

СТАТЬИ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Энергия взаимодействия трех молекул, объединенных в нанокластер дальнодействующими силами притяжения с учетом кулоновского отталкивания

В. В. Комаров^{1,2}, А. М. Попова^{1,2,a}, Л. Шмидт², Х. Юнгклас^{2,b}

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Филиппс-университет, химический факультет. Германия, D-06421, Марбург.
E-mail: ^aam.popowa@yandex.ru, ^bjungclas.staff@uni-marburg.de

Статья поступила 04.03.2016, подписана в печать 04.07.2016.

Исследуется энергия взаимодействия трех нейтральных молекул, образующих нанокластер. Предполагается, что одна молекула (M_0) из трех имеет дипольный момент, а две другие (M_1 и M_2) являются неполярными. Энергия взаимодействия молекул в таком нанокластере определяется суммой дисперсионных энергий взаимодействия каждой пары молекул и суммой индукционных энергий молекул. Для расчета этих энергий были получены аналитические выражения как функции расстояния между центрами масс молекул. Развита метод определения демпфирующих функций, учитывающих вклад сил отталкивания. Полученные аналитические выражения для энергий взаимодействия молекул в трехмолекулярном нанокластере могут быть применены для анализа энергии взаимодействия в двухмолекулярном нанокластере, находящемся во внешнем поле третьей молекулы. В качестве примера был рассмотрен нанокластер, состоящий из молекулы полярного изомера пентена C_5H_{10} и неполярной молекулы полициклического ароматического углеводорода пирена ($C_{16}H_{10}$), находящейся во внешнем электростатическом поле другой молекулы пирена. Расчет показал, что энергия взаимодействия молекул двухмолекулярного нанокластера увеличивается в 1.5 раза, если этот кластер оказывается в поле индуцированного дипольного момента внешней молекулы пирена.

Ключевые слова: динамика трехмолекулярных нанокластеров.

УДК: 539.19 + 539.2. PACS: 34.10.+x, 36.40.-c.

Введение

В настоящей работе исследуется энергия взаимодействия трех нейтральных молекул, объединенных в нанокластер дальнодействующими нековалентными силами Ван-дер-Ваальса. Потенциалы взаимодействия молекул в таком нанокластере рассматриваются как межмолекулярные, имеющие характер притяжения, на расстоянии $R \geq R_0$ между центрами масс (ц. м.) двух молекул, где R_0 — сумма радиусов Ван-дер-Ваальса этих молекул. Здесь расстояние $R \geq R_0$ определяет пространство между двумя взаимодействующими молекулами, где не перекрываются их электронные облака. На расстояниях R , меньших R_0 , между двумя молекулами действуют силы отталкивания, которые могут быть учтены введением демпфирующей функции в межмолекулярный дальнодействующий потенциал. В литературе имеется много работ, посвященных исследованию нанокластеров, состоящих из двух нейтральных молекул, взаимодействие которых определяется силами Ван-дер-Ваальса [1–8]. В этих работах показано, что энергия взаимодействия двух нейтральных, полярных (дипольных) молекул, имеющих отличные от нуля коэффициенты поляризации, является суммой

вкладов соответствующих потенциалам диполь-дипольных индукционных и дисперсионных сил. Если в нанокластере одна из двух нейтральных молекул имеет дипольный момент, то в этом нанокластере энергия межмолекулярного взаимодействия определяется потенциалами индукционных и дисперсионных сил. Энергия взаимодействия в нанокластере, состоящем из двух нейтральных молекул, не имеющих дипольных моментов, определяется потенциалом дисперсионных сил. В двухмолекулярном нанокластере энергия диполь-дипольного взаимодействия рассчитывается на основе классической электродинамики, в то время как расчет энергии индукционного и дисперсионного взаимодействий следует проводить в рамках второго приближения квантовой теории возмущений. Для учета сил отталкивания в системе двух молекул на расстояниях R , меньших R_0 , следует использовать демпфирующую функцию, предложенную в [5, 7, 8]. Ранее, в наших работах [9–12], изучались процессы индукции дипольных моментов в молекулах нанокластеров, состоящих из двух и трех молекул. В частности, рассматривался нанокластер, состоящий из трех нейтральных молекул, при условии, когда одна из

