многоатомных жидкостей. В табл. 2 приводятся результаты вычислений некоторых характеристик димерных образований в циклических углеводородах и их галогенозамещенных.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование димерных образований в конденсированных средах является одной из

Таблица 2

Параметры эффективного потенциала взаимодействия и средняя энергия образования димера в циклических углеводородах, рассчитанные по теплоте сублимации

№ п/п	Вещество (димер)	$m \cdot 10^{26}$ , кг	$T_c$ , К	$\Delta H_{\text{субл}}$ , кДж/моль	Параметры потенциала		$\Delta H_{\text{дим}}$ , К	$\omega_{\text{min}}$ , $\text{cm}^{-1}$	
					$\epsilon / k$ , К	$\sigma_{\text{эфф}}$ , Å		$\omega$	$\omega'$
1	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	12,98	562,4	43,91	614	5,46	677	36,1	67,5
2	(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	15,30	594,0	48,31	676	5,79	742	32,8	61,4
3	(п-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	17,63	618,1	59,49	832	6,18	901	31,6	59,0
4	(м-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	17,63	619,2	56,28	787	6,36	856	30,0	60,0
5	(о-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	17,63	631,6	58,45	818	6,10	888	31,8	59,0
6	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F) <sub>2</sub>	15,96	559,7	45,00	630	5,49	692	32,7	61,2
7	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) <sub>2</sub>	18,70	632,4	48,06	673	5,83	743	29,5	55,2
8	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br) <sub>2</sub>	26,08	670,2	49,94	699	5,96	773	24,9	46,6
9	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I) <sub>2</sub>	34,22	721,2	52,88	740	6,05	820	22,1	41,3
10	(м-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F) <sub>2</sub>	18,29	603,0	46,68	653	6,11	720	28,0	52,4
11	(о-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F) <sub>2</sub>	18,29	599,8	47,85	669	6,12	736	28,3	52,9
12	(о-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl) <sub>2</sub>	21,03	669,7	53,44	748	6,25	822	28,2	52,7
13	(п-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl) <sub>2</sub>	21,03	645,0	—	730	6,20	806	27,8	52,0

важных и составляющих задач в развитии кластерных моделей вещества. Авторами показано, что используя модели неоднородных эффективных сфер и цилиндров вращения удается построить различные конфигурации димеров для многоатомных молекул и рассчитать их механические моменты инерции. Каждая из образовавшихся димерных конфигураций становится ядром формирующегося кластера в жидкости. Кластеры одинакового состава, содержащие одинаковое число частиц, различаются по конфигурации и энергетическому состоянию ядра — такие кластеры называем *изомерами кластерных образований*.

Энергетические свойства димерных образований определяются энтальпией образования димерной конфигурации. В рамках теории эффективного поля средняя энтальпия образования димера выражается через теплоту сублимации кристалла и критическую температуру жидкости, что позволяет по экспериментальным данным однозначно рассчитать энергетические свойства димерных образований в конденсированных средах.

Спектроскопическими проявлениями особенностей димерных образований в жидкостях является наличие характерных спектральных линий в далекой области ИК-спектров жидкостей. Авторам удалось получить формулу для оценки минимальных частот в ИК-спектрах жидкостей с многоатомными молекулами различной конфигурации. Значения прогнозируемых минимальных частот лежат в спектральной области, прилегающей к Раман спектрам вещества, экспериментальное исследование которых является трудоемким и неоднозначным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Суздаев И. П.* Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. *Москвичев А. Н., Мотова Е. А.* Оборудование и методы получения углеродных нанотрубчатых материалов // В мире научных открытий. 2010. № 5(11). Часть 4. С. 11—16.
3. *Мельников Г. А., Мелихов Ю. Ф., Ларионов А. Н., Вервейко В. Н., Вервейко М. В.* Прогнозирование ИК-спектров кластерных систем // Вестник ВГУ / Серия: Физика. Математика. Воронеж: ВГУ, 2008. № 1. С. 52—58.
4. *Мельников Г. А., Мелихов Ю. Ф., Вервейко В. Н., Вервейко М. В.* Кластеры в простых и органических жидкостях // Вестник МГТУ / Серия:

Естественные науки. М.: МГТУ, 2008. № 2 (29). С. 16—23.

5. *Мельников Г. А., Мелихов Ю. Ф., Вервейко В. Н., Вервейко М. В.* Исследование кластерных систем методами термодинамики // Теплофизические свойства веществ и материалов. Труды XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. М. 2009. С. 174—178.

6. *Мельников Г. А., Вервейко В. Н., Мельников В. Г., Вервейко Д. В., Верисокин А. Ю.* Кластерное строение конденсированных сред // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2011. № 3. С. 23—27.

7. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.

8. *Зверева Н. А.* Межмолекулярная водородная связь и ее спектроскопические проявления при преобразовании малых кластеров воды // Известия вузов (Физика). 1999. № 9. С. 87—91.

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

10. *Зоркий П. М., Лапилина Л. В., Богдан Т. В.* Компьютерное моделирование и дифракционные исследования структуры жидкого бензола: (Обзор) // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 6. С. 541—566.

11. *Prakash Chandra Jha, Zilvinas Rinkevicius, Hans Ågren, Prasenjit Seal, Swapan Chakrabarti* Searching of potential energy curves for the benzene dimer using dispersion-corrected density functional theory // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 2715—2721.

12. *Schauer M., Bernstein E. R.* Calculation of the geometry and binding energy of aromatic dimer: Benzene, toluene and toluene-benzene // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 8. P. 2722—2727.

13. *Галашев А. Е., Рахманова О. Р., Чуканов В. П.* Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды // Журнал физической химии. 2005. Т. 9. № 9. С. 1644—1648.

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

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

16. *Boublik T.* Parameters of the Kihara pair potential of anisotropic molecules // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7092—7096.

17. Макаренко С.П., Пучковская Г.А., Коновалов Е.В., Рощина Г.П. Исследование динамики длинноцепочных молекул в конденсированном состоянии методами ИК-спектроскопии и релеевского рассеяния // Украинский физический журнал. 1972. Т. 17. № 12. С. 2032—2037.

*Мельников Г. А. — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Курский государственный университет*

*E-mail: VerveikoVN@mail.ru*

*Вервейко В. Н. — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Курский государственный университет,*

*E-mail: VerveikoVN@mail.ru*

*Ларионов А. Н. — доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет,*

*E-mail: Larionovan@yandex.ru*

18. Гирифельдер Дж., Кертис С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.

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

*Melnikov G. A. — senior lecturer of chair of general physics of Kursk State University*

*E-mail: VerveikoVN@mail.ru*

*Verveiko V. N. — senior lecturer of chair of general physics of Kursk State University*

*E-mail: VerveikoVN@mail.ru*

*Larionov A. N. — doctor of physic and mathematic sciences, chair of general physics of Voronezh State University*

*E-mail: Larionovan@yandex.ru*