

УДК 532.74

О ВЛИЯНИИ ГЕОМЕТРИИ ВОДОРОДНОГО МОСТИКА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ: ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ Н-СВЯЗИ

© 2010 Ю.Я. Ефимов*

*Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 27 июня 2009 г.*

Способность молекул воды формировать трехмерную сетку водородных связей во многом определяет как собственную структуру и уникальные свойства этой жидкости, так и характер взаимодействий с иными молекулами. Однако не известна зависимость энергии Н-связи от геометрии ее водородного мостика: длины $R_{O...O}$ и "нелинейности", т.е. отклонения направлений образующих эту связь группы О—Н и неподеленной пары от оптимального (углы $\varphi = \text{H—O...O}$ и $\chi = \text{—O...O}$ соответственно). Даже в методах компьютерного моделирования вклад Н-связей в суммарный потенциал не выделен, что не позволяет однозначно определять эти связи в модели и количественно анализировать характеристики их сеток. Цель данной работы — восполнить этот пробел, выразив энергию E через геометрические параметры (R , φ , χ). Качество решения контролируется согласием рассчитанных с его помощью распределений частот колебаний ОН (очень чувствительных к силе Н-связи) с формой экспериментальных спектров в широком интервале температур. На его основе рассчитаны также распределения энергий Н-связи $P(E, T)$ и углов их изгиба $P(\varphi, T)$ и $P(\chi, T)$. Показано, что основной вклад в спектры дают наиболее короткие связи, лежащие вблизи минимума потенциала $E(R)$. При этом низкочастотный склон полосы соответствует слабоизогнутым Н-связям, а центральная часть — тоже коротким, но весьма нелинейным. "Длинные" Н-связи ответственны только за известное высокочастотное крыло Волрафена вблизи 3620 см^{-1} . Эти слабые связи к тому же очень сильно изогнуты.

Ключевые слова: жидкая вода, континуальная модель, водородная связь, флуктуационная теория, геометрия, потенциал, колебательные спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывная модель (continuum model) [1] предполагает, что в воде нет дискретных сортов ассоциатов (мономеров, димеров и т.п.). Основу ее структуры определяет трехмерная сетка Н-связей, различающихся геометрическими параметрами водородных мостиков О—Н...О и энергиями связи E . Давно известно, что частота максимума широких полос колебаний О—Н в различных системах (не только водных) коррелирует со средней энергией Н-связей в системе [2]. Оказывается, это верно и для каждой конкретной водородной связи, т.е. широкая спектральная полоса является совокупностью множества узких линий. Частота каждой из них $\nu_{\text{ОН}}$ однозначно определяет энергию Н-связи E , в которую вовлечена данная группа О—Н [3]. Форма статистического распределения этих частот и даже ее очень характерная температурная эволюция прекрасно описываются простой Больцмановской формулой [4]

$$P(\nu, T) = Q^{-1}(T) W(\nu) \exp[-E(\nu) / (kT)]. \quad (1)$$

Здесь $Q(T)$ — статистический интеграл (статсумма), нормирующий распределение $P(\nu, T)$;

* E-mail: efimov@kinetics.nsc.ru

$W(\nu)$, вырожденность состояний с частотой ν — доля всех в принципе возможных геометрических конфигураций водородного мостика, порождающих данную частоту ν . Фактическая реализуемость таких конфигураций при температуре T определяется экспонентой $\exp[-E(\nu)/(kT)]$. Сравнение экспериментальных спектров колебаний О—Н воды при нескольких температурах позволило в явном виде найти связь E и W с частотой ν_{OH} , причем обе входящие в (1) функции $E(\nu)$ и $W(\nu)$ действительно оказались не зависящими от температуры. В результате впервые в рамках единой теории были количественно описаны существенно разные по форме спектры ИК поглощения и комбинационного рассеяния молекул HOD в D₂O при постоянной плотности во всем изученном интервале температур [5, 6]. Это является веским свидетельством в пользу непрерывной модели строения воды.

Успех теоретического описания формы и температурной эволюции статистического распределения частот ν_{OH} позволяет предположить, что и вероятность реализации водородного мостика с геометрией (R, φ, χ) можно описать аналогичным выражением

$$P(R, \varphi, \chi, T) = Q^{-1}(T) W(R, \varphi, \chi) \exp[-E(R, \varphi, \chi)/(kT)]. \quad (2)$$