молекул имела постоянный дипольный момент μ_0 , а две другие молекулы M_1 и M_2 не имели дипольных моментов. Как пример исследовался нанокластер, в котором центры масс всех молекул находились на одной оси перпендикулярной главной оси эллипсоида поляризации молекул M_1 и M_2 . Расстояние между ц.м. молекулы M_0 и молекулы M_1 обозначалось символом R , а расстояние между ц.м. молекул M_1 и M_2 — символом R_d . Отсюда расстояние между молекулами M_0 и M_2 было $R + R_d$. Предполагалось, что дипольный момент μ_0 молекулы M_0 направлен от ц.м. M_0 к ц.м. M_1 . В электростатическом поле дипольного момента μ_0 индуцировались дипольные моменты $\mathbf{D}_{\text{ind}}(0)$, $\mathbf{D}_{\text{ind}}(1)$ и $\mathbf{D}_{\text{ind}}(2)$ молекул M_0 , M_1 и M_2 соответственно. Направление этих индуцированных моментов совпадает с направлением дипольного момента μ_0 . Таким образом, молекула M_1 поляризовалась полем дипольного момента μ_0 и полем индукционного дипольного момента $\mathbf{D}_{\text{ind}}(2)$. Молекула M_2 поляризовалась полями дипольных моментов μ_0 и $\mathbf{D}_{\text{ind}}(1)$. Молекула M_0 приобретала индуцированный момент $\mathbf{D}_{\text{ind}}(0)$ в эффективных полях дипольных моментов $\mathbf{D}_{\text{ind}}(1)$ и $\mathbf{D}_{\text{ind}}(2)$. Уравнения для определения $\mathbf{D}_{\text{ind}}(1)$, $\mathbf{D}_{\text{ind}}(2)$ и $\mathbf{D}_{\text{ind}}(0)$, полученные нами ранее [11, 12], имеют вид

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{\text{ind}}(1) &= 2\mu_0\alpha_1 R^{-3} [1 + 2\alpha_2 R_d^{-3} (R + R_d)^{-3} R^3] \times \\ &\quad \times [1 - 4\alpha_1\alpha_2/R_d^6]^{-1}, \\ \mathbf{D}_{\text{ind}}(2) &= 2\mu_0\alpha_2 (R + R_d)^{-3} [1 + 2\alpha_1 R^{-3} R_d^{-3} (R + R_d)^3] \times \\ &\quad \times [1 - 4\alpha_1\alpha_2/R_d^6]^{-1}, \\ \mathbf{D}_{\text{ind}}(0) &= 2\alpha_0\mathbf{D}_{\text{ind}}(1)/R^3 + 2\alpha_0\mathbf{D}_{\text{ind}}(2)/(R + R_d)^3. \quad (1)\end{aligned}$$

Здесь α_0 , α_1 и α_2 — средние значения коэффициентов поляризации молекул M_0 , M_1 и M_2 . Заметим, что в рассматриваемой геометрии значения индуцированных дипольных моментов принимают максимальную величину.

Анализ полученных аналитических выражений (1) для индуцированных дипольных моментов неполярных нейтральных молекул в нанокластере заданной геометрии показал, что значения этих моментов превышают те, которые получились бы для неполярной молекулы от сложения индуцированных в ней дипольных моментов независимо в каждом электростатическом поле окружающих ее молекул. Такое увеличение индуцированных дипольных моментов обусловлено взаимной индукцией молекул, возникающей в нанокластере рассматриваемой пространственной структуры. Поскольку индуцированные дипольные моменты молекул M_0 , M_1 и M_2 определяют индукционную энергию этих молекул, то представлялось интересным исследовать вклад в энергию взаимодействия молекул в нанокластере от индукционной энергии молекул M_0 , M_1 и M_2 , а также разработать метод получения аналитических выражений для вкладов этих энергий в предположении действия сил притяжения и отталкивания.

1. Энергия взаимодействия трех молекул, объединенных в нанокластер двухчастичными силами Ван-дер-Ваальса

В настоящей работе рассматривается нанокластер, содержащий три нейтральные молекулы, две из которых M_1 и M_2 не имеют дипольных моментов, но характеризуются значительными коэффициентами поляризации α_1 и α_2 соответственно. Молекула M_0 имеет дипольный момент μ_0 и коэффициент поляризации $\alpha_0 = \alpha_0^k + \alpha_0^{\text{op}}$, где α_0^k — коэффициент индукции в электростатическом поле и $\alpha_0^{\text{op}} = \mu_0^2/3KT$ — коэффициент ориентационной поляризации, зависящий от температуры. Описание пространственной структуры изучаемого нанокластера, приведенное выше, рассматривалось ранее в наших работах [11, 12]. Поскольку нанокластер содержит три нейтральные молекулы, из которых только одна молекула является дипольной, энергия взаимодействия этих молекул должна складываться из дисперсионной энергии каждой пары молекул и индукционной энергии каждой молекулы. Расчет индукционной и дисперсионной энергии должен проводиться на основе квантовой теории возмущений [13, 14]. Следуя формализму теории возмущений Рэлея–Шрёдингера, представим гамильтониан трех молекул нанокластера в виде $H = H_0 + V$, где H_0 — сумма операторов невзаимодействующих молекул, составляющих нанокластер $H_0 = H(M_0) + H(M_1) + H(M_2)$. Его собственная функция может быть представлена в виде $\Psi_{nmk}(H_0) = \Psi_n(M_0) \cdot \Psi_m(M_1) \Psi_k(M_2)$ или в виде $|nmk\rangle = |n\rangle \cdot |m\rangle \cdot |k\rangle$. Здесь n, m, k обозначают квантовые состояния молекул M_0, M_1, M_2 соответственно и могут принимать все целочисленные значения, включая нуль. Функция $|nmk\rangle$ определена в пренебрежении перекрытием электронных оболочек молекул M_0, M_1, M_2 нанокластера. Оператор $\tilde{V}(M_0, M_1, M_2)$ есть оператор возмущения оператора H_0 и может быть представлен суммой операторов потенциалов взаимодействия каждой пары молекул: $\tilde{V}(M_0, M_1, M_2) = \tilde{V}(M_0, M_1) + \tilde{V}(M_0, M_2) + \tilde{V}(M_1, M_2)$. (2)

