

УДК 532.74

**О ВЛИЯНИИ ГЕОМЕТРИИ ВОДОРОДНОГО МОСТИКА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ: ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ Н-СВЯЗИ**

© 2009 Ю.Я. Ефимов\*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 21 июня 2008 г.*

Предложен и реализован принцип конструирования многопараметрических потенциалов водородной связи, позволяющих на основе флуктуационной теории описывать температурную эволюцию формы спектров ОН-колебаний молекул жидкой воды. Численно найдены приближенные решения, выражающие частоту  $\nu_{\text{ОН}}$  и энергию водородной связи  $E$  через длину и изгиб водородной связи ( $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ ,  $\phi_{\text{H-O}\dots\text{O}}$ ) и через пару углов ( $\phi_{\text{H-O}\dots\text{O}}$ ,  $\chi_{\text{O}\dots\text{O}}$ ), примыкающих к ней. С их помощью рассчитаны спектры, неплохо согласующиеся с экспериментом в интервале температур до 200 °С. Предложенные выражения могут быть использованы для количественного анализа сеток водородных связей в компьютерных моделях воды, полученных методами Монте-Карло или молекулярной динамики.

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

**ВВЕДЕНИЕ**

Основу строения и уникальные свойства жидкой воды во многом определяет пространственная трехмерная сетка водородных связей (Н-связей) между ОН-группами и неподеленными парами атомов кислорода соседних молекул. Эти связи различаются своими геометрическими параметрами, энергией и частотой колебаний вовлеченных осцилляторов, а также временем жизни данной пары молекул как партнеров по Н-связи [ 1 ]. Сама сетка при этом легко перестраивается за счет перенаправления слабеющих со временем (вследствие диффузии соседей) водородных связей на более выгодных по расположению партнеров. Современная теория и методы компьютерного моделирования уже позволили описать многие свойства воды и в принципе могли бы решить проблему выбора наиболее адекватной модели ее строения из многих вариантов, десятилетиями предлагавшихся для объяснения вновь получаемых экспериментальных фактов. Однако интерпретационные возможности этих методов существенно ограничены тем, что в используемых потенциалах вклад водородных связей не выделен. Поэтому о наличии водородной связи между парой соседних молекул приходится судить на основе достаточно произвольных "пороговых" критериев типа "да—нет", а перспективы анализа топологии сеток с учетом силы образующих их водородных связей (энергетическая "раскраска" сетки) весьма проблематичны.

Между тем к энергии водородной связи очень чувствительны колебательные спектры. Известен вид зависимости частоты О—Н осциллятора воды  $\nu_{\text{ОН}}$ , вовлеченного в Н-связь, от ее энергии  $E(\nu_{\text{ОН}})$  [ 2, 3 ]. Используя это обстоятельство, в настоящей работе мы ставим задачу установить, как должна зависеть эта энергия (или частота  $\nu_{\text{ОН}}$ ) от основных геометрических параметров водородного мостика (обозначим их совокупность как  $\{G\}$ ), чтобы описать распреде-

---

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

ления частот  $P(\nu_{\text{OH}}, T)$ , получаемые из экспериментальных спектров молекул HOD в максимально доступном интервале температур. Искомое выражение  $E(\{G\})$  мы и будем называть потенциалом Н-связи.

В [4] нами был сформулирован подход, ставящий целью сопоставить форму полос ОН-колебаний воды со статистическим распределением геометрических параметров  $\{G\}$  водородного мостика О—Н...О в жидкости. Для установления такой связи использовались как чисто спектроскопические данные, так и их известные эмпирические корреляции с результатами структурных исследований. Были проверены две простейшие из предлагавшихся в литературе идеи объяснения аномального уширения спектральных полос ассоциированных жидкостей: о доминирующем влиянии на частоту ОН-колебаний длины Н-связи  $R_{\text{O...O}}$  либо угла ее изгиба  $\varphi(\text{H—O...O})$ . Каждую из поставленных задач удалось решить строго, однако получившаяся в результате взаимосвязь между геометрическими параметрами, частотой ОН-колебаний и энергией водородной связи оказалась в явном противоречии с другими известными данными, что свидетельствует о недостаточности однопараметрического приближения потенциала Н-связи. В настоящей работе мы развиваем этот подход для конструирования многопараметрических потенциалов водородной связи и детально исследуем случаи, когда ее энергия зависит одновременно от двух геометрических параметров водородного мостика. Анализ современной литературы в данной области, сравнение различных моделей структуры воды, а также подробная мотивация работы и ее возможные приложения приведены в первой части исследования [4].

#### 1. КОНСТРУИРОВАНИЕ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ Н-СВЯЗИ, СОГЛАСОВАННЫХ СО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Согласно флуктуационной теории водородной связи, широкие полосы валентных колебаний молекул воды в жидкости являются следствием статистического распределения конфигураций водородных мостиков О—Н...О [5]. Они различаются геометрическими параметрами и энергией Н-связи, что приводит к различному низкочастотному сдвигу частоты колебаний групп ОН относительно невозмущенного (без Н-связи) значения [5, 6]. В статическом приближении основу спектра этих колебаний при произвольной температуре  $T$  представляет статистический контур  $P(\nu)$ , хорошо описываемый Больцмановской формулой [7]

