

І.В. ЖИГАНЮК,<sup>1</sup> М.П. МАЛОМУЖ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України  
(Просп. Академіка Палладіна, 34а, Київ 03680; e-mail: zhyganiuk@gmail.com)

<sup>2</sup> Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026)

УДК [539.6:544.353.21:  
544.142.4]:546.212

## ФІЗИЧНА ПРИРОДА ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗКУ

У роботі досліджується фізична природа та коректність означення водневих зв'язків. Аналізується, перш за все, вплив останніх на поведінку термодинамічних, кінетичних та спектроскопічних властивостей води. Показано, що сприйняття водневих зв'язків як гостронаправлених та насичених містків, які виникають між молекулами води, є несумісним з поведінкою специфічного об'єму та теплоти випаровування, а також коефіцієнтів самодифузії та кінематичної зсувної в'язкості. На додаток до цього показано, що зміна дипольного моменту молекул води, а також зсув частоти валентних коливань гідроксильної групи повністю пояснюються на основі уявлень про електростатичну природу водневого зв'язку. Разом з тим, температурні залежності теплоємності води та її пари чітко вказують на існування слабких водневих зв'язків. Аналізуючи властивості димеру води, показано, що внесок слабких водневих зв'язків у енергію основного стану димеру є приблизно в 4–5 разів меншим у порівнянні з енергією електростатичної взаємодії між молекулами води. Підсумовуючи результати, робиться висновок, що таку саму природу мають водневі зв'язки в усіх інших випадках, де вони виникають.

**Ключові слова:** водневі валентні коливання молекули води, зсув частоти, Н-зв'язки, електростатична природа.

*Водневий зв'язок – флогістон ХХ сторіччя*  
Леонід БУЛАВІН

### 1. Вступ

Поняття водневого зв'язку впродовж останніх 100 років відіграло велику роль в описі властивостей води, спиртів, водно-спиртових розчинів та інших систем, в яких, як вважалося, утворювались водневі зв'язки. На жаль, за увесь цей час так і не було створено послідовної теорії останніх.

Ці зв'язки явно не належать до стандартних хімічних зв'язків, енергія яких  $\sim 100 k_B T_{tr}$ , де  $T_{tr}$  – температура потрійної точки води, і не належать до іонних зв'язків, величина енергії яких має той самий порядок. Разом з тим, водневим зв'язкам приписується значення енергій, які на 1–2 порядки перевищує значення енергії Ван-дер-Ваальсових або дисперсійних сил.

Вперше на цю обставину звернув увагу М.Д. Соколов [1] майже 60 років тому. Він вказав на те, що енергія водневих зв'язків наближається до енергії диполь-дипольної взаємодії. М.Д. Соколов показав у такий спосіб, що головний внесок в енер-

гію водневого зв'язку вносить електростатична взаємодія, не пов'язана з деформацією електронних оболонок молекули води. Цю думку під час усних обговорень проблеми водневих зв'язків постійно підтримував і видатний фізико-хімік професор Г.Г. Маленков. Згодом у роботах [2–7] було показано, що деформація електронних оболонок молекул води, які утворюють водневий зв'язок, є малою величиною і породжує незвідний внесок в енергію міжмолекулярної взаємодії, який власне і слід було б називати водневим зв'язком.

У роботі Клементі [8] розраховано оптимальні конфігурації гідрогенів і кисню в ізольованій молекулі води та в молекулі води поблизу іона  $Li^+$ . Різниця у відстанях кисень-гідроген у цих двох конфігураціях  $\sim 0,005 \text{ \AA}$ . Це ясно свідчить на користь моделей молекули води із фіксованими незмінними положеннями модельних зарядів. Оскільки відстані між центрами зарядів в молекулі води не змінюються навіть під дією електричного поля з високою напруженістю в околі іона  $Li^+$ .

Вказаними нами фактами обґрунтовується використання модельних електростатичних потенціалів, запропонованих або описаних в роботах [3, 9–

16]. Застосування цих потенціалів дозволяє пояснити термодинамічні і більшість кінетичних властивостей води та багатьох інших систем. Разом з тим, температурна залежність теплоємності води [17] безперечно вказують на необхідність врахування внесків водневих зв'язків (енергія цих зв'язків  $\sim 1,5\text{--}3 k_B T_{tr}$ ).

Новий погляд на характер міжмолекулярної взаємодії впливає також із систематики рідин, запропонованої Леонідом Булавним [18] (див. також [19–21]).

У представленій роботі ми намагатимемось систематизувати всі основні факти, які свідчать про необхідність радикального перегляду концепції водневих зв'язків. Наші висновки будуть спиратись на аналіз температурних залежностей 1) коефіцієнтів самодифузії і кінематичної зсувної в'язкості; 2) питомого об'єму та теплоти випаровування води [22]; 3) теплоємності [17, 23, 24], а також аналіз 4) зсуву частоти валентних гідрогенів у молекулі води [25] і 5) зміни дипольного моменту молекули води під дією молекул оточення [3].

## 2. Прояв водневих зв'язків в процесах переносу

У цьому розділі буде обговорюватись прояв водневих зв'язків в двох найважливіших кінетичних процесах переносу: самодифузії та зсувної в'язкості. Додамо, що задля виключення густинних ефектів ми будемо аналізувати поведінку кінематичної зсувної в'язкості. Головні результати отримаємо з використанням експериментальних даних на кривій співіснування.

Зі стандартної точки зору водневі зв'язки, які зв'язують сусідні молекули з енергією  $\sim 10k_B T_{tr}$ , повинні перешкоджати тепловому дрейфу молекул і відносному зсуву сусідніх шарів рідини. З іншого боку, потрібно враховувати обертальний рух молекул, що впливає з основних положень статистичної механіки. Відразу необхідно зауважити, що ці два твердження не узгоджуються між собою. Якщо водневі зв'язки ми будемо уявляти як стрижні або відрізки струни, то це унеможливить обертальний рух молекул. У зв'язку з цим, необхідно було б зробити припущення, що поперечна пружність водневих зв'язків або дорівнює нулю, або набуває значення, яке не перевищує  $k_B T_{tr}$ . Уявлення про водневий зв'язок, як фізичний об'

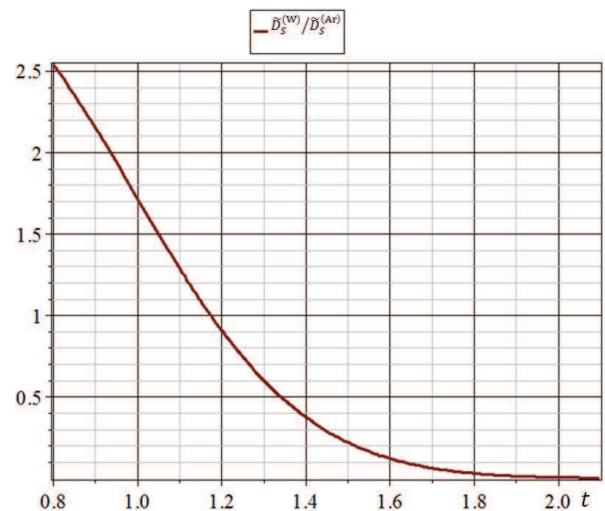


Рис. 1. Залежність відношення  $\tilde{D}_s^{(W)}/\tilde{D}_s^{(Ar)}$  коефіцієнтів дифузії води і аргону при відповідних температурах

єкт з таким протирічними властивостями, є незадовільними.

Для підтвердження висновку про незадовільний характер таких уявлень про водневий зв'язок, розглянемо залежність відносних значень коефіцієнтів самодифузії і в'язкості води. Поведінка відношень коефіцієнтів самодифузії  $\tilde{D}_s^{(W)}/\tilde{D}_s^{(Ar)}$  і кінематичної зсувної в'язкості  $\tilde{\nu}^{(W)}/\tilde{\nu}^{(Ar)}$  наведена на рис. 1 і рис. 2 (тут  $\tilde{A} = A/A_{tr}$ ). Додамо, що порівняння коефіцієнтів наведено при однакових значеннях відносної температури:  $t = T/T_{tr}^{(i)}$ , де  $T_{tr}^{(i)}$  – температура рідини ( $i = W, Ar$ ) в її потрійній точці. Нами розглядаються стани аргону та води від потрійної до критичної точок, а також переохолодженої води. При цьому, значення коефіцієнтів самодифузії та в'язкості для води беруться з електронної бази експериментальних даних NIST [26], а для аргону – значення коефіцієнтів самодифузії, отриманих методами молекулярної динаміки [27, 28] (через брак детальних експериментальних результатів).