Так как согласно условию задачи в рассматриваемом нанокластере двухчастичное взаимодействие молекул является слабым, энергию взаимодействия молекул $E(M_0, M_1, M_2)$ можно найти во втором приближении теории возмущений Рэлея–Шрёдингера [15], т. е. на основе уравнения

$$\begin{aligned}E(M_0, M_1, M_2) &= \tilde{V}(M_0, M_1, M_2)_{000,000} + \\ &+ \sum' [\tilde{V}(M_0, M_1, M_2)_{000,nmk}]^2 \times \\ &\quad \times [E_0(M_0) + E_0(M_1) + E_0(M_2) - \\ &\quad - E_n(M_0) - E_m(M_1) - E_k(M_2)]^{-1}. \quad (3)\end{aligned}$$

Штрих в знаке суммы уравнения (3) означает, что суммирование проводится по всем возможным значениям n, m, k , которые не могут одновременно равняться нулю. Значения энергий $E_0(M_0), E_0(M_1),$

$E_0(M_2)$, $E_n(M_0)$, $E_m(M_1)$, $E_k(M_2)$ в (3) являются собственными значениями операторов $H(M_0)$, $H(M_1)$ и $H(M_2)$. Первое слагаемое в (3) по условиям задачи обращается в нуль, так как оно соответствует энергии взаимодействия постоянных зарядов или постоянных мультипольных моментов молекул в нанокластере. Второе слагаемое в (3) распадается на два вида сумм в зависимости от того, один индекс или два индекса суммирования одновременно обращаются в нуль. В случае если индексы m, k ; n, k или n, m в сумме второго слагаемого уравнения (3) обращаются в нуль, вклады в энергию $E(M_0, M_1, M_2)$ от этих слагаемых являются индукционными энергиями молекул $E_{\text{ind}}(M_0)$, $E_{\text{ind}}(M_1)$ и $E_{\text{ind}}(M_2)$. Вклады в энергию $E(M_0, M_1, M_2)$ от слагаемых в сумме (3), в которых один из индексов k, m или n равен нулю, являются энергиями дисперсионного взаимодействия $E_{\text{disp}}(M_0, M_1)$, $E_{\text{disp}}(M_0, M_2)$ и $E_{\text{disp}}(M_1, M_2)$ двух молекул (M_0, M_1) , (M_0, M_2) и (M_1, M_2) . В литературе дисперсионное взаимодействие получило название поляризационной дисперсии, так как этот принципиально квантовый процесс является взаимной поляризацией постоянно меняющихся во времени электронных распределений двух взаимодействующих молекул.

2. Уравнения для дисперсионных энергий трехмолекулярного нанокластера

В рассматриваемом нанокластере энергия дисперсионного взаимодействия E_{disp} определяется суммой трех слагаемых $E_{\text{disp}}(M_0, M_1, M_2) = E_{\text{disp}}(M_0, M_1) + E_{\text{disp}}(M_0, M_2) + E_{\text{disp}}(M_1, M_2)$, каждое из которых есть дисперсионная энергия пары молекул из числа образующих нанокластер. Проводя в этих уравнениях преобразования методом, предложенным в [5], запишем для функций $E_{\text{disp}}(M_0, M_1)$, $E_{\text{disp}}(M_0, M_2)$ и $E_{\text{disp}}(M_1, M_2)$ уравнения вида

$$\begin{aligned} E_{\text{disp}}(M_0, M_1) &= -(3/2)\alpha_0\alpha_1 J_0 J_1 (J_0 + J_1)^{-1} R^{-6} = \\ &= -C_6(M_0, M_1) R_{01}^{-6}, \\ E_{\text{disp}}(M_0, M_2) &= -(3/2)\alpha_0\alpha_2 J_0 J_2 (J_0 + J_2)^{-1} (R + R_d)^{-6} = \\ &= -C_6(M_0, M_2) R_{02}^{-6}, \\ E_{\text{disp}}(M_1, M_2) &= -(3/2)\alpha_1\alpha_2 J_1 J_2 (J_1 + J_2)^{-1} R_d^{-6} = \\ &= -C_6(M_1, M_2) R_{12}^{-6}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь R_{ij} — расстояние между ц.м. молекул M_i и M_j , α_0 , α_1 и α_2 — средние значения коэффициентов поляризуемости молекул. В уравнениях (4) величины J_0 , J_1 , J_2 — средние значения энергий возбуждения молекул M_0 , M_1 , M_2 соответственно. В ряде исследований двухмолекулярных нанокластеров значения параметров J_0 , J_1 , J_2 выбирались равным энергиям ионизации молекул. В работах [4, 5] было показано, что величину указанного параметра J можно получить из уравнения: $J = 10.4(N\alpha)^{1/2} \text{ Эв} = 240(N\alpha)^{1/2} \text{ ккал/моль}$, где N — число внешних электронов молекулы M . Как следует из уравне-

