

О.Д. СТОЛЯРИК,<sup>1</sup> О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: [adiabata384@gmail.com](mailto:adiabata384@gmail.com))

<sup>2</sup> Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36000; e-mail: [khorolskiy.alexey@gmail.com](mailto:khorolskiy.alexey@gmail.com))

УДК 541.571.9, 532.13

## СПЕЦИФІКА ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ВОДІ

У роботі аналізується специфіка прояву водневих зв'язків у структурних і термодинамічних властивостях води. Виходячи з певної структури молекули води, запропоновано новий механізм утворення димерів води й виникнення водневого зв'язку водночас. Встановлено, що характерні кути димеру води цілком задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Показано, що взаємне відхилення кривих співіснування води й аргону зумовлено короткочасними водневими зв'язками в усьому інтервалі існування рідинного стану води. Доведено, що відсутність довготривалих водневих зв'язків у воді зумовлена нестабільністю їхніх поперечних теплових збуджень. Розглянуто характерні значення температури води у рідинному стані.

**Ключові слова:** вода, водневі зв'язки, термодинамічні властивості, кінетичні властивості.

### 1. Вступ

Плавлення льоду супроводжується розривом водневих зв'язків, інакше буде неможливим узгодити значення кінематичної зсувної в'язкості води, які експериментально спостерігаються, зі значеннями, характерними для інших низькомолекулярних рідин без водневих зв'язків. Так, за відносної температури  $1,2T_{tr}^{(w)}$  кінематична зсувна в'язкість води дорівнює:  $\nu_w(328\text{ K}) = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  [1, 2], що за такої ж відносної температури  $1,2T_{tr}^{(Ar)}$  для аргону становить  $\nu_{Ar}(100\text{ K}) = 0,12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  [3], де  $T_{tr}^{(w)} = 273,16\text{ K}$  – температура потрійної точки води,  $T_{tr}^{(Ar)} = 83,81\text{ K}$  – температура потрійної точки аргону. Тобто їхні кінематичні зсувні в'язкості мають один і той же порядок величини, що було б неможливим, якби більшість молекул води були пов'язані між собою водневими зв'язками.

Для того, щоб зрозуміти причини такої поведінки зсувної в'язкості води і аргону, ми будемо 1) використовувати модель водневого зв'язку, описану в роботах [4, 5], а 2) в розрахунках використовувати

ти міжмолекулярні потенціали типу Simple Point Charge (SPC). SPC – одна з найпоширеніших моделей молекули води, в якій молекула розглядається як жорстка трицентрова система з точковими зарядами на атомах водню й кисню [6].

Таким чином, ми припускаємо, що молекула води складається з кубічного каркасу, в геометричному центрі якого міститься йон кисню  $O^{2-}$ , два йони водню займають діаметрально протилежні вершини куба на верхній основі, а в діаметрально протилежних вершинах куба нижньої основи містяться ефективні негативні заряди, як це описано в роботі [4]. Електронна оболонка йона кисню, яка визначає просторову структуру молекули води, виникає завдяки чотирьом зовнішнім електронам, які витягуються вздовж діагоналей куба так, як це показано на рис. 1. Подібна конфігурація електронної оболонки мінімізує енергію електричного поля, утвореного йоном  $O^{2-}$ . Утворення водневого зв'язку при зближенні двох молекул води, орієнтованих відповідно до конфігурації димеру, демонструється на рис. 1 і рис. 2.

Енергія взаємодії між двома молекулами, які орієнтовані так, як у димерній конфігурації, залежить від відстані між йонами кисню  $r_{O_1O_2}$  (див. рис. 2) таким чином: 1) якщо  $r_{O_1O_2} > 2l_H$ , то енергія взаємодії визначається головним чином кулонівською взаємодією між ефективними позитивним і негативним зарядами; 2) інакше,

Цитування: Столярик О.Д., Хорольський О.В. Специфіка водневих зв'язків у воді. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 7, 590 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

$r_{\text{O}_1\text{O}_2} < 2l_{\text{H}}$ , електронні оболонки обох молекул перекриваються в ділянці атома водню, тобто утворюється стандартний водневий зв'язок (рис. 2, *b*), де  $l_{\text{H}}$  – довжина водневого зв'язку.