Як бачимо із наведених на рис. 1 і рис. 2 залежностей, водневі зв'язки практично ніяк не проявляють себе в поведінці коефіцієнтів дифузії і в'язкості: 1) коефіцієнт самодифузії води перевищує коефіцієнт самодифузії аргону, що цілком узгоджується з більшою рухливістю більш легких молекул води (за порядком величини коефіцієнт самодифузії  $\tilde{D}_s \sim k_B T/\nu$ ) і 2) коефіцієнт в'язкості

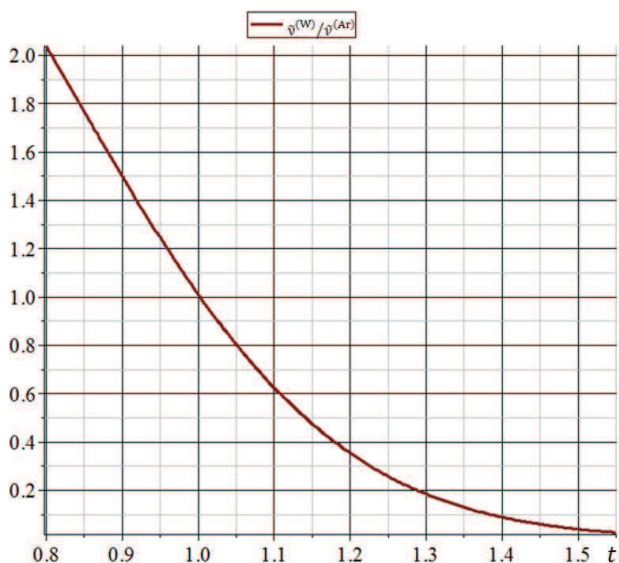


Рис. 2. Залежність відношення  $\tilde{\nu}^{(W)}/\tilde{\nu}^{(Ar)}$  коефіцієнтів кінематичної зсувної в'язкості води і аргону при відповідних температурах

води практично на порядок є меншим від коефіцієнта в'язкості аргону, і це також протирічить вихідному твердженню про можливість радикального впливу водневих зв'язків на в'язкість води. Більше того, у всьому температурному інтервалі існування рідинного стану коефіцієнти самодифузії і в'язкості води та аргону задовольняють співвідношення:

$$D_s \nu \sim 1/r_m, \tag{1}$$

де  $r_m$  – радіус молекули. Тобто, ця комбінація є близькою до сталої величини як для аргону, так і

Таблиця 1. Значення коефіцієнта самодифузії молекул води в водних розчинах однозарядних електролітів згідно з [34]

			LiBr(30)	LiI(24,8)
$D_s^{(w)} \cdot 10^5, \text{ cm}^2/\text{c}$			2,3	2,18
		NaCl(15,9)	NaBr(16,5)	NaI(16,1)
$D_s^{(w)} \cdot 10^5, \text{ cm}^2/\text{c}$		2,14	2,26	2,38
	KF(15)	KCl(16,1)	KBr(16,1)	KI(16,4)
$D_s^{(w)} \cdot 10^5, \text{ cm}^2/\text{c}$	1,99	2,44	2,68	2,8

для води. Сталість цієї комбінації для води свідчить про те, що водневі зв'язки не мають ніякого суттєвого відношення до проблеми поведінки в'язкості води.

Цей висновок явно корелює з твердженням із роботи [23], зробленим відносно того, що поведінка в'язкості визначається усередненим потенціалом взаємодії молекул. При цьому, усереднення є наслідком практично вільного обертання молекул води, яке було б неможливим при існуванні водневих зв'язків типу “стрижнів”.

Далі, звертаємо увагу і на відсутність сітки, утвореної водневими зв'язками. Цей висновок безпосередньо впливає із ретельного аналізу коефіцієнтів самодифузії і рухливості іонів і молекул води в розбавлених розчинах електролітів [29].

### 3. Рухливість молекул води в розчинах електролітів

В цьому розділі обговорюється фізична природа рухливості молекул води у розбавлених водних розчинах електролітів, коли на один іон припадає не більше 15-ти молекул води. Звертається увага на те, що поведінка коефіцієнтів рухливості молекул води, або інакше, їх коефіцієнтів самодифузії, вирішальним чином визначається радіусами твердого кору іонів. Таким чином, сітка водневих зв'язків, існування якої постулюється в переважній більшості робіт, не виявляє ознак свого існування.

#### 3.1. Коефіцієнти самодифузії молекул води

Перш за все, звернемо увагу на залежність поведінки коефіцієнтів самодифузії молекул води від розмірів катіонів та аніонів. Відповідні значення коефіцієнтів самодифузії  $D_s^{(w)}$  молекул води в кількох розбавлених розчинах електролітів при температурі  $T = 296 \text{ K}$  подано в табл. 1. В кожній з трьох рядків таблиці катіон залишається одним і тим же, тобто в ній подається залежність  $D_s^{(w)}$  від розміру аніона. Концентрація розчину в таблиці задається числом  $z_w$  молекул води, що припадає на один іон (значення  $z_w$  вказується в дужках поряд з хімічною формулою електроліту, наприклад, NaCl(15,9)). Мінімальному значенню  $z_w = 15$ , таким чином, відповідає концентрація електроліту в 3,3 мольні відсотки. При такій концентрації електроліту взаємним впливом катіонів та аніонів із задовільною точністю можна зне-

хтувати. До таблиці слід також додати значення коефіцієнта самодифузії молекул води в розчині CsI(17,4):  $D_s^{(w)} = 2,71 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ .

Значення коефіцієнта самодифузії молекул у воді при тій самій температурі  $T = 296 \text{ К}$  згідно з [32, 33] дорівнює

$$D_s^{(w)} = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (2)$$

Як бачимо, із зростанням розмірів катіонів (дані вздовж стовпчиків), а також аніонів (дані вздовж рядків) значення коефіцієнтів самодифузії молекул води зростають, що могло б свідчити про руйнування сітки водневих зв'язків. Разом з тим, молекули води в цьому випадку мали б без перешкод обгортати іони електроліту, утворюючи гідратні оболонки, і призводити до суттєвого зменшення коефіцієнтів самодифузії молекул води, що суперечить даним, наведеним в табл. 1.

### 3.2. Особливості залежності коефіцієнтів самодифузії молекул води від розмірів іонів

Для більш змістовного аналізу результатів, наведених у табл. 1, розглянемо кореляції коефіцієнтів самодифузії молекул води в розчинах електролітів з радіусами розчинених іонів. Розглядаються радіуси іонів: 1) визначені з кристалографічних уявлень; 2) підібраними в такий спосіб, аби сприяти коректному відтворенню динаміки молекул у розчинах електролітів методами комп'ютерного моделювання і 3) оціненими згідно зі значеннями поляризованості іонів.

У першій строчці табл. 2 подано значення  $r_c$  кристалографічних радіусів [35]. В другій строчці наведено значення радіусів іонів  $r_\sigma$ , знайдених з комп'ютерних експериментів в [30] для опису дисперсійної (Ван-дер-Ваальсівської) взаємодії між іонами і молекулами води.

Значення радіусів іонів  $r_\alpha$ , які було визначено з їх поляризованостей  $\alpha$  [36] згідно з формулою

$$r_\alpha = 1,5\alpha^{1/3}. \quad (3)$$

наведені в третій строчці. Радіуси  $r_c$ ,  $r_\sigma$  і  $r_\alpha$  будемо називати жорсткими радіусами іонів.

З табл. 1 і 2 випливає, що значення коефіцієнтів самодифузії молекул води залежно від величин радіусів жорстких корів іонів задовольняють такі закономірності:

1) для розбавлених літєвих і натрієвих розчинів електроліту, у яких  $r_c < \frac{1}{2}l_w$ , де  $l_w$  – середня відстань між оксигенами сусідніх молекул у воді, виконується нерівність:  $D_s^{(w)}(\text{el}) < D_s^{(w)}$ . Нерівність  $r_c < \frac{1}{2}l_w$  явно порушується тільки для  $\text{Cs}^+$ . В розчинах калієвих електролітів, де  $r_c(\text{K}^+) \sim \frac{1}{2}l_w$ , спостерігається перехід від попередньої нерівності між коефіцієнтами самодифузії молекул води до нерівності  $D_s^{(w)}(\text{el}) > D_s^{(w)}$ ;

2) в розчинах електролітів з фіксованим катіоном, крім літєвих, коефіцієнти самодифузії молекул води зростають разом з радіусами аніонів;

3) в літєвих електролітах характер залежності  $D_s^{(w)}(\text{el})$  від радіуса аніонів є протилежним другому висновку.

Оскільки концентрації різних однозарядних катіонів і аніонів є близькими одна до одної, то відмінності у поведінці  $D_s^{(w)}(\text{el})$  можуть бути зумовлені: 1) геометричними факторами і 2) їх різним впливом на структуру локального оточення (ефектами гідратації). Першу можливість слід відкинути, оскільки геометричні перешкоди повинні зменшуватись із зменшенням радіуса катіона, що суперечить експериментальним даним. А от перебудова локальної структури води в безпосередньому оточенні катіонів і аніонів виявляється тим помітнішою, чим більшими є радіуси їх твердих корів.