ния (4), дисперсионные энергии систем двух молекул (M_0, M_1) , (M_0, M_2) и (M_1, M_2) зависят только от параметров молекул, входящих в конкретную систему, что показывает аддитивность дисперсионных сил в нанокластере, состоящем из трех или более молекул. Уравнения (4) можно переписать в общем виде

$$E_{\text{disp}}(M_i, M_j) = -C_6(M_i, M_j)/R_{ij}, \quad (5)$$

где $C_6(M_i, M_j)$ — дисперсионный коэффициент, полученный в дипольном приближении. Заметим, что в общем случае дисперсионная энергия может содержать составляющие от квадрупольных, октупольных и других мультипольных моментов, не вносящих существенных вкладов в дисперсионную энергию, вычисленную в дипольном приближении. Как указывалось во введении, при изучении энергии дисперсионного взаимодействия на расстояниях $R_{ij} \leq R_{0,ij}$ необходимо учитывать действие кулоновских сил отталкивания включением в выражение для дисперсионной энергии $E_{\text{disp}}(M_i, M_j)$ слагаемого, отвечающего за этот эффект. В работах [16] было показано, что в общем виде дисперсионная энергия с учетом сил отталкивания может быть представлена уравнением Борна–Майера

$$E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j) = A_{ij} \exp(-b_{ij} R_{ij}) - C_6(M_i, M_j)/R_{ij}. \quad (6)$$

В работе [16] предлагалось рассматривать коэффициенты A_{ij} и b_{ij} постоянными величинами. В работах [17–19] коэффициент A_{ij} определялся в виде полинома, зависящего от переменных $(b_{ij} R_{ij})$. Уравнение (6) может быть приведено к виду

$$E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j) = -f_{ij}(R_{ij}) C_6(M_i, M_j)/R_{ij}^6. \quad (7)$$

Здесь $f_{ij}(R_{ij})$ — демпфирующая функция для энергии дисперсионного взаимодействия двух молекул M_i, M_j . Было показано, что функция $f_{ij}(R_{ij})$ удовлетворяет граничным условиям $f_{ij}(R_{ij}) \rightarrow 0$ при $R_{ij} \rightarrow 0$ и $f_{ij}(R_{ij}) \rightarrow 1$ при $R_{ij} \rightarrow \infty$. Экспериментальный анализ нанокластеров, содержащих две нейтральные неполярные молекулы (M_i, M_j) , показал, что энергия дисперсионно взаимодействия в таком нанокластере имеет вид потенциальной ямы. При этом функция $E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j)$ принимает минимальное отрицательное значение $E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j)_{\text{min}}$ при $R_{ij} = R_{0,ij}$, т.е. в положении равновесия или минимума Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что функция $E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j)$ должна удовлетворять двум условиям:

$$\begin{aligned} [E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j)]_{R_{ij}=R_{0,ij}} &= -E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j)_{\text{min}}, \\ \left[\frac{d}{dR_{ij}} E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j) \right]_{R_{ij}=R_{0,ij}} &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

На основании уравнений (8) могут быть определены значения b_{ij} и A_{ij} , если известны значения $E_{\text{disp}}^c(M_i, M_j)_{\text{min}}$, $R_{0,ij}$ и $C_6(M_i, M_j)$ для рассматриваемого нанокластера. Исследования, проведенные в работах [5, 7], показали, что, во-первых, основной вклад в энергию дисперсионного взаимодействия дает дипольное приближение, во-вторых, уточнение модели Борна–Майера для определения демпфиру-

шей функции $f_{ij}(R_{ij})$ вносит поправку, не превышающую 10 %.

3. Уравнения для индукционных энергий трехмолекулярного нанокластера

Индукционная энергия каждой молекулы трехмолекулярного нанокластера возникает вследствие трехмолекулярного процесса, так как каждая молекула индуцируется действием электростатических полей двух других молекул. Уравнения для расчета индукционных энергий молекул M_0 , M_1 и M_2 могут быть получены из уравнения (3). Для этого в сумме второго слагаемого уравнения (3) следует полагать индексы суммирования $m = k = 0$, $n \neq 0$; $n = k = 0$, $m \neq 0$; $n = m = 0$, $k \neq 0$. Полученные в результате уравнения для индукционных энергий молекул M_0 , M_1 и M_2 имеют вид

