

УДК 532.74

О ВЛИЯНИИ ГЕОМЕТРИИ ВОДОРОДНОГО МОСТИКА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ: ПРОСТЕЙШИЕ МОДЕЛИ ПОТЕНЦИАЛА Н-СВЯЗИ

© 2008 Ю.Я. Ефимов*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 15 июня 2007 г.*

В развитие флуктуационной теории водородной связи предложен подход, позволяющий связать форму полос колебательных спектров со статистическим распределением геометрических параметров водородного мостика O—H...O, порожденным флуктуациями локального окружения молекул в жидкости. Рассмотрена возможность установления этой связи как на основе исключительно данных спектроскопии, так и с привлечением известных эмпирических корреляций с результатами структурных исследований. Проверены две простейшие из предлагавшихся в литературе идеи объяснения аномального уширения спектральных полос ассоциированных жидкостей: о доминирующем влиянии на частоту OH-колебаний длины Н-связи $R_{O...O}$, либо угла ее изгиба $\varphi(H-O...O)$. Показано, что каждая из этих гипотез способна описать экспериментальные спектры и их температурную зависимость. Однако необходимая для этого взаимосвязь между геометрическими параметрами и частотой противоречит ряду эмпирических фактов, что свидетельствует о недостаточности однопараметрических потенциалов для количественного описания Н-связи в жидкостях. Предложен способ конструирования и проверки более сложных потенциалов, содержащих все геометрические параметры водородного мостика, влияющие на энергию Н-связи.

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

ВВЕДЕНИЕ

Проблема структуры жидкой воды и интерпретации ее колебательных спектров имеет более чем вековую историю, ей посвящены тысячи научных публикаций (см. обзор [1]). На сегодня доминирующими являются две группы моделей строения воды. Смешанная модель (mixture) исходит еще к Рентгену [2] и в разных модификациях представляет воду как смесь различных ассоциатов (мономеров, димеров, малых кластеров и т.д.). Обязательным атрибутом смешанной модели являются разорванные водородные связи (см., например, [3, 4]). Непрерывная модель (continuum), напротив, трактует ее скорее как "полимер" с флуктуирующей во времени структурой. Его строение определяет непрерывная трехмерная сетка водородных связей, различающихся своими геометрическими параметрами, энергией и частотами колебаний вовлеченных осцилляторов. К основоположникам этой модели можно отнести Бернала и Фаулера [5] и Лэнгмюра, образно сравнившего океан с одной макромолекулой. Историю и детальную трактовку этой модели можно найти, например, в [6, 7].

Математический аппарат смешанной модели гораздо более прост; возможно, поэтому ее больше любят химики и экспериментаторы. Так, в рейтинг первой десятки мировых научных достижений 2004 г. [8] включена работа интернационального коллектива ученых [9], исповедующих смешанную модель. Однако основной вывод авторов о том, что половина водородных

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

связей в воде разорвана и продолжает рваться с повышением температуры, противоречит как ряду надежно установленных экспериментальных фактов, так и результатам компьютерного моделирования. В частности, он не согласуется с формой колебательных спектров и ее температурной зависимостью. Причина заключается, по-видимому, в том, что совершенно правильные результаты эксперимента (уменьшение средней энергии водородных связей в расчете на молекулу с ростом температуры) авторы интерпретируют как вызванный нагреванием разрыв части водородных связей, тогда как оставшиеся связи по-прежнему столь же сильны, как во льду. Другой альтернативы в канонической смешанной модели просто нет: нагрев должен приводить к перераспределению концентраций различных сортов объектов с фиксированными свойствами.

В терминах непрерывной модели эти же эксперименты качественно объясняются не разрывом отдельных, а ослаблением всех Н-связей воды, составляющих единый статистический ансамбль. Более того, теория, основанная на непрерывной модели, уже позволила *количественно* описать форму экспериментальных спектров комбинационного рассеяния [10, 11] и инфракрасного поглощения [12, 13] от 0 до 200 °С, объяснить причину их резко различного поведения и рассчитать вклад водородных связей в основные термодинамические функции [14]. Следует отметить, что эта теория является чисто статической, т.е. не рассматривает временную динамику изучаемого ансамбля молекул. Однако новаторские работы в этой области, успешно объединившие возможности и средства молекулярной динамики, квантовой химии и фемтосекундной лазерной спектроскопии [15, 16], подтвердили адекватность статического приближения. В частности, оказалось, что основой аномально широких полос в спектрах воды являются именно статические контуры [15], а динамические эффекты (типа спектральной диффузии, давно известной в ЯМР [17], но не обсуждаемой ранее в оптике) лишь несколько модифицируют их форму [15, 16]. К сожалению, выполненные в этих работах расчеты пока доступны лишь для очень малых ансамблей молекул (порядка сотни), требуя при этом огромных компьютерных ресурсов (тысячи часов процессорного времени). Вместе с тем, и теоретический анализ вновь тщательно измеренных спектров комбинационного рассеяния воды однозначно свидетельствует в пользу непрерывного статистического распределения энергий квазитетраэдрически координированных (терминология авторов) водородных связей ее молекул [18]. Все это стимулирует дальнейшее развитие континуальной модели в ее статическом описании путем установления взаимосвязи между геометрическими, энергетическими и спектроскопическими характеристиками водородных связей в воде. В настоящей работе мы строго решаем задачу, какой должна быть эта взаимосвязь, чтобы количественно описать температурную эволюцию экспериментальных спектров в терминах статистики геометрических параметров водородных связей на основе двух простейших предложенных в литературе объяснений причины широкого распределения колебательных частот воды. Эту взаимосвязь мы ищем в рамках двух подходов: не выходя из рамок спектроскопии, а также с привлечением известных данных о корреляции частоты ОН-колебаний с геометрией водородного мостика.