Слід зазначити, що величина ефекту локальної перебудови структури розчину є незначною, оскільки приріст або зменшення коефіцієнта самодифузії молекул води у більшості випадків не перевищує десяти відсотків і є пропорційним мольній концентрації домішок електроліту. Всі ці факти є повністю несумісними з твердженням про існування розвинутої сітки водневих зв'язків у воді та розведених водних розчинах електролітів.

Таблиця 2. Радіуси твердих корів (верхні три строчки) та стоксовські радіуси катіонів та аніонів

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$r_c, \text{ \AA}$	0,6	0,95	1,33	1,69	1,36	1,81	1,95	2,16
$r_\sigma, \text{ \AA}$	0,76	1,3	1,67	1,94	1,56	2,2	2,27	2,59
$r_\alpha, \text{ \AA}$	0,45	1,12	1,41	2,02	1,51	2,33	2,55	2,93
$r_s^{(\mu)}, \text{ \AA}$	2,38	1,84	1,25	1,19	1,66	1,21	1,18	1,19
$r_c^{(D)}, \text{ \AA}$	1,91	1,88	1,14	1,15	1,77	1,33	1,22	1,35

### 3.3. Ступінь неідеальності розчинів електролітів

Доповнимо отримані результати даними про ступінь неідеальності розведених розчинів електролітів, отриманими в [29]. Згідно з [29] ступінь неідеальності можна визначити співвідношенням

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_w^{(0)}} \left[ 1 + x \left( \frac{\rho_w^{(0)}}{\rho_{el}^{(0)}} - 1 \right) \right] - 1, \quad (4)$$

де  $\rho_w^{(0)}$  і  $\rho_{el}^{(0)}$  – густини води та електроліту в рідкому або аморфному станах,  $\rho$  – густина водного розчину електроліту.

Значення густини деяких розчинів електролітів вміщено до табл. 3, а значення ступеня  $\delta$  їх неідеальності в табл. 4.

Зауважимо, що отримані за формулою (4) значення параметра неідеальності є усередненими за числом молекул води, які оточують певний іон. Як бачимо, відносно малим значенням рухливості катіонів літію та коефіцієнтів самодифузії молекул води в літійових електролітах відповідають негативні значення ступеня неідеальності. Це свідчить про те, що катіони літію не сприяють утворенню навколо них гідратних оболонок, густина яких перевищує густина води. В інших випадках, якщо і можна говорити про утворення гідратних оболонок, то малість  $\delta$  свідчить про те, що їх вплив в розбав-

Таблиця 3. Значення густини водних розчинів електролітів при фіксованій концентрації  $x_{el} = 4$  ваг. відс.

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>		1,02	1,031	1,033
Na <sup>+</sup>		1,026		1,035
K <sup>+</sup>	1,032		1,029	1,032
Cs <sup>+</sup>	1,034	1,035		

Таблиця 4. Значення параметра неідеальності розчинів при фіксованій концентрації  $x_{el} = 4$  ваг. відс.

	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	-0,001		
Na <sup>+</sup>	0,003		
K <sup>+</sup>		0,003	0,004
Cs <sup>+</sup>	0,005		

лених розчинах електролітів на значення густин розчинів є слабким.

З наведених нами фактів випливає, що 1) ключову роль у формуванні кінетичних властивостей водних розчинів електролітів, в першу чергу, в поведінці коефіцієнтів рухливості іонів і молекул води, відіграють їх тверді кори; 2) стандартні уявлення про рух іонів “порожнинами”, утвореними сіткою водневих зв’язків, є некоректними; 3) водневі зв’язки між молекулами води слід розглядати як зручні образи, які певним чином віддзеркалюють існування кореляцій між дипольними моментами молекул і мультипольними моментами більш високого порядку; 4) роль гідратаційних ефектів є незначною і може бути врахована за допомогою термодинамічної теорії збурень.

### 4. Експериментальні свідчення подібності термодинамічних властивостей води і аргону

В цьому розділі наводяться факти, які свідчать про термодинамічну подібність води та аргону і, таким чином, ставлять під сумнів стандартне твердження про визначальну роль водневих зв’язків у формуванні властивостей води. З цією метою ми розглянемо температурні залежності найпростіших величин 1) фракційного об’єму – однієї з механічних характеристик системи та 2) теплоти випаровування – найважливішої з теплових характеристик. Паралельно будемо аналізувати поведінку звичайної та важкої води, які помітно розрізняються між собою характером обертального руху молекул.

Температурні залежності фракційних об’ємів  $v^{(i)}$  води та аргону ( $i = w, Ar$ ) на їх лінійних співіснування будемо порівнювати в дусі принципу подібності відповідних станів системи [31]. Це означає, що відношення  $R_v^{(H_2O)}(t) = \tilde{v}^{(H_2O)}(t)/\tilde{v}^{(Ar)}(t)$  нормованих об’ємів:  $\tilde{v}^{(i)}(t) = v^{(i)}(t)/v_c^{(i)}$ , де  $v_c^{(i)}$  позначає значення  $v^{(i)}(t)$  у критичній точці, повинні розглядатись як функції безрозмірної температури  $t = T/T_c^{(i)}$ , де  $T_c^{(i)}$  є критичною температурою рідин. Як видно з рис. 3, практично у всьому температурному інтервалі існування рідкого стану води,  $0,42 < t < 0,9$ , температурні залежності фракційних об’ємів води та аргону є подібними. Їх відношення  $R_v^{(H_2O)}(t)$  в температурному інтервалі  $0,55 < t < 0,8$  із задовільною точністю апроксиму-

ється лінійною залежністю:

$$R_v^{(H_2O)}(t) = r_0^{(v)} + 4r_H^{(v)}(1 - \lambda_v t) \quad (5)$$

з коефіцієнтами:

$$\begin{aligned} H_2O : r_0^{(v)} &= 0,827 \quad r_H^{(v)} = 0,021 \quad \lambda_v = 0,83, \\ D_2O : r_0^{(v)} &= 0,851 \quad r_H^{(v)} = 0,021 \quad \lambda_v = 0,83, \end{aligned} \quad (6)$$

тобто залишається практично сталим.

Відхилення відношення  $R_v(t) = v^{(D_2O)}(t)/v^{(H_2O)}(t)$  від одиниці є помітним тільки для  $t < 0,55$  та в околі критичної точки. Ці відхилення, однак, не перевищують чотирьох відсотків.

Порівняння теплоти випаровування води та аргону, наведене на рис. 4, є ще більш інтригуючим. Відхилення  $R_q^{(H_2O)}(t)$  від наближеного значення:  $\approx 6,2$ , не перевищує 1,1%.

Як і вище, відношення  $R_q^{(H_2O)}(t)$  у температурному інтервалі  $0,55 < t < 0,8$  є квазілінійним:

$$R_q^{(H_2O)}(t) = r_0^{(q)} + 4r_H^{(q)}(1 - \lambda_q t) \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned} H_2O : r_0^{(q)} &= 6,137 \quad r_H^{(q)} = 0,080 \quad \lambda_q = 0,85 \\ D_2O : r_0^{(q)} &= 6,084 \quad r_H^{(q)} = 0,182 \quad \lambda_q = 0,85. \end{aligned} \quad (8)$$

Більше того, лінійні функції  $1 - \lambda_v \cdot t$  та  $1 - \lambda_q \cdot t$  в (5) та (7) є практично однаковими, що вказує на їх однотипне походження. У роботах [17, 23] показано, що ці функції породжуються слабкими водневими зв'язками.

Невеличкі відхилення  $R_v^{(i)}(t)$  та  $R_q^{(i)}(t)$  від сталих значень явно свідчать про 1) слабкий вплив водневих зв'язків та 2) подібність міжмолекулярних потенціалів у воді та аргоні. Останні факти мають цілком природне пояснення: поведінка фракційного об'єму та теплоти випаровування у воді є зумовленими усередненим потенціалом міжмолекулярної взаємодії. У свою чергу, усереднення потенціалу є прямим наслідком обертального руху молекул води. Внаслідок цього практично втрачаються анізотропні ефекти, зумовлені слабкими водневими зв'язками.

### 5. Поведінка частот коливань гідрогенів у молекулі води в парі, воді та льоді

Обговоримо зсув частот поздовжніх (валентних) коливань в молекулі води гідрогену  $H_1^+$ , що лежить близько до лінії, з'єднуючої центри мас оксигенів двох сусідніх молекул води у димері (див.