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}}(M_0) &= \\ &= - \sum \frac{1}{2} \frac{|\tilde{V}(M_0, M_1)_{0n,n0} + \tilde{V}(M_0, M_2)_{0n,n0}|^2}{E_n(M_0) - E_0(M_0)} = \\ &= - \sum \frac{1}{2} [D_{\text{ind}}(M_0) + \mu_0]_{0n,n0}^2 \frac{[F_1(R_{10}) + F_2(R_{20})]^2}{E_n(M_0) - E_0(M_0)}, \\ E_{\text{ind}}(M_1) &= \\ &= - \sum \frac{1}{2} \frac{|\tilde{V}(M_1, M_0)_{0m,m0} + \tilde{V}(M_1, M_2)_{0m,m0}|^2}{E_m(M_1) - E_0(M_1)} = \\ &= - \sum \frac{1}{2} [D_{\text{ind}}(M_1)]_{0m,m0}^2 \frac{[F_0(R_{10}) + F_2(R_{1,2})]^2}{E_m(M_1) - E_0(M_1)}, \quad (9) \\ E_{\text{ind}}(M_2) &= \\ &= - \sum \frac{1}{2} \frac{|\tilde{V}(M_2, M_1)_{0k,k0} + \tilde{V}(M_2, M_0)_{0k,k0}|^2}{E_k(M_2) - E_0(M_2)} = \\ &= - \sum \frac{1}{2} [D_{\text{ind}}(M_2)]_{0k,k0}^2 \frac{[F_0(R_{02}) + F_1(R_{12})]^2}{E_k(M_2) - E_0(M_2)}, \end{aligned}$$

где $F_j(R_{ij})$ — интенсивность электростатического поля дальнедействующего потенциала, создаваемого дипольным моментом молекулы M_j , находящейся на расстоянии R_{ij} от ц.м. молекулы M_i . Учитывая средние значения α_0 , α_1 и α_2 , приведенные в [5], преобразуем уравнение (9) к виду

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}}(M_0) &= - \frac{\alpha_0}{2} [F_1(R_{10}) + F_2(R_{20})]^2, \\ E_{\text{ind}}(M_1) &= - \frac{\alpha_0}{2} [F_0(R_{10}) + F_2(R_{21})]^2, \quad (10) \\ E_{\text{ind}}(M_2) &= - \frac{\alpha_0}{2} [F_0(R_{02}) + F_1(R_{12})]^2. \end{aligned}$$

Здесь $F_0(R_{0j}) = 2[D_{\text{ind}}(M_0) + \mu_0]/R_{0j}^3$, $j = 1, 2$; $F_1(R_{1j}) = 2D_{\text{ind}}(M_1)/R_{1j}^3$, $j = 0, 2$; $F_2(R_{2j}) = 2D_{\text{ind}}(M_2)/R_{2j}^3$, $j = 0, 1$. Уравнения (10) для индукционных энергий молекул M_0 , M_1 и M_2 получены в предположении дальнедействующих диполь-дипольных потенциалов. Для учета кулоновского поля отрицательных зарядов электронного облака молекулы M_j на расстоянии $R_{ij} \leq R_{0,ij}$ нами было предложено добавить к функции интенсивно-

сти дальнедействующего электростатического поля $F_j(R_{ij})$ функцию $F_j^c(R_{ij})$ интенсивности кулоновского поля, создаваемого внешними электронами молекулы M_j . Представим функцию $F_j^c(R_{ij})$ в виде

$$F_j^c(R_{ij}) = C_j \exp[-(b_j R_{ij})], \quad (11)$$

где параметры C_j и b_j являются постоянными величинами. Отсюда уравнения для суммы интенсивностей этих полей имеет вид

$$\begin{aligned} G_j(R_{ij}) &= F_j(R_{ij}) - C_j \exp[-(b_j R_{ij})] = \\ &= \{1 - C_j \exp[-(b_j R_{ij})]\} \cdot F_j(R_{ij}) = \\ &= g_j^c(R_{ij}) \cdot F_j(R_{ij}), \quad (12) \end{aligned}$$

где $g_j^c(R_{ij})$ есть демпфирующая функция для интенсивности электростатического поля молекулы M_j . Теперь можно написать уравнение для индукционных энергий молекул M_0 , M_1 и M_2 :

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}}^c(M_0) &= - \frac{\alpha_0}{2} [F_1(R_{10})g_1^c(R_{01}) + F_2(R_{20})g_2^c(R_{20})]^2, \\ E_{\text{ind}}^c(M_1) &= - \frac{\alpha_0}{2} [F_0(R_{10})g_1^c(R_{10}) + F_2(R_{12})g_2^c(R_{12})]^2, \\ E_{\text{ind}}^c(M_2) &= - \frac{\alpha_0}{2} [F_0(R_{02})g_0^c(R_{20}) + F_1(R_{12})g_1^c(R_{12})]^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Параметр C_j в (12) может быть получен из условия

$$g_j^c(R_{ij}) = 1 \quad \text{при} \quad R_{ij} \rightarrow \infty. \quad (14)$$

Параметр b_j^{-1} в (12) можно положить равным радиусу Ван-дер-Ваальса молекулы M_j . Из экспериментов [5, 7] следует, что для определения параметра C_j можно использовать условие $g_j^c(R_{ij}) = 1$ при $R_{ij} \geq 5 \text{ \AA}$.