СТАТИСТИКА ЭНЕРГИЙ Н-СВЯЗЕЙ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ФОРМЕ СПЕКТРАЛЬНОГО КОНТУРА

Согласно предложенному А.П. Жуковским [19] алгоритму реализации флуктуационной теории водородной связи в спектроскопии, статистическое распределение частот колебаний ОН-групп молекул воды при любой температуре T считается бoльцмановским

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

и определяется как энергией конкретной Н-связи $E(\nu)$, так и ее вырожденностью $W(\nu)$. Здесь $Q(T)$ — статистический интеграл в общепринятом понимании (в (1) он нормирует распределение $P(\nu, T)$ по площади к единице); k_b — постоянная Больцмана. Как видим, частота $\nu_{ОН}$ является единственным параметром, через который выражаются все остальные. Интересно, что и авторы новейших работ [16, 18, 20] на основе разных методов (квантовохимическая оптимизация, анализ структуры множества молекулярно-динамических моделей) пришли к сходному выводу, что частота $\nu_{ОН}$ определяется единственной величиной — проекцией напряженности

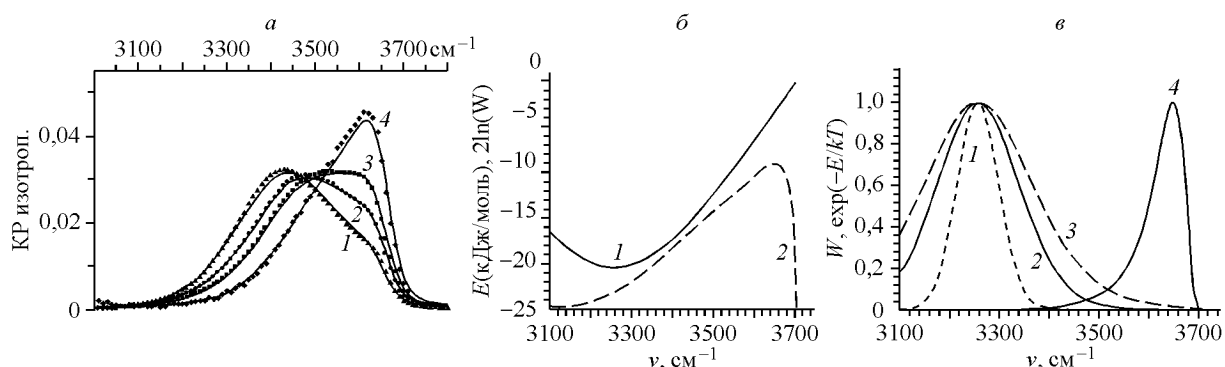


Рис. 1. *a* — экспериментальные (точки) и реконструированные в [11] по формуле (1) (сплошные кривые) спектры ОН-колебаний жидкой воды при постоянной плотности в изотропной составляющей комбинационного рассеяния, $T = 0, 50, 90, 200$ °С (слева направо); *б* — частотная зависимость функций $E(v)$ (кривая 1) и удвоенного логарифма $W(v)$ (кривая 2) формулы (1), вычисленная в [21] из ИК спектров воды на интервале 10—200 °С; вид статистического интеграла $Q(T)$ см. также в [21]; *в* — множители уравнения (1): $W(v)$ (кривая 4) и больцмановская экспонента $\exp[-E(v)/(k_b T)]$ для $T = -200$ (кривая 1), 0 (2), 200 °С (3)

электрического поля на направление ОН-группы в месте нахождения протона. Таким образом, в двух различных подходах к интерпретации спектров выявлен единственный параметр (энергия конкретной водородной связи либо напряженность электрического поля, наведенного на ней соседями), который определяет частоту ОН-колебаний.

В [21, 11] было показано, что все три функции, входящие в (1), могут быть вычислены из колебательных спектров молекул полудейтерированной воды НОД при нескольких температурах (рис. 1, *б*: энергия в кДж/моль, удвоенный логарифм $W(v)$ в безразмерных единицах). Реконструированные на их основе с помощью формулы (1) спектры описывают эксперимент во всем исследованном интервале температур лучше, чем любая другая из существующих ныне теорий (см. рис. 1, *а*). Механизм формирования спектрального контура проиллюстрирован рисунком 1, *в*: статистическое распределение частот является произведением не зависящей от температуры функции $W(v)$ (кривая 4) и гауссоподобной больцмановской экспоненты $\exp[-E(v)/(k_b T)]$, монотонно уширяющейся с ростом температуры (кривые 1—3). Интересно отметить, что все неординарные температурные трансформации экспериментальных спектров (см. рис. 1, *а*) определяются областью перекрытия далеких крыльев двух функций, изображенных на рис. 1, *в*.