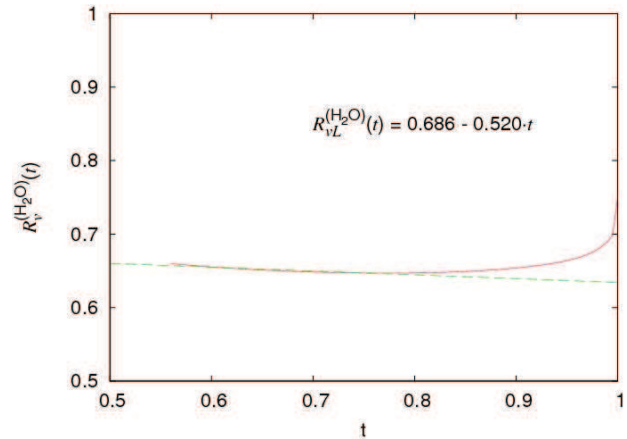


Рис. 3. Температурні залежності відношень  $R_v^{(H_2O)}(t) = v^{(H_2O)}(t)/v^{(Ar)}(t)$  на кривих співіснування води, а також аргону, згідно з експериментальними даними [26]

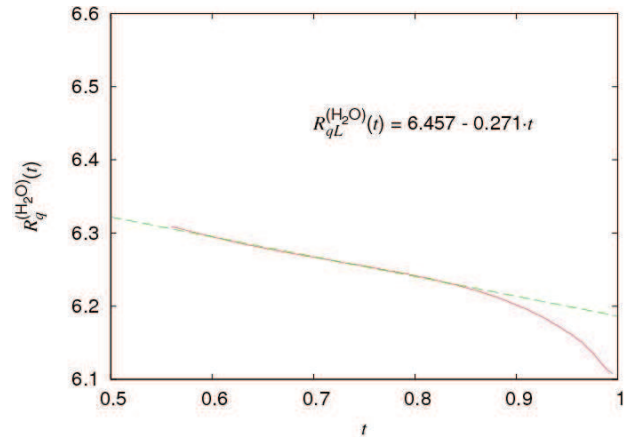


Рис. 4. Температурні залежності відношень  $R_q^{(H_2O)}(t) = q^{(H_2O)}(t)/q^{(Ar)}(t)$  згідно з експериментальними даними [26]

рис. 5). Відповідні частоти коливань визначаються згідно з формулою:

$$\omega_{||} \approx \sqrt{\frac{K_{tr}^{(1)}}{M_{Re}}}, \quad (9)$$

де силова константа (у безрозмірному вигляді) будемо використовувати величини  $\tilde{\Phi} = \Phi/k_B T_{tr}$ ,  $\tilde{\Gamma}_{H_k} = \Gamma_{H_k}/\sigma$ ,  $\sigma = 2,98 \text{ \AA}$  – діаметр оксигена) визначається стандартним чином:

$$\tilde{K}_{tr}^{(1)} = \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}_2^{(1)}}{\partial \tilde{r}_{H_1}^2} \Big|_{\tilde{r}_{H_1}}, \quad (10)$$

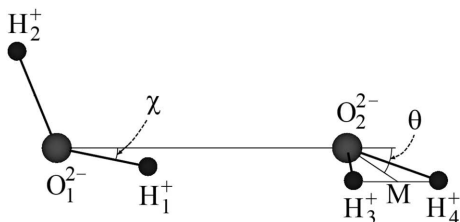


Рис. 5. Конфігурація лінійного димеру двох молекул води ( $\chi = 3,76^\circ$ ,  $\theta = 41,1^\circ$  – рівноважні значення кутів)

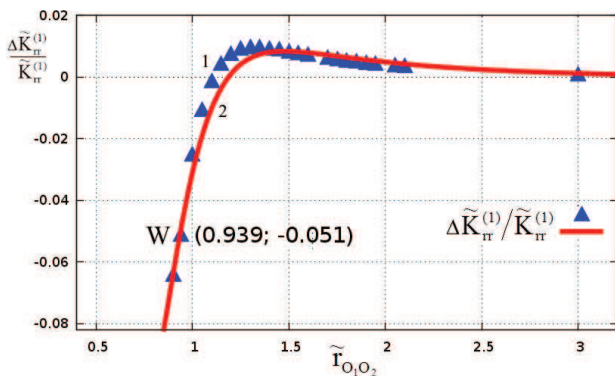


Рис. 6. Залежності величин відносного зсуву  $\Delta\tilde{K}_{rr}^{(1)}/\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  силової константи від відстані  $\tilde{r}_{O_1O_2}$  в стандартному димері: 1 (трикутники) – з урахуванням взаємного підстроювання орієнтацій молекул, 2 (лінія) – орієнтація молекул фіксована, як в конфігурації на рис. 5

а зведена маса системи кисень–гідроген в молекулі води наближено дорівнює:

$$M_{Re} \approx \frac{(M_O + M_H) M_H}{(M_O + M_H) + M_H}. \quad (11)$$

Наближений характер (11) пояснюється тим, що гідроген  $H_2^+$  (рис. 5) розміщується не на лінії, яка з'єднує центри мас кисенів. Вважається, що двократна похідна в (10) береться в точці, яка визначається рівнянням

$$\frac{\partial \left( \tilde{\Phi}_1^{(1)}(\tilde{r}_{H_1}, \tilde{r}_{H_2}) + \tilde{\Phi}_{Int}(\tilde{r}_{O_1H_3}, \tilde{r}_{O_1H_4}, \tilde{r}_{O_1O_2}) \right)}{\partial \tilde{r}_{H_1}} \Bigg|_{\tilde{r}_{H_1}} = 0. \quad (12)$$

Таблиця 5. Значення силових констант молекул води

	$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{r}_1^2}$	$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \theta^2}$	$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{r}_1 \partial \theta}$
GSD	256,98	182,15	33,439
Експер. [9]	256,98	190,64	33,439

Необхідно зазначити, що рівняння (12) призводить тільки до незначного зсуву  $\Delta\tilde{r}_{H_1}$  рівноважного положення гідрогену  $H_1^+$ . Вважаючи, що

$$\tilde{r}'_{H_1} = \tilde{r}_{H_1} + \Delta\tilde{r}_{H_1}, |\Delta\tilde{r}_{H_1}| \ll \tilde{r}_{H_1},$$

$\Delta\tilde{r}_{H_1}$  можна визначити за допомогою більш простого рівняння:

$$\tilde{K}_{rr}^{(1)} \Delta\tilde{r}_{H_1} + \vec{\nabla}_{\tilde{r}_{H_1}} \tilde{\Phi}_{Int}(\tilde{r}_{O_1H_3}, \tilde{r}_{O_1H_4}, \tilde{r}_{O_1O_2}) \Bigg|_{\tilde{r}_{H_1} = \tilde{r}'_{H_1}} = 0, \quad (13)$$

де  $\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  – коефіцієнт пружності зв'язку між гідрогеном і киснем в мономері.

Можна показати (див. [25]), що за порядком величини в рамках електростатичної моделі відношення  $\Delta\tilde{r}_{H_1}/\tilde{r}_{H_1}$  де  $\Delta\tilde{r}_{H_1} = \tilde{r}'_{H_1} - \tilde{r}_{H_1}$  задовольняє нерівність:

$$\Delta\tilde{r}_{H_1}/\tilde{r}_{H_1} \sim (\tilde{r}_{H_1}/\tilde{r}_{O_1O_2})^4 \leq 0,02.$$

Таким чином, зсувом можна знехтувати практично на всіх відстанях між киснями димеру води.

Додамо, що значення силових констант молекули води, які відповідають потенціалу GSD, зібрані в табл. 5. Для порівняння там же вміщено значення констант, які визначені експериментально.

Значення силової константи симетричних валентних коливань для рівноважної конфігурації димеру, представлені на рис. 5, розраховується за формулою (10). Залежність відносної величини зсуву силової константи від відстані між киснями в димері наведена на рис. 6. На ньому позначено також точку W з координатами (0,939; -0,051), що відповідає відстані між киснями  $r_{O_1O_2} = 2,8 \text{ \AA}$ , характерній для води поблизу потрійної точки. Величина відносного зсуву константи валентних симетричних коливань в цій точці дорівнює:  $\Delta\tilde{K}_{rr}^{(1)}/\tilde{K}_{rr}^{(1)} = -0,05$ . Таким чином, значення силових констант валентних коливань на відстанях, які відповідають рівноважному димеру, і відстані між молекулами води у рідкій воді розрізняються між собою на 5%.

### 5.1. Результати розрахунків частот валентних коливань гідрогенів в молекулі води

Зсув частоти валентних коливань гідрогену в молекулі води залежить від фазового стану води і

досягає значень кількох сотень зворотних сантиметрів (табл. 6). В представленій нами роботі вважається, що основний внесок в спостережувану експериментально величину зсуву частоти вноситься електростатичними силами, зумовленими мультипольними моментами молекул води.