$$P(\nu, T) \sim W(\nu) \exp[-E(\nu)/(k_b T)]. \quad (1)$$

При этом обе входящие в нее функции — энергия водородной связи  $E$  и вырожденность состояний  $W$ , соответствующие данной частоте, известны и не зависят от температуры [2, 3]. Идея предложенного в [4] подхода заключается в том, чтобы наполнить феноменологическую формулу (1) структурным содержанием, т.е. выразить энергию водородной связи  $E$  и ее вырожденность  $W$  через геометрические параметры фрагмента О—Н...О, порождающие в спектре данную частоту  $\nu_{\text{OH}}$ . Принято считать, что основное влияние на эту частоту оказывают три параметра водородного мостика: его длина  $R_{\text{O...O}}$  и углы  $\varphi_{\text{H—O...O}}$  и  $\chi_{\text{—O...O}}$  между ОН-группой и неподеленной парой с направлением О...О соответственно. Тогда для решения поставленной задачи требуется установить такую зависимость  $\nu$  (а тем самым и  $E$ ) от  $(R, \varphi, \chi)$ , которая бы описывала температурную эволюцию экспериментальных спектров согласно формуле (1) при разумно заданной зависимости  $W(R, \varphi, \chi)$ . В качестве таковой предлагается выражение для случайной реализации в данном фрагменте О—Н...О тройки параметров  $\{G\} \equiv (R, \varphi, \chi)$ , соответствующее дифференциалу объема в пространстве конфигураций

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

Оно определяет чисто геометрическую вероятность для протонодонорной группы ОН одной молекулы воды встретить акцептор протона О другой молекулы на расстоянии  $R_{\text{O...O}}$ , причем углы отклонения направления ОН-группы и неподеленной пары кислорода от идеальной (линейной) конфигурации водородного мостика составляли бы  $\varphi$  и  $\chi$  соответственно. Таким образом, вырожденность данной конфигурации водородного мостика, как и положено, не зависит от энергии связи. Последняя определяет полную вероятность реализации такой конфигурации при температуре  $T$  множителем  $\exp[-E(R, \varphi, \chi)/(k_b T)]$ , как и в формуле (1).

Для нахождения искомой зависимости  $E(R, \varphi, \chi)$  воспользуемся тем обстоятельством, что вид функции  $W(\nu)$  установлен нами количественно (см. [2, 3]). Не составляет труда численно найти и интеграл этой функции от минимальной реализующейся в жидкой воде частоты  $\nu_{\min} \approx 3100 \text{ см}^{-1}$  [2] до произвольного значения частоты  $\nu_{\text{OH}}$  в пределах статистического контура  $P(\nu)$ , т.е.

$$J(\nu_{\text{OH}}) \equiv \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\text{OH}}} W(\nu) d\nu. \quad (3)$$

Но в терминах геометрических параметров  $\{G\}$  этот интеграл должен равняться интегралу от функции  $W(R, \varphi, \chi)$  по всей области переменных, порождающих частоту, меньшую или равную верхнему пределу интегрирования,  $\nu_{\text{OH}}$ , в  $J(\nu_{\text{OH}})$ . Поэтому основное интегральное уравнение, связывающее частоту  $\nu_{\text{OH}}$  с геометрией водородного мостика, имеет вид

$$\int_{G: \nu \leq \nu_{\text{OH}}} W(G) dG = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\text{OH}}} W(\nu) d\nu \equiv J(\nu_{\text{OH}}). \quad (4)$$

Иными словами, интеграл уже известной нам функции  $W(\nu)$  от нуля до любого наперед заданного значения  $\nu_{\text{OH}}$  должен равняться интегралу по области определения функции  $W(G)$ , охватывающей все совокупности значений геометрических параметров  $G$ , соответствующих частотам  $\nu \leq \nu_{\text{OH}}$ .

В [4] нами были рассмотрены две простейшие из предлагавшихся в литературе интерпретаций природы спектра, когда частота  $\nu_{\text{OH}}$  (а значит, и энергия Н-связи  $E$ ) зависит от единственного параметра — длины связи  $R$  [8—10] либо ее изгиба  $\varphi$  [11, 12]. При этом оказалось, что уравнение (4) имеет строгие решения  $\nu_{\text{OH}}(R)$  либо  $\nu_{\text{OH}}(\varphi)$  соответственно. (Другое дело, что эти решения — физически неудовлетворительны.) Однако если множество  $G$  содержит несколько геометрических параметров, интегральное уравнение (4) приводит к некорректной обратной задаче поиска зависимости  $\nu_{\text{OH}}(G)$ , решение которой требует специальных подходов и уточняющих (и упрощающих) предположений. Мы постарались ограничиться минимально необходимыми, вполне осознавая возможные несовершенства полученного решения. Прежде всего, влияние длины водородной связи  $R$  и обоих углов ее изгиба  $\varphi$  и  $\chi$  на низкочастотный сдвиг частоты  $\nu_{\text{OH}}$  относительно невозмущенного ("мономерного") значения  $\nu_u = 3707 \text{ см}^{-1}$  будем считать мультипликативным,

$$(\nu_u - \nu_{\text{OH}}) = \Phi(R) \cdot F(\varphi) \cdot f(\chi). \quad (5)$$

При этом радиальную зависимость  $\Phi(R)$  заимствуем из эмпирической корреляции [13], где  $R$  выражено в ангстремах, а частоты в (5) — в обратных сантиметрах:

$$\Phi(R) = 2,222 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,925R). \quad (6)$$

Далее, зависимости  $F(\varphi)$  и  $f(\chi)$  предполагаются функциями, монотонно спадающими от единицы до нуля при увеличении соответствующего угла от нуля (линейная водородная связь) до предельных значений  $\varphi_{\text{lim}}$  и  $\chi_{\text{lim}}$ , приводящих к разрыву этой связи. Таким образом, для линейных Н-связей в жидкости формула (5) воспроизводит известное из опыта для кристаллогидратов уменьшение сдвига частоты с удлинением (ослаблением) связи [13, 14], а отклонение направления ОН-группы и неподеленной пары от "линейной" геометрии приводит к дополнительному уменьшению этого сдвига вплоть до нуля (разрыв связи,  $\nu_{\text{OH}} = \nu_u$ ). Наконец, в настоящей работе мы ограничимся ситуацией, когда частота  $\nu_{\text{OH}}$  зависит от двух геометрических параметров:  $(R, \varphi)$  либо  $(\varphi, \chi)$ .