К сожалению, формула (1) является по сути феноменологической. Она не содержит структурных параметров: и энергия, и вырожденность конфигураций водородного мостика напрямую связаны с частотой ν . В частности, всевозможные комбинации различных длин связи и углов ее изгиба, дающие в результате одинаковую энергию E , дают вклад в одну и ту же частоту $\nu(E)$. А доля таких в принципе возможных конфигураций от их общего количества определяет вырожденность $W(v)$, которая в принципе должна содержать структурную информацию о многообразии конфигураций Н-связей в воде. Удивительно, что столь простая гипотеза оправдалась с высокой степенью точности. Однако хотелось бы попытаться выйти за рамки феноменологии и выяснить конкретную взаимосвязь геометрических параметров конфигурации водородного мостика с соответствующей им частотой в колебательном спектре ν_{OH} , а тем самым, и с энергией водородной связи. Оказывается, это можно сделать, не выходя из рамок спектроскопии: путем анализа функции $W(v)$ формулы (1).

Пусть G — совокупность всех геометрических параметров фрагмента О—Н...О, влияющих на частоту ν , а $W(G)$ — мера множества конфигураций, порождающих данную частоту. Тогда для сохранения дифференциала площадей в конфигурационном и частотном представлении $W(G)dG$ должна равняться $W(v)dv$, или в интегральном представлении

$$\int_{G:\nu \leq \nu_{\text{OH}}} W(G)dG = \int_0^{\nu_{\text{OH}}} W(v)dv. (2)$$

То есть интеграл уже известной нам функции $W(v)$ (см. рис. 1) от нуля до любого наперед заданного значения ν_{OH} должен равняться интегралу по области определения искомой функции $W(G)$, охватывающей все совокупности значений геометрических параметров G , соответствующих частотам $\nu \leq \nu_{\text{OH}}$. В случае, если множество G содержит несколько геометрических параметров, интегральное уравнение (2) приводит, вообще говоря, к некорректной обратной задаче, решение которой требует специальных подходов. В настоящей работе мы рассмотрим простейшие, имеющие однозначное решение случаи, когда энергия Н-связи зависит только от одного геометрического параметра. К таковым относятся две широко известные идеи объяснения аномального уширения спектральных полос воды: о зависимости частоты ν_{OH} от длины Н-связи $R_{\text{O...O}}$ [22, 23], либо от угла ее изгиба $\varphi(\text{H—O...O})$ [24, 25] соответственно. Заметим, что и в новых работах [16, 18, 20] основной причиной различия частот ОН-осцилляторов молекул воды называется вариация длин водородных связей.

Геометрию водородного мостика О—Н...О принято характеризовать длиной связи $R = R_{\text{O...O}}$ и углом изгиба (отклонением Н-связи от линейной) $\varphi = \varphi(\text{H—O...O})$. Тогда чисто геометрическая (без учета энергетике) вероятность для протонодонорной молекулы H_2O встретить в жидкости атом кислорода протоноакцепторной молекулы на расстоянии $R \pm dR/2$, расположенный под углом $\varphi \pm d\varphi/2$ относительно направления группы О—Н определится дифференциалом конического сечения шарового слоя:

$$W(R, \varphi) dRd\varphi = 4\pi R^2 \sin(\varphi) dRd\varphi. \quad (3)$$

Роль энергии водородной связи с такой конфигурацией будет отражена в полной вероятности реализации $P(R, \varphi, T)$, аналогичной формуле (1), экспонентой $\exp[-E(R, \varphi)/k_b T]$. Таким образом, при однопараметрическом представлении потенциала водородной связи нам предстоит найти зависимости $E(R)$ либо $E(\varphi)$ соответственно, удовлетворяющие уравнению (1), т.е. описывающие с его помощью форму и температурную эволюцию экспериментальных спектров (см. рис. 1, а).

РАДИАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Пусть частота ν_{OH} однозначно определяется только длиной водородного мостика $R_{\text{O...O}}$. Подобная зависимость

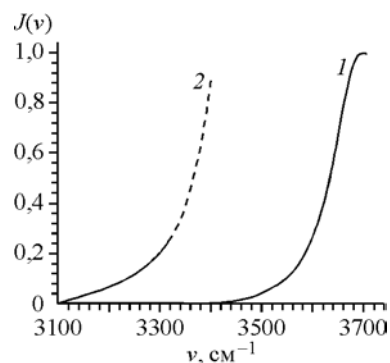
$$\nu_{\text{OH}}(\text{см}^{-1}) = 3707 - 2,222 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,925R), R(\text{Å}) \quad (4)$$

давно известна для кристаллов [27, 28], в которых ввиду идентичности всех Н-связей данного типа спектральные линии достаточно узки, и их частоты без труда сопоставляются соответствующим кристаллографическим расстояниям $R_{\text{O...O}}$. Формулы (2), (3) позволяют найти аналогичную зависимость для жидкости, необходимую для описания температурной трансформации экспериментальных спектров. Поскольку в этом варианте мы не учитываем влияние угла φ , то из формулы (3) следует $W(R) \sim R^2$. Тогда формула (2) приобретает конкретный вид:

$$J(\nu_{\text{OH}}) \equiv \int_{\nu_{\text{min}}}^{\nu_{\text{OH}}} W(\nu) d\nu = \int_{R_{\text{min}}}^{R_{\text{O...O}}} (R_{\text{O...O}}^3 - R_{\text{min}}^3) / (R_{\text{lim}}^3 - R_{\text{min}}^3). \quad (5)$$