Основний результат нашого дослідження полягає в тому, що електростатичні сили, дійсно, приводять до зсувів частот, які погоджуються з експериментальними даними як за напрямком зсуву, так і за порядком величини. Зсув частоти валентних коливань дорівнює

$$\Delta\omega \approx \frac{1}{2}\omega_0 \frac{\Delta\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}}{\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}},$$

де  $\omega_0 \approx 3657 \text{ см}^{-1}$  – значення частоти коливань для ізольованої молекули води. Відносний приріст  $\Delta\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}/\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}$  пружних констант при  $r_{\text{O}_1\text{O}_2} = 2,8 \text{ \AA}$  становить  $-0,05$ , тобто  $\Delta\omega \approx -0,025\omega_0 = -91,43 \text{ см}^{-1}$ . Як бачимо, знак зсуву частоти для димеру є узгодженим зі знаками її зсувів у рідкій воді та льоді. Модулі зсувів є однаковими за порядками величин, але все ж таки помітно розбігаються між собою. Ця обставина має просту якісну інтерпретацію. Сумарне електричне поле, яке діє на молекулу води у рідині, в середньому, є дещо більшим від того, що діє з боку сусідньої молекули у димері. Незначний приріст напруженості електричного поля в рідині є зумовленим слабо-впорядкованим розташуванням центрів мас і орієнтаціями її найближчих сусідів. Як наслідок, завдяки принципу суперпозиції відбувається тільки слабе підсилення електричного поля всередині молекули. У льоді має місце прямо протилежна ситуація.

Обговоримо зсув пружної константи в стандартному димері (див. рис. 5) при  $r_{\text{O}_1\text{O}_2} = 2,85 \text{ \AA}$ . Саме на такій відстані розташовані оксигени молекул води в аргоновій матриці. Згідно з нашими обчисленнями, в такій конфігурації димеру відносний приріст пружної константи  $\Delta\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}/\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}$  становить: 1)  $-0,0443$  для фіксованої орієнтації молекул як в стандартному димері та 2)  $-0,0432$  при підстроюванні орієнтацій молекул. Цим змінам пружної константи відповідають частоти валентних коливань: 1)  $3576 \text{ см}^{-1}$  для фіксованої орієнтації молекул та 2)  $3578 \text{ см}^{-1}$  при підстроюванні орієнтацій молекул. Слід зауважити, що відносно

мала величина орієнтаційного внеску пояснюється тим, що система знаходиться на проміжку монотонного убавання залежності енергії відштовхування між молекулами. Значення частоти, яке відповідає експериментам в аргоновій матриці [38], дорівнює  $3574 \text{ см}^{-1}$ . З огляду на це, ми вважаємо, що можна говорити про повне збігання розрахункових і експериментальних результатів. З нашої точки зору, це є вагомим аргументом на користь електростатичної природи походження зсуву частоти валентних коливань.

Є дуже важливим, що пояснення різних за величиною зсувів частот принципово спирається на застосування принципу суперпозиції, застосування якого для гостронаправлених та насичених незвідних водневих зв'язків є неможливим. Для більш повного обґрунтування цього факту ми плануємо розглянути зсуви частот валентних коливань у льоді та рідкій воді в окремій роботі.

Не менш знаковою є та обставина, що у розрідженій парі слід чекати позитивного знака зсуву частот, що безпосередньо впливає з поведінки  $\Delta\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}/\tilde{K}_{\text{гг}}^{(1)}$  на рис. 6. Цей факт також якісно підкріплюється експериментальними даними [39] з ІЧ-поглинання у достатньо розрідженій водній парі.

## 6. Вплив сусідньої молекули на дипольний момент молекули води

Дипольний момент ізольованої молекули води визначається сумою двох антипаралельних векторів дипольних моментів  $\mu = \mu_{\text{H}} + \mu_{\text{O}}$ . Дипольний момент  $\mu_{\text{H}}$  визначається просторовим розподілом центрів негативного заряду оксигену і позитивних зарядів гідрогенів:  $\mu_{\text{H}} = q_{\text{H}}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ . Модуль дипольного моменту  $\mu_{\text{H}}$  дорівнює:  $\mu_{\text{H}} = 2q_{\text{H}}r_{\text{OH}} \cos(\frac{1}{2}\theta) = 5,6281 \text{ Д}$ . Дипольний момент оксигену  $\mu_{\text{O}}$  виникає в результаті поляризації еле-

Таблиця 6. Значення частот валентних симетричних коливань гідрогенів в молекулі у парі, воді та льоді

	$\nu_{\text{v}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{w}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{ice}}, \text{ см}^{-1}$
Експер. [15]	3657	3490	3200
Експер. [37]	3656,7	3280	
MST-FP [37]	3656	3251	
SPC-FP [37]		3875	



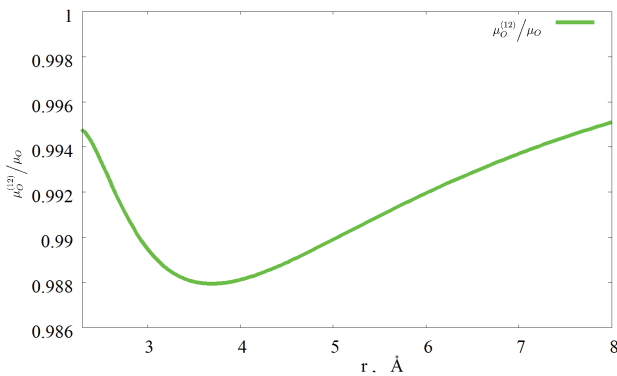


Рис. 7. Залежність відношення  $\mu_{\text{O}}^{(12)}/\mu_{\text{O}}$  від відстані між оксигенами двох молекул води

ктронної оболонки аніона оксигену електричними полями гідрогенів в молекулі води. Згідно з [9] він дорівнює

$$\mu_{\text{O}} = -\alpha q_{\text{H}} \left( \frac{\mathbf{r}_1}{r_1^3} [1 - K(r_1)] + \frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3} [1 - K(r_2)] \right).$$

Неважко впевнитись, що  $\mu_{\text{O}} = -3,7752$  Д. Разом з  $\mu_{\text{H}}$  отримуємо таке значення модуля дипольного моменту  $\mu$ :  $\mu = \mu_{\text{H}} + \mu_{\text{O}} = 1,8528$  Д. Він повністю узгоджується зі значенням модуля дипольного моменту ізольованої молекули води.

Зміна дипольного моменту під дією сусідньої молекули є одним з найпростіших проявів багаточастинкових ефектів в системі. Для оцінки впливу другої молекули побудуємо відношення  $\mu_{\text{O}}^{(12)}/\mu_{\text{O}}$  дипольного моменту оксигену ( $\mu_{\text{O}}^{(12)}$ ), розрахованому в парному наближенні (див. [3]), до дипольного моменту ізольованої молекули ( $\mu_{\text{O}}$ ). Залежність  $\mu_{\text{O}}^{(12)}/\mu_{\text{O}}$  від відстані між оксигенами двох сусідніх молекул наведена на рис. 7.

Як бачимо з рис. 7, зміна дипольного моменту оксигену під впливом електричного поля сусідньої молекули не перевищує 1,5%. Те саме можна сказати і про складову  $\mu_{\text{H}}$ . Звідси випливає, що ефекти перекриття електронних оболонок, які саме і викликають зміну дипольного моменту молекули води, є незначними, що повністю узгоджується з висновками робіт [4–7]. В свою чергу, це означає, що незвідні складові міжмолекулярної взаємодії, які власне і повинні відноситись до водневих зв'язків, є значно меншими порівняно з енергією електростатичної взаємодії молекул.

## 7. Аргументи на користь існування водневих зв'язків

У попередніх розділах ми наводили факти, для пояснення яких гіпотеза про існування водневих зв'язків у воді та інших класичних рідинах, згідно з класифікацією Л.А. Булавіна [18], не потрібна. Однак в цьому параграфі ми наведемо факт, природне пояснення якого без застосування уявлень про водневі зв'язки є неможливим. Таким фактом є температурна залежність теплоємності води. Для зручності будемо вимірювати теплоємність в безрозмірних одиницях:  $i_Q = 2C_V/k_B N_A$  ( $C_V$  – теплоємність грам-молекули,  $N_A$  – стала Авогадро). Ці безрозмірні одиниці вимірювання теплоємності будемо називати числом теплових ступенів вільності.

Це число відрізняється від стандартного числа ступенів вільності тим, що число коливальних ступенів вільності в ньому подвоюється. Найпростішим прикладом тут може слугувати аргон. У розрідженій парі атом аргону описується трьома незалежними координатами, які задають його просторове положення. Відповідне значення  $i_Q$  також дорівнює 3. В кристалічному стані аргону число стандартних ступенів вільності його атомів також дорівнює 3. Проте  $i_Q = 6$ , оскільки кожна ступінь вільності відповідає коливальному руху.

Число  $i_Q$  теплових ступенів вільності, які припадають на одну молекулу води, складається з трьох внесків:

$$i_Q = i_Q^{(\text{tr})} + i_Q^{(\text{or})} + i_Q^{(v)},$$

які відповідають трансляційну руху молекул, їх обертанню та можливим коливаннями незвідних водневих зв'язків, що утворюються в усіх фазах води [40, 41].