4. Численный анализ энергии взаимодействия молекул в трехмолекулярном нанокластере

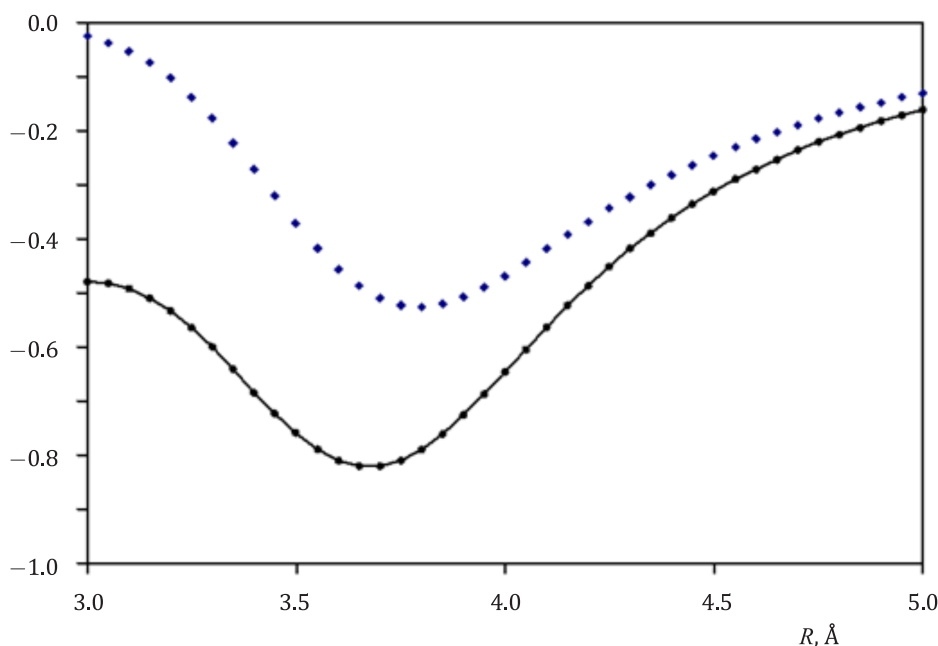
На основе полученных в настоящей работе аналитических выражений для дисперсионных и индукционных энергий можно рассчитать энергию взаимодействия трех молекул, образующих рассматриваемый нанокластер, в предположении, что одна из молекул M_0 является полярной, а две другие M_1 и M_2 не имеют дипольных моментов. Уравнение для определения суммарной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} E(M_0, M_1, M_2) &= \\ &= - [E_{\text{disp}}^c(M_0, M_1) + E_{\text{disp}}^c(M_0, M_2) + E_{\text{disp}}^c(M_1, M_2)] - \\ &\quad - [E_{\text{ind}}^c(M_0) + E_{\text{ind}}^c(M_1) + E_{\text{ind}}^c(M_2)]. \quad (15) \end{aligned}$$

Энергия $E(M_0, M_1, M_2)$ является функцией двух переменных R и R_d , расположенных на оси, на которой находятся ц.м. всех трех молекул. Такая геометрия позволяет исследовать энергию взаимодействия двух одинаковых бездипольных молекул M_1, M_2 с молекулой M_0 . В этом случае расстояние R_d между двумя молекулами можно считать фиксированным и тем самым свести функции дисперсионных и индукционных энергий к одной

переменной R . Кроме того, в такой постановке задачи можно провести анализ энергий в двухмолекулярных системах M_0, M_1 и M_0, M_2 , которые находятся в электростатическом поле молекул M_2 или M_1 соответственно. Интерес представляет изучение энергии взаимодействия в системе M_0, M_1 , поскольку дисперсионная энергия взаимодействия молекул зависит только от переменной R , которую будем изменять в интервале 3–5 Å. В этой системе индукционная энергия молекул M_0, M_1 зависит не только от значения индуцированных дипольных моментов этих молекул, но и от индуцированного дипольного момента молекулы M_2 . В настоящей работе был проведен расчет энергии взаимодействия в системе M_0, M_1 , находящейся в электростатическом поле молекулы M_2 . Здесь молекула полярного изомера пентена M_0 (C_5H_{10}) имеет дипольный момент 0.6 D. Молекула M_1 — это бездипольная молекула пирена ($C_{16}H_{10}$). Для расчета были определены следующие параметры: средние значения коэффициентов поляризации для молекулы пирена $\alpha_1 = 24 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ и для молекулы M_0 пентена $\alpha_0 = 12 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; энергетические параметры $J_0 = 10.8 \text{ эВ}$ и $J_1 = 8.5 \text{ эВ}$. Параметры демпфирующей функции $f_{ij}(R_{ij})$ были определены на основе условий (8). Параметры демпфирующей функции g_j^c были определены из условий (14). Результаты расчета величины функции $E_{\text{disp}}^c(M_0, M_1)$ и $E(M_0, M_1) = E_{\text{disp}}(M_0, M_1) + E_{\text{ind}}^c(M_0) + E_{\text{ind}}^c(M_1)$ приведены на рисунке. Как видно из рисунка, рассчитанная энергия дисперсионного взаимодействия $E_{\text{disp}}(M_0, M_1)$ как функция переменной R имеет вид ямы с минимумом при 3.75 Å. Глубина этой ямы в точке минимума равна -0.509 эВ . Рассчитанная