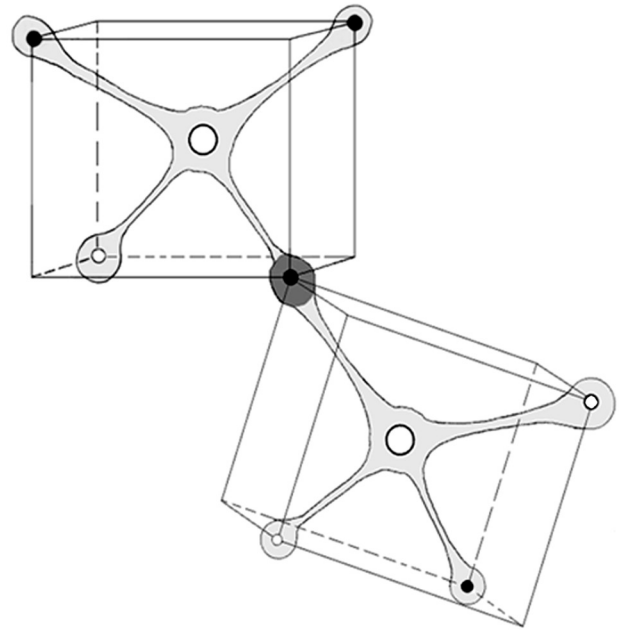
Довжина й енергія водневих зв'язків суттєво залежать від умов їхнього утворення. Якщо водневий зв'язок відповідає ізольованому димеру, то  $l_{\text{H}}^{(\text{D})} = 2,96 \text{ \AA}$  (див. табл. 1). Довжина водневого зв'язку в гексагональному льоді є дещо меншою:  $l_{\text{H}}^{(\text{I})} = 2,76 \text{ \AA}$ . Натомість для води приймають, що  $l_{\text{H}}^{(\text{w})} = 2,04 \text{ \AA}$ . Така поведінка водневих зв'язків визначається впливом сильних електричних полів сусідніх молекул, а також ефектами екранування.

У цій роботі поставлено й розв'язано такі задачі: 1) параметри димерів, які утворюються у воді; 2) особливості теплового руху молекул води в широкому інтервалі її існування від потрійної точки до критичної, розглянуто виникнення характерних значень температури; 3) умови утворення водневих зв'язків у воді; 4) поздовжні й поперечні коливання водневого зв'язку в димері; 5) механізми руйнування водневих зв'язків.

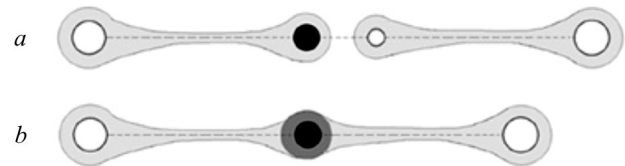
Наукова новизна роботи полягає в дослідженні специфіки прояву водневих зв'язків у структурних і термодинамічних властивостях води у рідинному стані. Структура роботи вибудована відповідно до такої логіки. У вступі сформульовано мету і завдання роботи, а в другому розділі розглянуто основні властивості водневих зв'язків. У третьому розділі проаналізована просторова структура димеру води, що дає змогу встановити передумову утворення водневих зв'язків у четвертому розділі. У п'ятому розділі на основі температурної залежності часу осіlosti й дипольної релаксації отримано значення характерних температур води, виконано порівняння кривих співіснування води й аргону та зроблено висновок про короточасне існування водневих зв'язків у всьому інтервалі рідинного стану води. Шостий розділ присвячено аналізу поперечних і поздовжніх коливань водневого зв'язку, який може підтверджувати гіпотезу про відсутність довготривалих водневих зв'язків у воді, що далі обговорюється у сьомому розділі.