З рис. 8 видно, що максимальне значення теплоємності Аг в рідкій фазі дорівнює 6, дигідрогену сульфіді – 12, а води – доходить до 20 і навіть більше. Максимальне значення відповідає ситуації, коли кожна із звичайних ступенів вільності має коливальний характер.

Значення теплоємності рідкого аргону Аг виявляється дещо меншим, ніж у його твердому стані, але все ж таки близьким до 6. У випадку дигідрогену сульфіді необхідно додатково враховувати три орієнтаційні ступені вільності. Якщо і вони виявляються коливальними, то максимальне зна-

чення  $i_Q$  повинно бути близьким до 12. Таке значення числа теплових ступенів вільності на одну молекулу мала б мати і вода, якби її молекули не були пов'язані між собою водневими зв'язками. Однак, в дійсності, як ми бачимо, число  $i_Q$  для води перевищує це значення наближено на 6 одиниць.

З фізичної точки зору, ця різниця має природне пояснення: між молекулами формуються слабкі водневі зв'язки, які практично не перешкоджають обертальному руху молекул, але призводять до додаткових внесків у теплоємність води. Ці внески виникають внаслідок двох поперечних і одного поздовжнього коливання водневого зв'язку. Оскільки кожному коливанню відповідає два теплових ступеня вільності, в сумі, то збудження усіх коливань тільки одного водневого зв'язку призводить до зростання теплоємності на 6 одиниць.

Більш детальний аналіз проблеми в [17] показує, що для повного узгодження з експериментальними даними достатньо заключити, що 1) поблизу температури потрійної точки, кожна молекула рідкої води утворює 2,5 водневих зв'язків, а 2) в околі критичної точки – тільки 1 водневий зв'язок. Ці оцінки цілком задовільно узгоджуються з результатами робіт [42, 43], а також з результатами комп'ютерних розрахунків.

### 8. Водневий зв'язок з точки зору теорії хімічного зв'язку

Вперше, здається, поняття водневого зв'язку з'явилося у роботі А.Р. Ханча у 1909 році [44]. На прикладі молекули води смисл цього нового поняття можна інтерпретувати у такий спосіб: водневий зв'язок є новим типом взаємодії між двома молекулами води, який 1) діє вздовж лінії O–H–O і 2) є пов'язаним з виникненням специфічної взаємодії між вказаними групами молекул, яка виникає на певних відстанях між ними. Введена взаємодія була б значно сильнішою за Ван-дер-Ваальсівську взаємодію, але, одночасно, і набагато слабшою за ковалентний зв'язок та іонну взаємодію. В роботі [45] робиться спроба окреслену специфічну взаємодію ототожнити з ковалентним зв'язком між гідрогеном, який має властивість утримувати коло себе дві електронні пари, та двома електронегативними атомами. Л. Полінг критикує такий підхід [46] та наводить аргументи на користь іонної природи водневого зв'язку. Вважаючи, що водне-

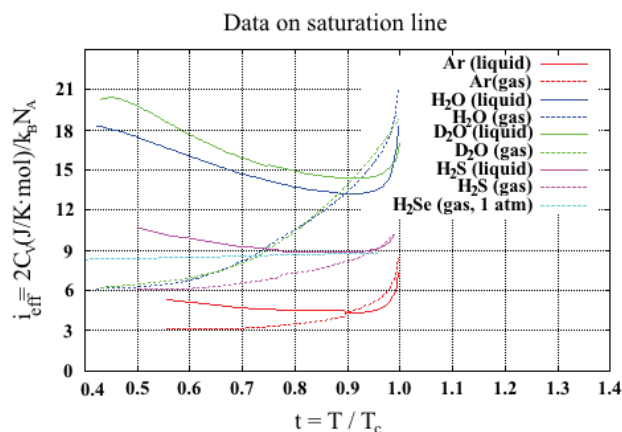


Рис. 8. Температурні залежності  $i_{\text{eff}}$  для систем  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та аргону, кожна з яких знаходиться в фазах рідини та пари на кривих їх співіснування. Експериментальні дані взяті з [26]

вий зв'язок має 1) гостронаправлений характер і 2) є насиченим, тобто не узгоджується з принципом суперпозиції, Полінг розраховує остаточну ентропію льоду ( $k_B \ln(3/2)$ ) і показує, що вона добре узгоджується з експериментальними даними (див. також [47]). Це сприяло подальшому поширенню концепції водневих зв'язків для описання властивостей льоду, води, спиртів і таке ін.

### 9. Обговорення отриманих результатів

Підсумуємо викладені вище результати, виходячи з загальних уявлень про структуру міжмолекулярних потенціалів у класичних системах.

Виходимо з того, що найбільш проста структура міжмолекулярної взаємодії є властивою атомарним системам типу аргону. В них потенціал міжмолекулярної взаємодії  $\Phi(r)$  є сумою притягальної частини  $\Phi_{\text{dis}}(r)$ , яка зумовлена дисперсійними силами і складової, що описує відштовхування:

$$\Phi(r) = \Phi_{\text{dis}}(r) + \Phi_{\text{rep}}(r). \quad (14)$$

Зазначимо, що відомий потенціал Ленарда-Джонса має саме такий вигляд.

Для систем, які складаються з молекул типу  $\text{N}_2$ , є характерною втрата сферичної симетрії, що супроводжується появою помітної кутової залежності міжчастинкового потенціалу [48]:

$$\Phi(r) \rightarrow \Phi(r, \Omega) = \Phi_{\text{dis}}(r, \Omega) + \Phi_{\text{rep}}(r, \Omega). \quad (15)$$

Структуру (15) повинні мати і потенціали взаємодії молекул води і спиртів, якщо відстань між

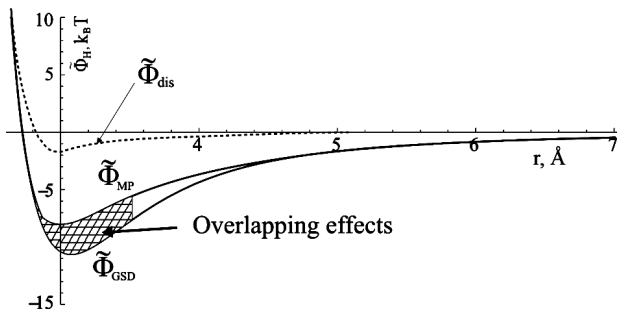


Рис. 9. Парціальні внески в потенціал взаємодії між молекулами води в лінійному димері

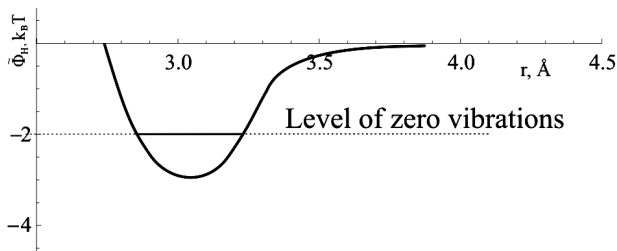


Рис. 10. Потенціал водневого зв'язку в лінійному димері молекул води

молекулами суттєво перевищує суму їх молекулярних радіусів.

Але за подальшого зближення їх молекул відбувається перекриття електронних оболонок і формується якісно нова складова міжмолекулярної взаємодії  $\Phi_H(r, \Omega)$ , яку прийнято називати енергією водневого зв'язку. В цій ситуації

$$\Phi(r, \Omega) = \Phi_{dis}(r, \Omega) + \Phi_{rep}(r, \Omega) + \Phi_E(r, \Omega) + \Phi_H(r, \Omega). \quad (16)$$

Разом з тим, енергія водневого зв'язку, як правило (див. [49]), пов'язується з сумою двох останніх доданків:

$$E_H(r, \Omega) = \Phi_E(r, \Omega) + \Phi_H(r, \Omega), \quad (17)$$

на що вперше звернув увагу М.Д. Соколов [1]. Для оцінки незвідного внеску в енергію водневого зв'язку в [49] запропоновано такий підхід.