Здесь R_{min} — дистанция минимального сближения молекул воды в жидкости, а ν_{min} — соответствующая этому плотнейшему контакту молекул частота ОН-колебаний 3100 см^{-1} , с которой начинается статистическое распределение $P(\nu_{\text{OH}})$ [11]. Тогда из формулы (4) следует $R_{\text{min}} = 2,677 \text{ Å}$. Третий параметр в формуле (5) R_{lim} — предельное межмолекулярное расстояние $R_{\text{O...O}}$, при котором водородная связь О—Н...О между данной парой молекул еще сохраняется (общепринятая оценка $\sim 3,3 \text{ Å}$ [26]). Физический смысл предельной длины Н-связи для жидкой воды может состоять в том, что в плотной жидкости, в отличие от димеров в газе, чрезмерно удалившегося партнера тут же заменит более близкий сосед со стороны (переключение связи на него). Знаменатель правой части формулы (5) играет роль нормировочного множителя, превращающего ее в единицу при предельном значении $\nu_{\text{OH}} = \nu_u = 3707 \text{ см}^{-1}$ (частота колебаний

Рис. 2. Основа дальнейших расчётов: левая часть уравнения (5) $J(\nu_{\text{OH}})$, как первообразная функции $W(\nu)$ (функция верхнего предела интегрирования). Левая кривая (2) умножена на 150 и демонстрирует поведение $J(\nu_{\text{OH}})$ на низких частотах



свободной OH-группы) в левой части уравнения. Интеграл $J(\nu_{\text{OH}})$, рассчитанный по функции $W(\nu)$ [21], приведен на рис. 2. Он является основой дальнейших расчетов.

Решение уравнения (5)

$$R_{\text{O...O}}(\nu_{\text{OH}}) = \left[[R_{\text{lim}}^3 + (R_{\text{lim}}^3 - R_{\text{min}}^3)J(\nu_{\text{OH}})] \right]^{1/3} \quad (6)$$

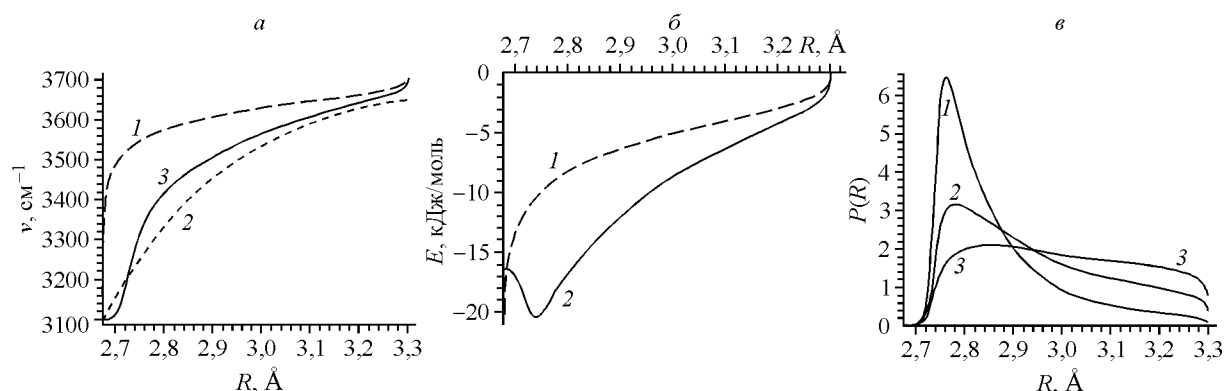


Рис. 3. *а* — зависимость частоты OH-колебаний от длины водородного мостика: кривая 1 — согласно формуле (6), 2 — эмпирическая корреляция по формуле (4) [28], 3 — рассчитанная из $J(\nu_{\text{OH}})$ (см. рис. 2) при $W(R) = 4\pi(R - R_{\text{min}})^2$; *б* — зависимость энергии H-связи от длины водородного мостика $R_{\text{O...O}}$, вычисленная из $E(\nu)$ на рис. 1, *б* с помощью формулы (6) для $W(R) = 4\pi R^2$ (кривая 1) и для $W(R) = 4\pi(R - R_{\text{min}})^2$ (кривая 2); *в* — температурная зависимость распределения длин водородных связей в воде, рассчитанная на основе $E(R)$ (кривая 2 на рис. 3, *б*) для $W(R) = 4\pi(R - R_{\text{min}})^2$; $T = 0, 100, 200$ °C (сверху вниз)