Однако, если в [5, 6] вырожденность Н-связей $W(\nu)$, которые порождают в спектре частоту ν_{OH} , была "вещью в себе" и находилась из эксперимента, то в (2) ее аналог может быть однозначно определен как элемент объема в пространстве конфигураций, $W(R, \varphi, \chi) = 4\pi R^2 \sin(\varphi) \sin(\chi)$ [7]. Он определяет чисто геометрическую вероятность для протонодонорной группы ОН одной молекулы воды встретить акцептор протона О другой молекулы на расстоянии $R_{\text{O...O}}$, если углы отклонения направления группы О—Н и неподеленной пары кислорода от идеальной (линейной) конфигурации водородного мостика составляют φ и χ соответственно. Заданная таким образом вырожденность конкретной конфигурации водородного мостика, разумеется, не зависит от энергии связи. Последняя определяет полную вероятность реализации такой конфигурации при температуре T множителем $\exp[-E(R, \varphi, \chi)/(kT)]$, как и в формуле (1). В результате задача сводится к нахождению такого вида $E(R, \varphi, \chi)$, который позволил бы с учетом известных $W(\nu)$ и $E(\nu)$, воспроизвести в компьютерном эксперименте форму и температурную эволюцию реальных спектров при переборе всевозможных троек параметров (R, φ, χ) с весом $W(R, \varphi, \chi) \cdot \exp[-E(R, \varphi, \chi)/(kT)]$. Строгое решение было найдено только для однопараметрических потенциалов $E(R)$ или $E(\varphi)$, в терминах которых первоначально формулировалась эта задача [8]. Уже в случае двух параметров (R, φ) [7] она становится некорректной обратной задачей поиска $\nu_{\text{OH}}(R, \varphi)$, включающей решение интегрального уравнения вида

$$\iint_{(R, \varphi): \nu \leq \nu_{\text{OH}}} W(R, \varphi) dR d\varphi = \int_0^{\nu_{\text{OH}}} W(\nu) d\nu. \quad (3)$$

При разумных упрощениях в [7] удалось получить искомую зависимость как для $E(R, \varphi)$, так и для альтернативного потенциала $E(\varphi, \chi)$. Данная работа завершает серию [7, 8] решением полной задачи о трехпараметрическом потенциале водородной связи.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Как и в [7], влияние длины водородной связи R и обоих углов ее изгиба φ и χ на низкочастотный сдвиг частоты ν_{OH} относительно невозмущенного ("мономерного") значения $\nu_u = 3707 \text{ см}^{-1}$ будем считать мультипликативным,

$$(\nu_u - \nu_{\text{OH}}) = \Phi(R) \cdot F(\varphi) \cdot f(\chi), \quad (4)$$

а радиальную зависимость $\Phi(R)$ заимствуем из эмпирической корреляции [9], где R выражено в ангстремах, а частоты в (4) — в обратных сантиметрах:

$$\Phi(R) = 2,222 \cdot 10^7 \exp(-3,925R). \quad (5)$$

Зависимости $F(\varphi)$ и $f(\chi)$ должны быть функциями, монотонно спадающими от единицы до нуля при увеличении соответствующего угла от нуля (линейная водородная связь) до предельных значений φ_{lim} и χ_{lim} , приводящих к разрыву этой связи и образованию новой. В частности, для линейных Н-связей в жидкости формула (4) предписывает уменьшение сдвига частоты с удли-

нением связи, известное из опыта для кристаллов [10, 9]. Отклонение направления группы О—Н и неподеленной пары от "линейной" геометрии приводит к дальнейшему ослаблению связи и уменьшению этого сдвига, монотонно приближая ν_{OH} к частоте колебаний свободной группы О—Н $\nu_u = 3707 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку уже в случае двухпараметрического потенциала не удалось найти строгого решения $\nu(\varphi, \chi)$ обратной задачи [7], то здесь мы и не пытаемся решать трехпараметрический аналог интегрального уравнения (3). Вместо этого, ориентируясь на форму ранее найденных угловых зависимостей (рис. 1, а), постараемся наиболее просто задать вид их функциональной зависимости с минимумом параметров (два):

$$F(\varphi) = 1 / [1 + (\varphi / \sigma)^n], \quad (6a)$$

$$f(\chi) = 1 / [1 + (\chi / 2\sigma)^n], \quad (6b)$$

и далее уточнять их, решая **прямо** задачу выражения ν через (R, φ, χ) в (4) так, чтобы достигнуть наилучшего согласия рассчитываемой функции $W(\nu)$ с известной из опыта. Удвоенный параметр "ширины" 2σ для углов χ в (6b) соответствует различию ранее найденных без учета R кривых 2 (для φ) и 3 (для χ) на рис. 1, а, а физически отражает бóльшую чувствительность водородной связи к ориентации группы О—Н, чем неподеленной пары. (Легко заметить, что при $n = 2$ кривые (6) дают лорентцевский контур.)