**1.1. Потенциал с двумя углами.** Пусть частота  $\nu_{\text{OH}}$  не зависит от длины связи  $R$  и целиком определяется ослабляющими Н-связь углами ее изгиба  $\varphi$  и  $\chi$  (в интервале от минимально возможной для системы вода—вода  $\nu_{\min} \approx 3100 \text{ см}^{-1}$  при  $\varphi = \chi = 0$  до  $\nu_u = 3707 \text{ см}^{-1}$  при предельном значении любого из углов)

$$(\nu_u - \nu_{\text{OH}}) = (\nu_u - \nu_{\min}) \cdot F(\varphi) \cdot f(\chi). \quad (7)$$

С ростом  $\varphi$  и  $\chi$  угловые "факторы силы" Н-связи  $F(\varphi)$  и  $f(\chi)$  уменьшаются от единицы до нуля.

В этом случае исходное интегральное уравнение (4) с учетом аналога (2) приобретает конкретный вид

$$J(\nu) = \int_0^{\varphi(\nu)} \sin(\alpha) \int_0^{\chi(\nu, \alpha)} \sin(\beta) d\beta d\alpha, \quad (8)$$

где верхние пределы интегрирования  $\varphi(\nu)$  и  $\chi(\nu, \alpha)$  ограничивают область углов, соответствующих частотам от  $\nu_{\min}$  до искомой  $\nu = \nu_{\text{ОН}}$ , стоящей в левой части уравнения.

Важно отметить, что если во внешнем интеграле верхний предел  $\varphi$  зависит только от  $\nu$  (соответствуя при этом ситуации  $\chi = 0$ ), то во внутреннем он зависит также от текущего значения угла  $\varphi = \alpha$ . Это чрезвычайно осложняет задачу.

Как и большинство некорректных обратных задач, единственного решения  $\nu(\varphi, \chi)$  уравнение (8), по-видимому, не имеет. Поскольку о конкретном виде функций  $F(\varphi)$  и  $f(\chi)$  мало что известно, попробуем ограничить область возможных решений снизу  $\Phi_1(\alpha)$  и сверху  $\Phi_2(\alpha)$  в предположении о симбатном поведении  $F(\varphi)$  и  $f(\chi)$ . Грубая оценка произведения  $\Phi_1(\alpha) \sim F(\varphi) \cdot f(\chi)$  может быть получена вычислением зависимости угла  $\alpha$  от частоты  $\nu$  из интеграла

$$J(\nu) = \int_0^{\alpha(\nu)} \sin^2(\gamma) d\gamma, \quad (9a)$$

предполагающего наличие только пар равных углов при Н-связи,  $\alpha = \varphi = \chi$ . Аналогичную оценку верхней границы,  $\Phi_2(\alpha) \sim F(\varphi) \cdot f(\chi)$ , дает двойной интеграл с одинаковыми верхними пределами  $\alpha(\nu)$ , заменяющий (8):

$$J(\nu) = \int_0^{\alpha(\nu)} \int_0^{\alpha(\nu)} \sin(\gamma) \sin(\beta) d\gamma d\beta. \quad (9b)$$

В обоих случаях зависимость  $\Phi_i(\alpha) = (\nu_u - \nu_{\text{ОН}}) / (\nu_u - \nu_{\min})$  находится подстановкой в нее вместо  $\alpha$  значения  $\alpha(\nu)$ , найденного из (9a) и (9b) при данной частоте  $\nu$  в левой части уравнений. Обе полученные таким образом границы области решений изображены на рис. 1 вместе с найденным опытным путем "оптимальным" решением

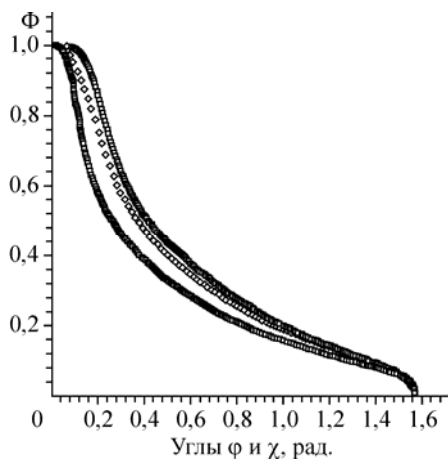
$$\Phi(\alpha) = \Phi_1(\alpha)/3 + 2\Phi_2(\alpha)/3. \quad (10)$$

Подбор оптимального решения проводился численно методом гистограммного интегрирования (см. ниже), его критерием было наилучшее описание известной из эксперимента функции  $W(\nu)$  формулы (1). Искомое решение

$$\Phi(\alpha) = x_1\Phi_1(\alpha) + x_2\Phi_2(\alpha), \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (11)$$

представлялось линейной комбинацией верхней и нижней границ, а симбатность поведения  $F(\varphi)$  и  $f(\chi)$  в формуле (7) обеспечивалась условием

$$F(\varphi) = (\Phi(\varphi))^a, \quad f(\chi) = (\Phi(\chi))^b, \quad a + b \approx 1. \quad (12)$$