определяет связь между величинами $R_{\text{O...O}}$ и ν_{OH} (кривая 1 на рис. 3, *а*), удовлетворяющую формуле (1) после пересчета функции $E(\nu)$ посредством (6) в $E(R_{\text{O...O}})$. Будучи точным решением, такая зависимость $E(R)$ (рис. 3, *б*, кривая 1) совместно с $W(R) = 4\pi R^2$ автоматически описывает форму экспериментальных спектров и их температурную зависимость, изображенную на рис. 1, *а*. Однако эта зависимость $\nu(R)$ очень сильно отличается от известной для кристаллов корреляционной кривой $\nu_{\text{OH}}(R_{\text{O...O}})$ (кривая 2 на рис. 3, *а*, формула (4)). К тому же следующая из (6) зависимость $E(R)$ (см. рис. 3, *б*, кривая 1) явно нереалистична: она имеет очень узкий минимум при $R = 2,678$ Å, практически неразличимый в масштабе рис. 3, *б*. (Отметим, что существование минимума в зависимости $E(\nu)$ является необходимым условием корректного описания низкочастотного крыла спектров при низких температурах [11]). Следствием этого является совершенно нефизическое поведение рассчитанного распределения длин водородных связей $P(R, T)$

$$P(R_{\text{O...O}}, T) = Q^{-1}(T)W(R_{\text{O...O}})\exp[-E(R_{\text{O...O}})/(k_b T)] \quad (7)$$

с узкими максимумами вблизи R_{min} , которые мы здесь даже не приводим.

Наиболее очевидной причиной несоответствия расчета опыту проще всего было бы считать неадекватность однопараметрической зависимости $E(R)$. Не исключено, однако, что виной всему принятая нами априорно зависимость $W(R)$, справедливая для случайного распределения в пространстве точек, но не объектов конечного размера. Из рис. 1, *б* видно, что функция $W(\nu)$ начинается практически с нуля (при $\nu = \nu_{\text{min}}$) и в своей области определения меняется на 4 порядка, тогда как $W(R) = 4\pi R^2$ на своих левой (при $R = R_{\text{min}}$) и правой (при $R = R_{\text{lim}}$) границах раз-

личаются всего в полтора раза. В результате полученная согласно формуле (5) зависимость $\nu(R)$ конформно преобразует очень широкий частотный интервал спектра между 3100 и 3500 см^{-1} в малую окрестность дистанций $R_{\text{O...O}}$ вблизи 2,7 Å (кривая 1 на рис. 3, а). Именно поэтому вычисленное по формуле (7) распределение межмолекулярных дистанций разительно отличается от первого максимума в экспериментальных ФРП жидкой воды [29] и в компьютерном моделировании [26]: там он несравненно более широк и центрирован правее $R_{\text{O...O}} = 2,85$ Å.

Паллиативным решением могла бы быть зависимость

$$W(R) = \begin{cases} 0, & R \leq R_{\min} \\ 4\pi(R - R_{\min})^2, & R > R_{\min}, \end{cases} \quad (8)$$

ограничивающая сближение молекул радиусом твердых сфер и начинающаяся с нуля. Тогда вычисленная из левой части уравнения (5) зависимость $\nu(R)$ (кривая 3 на рис. 3, а) становится гораздо ближе к эмпирической корреляции (4) (кривая 2 на рис. 3, а), а минимум потенциальной ямы $E(R)$ смещается к 2,75 Å (кривая 2 на рис. 3, б), что практически совпадает с равновесной длиной Н-связи во льду I_h . Рассчитанное для этой ситуации по формуле (7) распределение длин водородных связей $P(R, T)$ (см. рис. 3, в) уже не столь контрастирует с первым максимумом RDF воды, включая его температурное поведение [29].

УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Пусть теперь частота $\nu_{\text{ОН}}$ определяется не длиной водородного мостика $R_{\text{O...O}}$, а, согласно мнению авторов [24, 25], углом ее изгиба $\phi(\text{H—O...O})$. Тогда согласно (3) $W(\phi) \sim \sin(\phi)$, а формула (2) редуцируется к уравнению

$$J(\nu_{\text{ОН}}) \equiv \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\text{ОН}}} W(\nu) d\nu = \int_0^{\phi(\nu_{\text{ОН}})} W(\phi) d\phi = \{1 - \cos[\phi(\nu_{\text{ОН}})]\} / [1 - \cos(\phi_{\text{lim}})]. \quad (9)$$

Здесь мерой множества углов с данным значением ϕ является длина окружности, образующей конус с углом ϕ , а предельный угол ϕ_{lim} — угол разрыва (переключения) водородной связи имеет тот же смысл, что и R_{lim} в формуле (5). В результате искомая зависимость частоты $\nu_{\text{ОН}}$ от угла ϕ так же, как и в (5) от длины связи R , выражается через первообразную функции $W(\nu)$, т.е. через $J(\nu_{\text{ОН}})$:

$$\phi(\nu_{\text{ОН}}) = \arccos\{1 - [1 - \cos(\phi_{\text{lim}})]J(\nu_{\text{ОН}})\} \quad (10)$$