Для расчета функции $W(\nu)$ при заданных n и σ мы равномерно перебирали более миллиона троек параметров (R, φ, χ) в интервалах $R_{\min} \leq R \leq R_{\lim}$, $0 \leq \varphi, \chi \leq \pi/2$. Самая короткая Н-связь с длиной $R_{\min} = 2,6857 \text{ \AA}$ по формулам (4) и (5) при $F(\varphi) = f(\chi) = 1$ (т.е. $\varphi = \chi = 0$) соответствует низкочастотной границе спектра колебаний О—Н, $\nu_{\min} = 3120 \text{ см}^{-1}$, предельные углы изгиба Н-связи φ_{\lim} и χ_{\lim} для простоты приняты равными $\pi/2$. Значение предельной длины Н-связи $R_{\lim} \approx 3,1 \text{ \AA}$, принятое в [7, 8], уточняли в ходе расчетов. Для каждой тройки (R, φ, χ) по формуле (4) вычисляли соответствующую ей частоту ν_{OH} , и к отнесенному к ней элементу дискретного массива $W[\nu_i]$ добавляли вклад этой тройки $\Delta W_i = R^2 \sin(\varphi) \sin(\chi)$ в суммарную вырожден-

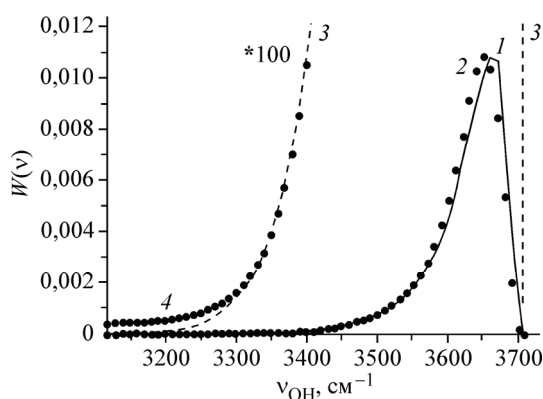
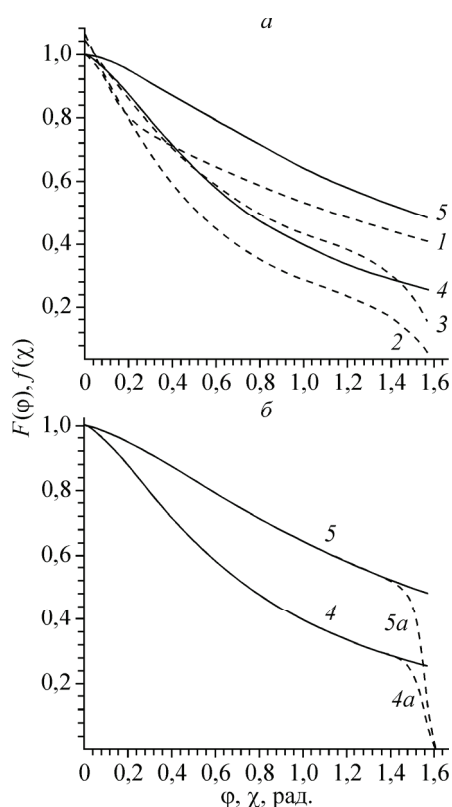


Рис. 1 (слева). Угловые факторы ослабления Н-связи $F(\varphi)$ и $f(\chi)$, множители формулы (4).

а) Штриховые линии заимствованы из [7] как $\sqrt{F_1}(\varphi)$ для зависимости $\nu(R, \varphi)$ (кривая 1) и как $F(\varphi)$ и $f(\chi)$ для зависимости $\nu(\varphi, \chi)$ без учета влияния R (кривые 2 и 3). Сплошные кривые 4 и 5 рассчитаны согласно формулам (6) с $n = 1,45$ и $\sigma = 0,75$; б) Кривые 4 и 5 из рис. 1, а (сплошные) и их модификация выражением (7) (штрих)

Рис. 2 (справа). Функция вырожденности конфигураций Н-связи, порождающих в спектре частоту ν_{OH} :

1 — наш расчет (см. текст), 2 — полученная из экспериментальных спектров $W(\nu)$, 3 и 4 — они же, умноженные на 100 для улучшенного отображения области низких частот

ность состояний, порождающих частоту $\nu_{\text{OH}} = \nu_i \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Разумеется, к этому же элементу массива $W[\nu_i]$ в процессе счета добавляли вклады от других троек (R, φ, χ) , чьи вычисленные частоты ν_{OH} оказывались в интервале $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ относительно центра i -го "ящика", ν_i .