индукционная энергия $E_{\text{ind}}^c(M_0) + E_{\text{ind}}^c(M_1)$ является убывающей функцией R в интервале от 3 до 5 Å. В точке $R = 3.75 \text{ Å}$ индукционная энергия молекул M_0, M_1 равна -0.313 эВ . Суммарная энергия системы молекул M_0, M_1 в поле молекулы M_2 как функция R также имеет вид ямы с минимумом при $R = 3.75 \text{ Å}$ и значением энергии в минимуме, равным -0.802 эВ . Для исследования влияния электростатического поля молекулы M_2 на энергию взаимодействия молекул M_0, M_1 в трехмолекулярном нанокластере была рассчитана энергия взаимодействия молекул в нанокластере, содержащем только две молекулы M_0, M_1 с параметрами, аналогичными параметрам M_0, M_1 в трехчастичном нанокластере. Численный анализ показал, что дисперсионная энергия взаимодействия молекул M_0, M_1 в двухчастичном нанокластере как функция расстояния R между центрами масс молекул M_0, M_1 в том же интервале R совпадает с функцией дисперсионной энергии молекул M_0, M_1 трехчастичного нанокластера. Однако индукционная энергия молекул M_0, M_1 в двухчастичном нанокластере из-за отсутствия внешнего поля оказалась значительно меньше значения индукционной энергии молекул M_0, M_1 в трехчастичном нанокластере. Полная энергия взаимодействия молекул в двухчастичном нанокластере как функция R имеет вид ямы с минимумом при $R = 3.75 \text{ Å}$ и значением энергии -0.535 эВ . Увеличение энергии взаимодействия молекул M_0, M_1 в трехчастичном нанокластере в сравнении с энергией взаимодействия этих молекул в двухчастичном нанокластере объясняется влиянием электростатического поля молекулы M_2 и взаимной индукцией молекул M_0, M_1 и M_2 .



Дисперсионная энергия молекул M_0, M_1 , рассчитанная по формуле (7), как функция расстояния между ц. м. этих молекул (верхняя кривая). Сумма дисперсионной энергии молекул M_0, M_1 и индукционных энергий молекул M_0 и M_1 , рассчитанная по формулам (7) и (13), как функция R (нижняя кривая)

Заключение

В представленной работе исследуется энергия взаимодействия трех нейтральных молекул, образующих нанокластер. Предполагается, что одна молекула (M_0) из трех имеет дипольный момент, а две другие (M_1 и M_2) являются неполярными. Предполагается также, что взаимодействие каждой пары молекул в нанокластере определяется дальнедействующими силами притяжения и силами отталкивания на малых расстояниях, меньших или равных сумме размеров Ван-дер-Ваальса. Рассматривается специальная геометрия нанокластера в предположении, что ц. м. всех трех молекул лежат на одной оси. Энергия взаимодействия молекул в таком нанокластере определяется суммой дисперсионных энергий взаимодействия каждой пары молекул и суммой индукционных энергий молекул. Для расчета этих энергий были получены аналитические выражения как функции расстояния R и R_d между ц. м. молекул M_0 и M_1 или M_1 и M_2 соответственно. Анализ этих функций показал значительную величину индуцированных дипольных моментов из-за взаимной индукции молекул, что вносит существенный вклад в индукционную энергию каждой молекулы. В работе развит метод определения демпфирующих функций, учитывающих вклад сил отталкивания. Полученные аналитические выражения для энергий взаимодействия молекул в трехмолекулярном нанокластере могут быть применены для анализа энергии взаимодействия в двухмолекулярном нанокластере, находящимся во внешнем поле третьей молекулы.

В качестве примера был рассмотрен нанокластер состоящий из молекулы полярного изомера пентена C_5H_{10} и молекулы пирена ($C_{16}H_{10}$), находящийся во внешнем электростатическом поле другой молекулы пирена. Расчет показал, что энергия взаимодействия молекул двух молекулярного нанокластера увеличивается в 1.5 раза, если этот кластер оказывается в поле индуцированного дипольного момента внешней молекулы пирена. В рассматриваемом нами трехмолекулярном нанокластере вклад в энергию взаимодействия дают не только дисперсионные энергии, но и индукционные энергии молекул, зависящие от индуцированных дипольных моментов. В случае трехчастичного нанокластера, содержащего две неполярные молекулы в поле полярной, приводит к существенному увеличению индукционной

энергии всех трех молекул. Этот результат следует из существенного возрастания индуцированных дипольных моментов молекул в трехчастичном нанокластере в сравнении с двухчастичным за счет увеличения взаимной индукции. Вклад индукционной энергии сравним с вкладом дисперсионной энергии, если в нанокластере имеется одна полярная и две или более неполярных молекул.