Предельные углы  $\varphi_{\text{lim}}$  и  $\chi_{\text{lim}}$  для простоты были приняты равными  $\pi/2$ , что влияет лишь на масштаб оси углов и при необходимости может быть скорректировано. В процессе гистограммного интегрирования последовательно с равным малым шагом и с равным весом перебирали независимые пары углов  $(\varphi, \chi)$  в пределах  $[0 - \pi/2]$  каждый, вычисляли произведение  $dW[(\varphi, \chi) \rightarrow \nu_{\text{ОН}}] = \sin(\varphi) \cdot \sin(\chi)$  и прибавляли к содержимому "ящика" (канала)

Рис. 1. Нижняя  $\Phi_1(\alpha)$  и верхняя  $\Phi_2(\alpha)$  оценки области решений  $F(\varphi) \cdot f(\chi)$  уравнений (8) и (7), численно найденные из решения уравнений (9a) и (9b). Между ними — "оптимальное" решение (10)

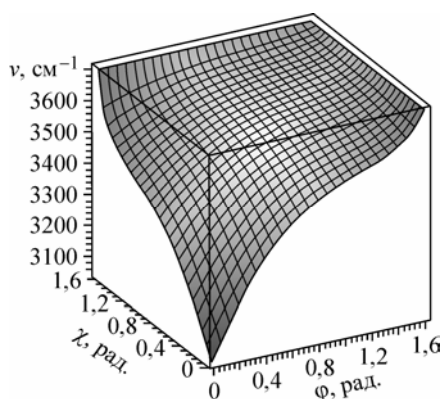


Рис. 2. Зависимость частоты  $\nu_{\text{OH}}$  от углов  $\varphi$  и  $\chi$ , следующая из (14)

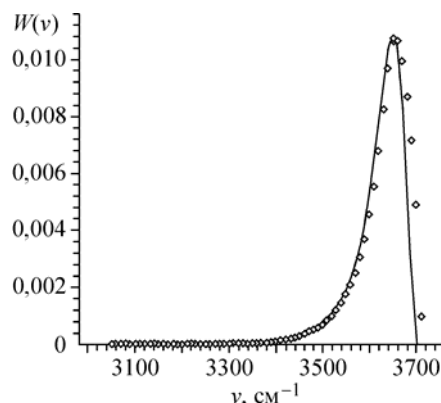


Рис. 3. Точки — компьютерный расчет функции  $W(\nu)$  путем перебора  $10^5$  пар углов ( $\varphi$ ,  $\chi$ ) с использованием формулы (14); сплошная —  $W(\nu)$ , ранее найденная в [3] из ИК спектров воды

гистограммы, соответствующего частоте  $\nu_{\text{OH}}$ , вычисленной по формуле (7) для данной пары углов. Таким образом перебирали порядка  $10^5$  пар углов, и каждый из "ящиков" содержал сумму вкладов  $dW[(\varphi, \chi) \rightarrow \nu_{\text{OH}}]$  только от тех пар, которые порождают частоту  $\nu_{\text{OH}} \pm 5\text{cm}^{-1}$ . Наилучшее согласие рассчитанного таким образом  $W(\nu)$  с экспериментальным было зафиксировано при  $x_1 = 1/3$ ,  $x_2 = 2/3$ ;  $a = 1/2$ ,  $b = 3/4$  в формулах (11) и (12). Для простоты дальнейшего использования численное решение для  $\Phi(\alpha)$  было аппроксимировано полиномом третьей степени

$$\Phi(\alpha) = 1,09 - 2,04\alpha + 1,62\alpha^2 - 0,48\alpha^3, \quad (13)$$

который достаточно хорошо (за исключением начального участка углов вблизи нуля) описывает аппроксимируемую функцию.

Подстановка (12) с учетом (13) в (7) позволяет связать частоту  $\nu_{\text{OH}}$  с углами  $\varphi$  и  $\chi$  (рис. 2), т.е. решает задачу в данной постановке:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{OH}} = & 3707 - (3707 - 3100) \cdot (1,09 - 2,04\varphi + 1,62\varphi^2 - 0,48\varphi^3)^{1/2} \times \\ & \times (1,09 - 2,04\chi + 1,62\chi^2 - 0,48\chi^3)^{3/4}. \end{aligned} \quad (14)$$

Проверка найденного решения (14) методом гистограммного интегрирования показывает (рис. 3), что реконструированная  $W(\nu)$  (точки) достаточно хорошо соответствует экспериментальной (сплошная кривая). Наблюдаемые небольшие различия могут быть вызваны как приближенным характером решения, так и несовершенством аппроксимации функции  $\Phi(\alpha)$  (13).

Для того чтобы в рамках флуктуационной теории вычислить функцию распределения углов  $\varphi$  и  $\chi$ , соответствующую данному потенциалу, и ее температурную зависимость (аналог формулы (1)),

$$P(\varphi, \chi, T) = Q^{-1}(T) \sin(\varphi) \sin(\chi) \exp[-E(\varphi, \chi)/(k_b T)], \quad (15)$$

достаточно в (16) для энергии водородной связи (см. [3])

$$\begin{aligned} E(x) = & -0,07x + 0,000104x^2 - 0,493 \cdot 10^{-6} x^3 + 0,1224 \cdot 10^{-8} x^4 - 0,828 \cdot 10^{-12} x^5; \\ & x = 3707 - \nu_{\text{OH}} \end{aligned} \quad (16)$$

выразить  $\nu_{\text{OH}}$  через  $\varphi$  и  $\chi$ , используя (14).

Вычисленные в результате парные распределения углов  $P(\varphi, \chi)$  с ростом температуры существенно уширяются, причем в распределении углов  $\chi$  (ориентация неподеленной пары) просматривается явное плечо на больших углах. К сожалению, экспериментальные данные о распределении этих углов в жидкой воде нам не известны.