и изображена на рис. 4, а. (Предельный угол ϕ_{lim} для простоты принят равным $\pi/2$, что влияет лишь на масштаб оси углов). Зависимость энергии водородной связи от угла ее изгиба $E(\phi)$, полученная из $E(\nu)$ (см. рис. 1, б) с использованием (10), изображена на рис. 4, б, а вычисленные в результате распределения углов

$$P(\phi, T) = Q^{-1}(T) \sin(\phi) \exp[-E(\phi)/(k_b T)] \quad (11)$$

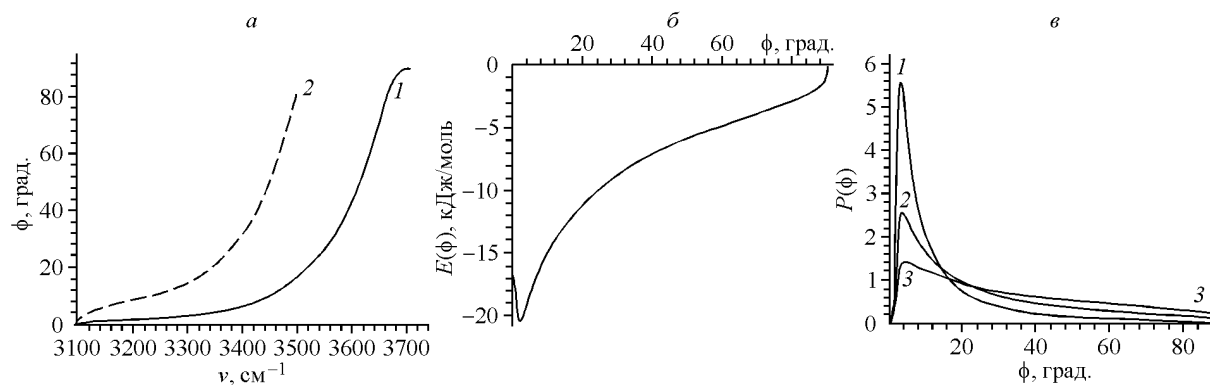


Рис. 4. а — связь угла изгиба водородной связи $\phi(\text{H—O...O})$ и частоты $\nu_{\text{ОН}}$, следующая из выражения (10) и позволяющая столь же хорошо, как формула (1), описать трансформацию колебательных спектров (см. рис. 1, а); б — зависимость энергии водородной связи от угла ее изгиба, $E(\phi)$; в — вычисленные по формуле (11) распределения углов изгиба Н-связей в воде; $T = 0$ (кривая 1), 100 (2) и 200 °С (3)

при трех температурах — на рис. 4, *в*. Они, как и в случае радиальной зависимости, весьма существенно отличаются от известных результатов [26, 30]. Максимумы рассчитанных при различных температурах распределений примерно в 2—3 раза смещены к малым углам по сравнению с литературными данными, а полуширины — во столько же раз меньше их. Результатов прямых экспериментальных измерений этих распределений мы, к сожалению, не нашли.

Минимум кривой $E(\varphi)$ вблизи 5° формально является следствием аналогичного минимума кривой $E(\nu)$ на рис. 1, *б*. В терминах единственного значимого параметра (угла) оптимальность несколько изогнутой водородной связи можно было бы объяснить стерическим фактором взаимодействия двух Н-связей, формируемых ОН-группами одной молекулы, как это имеет место, например, во льдах. Повторимся, что численное значение предельного угла φ_{lim} в формулах (9) и (10) влияет лишь на масштаб оси абсцисс и выбрано нами произвольно. В частности, замена $\varphi_{\text{lim}} = 90^\circ$, например, на 45° приведет только к "растягиванию" кривых на рис. 4 в два раза: достаточно на соответствующей оси вместо 90° поставить 45° . Это, кстати, значительно улучшит согласие положения и ширины рассчитанных распределений углов с результатами [26, 30], хотя их форма и температурная зависимость по-прежнему различаются.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Казалось бы, полученные результаты однозначно свидетельствуют о недостаточности описания потенциала водородной связи одним геометрическим параметром. Однако остается подозрение, не являются ли сугубо геометрические формулы (3) или (8), полностью игнорирующие специфику структуры воды, слишком произвольным допущением? И не лучше ли, наоборот, исходить из известных эмпирических корреляций частоты $\nu_{\text{ОН}}$ с геометрией водородного мостика, а вид функций $\{W(R), E(R)\}$ или $\{W(\varphi), E(\varphi)\}$ вычислять из полученных нами ранее $\{W(\nu), E(\nu)\}$, используя эти корреляционные зависимости? Хотя $W(\nu)$ по определению является мерой в принципе возможных состояний с данной частотой (и поэтому совпадает с распределением реализованных частот $P(\nu)$ только при бесконечной температуре, когда энергия Н-связи не влияет на вероятность ее реализации [11]), а особенности структуры определяются видом межмолекулярного потенциала, мы все же рассмотрим и эту возможность. Тем более, что подобный подход гораздо проще и не требует решения интегрального уравнения (2) с вычислением функции $J(\nu_{\text{ОН}})$.

К сожалению, надежной эмпирической формулы для связи частоты и угла изгиба водородной связи, аналогичной (4), найти в литературе не удалось. Поэтому мы здесь ограничимся случаем чисто радиальной зависимости потенциала водородной связи. Пусть, как и в кристаллах, взаимосвязь $R_{\text{O...O}}$ и $\nu_{\text{ОН}}$ выражается корреляционной формулой (4) (кривая 2 на рис. 3, *а*). Тогда, заменяя в выражениях для $E(\nu)$ и $W(\nu)$ частоту $\nu_{\text{ОН}}$ выражением (4) и учитывая, что

$$W(R) = W(\nu) |d\nu/dR|, \quad (12)$$

мы можем переписать все формулы в терминах межмолекулярных расстояний $R_{\text{O...O}}$. Описание температурной эволюции спектров (см. рис. 1, *а*) при этом будет, как и в предыдущих разделах, обеспечено автоматически ввиду конформности преобразования.