Одновременно с $W(\nu)$ в том же тройном цикле программы (по R, φ и χ) вычисляли статистические распределения частот $P(\nu)$ и углов $P(\varphi)$ и $P(\chi)$. Для этого также заводи соответствующие массивы (последовательности "ящиков") $P[\nu_i], P[\varphi_i], P[\chi_i]$, пополняемые произведениями ΔW_i на энергетическую вероятность реализации данной конфигурации при температуре T , $\exp[-E(R, \varphi, \chi)/(kT)]$. Необходимую для этого энергию водородной связи $E(R, \varphi, \chi)$ (в кДж/моль) вычисляли из найденной частоты ν_{OH} по найденной в [11] формуле:

$$E(x) = -0,07x + 0,000104x^2 - 0,493 \cdot 10^{-6}x^3 + 0,1224 \cdot 10^{-8}x^4 - 0,828 \cdot 10^{-12}x^5; \quad (7)$$

$$x = 3707 - \nu_{\text{OH}} (\text{см}^{-1}).$$

Неплохое согласие рассчитанной функции $W(\nu)$ (рис. 2, линии) с полученной в [11] на основе эксперимента [12] (точки) достигнуто при $n = 1,45$, $\sigma = 0,75$ в формулах (6). При этом предельную длину R_{lim} Н-связи пришлось уменьшить на $0,05 \text{ \AA}$ до $3,05 \text{ \AA}$. Соответствующие кривые $F(\varphi)$ и $f(\chi)$ изображены сплошными линиями на рис. 1, а. Однако, в отличие от кривых 2 и 3, полученных в [7] без учета роли R , они не обращаются в нуль при стремлении φ и χ к предельному значению. В результате и рассчитанные распределения углов $P(\varphi)$ и $P(\chi)$ тоже не стремятся к нулю при $\pi/2$. Этот недостаток легко исправить, умножив угловые факторы ослабления Н-связи (6) на функцию, не искажающую их вид в основной области значений, но резко уменьшающуюся вблизи $\pi/2$:

$$G(\alpha) = \exp[-(\alpha / \sigma_G)^m], \quad \alpha = \varphi \text{ и } \chi, m = 50, \sigma_G = 1,56. \quad (8)$$

Модифицированные таким образом функции $F(\varphi)$ и $f(\chi)$ изображены на рис. 1, б штрихованными кривыми 4а и 5а и использованы во всех дальнейших расчетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость частоты колебаний О—Н молекулы воды ν_{OH} от геометрии водородного мостика (формула (4) с учетом (5) и (6)) изображена на рис. 3, а ее радиальная составляющая (при $\varphi = \chi = 0$, линейная Н-связь) — сплошной линией на рис. 4. Ввиду (5) она описывается формулой

$$\nu_{\text{OH}}(R) = 3707 - 2,222 \cdot 10^7 \exp(-3,925R). \quad (9)$$

На рис. 4 штриховой линией показана также энергия Н-связи E как функция ее длины R , полученная подстановкой (9) в (7). Из этого рисунка видно, что как частота ν_{OH} , так и энергия при

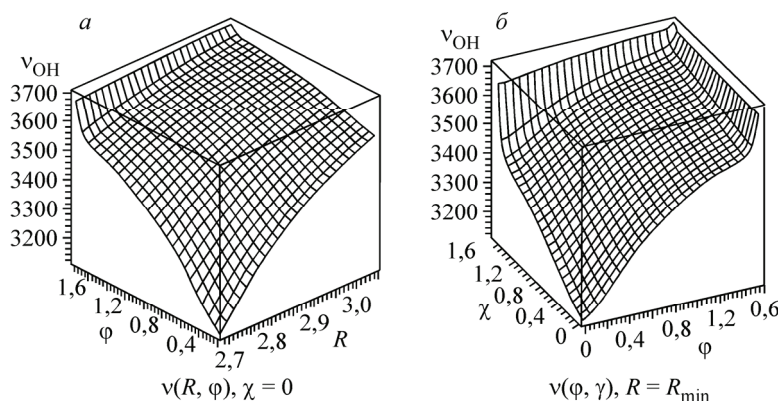
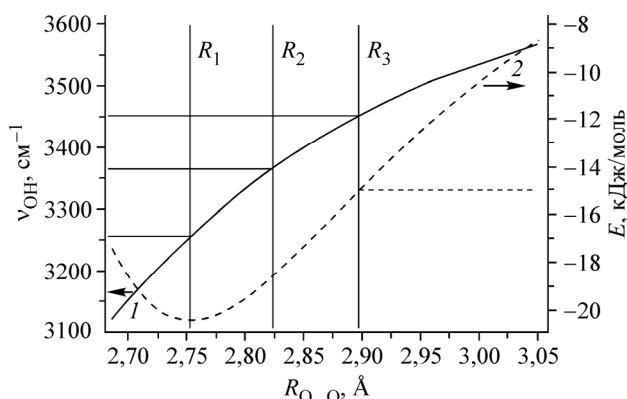


Рис. 3. Зависимость частоты колебаний О—Н молекулы воды ν_{OH} от геометрии водородного мостика: его длины $R_{\text{O...O}}$ и угла φ при $\chi = 0$ (а) и от обоих углов φ и χ при $R_{\text{O...O}} = R_{\text{min}}$ (б). Вычислено по формуле (4) с учетом (5)—(8)

Рис. 4. Зависимость частоты колебаний О—Н, рассчитанная по формуле (9) (сплошная кривая, левая ось ординат), и энергии линейной водородной связи (формула (7) с учетом (9): штрих, правая ось ординат) от длины этой связи $R_{O...O}$ при $\varphi = \chi = 0$