Интегрирование поверхностей  $P(\varphi, \chi)$  по  $\varphi$  или  $\chi$  дает традиционные одномерные распределения углов  $P(\chi)$  и  $P(\varphi)$  соответственно (рис. 4). Они уже гораздо больше похожи на распре-

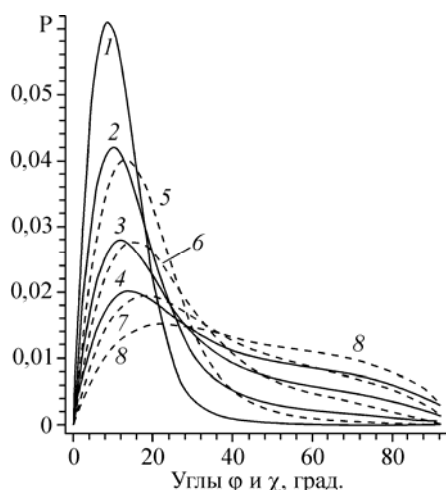


Рис. 4. Одномерные функции распределения углов  $P(\varphi)$  (левые кривые 1—4, сплошные) и  $P(\chi)$  (правые кривые 5—8, штриховые).  $T = -100, 0, 100, 200$  °C (сверху вниз)

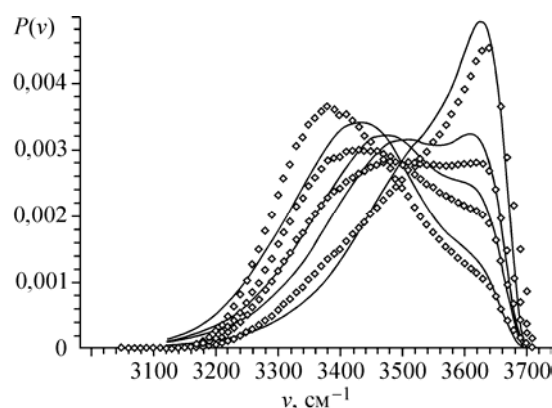


Рис. 5. Распределения частот ОН-колебаний воды при 0, 50, 90 и 200 °C (слева направо). Точки — расчет (см. текст), линии — вычислено из экспериментальных спектров изотропной составляющей КР

деления тех же углов, следующие из компьютерных моделей, чем полученные в [4] на основе однопараметрического потенциала  $E(\varphi)$ .

Наконец, проверочное вычисление спектров ОН-колебаний молекул воды в рамках двухпараметрической модели  $E(\varphi, \chi)$  по формулам флуктуационной теории проводили аналогично вычислению функции  $W(\nu)$  (см. рис. 3), но в методе гистограммного интегрирования в "ящиках" для разных частот суммировали не вклады разных пар углов в вырожденность состояний  $dW[(\varphi, \chi)] = \sin(\varphi) \cdot \sin(\chi)$ , а их произведения на больцмановский фактор  $\exp[-E(\varphi, \chi)/(k_b T)]$ , обеспечивающий приоритет более сильным водородным связям. Следует признать, что хотя полученный нами потенциал не обеспечивает количественного совпадения с опытом, качественное согласие налицо (рис. 5). Как и в эксперименте, слабое при 0 °C плечо Волрафена вблизи  $3650 \text{ см}^{-1}$  при 90 °C (именно при 90°!) сравнивается по интенсивности с низкочастотным максимумом ( $\approx 3500 \text{ см}^{-1}$ ), а при  $T > 100$  °C становится доминирующей компонентой. В рамках данной модели это можно отнести только к резкому росту доли изогнутых водородных связей, особо выраженному в эволюции распределения угла  $\chi$  (см. рис. 4). Качественно правильно модель описывает и ожидаемое поведение спектров при отрицательных температурах: сдвиг максимума к низким частотам, сужение полосы и исчезновение плеча "слабых" Н-связей при переходе к переохлажденной, а затем и аморфной твердой воде.

**1.2. Потенциал с длиной Н-связи и углом ее изгиба.** Рассмотрим теперь второй вариант двухпараметрических потенциалов. Пусть частота  $\nu_{\text{ОН}}$  (и энергия Н-связи  $E$ ) зависит от длины этой связи  $R_{\text{O}\dots\text{O}}$  и угла  $\varphi$ . Тогда чисто геометрическая (без учета роли энергии) вероятность того, что протонодонорная молекула  $\text{H}_2\text{O}$  встретит 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 площади конического сечения шарового слоя:

$$W(R, \varphi) dR d\varphi = 4\pi R^2 \sin(\varphi) dR d\varphi, \quad (17)$$

а общая формула (5) приобретет вид

$$(\nu_u - \nu_{\text{ОН}}) = \Phi(R) \cdot F(\varphi), \quad \text{где } \Phi(R) = 2,222 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,925R). \quad (18)$$

Аналогично предыдущему разделу, функцию  $F(\varphi)$  следовало бы находить из численного решения интегрального уравнения, в данном случае

$$J(\nu) = \int_{R_{\min}}^{R(\nu)} r^2 \int_0^{\varphi(\nu, r)} \sin(\alpha) d\alpha dr. \quad (19)$$

Здесь  $R(\nu)$  — максимальная длина связи  $R_{O...O}$ , которая еще способна дать частоту  $\nu_{OH}$  не выше  $\nu$  (очевидно, при  $\varphi = 0$ ), и выражается через  $\nu$  из уравнения (18) при  $F(\varphi) = 1$ . Из этого же уравнения находится минимально возможная в воде длина Н-связи  $R_{\min}$ , соответствующая низкочастотному краю спектра  $\nu_{\min}$  в (4).