Зі стандартної точки зору енергія основного стану димеру води визначається енергією “водневого зв'язку”  $E_H(r_d, \Omega_d)$ , де індекс “d” вказує на те, що відстань між оксигенами двох молекул води і значення кутів є такими, що відповідають конфігурації димеру. З іншого боку, властивості димерів

цілком задовільно описуються феноменологічними міжмолекулярними потенціалами типу SPC [50], SPC/E [51], TIPS [11], SD [9], GSD [3] і т.п. Конфігурація димеру визначається з умови мінімуму енергії взаємодії. Виходячи з цього і виразу (16) енергію незвідного водневого зв'язку можна оцінити співвідношенням:

$$\Phi_H(r, \Omega) = \Phi(r, \Omega) - [\Phi_{dis}(r, \Omega) + \Phi_{rep}(r, \Omega) + \Phi_M(r, \Omega)], \quad (18)$$

де  $\Phi_M(r, \Omega)$  – мультипольне наближення до енергії електростатичної взаємодії. Вважається, що мультипольні моменти молекули води визначаються незалежно від ефективних зарядів, які визначають поведінку феноменологічного потенціалу  $\Phi(r, \Omega)$ . Величини ефективних зарядів, а також деякі додаткові параметри феноменологічних потенціалів, визначаються з умови оптимальної підгонки до параметрів димеру, які визначаються експериментально або методами квантової хімії. Різниця, представлена правою частиною в (18), таким чином, і дає складову, яка породжується перекриттям електронних оболонок молекул води. В [49] міжмолекулярний потенціал  $\Phi(r, \Omega)$  моделюється узагальненим потенціалом Стілінджера і Девіда  $\Phi_{GSD}(r)$ , так що:

$$\Phi_H(r, \Omega) = \Phi_{GSD}(r, \Omega) - [\Phi_{rep}(r, \Omega) + \Phi_{dis}(r, \Omega) + \Phi_M(r, \Omega)]. \quad (19)$$

Загальна поведінка потенціалів  $\Phi_{GSD}(r, \Omega)$ ,  $\Phi_M(r, \Omega)$ , і  $\Phi_{dis}(r, \Omega)$  для орієнтації молекул, яка характерна для димеру, наведена на рис. 9.

Потенціал водневого зв'язку для тієї самої конфігурації молекул води зображено на рис. 10.

Це є короткодійний потенціал, який виникає внаслідок перекриття електронних оболонок і має квантово-механічне походження. Саме його і слід інтерпретувати як потенціал водневого зв'язку у воді. За порядком величини його глибина є такою ж, як і глибина потенціалу дисперсійних сил взаємодії між молекулами води, і суттєво меншою за величиною у порівнянні з потенціалом мультипольної взаємодії. Завдяки цьому внесок водневих зв'язків у термодинамічні потенціали води може бути врахованим за допомогою термодинамічної теорії збурень. Якісно ця обставина повністю узгоджується з подібністю термодинамічних функцій води і аргону на їх кривих співіснування.

У роботах [3–7] неодноразово підтверджуються наведені оцінки величини внеску електростатичної взаємодії і внеску водневого зв'язку в енергію міжмолекулярної взаємодії. Зокрема, в роботі [5] показано, що за порядком величин:

$$|U_E(q_1, q_2)| : |U_H(q_1, q_2)| \sim 10 : 2.$$

Це означає, що вплив власне водневих зв'язків природно враховується за допомогою термодинамічної теорії збурень [17, 23].

При аналізі термодинамічних властивостей рідин і розчинів з використанням статистичної теорії необхідно враховувати той факт, що молекули безперервно обертаються і, водночас, пригальмовують свій обертальний рух. Характерний період теплового обертального руху молекул виявляється значно меншим за величину, ніж характерний час зміни конфігурацій, утворених поступальними ступенями вільності. Тому, термодинамічні властивості рідин визначаються, більшою мірою потенціалами  $U_A(r_{12})$ , усередненими по всіх кутових змінних (де  $r_{12}$  – відстань між центрами мас молекул). В [17, 23] показано, що такий усереднений потенціал має структуру потенціалу Сазерленда:

$$U_A(r_{12}) \Rightarrow \begin{cases} \infty, & r_{12} < r_0 \\ U_a(r_{12}), & r_{12} > r_0, \end{cases} \quad (20)$$

де  $U_a(r)$  – потенціал притягання, що убуває на достатньо великих відстанях згідно з законом  $1/r_{12}^6$ . З такою самою точністю усереднений потенціал можна апроксимувати потенціалом Ленарда-Джонса [17, 23]:

$$U_A(r_{12}) \Rightarrow U_{LJ}(r_{12}), \quad (21)$$

$$U_{LJ}(r_{12}) = -4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right].$$

Термодинамічні властивості рідин, які складаються із анізотропних молекул, завдяки обертальному рухові цих молекул є подібними відповідним властивостям атомарних рідин, типу аргону [17, 23]. Невеликі відхилення від подібності цих властивостей зумовлені слабкими кутовими кореляціями, які можуть бути враховані за допомогою теорії збурень. Найбільш помітні кутові кореляції в області переохолодженого стану рідин і також при формуванні миттєвої локальної структури рідин. Ця обставина є передумовою виникнення особливих точок у водних розчинах спиртів.

З якісної точки зору така зміна пріоритетів не є виправданою, оскільки аналітичне продовження складових  $\Phi_{\text{dis}}(r, \Omega)$  та  $\Phi_M(r, \Omega)$  в область перекриття електронних оболонок не супроводжується виникненням ефектів, які порушували б вимогу неперервності у поведінці потенціалу. З цієї причини потенціал водневого зв'язку бажано означити по-іншому. Згідно з вимогою неперервності, потенціал водневого зв'язку будемо означати за формулою

$$\Phi(r, \Omega) = \Phi_{\text{dis}}(r, \Omega) + \Phi_r(r, \Omega) + \Phi_M(r, \Omega) + \Phi_H(r, \Omega). \quad (22)$$

В області перекриття електронних оболонок в ролі  $\Phi_{\text{dis}}(r, \Omega)$  та  $\Phi_M(r, \Omega)$  будемо використовувати їх аналогічні продовження з області, де їх застосування не викликає заперечень.

Утворення димерів та мультимерів більш високого порядку у пароподібній та рідкій воді є одним з найбільш характерних проявів водневих зв'язків, які визначають специфіку міжмолекулярної взаємодії. Інакше кажучи, дослідження властивостей димерів у воді дає нам безпосередню інформацію про властивості водневих зв'язків. Ця обставина дає нам чітку вказівку відносно того, як треба підходити до дослідження властивостей міжмолекулярної взаємодії у воді, і, власне, утворенню водневого зв'язку. Вкажемо основні пункти такого підходу: 1) для опису енергії взаємодії двох молекул води притягується найбільш прийнятний феноменологічний модельний потенціал, який найбільш вдало описує енергію основного стану димеру; 2) на другому кроці отримане значення енергії взаємодії молекул води від відстані порівнюється з енергією взаємодії, яка визначається асимптотичним мультипольним розкладом; 3) для визначення власне залежності енергії водневого зв'язку від відстані між молекулами будується різниця енергій модельного потенціалу та суми дисперсійної та мультипольної складових. Очікується, що ця різниця буде відмінною від нуля тільки в певному околі рівноважної відстані між молекулами води в димері.

Для опису міжмолекулярної взаємодії в димері ми будемо використовувати узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда, який запропоновано в роботі [3]. Це є м'який потенціал, параметри якого змінюються під впливом взаємодії з

боку сусідніх молекул. Це дуже важлива обставина, яка не може бути врахованою в більшості феноменологічних модельних потенціалів [11–16]. На відміну від вихідної статті Стілінджера і Девіда [9] в узагальненому потенціалі Стілінджера і Девіда (GSD) більш адекватно враховується поведінка екранувальних функцій, що описують ефекти перекриття електронних оболонок. Крім того, потенціал Стілінджера і Девіда скоректовано відносно його асимптотичної поведінки на достатньо великих відстанях між молекулами, де він повинен визначатись диполь-дипольною взаємодією.

Як бачимо, глибина незвідної складової  $\Phi_H(r, \Omega)$  потенціалу міжмолекулярної взаємодії молекул води, зумовленої перекриттям електронних оболонок, не перевищує  $(2-3)k_B T_m$ . За порядком величини вона є близькою до дисперсійної складової  $\Phi_{dis}(r, \Omega)$  і суттєво меншою у порівнянні з потенціалом мультипольної взаємодії  $\Phi_M(r, \Omega) \sim (7-8) k_B T_m$ .

Незначна глибина потенціальної ями водневого зв'язку, фактично, приводить до того, що 1) внески складової потенціалу взаємодії у термодинамічні потенціали та кінетичні коефіцієнти можуть бути враховані за допомогою теорії збурень і 2) з цілком задовільною точністю температурна поведінка основних термодинамічних характеристик води, таких як фракційний молекулярний об'єм, теплота випаровування та інші має аргоноподібний характер. Останні висновки цілком підтверджуються результатами робіт [17, 22, 23].

Потенціал водневого зв'язку, наведений на рис. 10, відповідає тільки тій взаємній орієнтації молекул води, яка відповідає рівноважній конфігурації димеру. В принципі, не існує ніяких ускладнень для побудови потенціалу  $\Phi_H(r, \Omega)$  при всіх інших взаємних орієнтаціях молекули води: кутові залежності для потенціалів  $\Phi_{GSD}(r, \Omega)$  і  $\Phi_M(r, \Omega)$  відомі для довільних значень кутів.