максимальной длине $R_{lim} = 3,05 \text{ \AA}$ Н-связи, когда происходит ее разрыв, далеко не достигают своих предельных значений 3707 cm^{-1} и 0 кДж/моль соответственно, как было бы в газе. В плотноупакованной жидкости слабая связь разрывается гораздо раньше, и освободившаяся О—Н группа переключается на более удачно расположенного соседа. В отсутствие невыгодных "длинных" Н-связей все высокочастотное крыло спектра при $\nu_{OH} > 3550 \text{ cm}^{-1}$ обеспечивается сильно изогнутыми водородными связями (см. рис. 3) с энергией, большей -9 кДж/моль (см. рис. 4).

Статистические распределения частот, рассчитанные для трех температур от 10 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, изображены сплошными линиями на рис. 5, а вместе с полученными в [11] из экспериментальных спектров ИК поглощения [12]. Практически такова же температурная эволюция распределений $P(\nu, T)$, полученных из спектров КР [5]. Учитывая неординарный характер изменения формы спектральных контуров, полученное согласие можно считать неплохим. Рис. 5, б показывает вычисленные распределения углов $P(\varphi)$ и $P(\chi)$, а рис. 5, в — распределения энергий Н-связи при тех же температурах.

Все четыре рассчитанные характеристики демонстрируют более или менее выраженное бимодальное поведение: наличие двух областей значений частот, углов изгиба и энергий водородных связей. Именно этот факт, впервые обнаруженный в спектрах комбинационного рассеяния молекул НОД, оправдывал двухструктурную модель строения воды. В некоторых ее

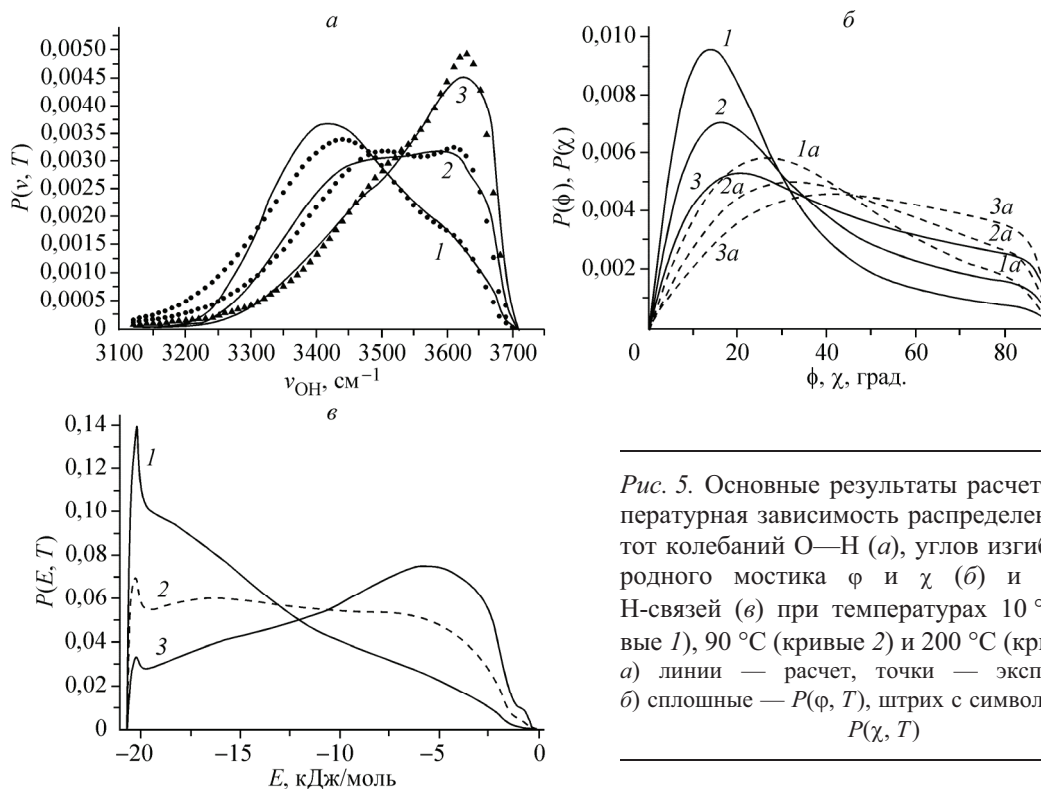


Рис. 5. Основные результаты расчетов: температурная зависимость распределений частот колебаний О—Н (а), углов изгиба водородного мостика φ и χ (б) и энергий Н-связей (в) при температурах $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 1), $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 2) и $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 3). а) линии — расчет, точки — эксперимент; б) сплошные — $P(\varphi, T)$, штрих с символом 'а' — $P(\chi, T)$