Для нахождения  $F(\varphi)$  необходимо знать зависимость  $\varphi(\nu, r)$  (верхний предел второго интеграла) и использовать ее "срез" при  $r = R_{\min}$ . Казалось бы, наличие в (18) всего одной неизвестной зависимости  $F(\varphi)$  делает решение (19) более простым, чем (8), где их две. Однако найти удовлетворительного численного решения (19) и (18) относительно  $F(\varphi)$  нам не удалось. Поэтому проще оказалось вернуться к уравнению относительно самой функции  $W(\nu)$ , а не ее интеграла  $J(\nu)$ , тем самым превратив двойной интеграл в однократный:

$$W(\nu) = \int_{R_{\min}}^{R(\nu)} r^2 \sin \varphi(\nu, r) \left| \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right| dr. \quad (20)$$

Для нахождения зависимости  $\varphi(\nu, r)$ , входящей в (20), воспользуемся тем, что, согласно (18),  $F(\varphi)$  можно выразить через  $\nu$  и  $r$ :  $F(\varphi) = (\nu_u - \nu) / \Phi(r)$ . Зная, что  $F(\varphi)$  должна быть монотонно спадающей функцией от 1 при  $\varphi = 0$  до 0 при  $\varphi = \varphi_{\lim}$ , воспользуемся искусственным приемом, представив ее с другой стороны как

$$F(\varphi) = \cos^{x(\nu)}(\pi/2 \cdot \varphi / \varphi_{\lim}) \quad (21)$$

с показателем степени косинуса, зависящим от частоты в левой части уравнения (20). Это позволяет альтернативным образом выразить  $\varphi$  через  $\nu, r$  и вспомогательную переменную  $x(\nu)$ , которая подлежит вычислению из (20) при каждом  $\nu$ :

$$\varphi(\nu, r) = 2 \arccos(\exp(\ln F(\varphi) / x(\nu))) \varphi_{\lim} / \pi. \quad (22)$$

Поскольку, согласно (18),  $F(\varphi) = (\nu_u - \nu) / 2,222 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,925r)$ , то и выражение (22) содержит только две независимые переменные:  $\nu$  и  $r$ . Подставляя его в (20), численно решаем это уравнение относительно  $x(\nu)$  для дискретных значений  $\nu$  от  $\nu_{\min}$  до  $\nu_u$ . При этом принимается, что верхний предел интегрирования в (20),  $R(\nu)$ , выражается через  $\nu$  из уравнения (18) при  $F(\varphi) = 1$ , пока не достигнет наперед заданного значения  $R_{\lim}$ , а для больших частот остается равным  $R_{\lim}$ . Чисто формально это ограничение вызвано тем, что иначе при стремлении частоты  $\nu$  к предельному значению  $\nu_u$  длина Н-связи стремилась бы к бесконечности, что в плотной жидкости невозможно. Физический же смысл существования предельной длины Н-связи отражает тот факт, что при значительном удалении партнера водородная связь в воде (в отличие от газа) переключается на другого, более выгодного, соседа. Дальнейшее повышение частоты  $\nu_{OH}$  вплоть до  $\nu_u$  при  $R \approx R_{\lim}$  происходит за счет прогрессирующего изгиба водородных связей. Необходимость этого ограничения косвенно подтверждается и существованием максимума у функции  $W(\nu)$  (см. рис. 3). В противном случае эта величина возрастала бы монотонно вплоть до  $\nu = \nu_u$ , так как чем слабее водородная связь, тем большим числом комбинаций ее длин и изгибов такую связь можно реализовать. (Строго говоря, величина  $R_{\lim}$  может не иметь единого для всех Н-связей значения, поскольку условия для "переключения" водородных связей в разных локальных окружениях жидкости могут быть несколько различными.)

Решение (20)—(22) относительно вспомогательной функции  $x(\nu)$  удалось найти практически во всем интервале частот, за исключением интервала  $3600—3670 \text{ см}^{-1}$ . Очень резкий рост известного из опыта  $W(\nu)$  в этой области, по-видимому, не описывается в предположении о мультипликативности вкладов длины связи и угла (18). Подставляя интерполированное на весь интервал частот решение  $x(\nu)$  в (21) и полагая в (22)  $r = R_{\min}$ , находим связь между  $\nu$  и  $\varphi$  для максимально сильных (коротких) водородных связей, которые при  $\varphi = 0$  порождают самую низкую частоту  $\nu_{\min} = 3100 \text{ см}^{-1}$  в статистическом распределении  $P(\nu_{OH})$ . Это позволяет вычислить по-

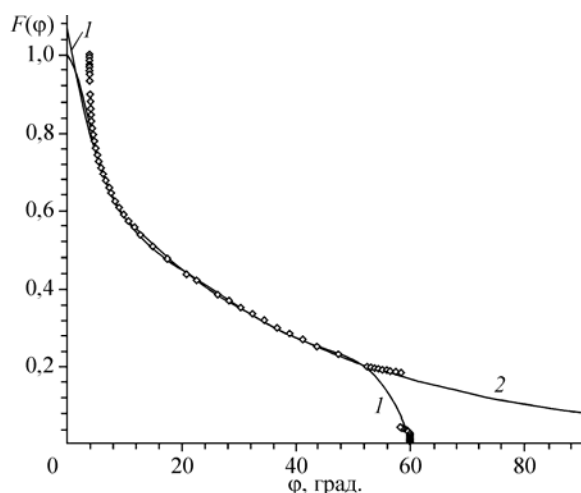


Рис. 6. Аппроксимация численно найденного углового фактора ослабления водородной связи  $F(\varphi)$  (точки) формулами (23а) (кривая 1) и (23б) (кривая 2).  $R_{\text{lim}} = 3,1 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{\text{lim}} = 60^\circ$