Получившиеся в результате функции $W(R)$ и $E(R)$ изображены на рис. 5, *а* и 5, *б*, а температурная эволюция распределения длин водородных связей — на рис. 5, *в*. Эти распределения гораздо более близки по форме и поведению к первому максимуму экспериментальных ФРП воды [29], чем полученные в разделе "Радиальная зависимость". Интересно отметить, что левое крыло зависимости $W(R)$, вычисленной по формулам (12) и (4), весьма близко к параболе $4\pi(R-R_{\text{min}})^2$ (см. рис. 5, *а*, кривая 2), которую мы уже интуитивно использовали выше. Здесь $R_{\text{min}} = 2,677 \text{ \AA}$, что по формуле (4) соответствует началу распределения частот в спектре: 3100 см^{-1} . Не менее интересно, что условие равенства единице интеграла под этой растущей функцией дает значение $R_{\text{lim}} = 3,2975 \text{ \AA}$, что практически совпадает с общепринятой оценкой $3,3 \text{ \AA}$ [1, 26]. Возможно, это свидетельствует, что формула (8) достаточно правильно корректирует радиальный множитель формулы (3), учитывая конечный радиус атомов.

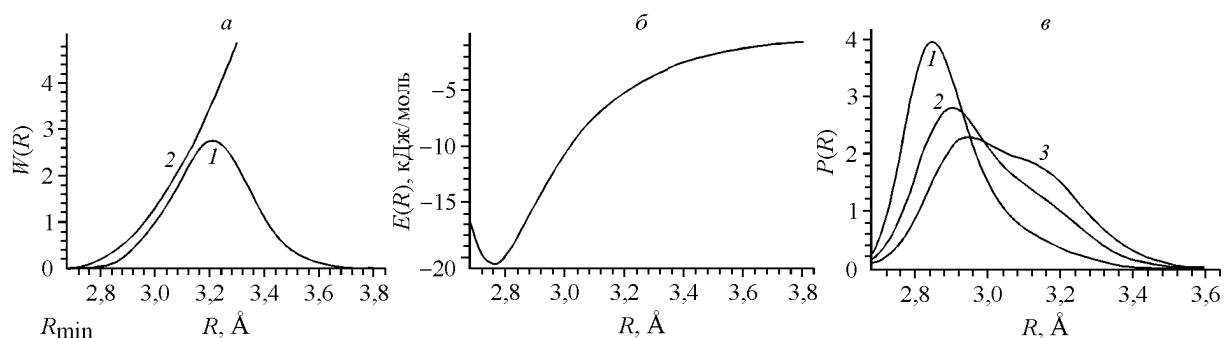


Рис. 5. *a* — сплошная кривая 1: $W(R)$, полученная из $W(v)$ (см. рис. 1, б, в) по формуле (4); штриховая 2: равный ей по площади отрезок кривой $W(R) = 4\pi(R - R_{\min})^2$; *б* — зависимость энергии водородной связи от ее длины, пересчитанная из рис. 1, б с помощью формулы (4); *в* — распределения длин водородной связи $P(R, T)$ для $T = 0$ (кривая 1), 100 (2) и 200 °C (3)

Несколько неожиданным является наличие максимума в функции $W(R)$ (кривая 1 на рис. 5, *a*). Чисто формально он является следствием максимума в функции $W(v)$ (см. рис. 1, *в*) и монотонной зависимости $v(R)$ (формула (4)). В рамках же логики этого подхода прекращение неограниченного роста $W(R)$ можно объяснить тем, что на расстояниях $\sim 3,1$ Å начинается замещение "невыгодного" партнера другим, находящимся ближе, с переключением водородной связи на него. Из рис. 5 видно, что сохранить верность прежнему партнеру при удалении от него больше, чем на $3,5$ Å, в воде практически нереально. В отсутствие такой конкуренции, скорее всего, оставалась бы справедливой формула (8). Переключение водородной связи с замещением "невыгодного" партнера отсутствует, по-видимому, в спиртах. Там, ввиду объемных гидрофобных "хвостов", при значительном удалении партнеров друг от друга с ростом температуры происходит разрыв существующей водородной связи без образования новой, что приводит к появлению в спектре отдельной узкой линии колебаний свободной ОН-группы. Превращение довольно широкого высокочастотного "плеча" слабых водородных связей воды в узкую линию "мономеров" спирта является ярчайшим различием в температурном поведении спектров этих жидкостей [31].

ВЫВОДЫ

Проведенные расчеты показывают, что обе предлагавшиеся в литературе альтернативные гипотезы о причинах аномально большого уширения спектров жидкой воды формально позволяют описать распределения частот в экспериментальных спектрах во всем ныне доступном интервале температур. Однако требующиеся для этого зависимости $v(R_{O...O})$ и $v(\varphi)$ не согласуются с известными эмпирическими корреляциями между соответствующими величинами, а вычисленные на их основе распределения межмолекулярных расстояний $P(R_{O...O})$ и углов $P(\varphi)$ весьма далеки от результатов анализа компьютерных моделей и экспериментальных ФРП воды. Напротив, использование в качестве основы эмпирической корреляции $v(R)$ позволяет добиться лучшего согласия функции распределения ближайших соседей с результатами рентгеноструктурного анализа. Однако получившееся в результате поведение функции $W(R)$ требует изошренного объяснения и вряд ли может быть количественно описано из первых принципов.