вариантах группы О—Н делились на участвующие в водородной связи и свободные, "мономерные", а температурная трансформация спектрального контура объяснялась разрывом Н-связей, т.е. "перекачкой" между двумя сортами с фиксированными параметрами. Однако в такой интерпретации полоса колебаний свободных групп О—Н, согласно всему опыту спектроскопии, должна быть гораздо уже и располагаться на более высокой частоте, а полоса Н-связанных групп О—Н не должна смещаться, но лишь уменьшаться по интенсивности с ростом температуры. Наши расчеты являются серьезным аргументом в пользу непрерывной модели воды, поскольку в них изначально заложены **непрерывные** статистические распределения геометрических параметров водородных мостиков и **монотонный** закон их изменения с температурой. Места для дискретных сортов групп О—Н или молекул попросту не остается.

Из рис. 5, б видно, что с ростом температуры распределения $P(\varphi)$ и $P(\chi)$ уширяются, а их максимумы смещаются к большим углам. Растет также доля сильно изогнутых водородных связей. Все отмеченное гораздо сильнее выражено для углов отклонения от оптимальной геометрии неподеленной пары (штрихованные кривые 1а—3а), чем группы О—Н (сплошные кривые 1—3). Это объясняется более резкой зависимостью энергии Н-связи от ориентации группы О—Н.

При низких температурах в воде превалируют сильные "льдоподобные" водородные связи с энергией около 20 кДж/моль, доля более слабых связей монотонно уменьшается при стремлении E к нулю (кривая 1 на рис. 5, в). При 200 °С ситуация меняется на обратную, и больше всего слабых Н-связей с энергией ≈ 6 кДж/моль (кривая 3). Интересно, что при 100 °С все энергии от 6 до 20 кДж/моль представлены практически с равным весом (кривая 2 рассчитана для $T = 90$ °С, где есть экспериментальные спектры, см. рис. 5, а). Наличие острого максимума распределения $P(E)$ и его резкому обрыву при -21 кДж/моль вряд ли стоит придавать большое значение. Обрыв вызван тем, что в используемом потенциале просто нет энергий, меньших -21 кДж/моль (см. рис. 4), а однозначная зависимость $E(v)$ в (7) формально приводит к стремлению $P(E)$ к бесконечности при E_{\min} ввиду $P(E) = P(v)/|\partial E/\partial v|$, поскольку производная $|\partial E/\partial v|$ в этой точке обращается в нуль. Однако функция $P(E)$ не расходится, что подтверждает и наш расчет по дискретным интервалам E . Не исключено, что левее минимума "истинная" энергия водородной связи $E_H(v)$ как энергия притяжения с дальнейшим уменьшением частоты также продолжит уменьшаться. Сам наблюдаемый минимум обусловлен растущим отталкиванием $E_a(R_{O...O})$ двух атомов кислорода, возможно, при их чрезмерном сближении (ближе, чем во льду) в плотных микрообластях жидкости. Это взаимодействие не изменяет частоту ν_{OH} , которая по-прежнему коррелирует с $E_H(v)$, но его энергия $E_a(R)$ как слагаемое влияет на вероятность реализации данной конфигурации в экспоненте формул (1) и (2). При этом никакого пика на левом крыле распределений $P(E_H)$ не будет.

Интересную информацию можно получить, вычисляя изображенные на рис. 5 распределения отдельно для коротких и длинных водородных связей. К первой группе отнесем связи вблизи минимума энергии, имеющие длину меньше $R_2 = 2,823 \text{ \AA}$ (см. рис. 4). На рис. 6 они помечены символом а. Ко второй — все остальные, с $R_{O...O} > R_2$, помечены символом б. Расчет проведен для двух температур: $T_1 = 50$ °С (кривые 1) и $T_2 = 300$ °С (кривые 2). Вторая температура — максимальная, для которой нам еще удалось найти в литературе экспериментальные спектры для воды в жидком состоянии, т.е. с плотностью $\rho \sim 1 \text{ г/см}^3$, см. [5].

Из рис. 6, а видно, что при обеих температурах основной вклад в спектральный контур дают более короткие водородные связи, хотя при 300 °С вклад длинных связей заметно растет. Таким образом, преимущество в энергии (экспонента в формулах (1) и (2)) для коротких связей подавляет большую вырожденность $W \sim R^2$ длинных. Существенное различие этих двух групп проявляется в том, что спектральный контур, соответствующий коротким связям, с ростом температуры резко смещается к высоким частотам (кривые 1а и 2а), тогда как для длинных связей он остается на месте (кривые 1б и 2б). Последние формируют то самое высокочастотное плечо в спектрах комбинационного рассеяния, которое послужило основанием двухструктурных моделей. Поскольку им соответствует энергия всего 3–4 кДж/моль (кривые 1б и 2б на