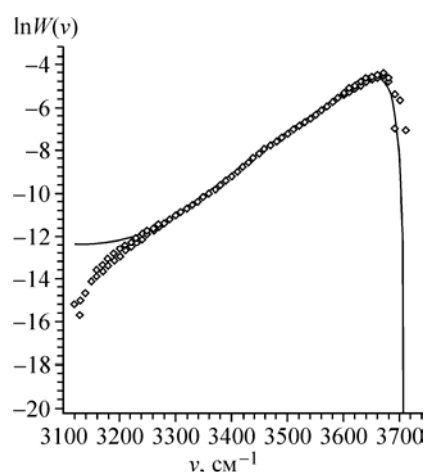


Рис. 7. Логарифм функции  $W(\nu)$ , вычисленной из спектроскопического эксперимента — сплошная линия. Точки — расчет по формулам (18) и (23а), а также (18) и (23б)

ведение  $F(\varphi) = (\nu_u - \nu)/(\nu_u - \nu_{\text{min}})$  для данного значения  $r = R_{\text{min}}$ . Но, в соответствии с предположением о независимом влиянии  $R$  и  $\varphi$  на сдвиг частоты (18), оно должно быть верным и для всех других длин связей.

Для выяснения роли предельных параметров разрыва Н-связи  $R_{\text{lim}}$  и  $\varphi_{\text{lim}}$  описанные выше расчеты были проведены для четырех комбинаций при значениях  $R_{\text{lim}} = 3,1$  и  $3,3 \text{ \AA}$ , и  $\varphi_{\text{lim}} = 60$  и  $90^\circ$ . Оказалось, что если различие в  $R_{\text{lim}}$  принципиально влияет на решение, то роль угла  $\varphi_{\text{lim}}$  может быть в хорошем приближении учтена простым масштабированием оси углов. Если рассчитанные для  $\varphi_{\text{lim}} = 60^\circ$  кривые "растянуть" в 1,5 раза ( $90^\circ/60^\circ$ ), то они практически совпадут с таковыми для  $\varphi_{\text{lim}} = 90^\circ$ , причем для обоих значений  $R_{\text{lim}}$ .

Найденные решения  $F(\varphi)$  были аналитически аппроксимированы двумя способами: полиномом 5-й степени, упирающимся в нуль при  $\varphi = \varphi_{\text{lim}}$ , и суммой двух экспонент, которая монотонно спадает к нулю и при больших углах (рис. 6). В случае  $R_{\text{lim}} = 3,1 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{\text{lim}} = 60^\circ$  эти аппроксимации таковы:

$$F_1(\varphi) = 1,07 - 0,088\varphi + 0,00556\varphi^2 - 0,1906 \cdot 10^{-3}\varphi^3 + 0,3144 \cdot 10^{-5}\varphi^4 - 0,1978 \cdot 10^{-7}\varphi^5, \quad (23a)$$

$$F_2(\varphi) = \exp(-0,3 - 0,025\varphi) + 0,259\exp(-0,035\varphi^2). \quad (23b)$$

Подстановка формул (23а) или (23б) в (18) задает два варианта зависимости частоты  $\nu_{\text{OH}}$  от длины Н-связи и угла ее изгиба, а последующее использование формулы (16) определяет зависимость энергии Н-связи от этих параметров.

Проверка найденных аппроксимаций решения обратной задачи путем расчета функции  $W(\nu)$  (прямая задача, способ описан выше) не дает серьезных оснований отдать предпочтение какой-либо из них (рис. 7). Соответствующие данной модели потенциала распределения геометрических параметров водородной связи определяются выражением

$$P(R, \varphi, T) = Q^{-1}(T)R^2\sin(\varphi)\exp[-E(R, \varphi)/(k_bT)], \quad (24)$$

где  $Q(T)$  — статистический интеграл (статсумма) в обычном понимании, нормирующий распределение (24) при данной температуре  $T$ .

Одномерные функции распределения углов  $\varphi$  (рис. 8) по форме и температурному поведению весьма похожи на таковые, рассчитанные с потенциалом  $E(\varphi, \chi)$  (см. рис. 4). Их "сжатие" по оси углов примерно в полтора раза объясняется тем, что в потенциале  $E(\varphi, \chi)$  углом разрыва Н-связи считали  $90^\circ$ , тогда как на рис. 8 приведены результаты расчета с  $\varphi_{\text{lim}} = 60^\circ$ .



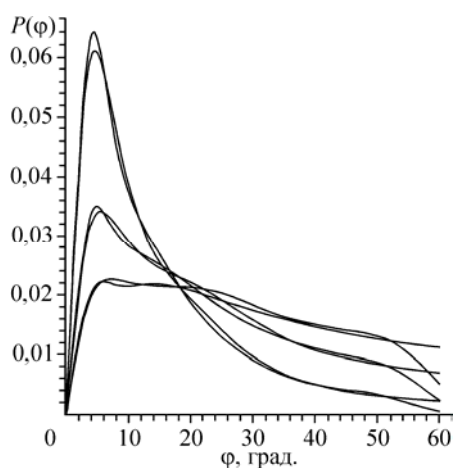


Рис. 8. Одномерные функции распределения углов  $P(\varphi)$ , полученные интегрированием двумерных распределений  $P(R, \varphi, T)$  (формула 24) по  $R$ .  $T = 0, 100, 200$  °С (сверху вниз). Использованы формула (18) и аппроксимации  $F(\varphi)$  (23а) (на больших углах падают более резко) и (23б)