Висновок про слабку деформацію електронних оболонок і, як наслідок, утворення слабких незвідних водневих зв'язків явно підкріплюється результатами роботи, в якій перерозподіл електронної густини досліджується методами сканувальної тунельної мікроскопії [52].

Треба відзначити, що термодинамічні властивості води визначаються усередненням за кутами потенціалами, що є наслідком обертого руху мо-

лекул води. Внаслідок усереднення, як показано в [23], глибина потенціальної ями водневого зв'язку додатково зменшується, що приводить до корекції аргоноподібної залежності термодинамічних характеристик, відносна величина якої не перевищує 5% [17, 23]. Разом з тим, у теплоємності води водневі зв'язки проявляються безпосередньо [17]. Ще однією важливою обставиною, яка виходить за межі нашого розгляду, є адекватне врахування впливу оточення на характер потенціалу водневого зв'язку. Це питання планується детально розглянути в одній із подальших публікацій.

*Виконання цієї роботи було б неможливим без постійних консультацій впродовж багатьох років з професорами Т.В. Локотом, Г.Г. Маленковим, Ю.І. Наберухіним, Г.О. Пучковською та В.Є. Погореловим. Ми вдячні також нашим співавторам П.В. Махлайчуку та С.В. Ліщукі. У виконанні цієї та інших робіт цього напрямку ми відчували постійну підтримку від академіка НАН України Л.А. Булавіна, за що ми йому сердечно вдячні.*

*Результати цих робіт доповідались на багатьох семінарах та конференціях. На них обережний критицизм після перших доповідей поступово змінювався на підтримку наших робіт.*

1. Н.Д. Соколов УФН **LVII**, 205 (1955).
2. І.В. Жиганюк, Доп. НАН України № 8, 77 (2009).
3. І.В. Жиганюк, УФЖ **56**, 225, (2011).
4. М.Д. Долгушин, В.М. Пинчук, *Теоретическое изучение природы водородной связи путём сравнительных расчётов*, препринт ИТФ-76-49Р (АН УССР. ИТФ, Киев, 1976).
5. R.L. Fulton and P. Perhacs, J. Phys. Chem. A **102**, 9001 (1998).
6. P. Barnes, J.L. Finney, J.D. Ncholas, and J.E. Quinn, Nature **282**, 459 (1979).
7. H.C. Berendsen and G.A. van der Velde, in *Proceedings of Workshop on Molecular Dynamics and Monte Carlo Calculations on Water In CECAM*, edited by H.J.C. Berendsen (CECAM Orsay, 1972), p. 63.
8. E. Clementi and H. Popkie, J. Chem. Phys. **57**, 1077 (1972).
9. F.H. Stillinger and C.W. David, J. Chem. Phys. **69**, 1473 (1978).
10. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Киев, 1991).
11. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, and M.L. Klein, J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).

12. V.I. Poltev, T.A. Grokhlina, and G.G. Malenkov, *J. Biomolec. Struct. Dynam.* **2**, 413 (1984).
13. O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 1351 (1976).
14. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Изд. иностр. лит., Москва, 1961).
15. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Ленинград, 1975).
16. M. Rieth, *Nano-Engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-design*, edited by C. Politis and W. Schommers (World Scientific, Karlsruhe, 2003).
17. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Makhlaichuk, *Phys. Lett. A* **375**, 2656 (2011).
18. Л. А. Булавин, *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (Институт проблем безпеки АЕС, Чорнобиль, 2012).
19. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
20. N.A. Atamas, A.M. Yaremko, L.A. Bulavin, V.E. Pogorelov, S. Berski, Z. Latajka, H. Ratajczak, and A. Abkowicz-Bienko, *J. Mol. Struct.* **605**, 187 (2002).
21. I.I. Adamenko, L.A. Bulavin, V. Pyin, S.A. Zelinsky, and K.O. Moroz, *J. Mol. Liq.* **127**, 90 (2006).
22. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, and A.V. Oleynik, *Chem. Phys. Lett.* **450**, 297 (2008).
23. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Makhlaichuk, *Phys. Lett. A* **374**, 2084 (2010).
24. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, P.V. Makhlaichuk, and K.N. Pankratov, *J. Struct. Chem.* **54**, 205 (2013).
25. І.В. Жиганюк, М.П. Маломуж, *УФЖ* **59**, 1183 (2014).
26. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2015) [<http://webbook.nist.gov>].
27. J. Naghizadeh and S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **36**, 2710, (1962).
28. R. Laghaei, A.E. Nasrabad, and Byung Chan Eu, *J. Phys. Chem. B* **109**, 5873, (2005).
29. Л.А. Булавин, І.В. Жиганюк, М.П. Маломуж, К.М. Панкратов, *УФЖ* **56**, 894 (2011).
30. J.C. Koneshan, J.C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell, and S.H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4193 (1998).
31. D. Hilbert, *Theory of Algebraic Invariants* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
32. P. Blanckenhagen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 891 (1972).
33. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, and K.N. Pankratov, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2021 (2010).
34. D. McCall and D. Douglass, *J. Phys. Chem.* **69**, 2001 (1965).
35. E.R. Nightingale, *J. Phys. Chem.* **63**, 1381 (1959).
36. J.E. House, *Inorganic Chemistry* (Academic Press, San Diego, 2008).
37. Sheng-Bai Zhu, Surjit Singh, and G. Wilse Robinson, *J. Chem. Phys.* **95**, 2791 (1991).
38. U. Buck and F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).
39. Yusuke Jin and Shun-ichi Ikawa, *J. Chem. Phys.* **119**, 12432 (2003).
40. K.M. Benjamin, A.J. Schultz, and D.A. Kofke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 5566 (2006).
41. N. Goldman, R.S. Fellers, C. Leforestier, and R.J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **105**, 515 (2001).
42. Т.В. Локотош, Н.П. Маломуж, В.Л. Захарченко, *ЖСХ* **44**, 1104 (2003).
43. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук, П.В. Махлайчук, К.Н. Панкратов, *ЖСХ* **54**, S24 (2013).
44. A. Hantzsch, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **43**, 3049 (1910).
45. W.M. Latimer and W.H. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1920).
46. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
47. Т.В. Локотош, О.М. Горун, *ФНТ* **29**, 179 (2003).
48. К. Крокстон, *Физика жидкого состояния. Статистическое введение* (Мир, Москва, 1978).
49. P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, and I.V. Zhyganiuk, *Ukr. Fiz. Zh.* **57**, 113 (2012).
50. H. Berendsen, J. Postma, W. Van Gunsteren, and J. Hermans, *Intermolec. Forces* **14**, 331 (1981).
51. H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, and T.P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
52. C. Weiss, C. Wagner, R. Temirov, and F.S. Tautz, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11864 (2010).

Одержано 08.06.15

І.В. Жиганюк, Н.П. Маломуж

## ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

## Резюме

В работе исследуется физическая природа и корректность определения водородных связей. Анализируется, в первую очередь, влияние последних на поведение термодинамических, кинетических и спектроскопических свойств воды. Показано, что восприятие водородных связей как остро-направленных и насыщенных мостиков, которые возникают между молекулами воды, является несовместимым с поведением специфического объема и теплоты испарения, а также коэффициентов самодиффузии и кинематической сдвиговой вязкости. В дополнение к этому показано, что изменение дипольного момента молекул воды, а также сдвиг частоты валентных колебаний гидроксильной группы полностью объясняются на основе представлений об электростатической природе водородной связи. Вместе с тем, температурная зависимость теплоёмкости жидкой воды и пара четко указывают на существование слабых водородных связей. Анализируя свойства димера воды, показано, что вклад слабых водородных связей в энергию основного состояния димера, является приблизительно в 4–5 раз меньше по сравнению с энергией электростатического взаимодействия между молекулами воды. Подытоживая

результаты, делается вывод, что такую же природу имеют водородные связи во всех других случаях, в которых они возникают.

*I. V. Zhyganiuk, M. P. Malomuzh*

#### PHYSICAL NATURE OF HYDROGEN BOND

#### S u m m a r y

The physical nature and the correct definition of hydrogen bond (H-bond) are considered. The influence of H-bonds on the thermodynamic, kinetic, and spectroscopic properties of water is analyzed. The conventional model of H-bonds as sharply directed and saturated bridges between water molecules is in-

compatible with the behavior of the specific volume, evaporation heat, and self-diffusion and kinematic shear viscosity coefficients of water. On the other hand, it is shown that the variation of the dipole moment of a water molecule and the frequency shift of valence vibrations of a hydroxyl group can be totally explained in the framework of the electrostatic model of H-bond. At the same time, the temperature dependences of the heat capacity of water in the liquid and vapor states clearly testify to the existence of weak H-bonds. The analysis of a water dimer shows that the contribution of weak H-bonds to its ground state energy is approximately 4–5 times lower in comparison with the energy of electrostatic interaction between water molecules. A conclusion is made that H-bonds have the same nature in all other cases where they occur.