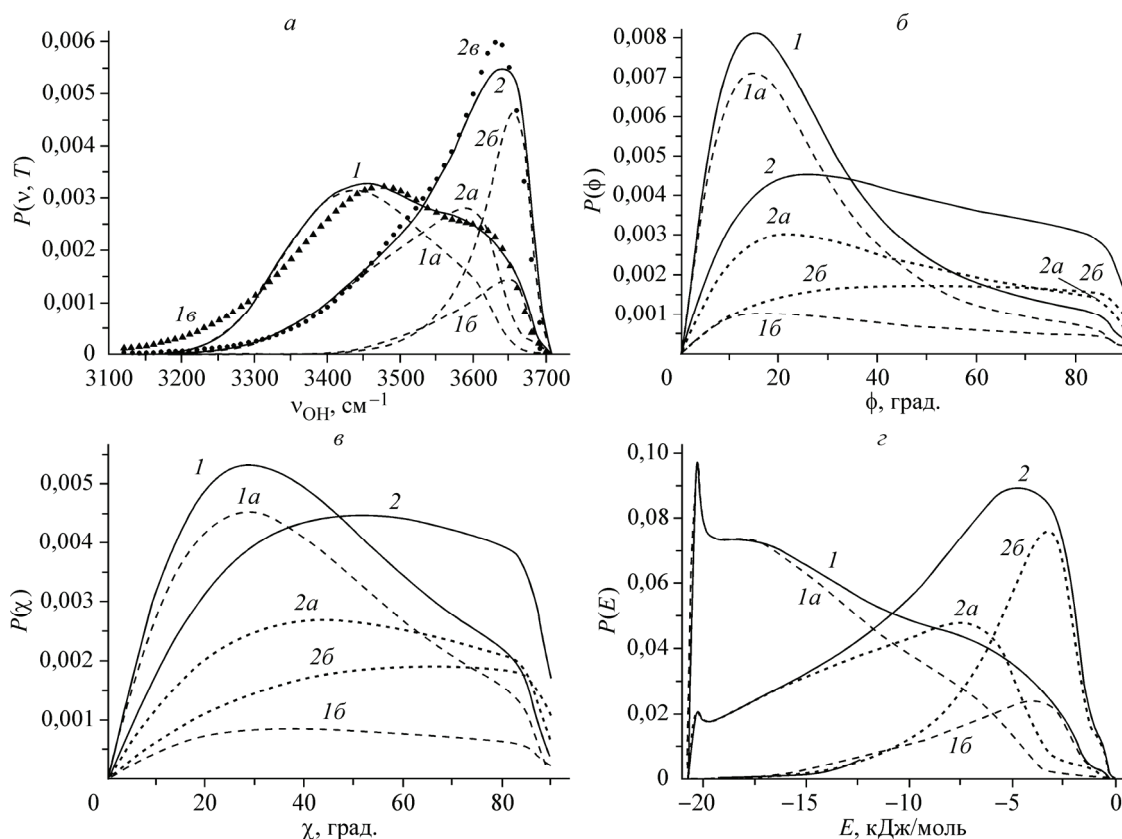


Рис. 6. Температурная зависимость распределений частот колебаний О—Н (а), углов отклонения группы О—Н ϕ (б) и неподеленной пары χ (в) относительно линейной конфигурации Н-связи, а также энергий Н-связей (z) при температурах 50 °С (кривые 1) и 300 °С (кривые 2).

Штрихованные контуры с символами а и б относятся к коротким и длинным водородным связям соответственно (см. текст), сплошные кривые 1 и 2 — их сумма. Точки 1в и 2в на рис. 6, а соответствуют экспериментальным распределениям частот $P(\nu_{OH}, T)$

рис. 6, z), условно их можно отнести к подклассу слабых водородных связей. Нельзя не отметить, что и для этих температур рассчитанные суммарные спектры (сплошные линии на рис. 6, а) хорошо согласуются с экспериментом (точки).

Сравнение водородных связей по степени их нелинейности (см. рис. 6, б и в) свидетельствует, что короткие связи приобретают дополнительное преимущество перед длинными благодаря меньшей изогнутости (кривые 1а и 2а по сравнению с 1б и 2б). При 300 °С (кривые 2б) вероятность встретить длинную связь даже растет с увеличением ее изгиба. Таким образом, большинство слабых водородных связей в воде характеризуются не только большой длиной, но и большой нелинейностью. Совместно эти два фактора объясняют чрезвычайно малую энергию большей их части (кривые 2 на рис. 6, z). Вместе с тем крылья распределений $P(E)$ длинных Н-связей простираются до -17 кДж/моль, что делает достаточно условным выделение их в отдельный класс по критерию силы связи.