Суммируя изложенное, мы полагаем, что продемонстрированный здесь подход целесообразно применить для конструирования более сложных потенциалов, включающих одновременно все геометрические параметры водородного мостика, влияющие на энергию Н-связи. При этом использование эмпирической корреляции (4) поможет найти корректное решение многопараметрического интегрального уравнения (2) путем поиска такой угловой зависимости, которая совместна с поведением интеграла $J(v_{OH})$, обеспечивающего согласие искомой частоты и геометрических параметров водородного мостика с формой и температурным поведением экспериментальных спектров.

Хотелось бы еще раз подчеркнуть, что речь в данной статье идет о потенциале именно водородной связи, т.е. о зависимости ее энергии от расстояния между образующими эту связь молекулами и их взаимной ориентации. Такой потенциал может оказаться очень полезным, например, при анализе уже построенных компьютерных моделей воды с целью выявления в них водородных связей, построения сеток этих связей, количественного описания локальных свойств и изучения топологии сеток в целом. С его помощью также легко вычислить для каждой компьютерной модели соответствующий ей колебательный спектр, независимо тестируя тем самым адекватность опыту используемых при моделировании потенциалов ММВ. Вместе с тем, для непосредственного использования в молекулярно-динамических или Монте-Карло расчетах такой потенциал, очевидно, неприменим: он должен быть дополнен неучтенными взаимодействиями, и в первую очередь взаимным отталкиванием партнеров по связи, а также их взаимодействием с прочими молекулами.

Автор искренне признателен Ю.И. Наберухину, Н.Н. Медведеву и В.П. Волошину за многочисленные обсуждения и полезные замечания. Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 04-03-32560 и 07-03-00503-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. 5 – 35.
2. Röntgen W.C. // Ann. Phys. Chem. N.F. – 1891. – **XLV**. – S. 91 – 97.
3. Walrafen G.E. // J. Chem. Phys. – 1968. – **48**. – P. 244 – 251.
4. Luck A.P. / in: Structure of water and aqueous solutions. – Marburg: Verlag Chemie / Physik Verlag, 1974. – Germany. – P. 221 – 284.
5. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. – 1933. – **1**. – P. 515 – 548. Русский перевод: Бернал Дж., Фаулер Р. // Успехи физ. наук. – 1934. – **14**. – С. 586 – 644.
6. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1983.
7. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1988. – **85**. – P. 117 – 123.
8. Breakthrough of the Year. // Science. – 2004. – **306**. – P. 2017.
9. Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U. et. al. // Ibid. – 2004. – **304**. – P. 995 – 999.
10. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1988. – **85**. – P. 117 – 123.
11. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Molec. Phys. – 2003. – **101**. – P. 459 – 468.
12. Palamarev H, Georgiev G. // Vibr. Spectr. – 1994. – **7**. – P. 255 – 264.
13. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Molec. Phys. – 2004. – **102**. – P. 1407 – 1414.
14. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Spectrochim. Acta A. – 2005. – **61/8**. – P. 1789 – 1794.
15. Corcelli S.A., Skinner J.L. // J. Phys. Chem. – A 2005. – **109**. – P. 6154 – 6165.
16. Torii H. // Ibid. – A 2006. – **110**. – P. 9469 – 9477.
17. Kubo R. // Adv. Chem. Phys. – 1969. – **15**. – P. 101 – 127.
18. Smith J.D., Cappa Ch.D., Wilson K.R. et. al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2005. – **102**. – P. 14171 – 14174.
19. Жуковский А.П. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**. – С. 931 – 932.
20. Lawrence C.P., Skinner J.L. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118/1**. – P. 264 – 272.
21. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 532 – 539.
22. Батыев М.И. // Изв. АН СССР. Сер. физика. – 1947. – **11(4)**. – С. 336 – 339.
23. Wall T.T, Hornig D.F. // J. Chem. Phys. – 1965. – **43**. – P. 2079 – 2087.
24. Pople J.A. // Proc. Roy. Soc. – 1951. – **A205**. – P. 163 – 178.
25. Жуковский А.П., Шурупова Л.В., Жуковский М.А. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 3. – С. 467 – 472.
26. Маленков Г.Г. Структура водных систем: модели и численный эксперимент. – Дис....докт. хим. наук – М.: ин-т физ. химии АН СССР, 1990.
27. Falk M. Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions. / Ed. W.B. Adams et. al. – Princeton: Electrochem. Soc. Inc, 1975. – P. 19 – 41.
28. Ефимов Ю.Я. // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 6. – С. 72 – 80.
29. Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N. // Chem. Phys. Lett. – 1983. – **100/5**. – P. 450 – 454.
30. Modig K., Pfrommer G., Halle B. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **90/7**. – P. 075502(1 – 4).
31. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 1981. – **28**, № 2. – С. 88 – 92.