Список литературы

1. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.; Л., 1955.
2. Цирельсон В.Г. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М., 2010.
3. Atkins P.W. Molecular Quantum Mechanics. Second Ed. Oxford University Press, 1982.
4. Гельман Г. Квантовая химия. М., 2012.
5. Stone A.J. The Theory of Intermolecular Forces. Oxford, 1997.
6. Gordon M.S., Smith Q.A., Peng Xu, Slipchenko L.V. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1984. **80**. P. 3726.
7. Tang K.T., Toennies J.P. // J. Chem. Phys. 1984. **80**. P. 3726.
8. Tang K.T. // Chem. Phys. Lett. // Chem. Phys. 1973. **20**. P. 238.
9. Комаров В.В., Попова А.М., Стуреико И.О. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 5. С. 3. (Komarov V.V., Popova A.M., Stureiko I.O. // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**, N 5. P. 339.)
10. Komarov V.V., Popova A.M., Jungclas H., Schmidt L. // Z. Naturf. 2013, **68a**. P. 310.
11. Комаров В.В., Попова А.М., Шмидт Л., Юнглеас Х. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 2. С. 38. (Komarov V.V., Popova A.M., Schmidt L., Jungclas H. // Moscow University Phys. Bull. 2015. **70**, N 2. P. 119.)
12. Komarov V.V., Popova A.M., Jungclas H., Schmidt L. // Z. Naturf. 2014. **69a**. P. 629.
13. Stone A.J., Tough R.J.A. // Chem. Phys. Lett. 1984. **110**. P. 123.
14. Amos T.A., Crispin K.J. // Molecular. Phys. 1976. **31**. P. 159.
15. Van der Avoird A. // Chem. Phys. Lett. 1967. **1**. P. 24.
16. Born M., Mayer J.E. // Z. Phys. 1932. **75**. P. 1.
17. Habitz P., Tang K.T., Toennies J.P. // Chem. Phys. Lett. 1982. **85**. P. 461.
18. Bowman R.D., Hirschfelder J.D., Wahl A.C. // J. Chem. Phys. 1970. **53**. P. 2743.
19. Szalewicz K., Cote S.J., Kolos W., Bartlett R.J. // J. Chem. Phys. 1988. **89**. P. 3662.

The interaction energy of three molecules united in a nanocluster by long-range attraction forces with account for Coulomb repulsion

V. V. Komarov^{1,2}, A. M. Popova^{1,2,a}, L. Schmidt², H. Jungclas^{2,b}

¹ Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² Philipps-University. Marburg, D-06421, Germany.

E-mail: ^a am.popowa@yandex.ru, ^b jungclas.staff@uni-marburg.de.

The interaction energy of three neutral molecules that form a nanocluster is studied. It is assumed that one molecule (M_0) has a dipole moment, while the other two (M_1 and M_2) are nonpolar. The molecule interaction energy in such a nanocluster is determined by the sum of dispersion interaction energies of each

pair of molecules and the sum of inductive energies of the molecules. Analytical expressions for these energies as functions of the distance between the centers of mass of the molecules have been obtained. A method for the determination of damping functions which takes the contribution of repulsive forces into account has been developed. Analytical expressions for the molecule interaction energies for a two-molecule cluster in an external field of the third molecule have been obtained. A nanocluster consisting of a molecule of polar isomer pentene C_5H_{10} and a nonpolar molecule of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene $C_{16}H_{10}$ in the external electrostatic field of another pyrene molecule is considered. The calculation showed that the interaction energy of the two-molecule nanocluster increases by a factor of 1.5 if this cluster is in the field of the induced dipole moment of an external pyrene molecule.

Keywords: donor–acceptor nanoclusters, three-molecule nanocluster dynamics, IR irradiation, inducing processes.

PACS: 34.10.+x, 36.40.–c.

Received 4 March 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. **71**, No. 5. Pp. 476–481.

Сведения об авторах

1. Комаров Вячеслав Викторович — доктор физ-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; e-mail: am.popowa@yandex.ru.
2. Попова Анна Михайловна — доктор физ-мат наук, профессор, вед. науч. сотрудник; e-mail: am.popowa@yandex.ru.
3. Шмидт Лотар — доктор, сотрудник Филиппс-университета; e-mail: jungclas.staff@uni-marburg.de.
4. Юнгклас Хартмут — доктор, профессор, сотрудник Филиппс-университета; e-mail: jungclas.staff@uni-marburg.de.