Мы видели, что при всех достигнутых в опыте температурах вероятность реализации водородного мостика с заданной геометрией в первую очередь определяется его энергией. Однако чисто умозрительно, при стремлении температуры к бесконечности (когда все возможные энергии становятся равновероятными) должна начать превалировать вырожденность состояний. И действительно, рассчитанная для двух рассмотренных выше групп Н-связей функция $W(\nu)$ (в которую превращается спектр частот $P(\nu)$ при $T \rightarrow \infty$) демонстрирует явное преобладание длинных Н-связей (кривая 1б против 1а на рис. 7, а). Более детальное разбиение шкалы расстояний на четыре интервала (см. R_1, R_2, R_3 на рис. 4) показывает (см. рис. 7, б), что доминирую-

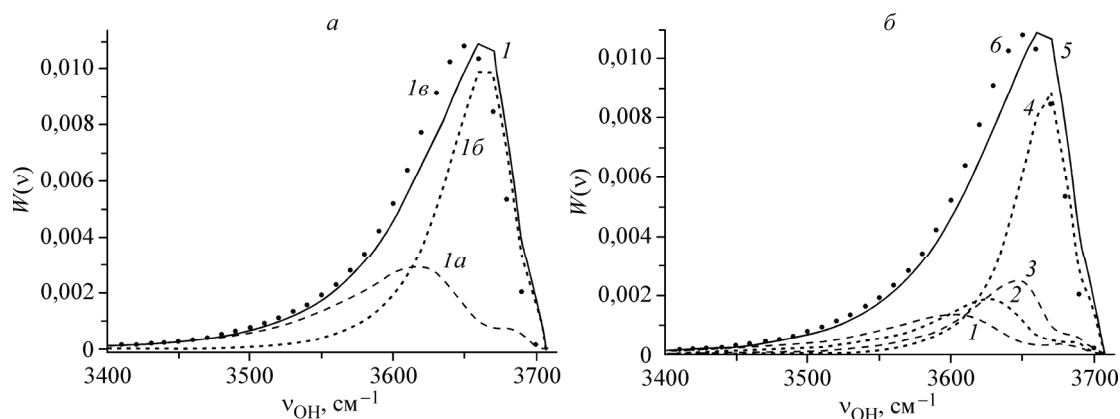


Рис. 7. Функция вырожденности конфигураций $W(v)$, рассчитанная для различных по длине групп Н-связей:

а) кривая 1а для $R_{O...O} < R_2$, кривая 1б для $R_{O...O} > R_2$ (см. рис. 4). Сплошная 1 — их сумма. Точки 1е — полученные из эксперимента функции $W(v)$; б) то же, что на рис. 7, а, но с более детальным разбиением Н-связей по длинам, см. границы интервалов R_1, R_2, R_3 на рис. 4. Кривая 5 — сумма контуров 1—4; точки 6 — эталонная $W(v)$ (кривая 1е на рис. 7, а)

щими становятся Н-связи с длинами выше $R_3 = 2,892 \text{ \AA}$ и энергиями, большими -15 кДж/моль . Как и следовало ожидать, чем длиннее Н-связи, тем больше их вклад в вырожденность состояний (кривые 1—3).

ВЫВОДЫ

В аналитическом виде получена зависимость частоты колебаний группы О—Н молекулы воды и энергии Н-связи, в которую она вовлечена, от основных геометрических параметров водородного мостика О—Н...О. Рассчитанные на их основе распределения валентных частот хорошо согласуются с экспериментальными в широком интервале температур. Вычислены функции распределения углов изгиба Н-связей в жидкой воде. Проанализирована роль длины водородной связи в формировании этих распределений. Результаты могут быть использованы при анализе свойств компьютерных моделей воды, в том числе для количественного описания присутствующих в ней водородных связей и воссоздания колебательного спектра, соответствующего данной модели.

Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 04-03-32560 и 07-03-32560.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. — 1933. — **1**. — P. 515 — 548. Бернал Дж., Фаулер Р. // Успехи физ. наук. — 1934. — **14**. — С. 586 — 644.
2. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964.
3. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Farad. Discuss. Chem. Soc. — 1988. — **85**. — P. 117 — 123.
4. Жуковский А.П. // Журн. структур. химии. — 1976. — **17**. — С. 931 — 932.
5. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Molec. Phys. — 2003. — **101**. — P. 459 — 468.
6. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Ibid. — 2004. — **102**. — P. 1407 — 1414.
7. Ефимов Ю.Я. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 4. — С. 729 — 738.
8. Ефимов Ю.Я. // Там же. — 2008. — **49**, № 2. — С. 265 — 273.
9. Ефимов Ю.Я. // Там же. — 1991. — **32**, № 6. — С. 72 — 80.
10. Falk M. Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions / Ed. W.B. Adams et al. — Princeton: Electrochem. Soc. Inc., 1975. — P. 19 — 41.
11. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 3. — С. 532 — 539.
12. Palamarev H., Georgiev G. // Mol. Struct. — 1996. — **378**. — P. 237 — 248.