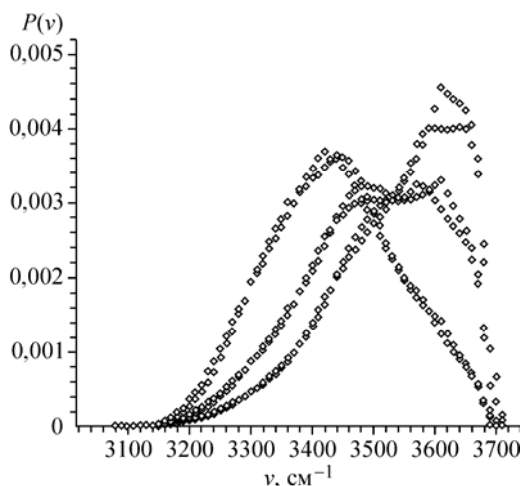


Рис. 9. Распределения частот ОН-колебаний воды при 0, 100 и 200 °С (слева направо), рассчитанные на основе потенциала  $E(R, \varphi)$  с двумя аппроксимациями углового фактора  $F(\varphi)$ : полиномом (23а) и суммой двух экспонент (23б)

Функции распределения длин связей  $P(R)$ , полученные интегрированием (24) по  $\varphi$ , гораздо более широки, чем полученные в однопараметрическом приближении потенциала  $E(R)$  [4]. Их вид не зависит от типа аппроксимации угловой зависимости потенциала (23а) или (23б). Однако они по-прежнему кардинально отличаются от экспериментальных функций радиального распределения (ФРР) воды отсутствием максимума распределения. Причина этого ясна: отсутствие отталкивательных (ван-дер-ваальсовых) членов в радиальной части потенциала. В этом заключается принципиальное отличие конструируемого нами потенциала водородной связи от полных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, используемых в компьютерном моделировании. Непригодный для моделирования структуры жидкости, он предназначен для количественного описания свойств отдельных водородных связей и их систем (сеток) в уже созданных с полным потенциалом взаимодействия компьютерных моделях. Наконец, спектры ОН-колебаний молекул воды, рассчитанные на основе двухпараметрической модели  $E(R, \varphi)$  по двум ее аппроксимациям (рис. 9) примерно столь же хорошо согласуются с экспериментальными, как и рассчитанные с использованием  $E(\varphi, \chi)$  (см. рис. 5).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена задача о возможной взаимозависимости геометрических, спектроскопических параметров водородной связи и ее энергии. Численными расчетами найдено приближенное решение некорректной обратной задачи о связи спектральной частоты  $\nu_{\text{ОН}}$  с геометрией фрагмента  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  в случае, если она (или энергия Н-связи) зависит от длины Н-связи  $R_{\text{O}\dots\text{O}}$  и угла ее изгиба  $\varphi$ . Аналогично получено решение для случая, когда парой значимых геометрических параметров являются два угла: между вектором  $\text{O}\dots\text{O}$  и ОН-группой протонодонорной молекулы и неподеленной парой протоноакцепторной молекулы соответственно. Предложены аналитические аппроксимации полученных решений. Найденные зависимости  $E(R, \varphi)$  и  $E(\varphi, \chi)$  проверены расчетами спектров ОН-колебаний молекул воды в терминах флуктуационной теории водородной связи. Вычисленные огибающие колебательных спектров качественно верно описывают не только особенности формы экспериментальных спектров, но и их очень характерную температурную эволюцию. На следующем этапе исследования планируется генерировать молекулярно-динамические модели жидкой воды в широком интервале температур, составлять списки геометрических параметров фрагментов  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  для пар ближайших молекул и ис-

пользовать найденные в данной работе зависимости частоты ОН-колебаний от этих параметров для построения огибающей колебательных спектров, которые должны следовать из этих моделей. В условиях математической некорректности решаемой задачи (отсутствие однозначного решения) сравнение рассчитанных таким образом спектров с экспериментальными поможет скорректировать конкретный вид обсуждаемых зависимостей. Не исключено, что это сравнение может выявить необходимость построения потенциала водородной связи  $E(R, \varphi, \chi)$ , включающего все три геометрических параметра водородного мостика (5).

Работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 07-03-00503-а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S5 – S35.
2. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Mol. Phys. – 2003. – **101**. – P. 459 – 468.
3. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 532 – 539.
4. Ефимов Ю.Я. // Там же. – 2008. – **49**, № 2. – С. 275 – 283.
5. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Farad. Discuss. Chem. Soc. – 1988. – **85**. – P. 117 – 123.
6. Smith J.D., Cappa Ch.D., Wilson K.R. et. al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2005. – **102**. – P. 14171 – 14174.
7. Жуковский А.П. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**. – С. 931 – 932.
8. Wall T.T., Hornig D.F. // J. Chem. Phys. – 1965. – **43**. – P. 2079 – 2087.
9. Torii H. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**. – P. 9469 – 9477.
10. Lawrence C.P., Skinner J.L. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**, N 1. – P. 264 – 272.
11. Pople J.A. // Proc. Roy. Soc. – 1951. – **A205**. – P. 163 – 178.
12. Жуковский А.П., Шурупова Л.В., Жуковский М.А. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 3. – С. 467 – 472.
13. Ефимов Ю.Я. // Там же. – 1991. – **32**, № 6. – С. 72 – 80.
14. Falk M. Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions / Ed. by W.B. Adams et. al. – Princeton: Electrochem. Soc. Inc., 1975. – P. 19 – 41.