## 2. Основні властивості водневих зв'язків

Основними властивостями водневих зв'язків у воді ми будемо вважати їхню енергію  $\varepsilon_{\text{H}}$  і довжину  $l_{\text{H}}$ , а також час життя водневих зв'язків  $\tau_{\text{H}}$ . Енер-



**Рис. 1.** Структура димеру  $(\text{H}_2\text{O})_2$  згідно з [4]. Тут використовуються позначення: ● – для воднів у молекулах води; ○ – для киснів; ○ – для ефективних негативних зарядів, які виникають завдяки специфіці електронних оболонок атомів кисню



**Рис. 2.** Моделювання водневого зв'язку, описане в роботі [4]. Розподіл зарядів: до охоплення витягнутою електронною оболонкою правої молекули атома водню, який входить до складу лівої молекули:  $r_{\text{O}_1\text{O}_2} > 2l_{\text{H}}$  (*a*), і після вказаного охоплення:  $r_{\text{O}_1\text{O}_2} < 2l_{\text{H}}$ . (*b*) Тут  $l_{\text{H}}$  – довжина водневого зв'язку

гія взаємодії буде описуватися в одиницях енергії теплового шуму  $k_{\text{B}}T_{\text{тр}}$ , де  $T_{\text{тр}}$  – температура потрійної точки, а час життя водневих зв'язків – в одиницях часу повного оберту молекули:  $\tau_0 = 2\pi/\omega_r$ , де  $\omega_r = \sqrt{k_{\text{B}}T_{\text{тр}}/I_r}$  – циклічна частота обертального руху, а  $I_r = 2m_{\text{H}}r_{\text{OH}}^2 \sin^2(\alpha/2)$  – момент інерції молекули води. Припускаючи, що  $\alpha = 104,5^\circ$ ,  $m_{\text{H}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  і  $r_{\text{OH}} = 0,96 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , знаходимо, що  $\tau_0 \approx 0,5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$  [7]. Ці значення визначаються різними методами й наводяться в таблиці 1. У першому стовпчику наведено позначе-

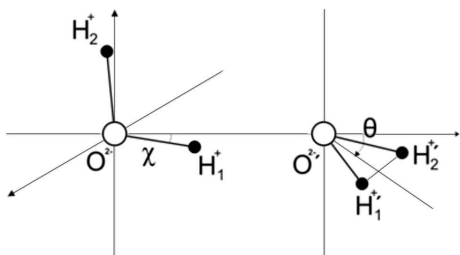


Рис. 3. Спрощене зображення димеру води згідно з [18]

ння найбільш поширених потенціалів міжмолекулярної взаємодії у воді: В – потенціал Бернала як модель взаємодії молекул води [8], ВС – потенціал Бернала–Каррінгтона, модифікація моделі Бернала з уточненим описом міжмолекулярної взаємодії [9], SPC (Simple Point Charge) – модель молекули води з трьома точковими зарядами, розташованими на атомах водню й кисню [6], SPC/E (Extended Simple Point Charge) – модифікована модель SPC, у якій враховано поправку на енергію поляризації [10], TIPS (Transferable Intermolecular Potential) – переносний міжмолекулярний потенціал, параметризований для опису властивостей води в широкому діапазоні умов [11], TIP3P (Transferable Intermolecular Potential with 3 Points) – трицентрова модель молекули води, де заряди розташовані на трьох атомах молекули [12]. Відповідні значення  $\epsilon_H$  і  $l_H$  обчислено в роботах [11, 12]. Крім того, в табл. 1 наведено значення вказаних параметрів водневого зв’язку, отриманих методом мікрохвильової спектроскопії для димерів води (Dimer base) [13], методом рентгенівської раманівської спектроскопії для льоду (Ice base) і води у рідинному стані

Таблиця 1. Чисельні значення  $\epsilon_H$ ,  $l_H$  і  $\tau_H$

Метод і джерело	$l_H \cdot 10^8$ , см	$\epsilon_H/k_B T_{tr}$	$\tau_H/\tau_0$
В [8]	2,96	-8,5	
ВС [9]	2,89	-9,65	
SPC [6]	2,72	-12,49	
SPC/E [10]	2,72	-12,49	
TIPS [11]	2,7	-12,66	
TIP3P [12]	2,69	-12,90	
Dimer base [13]	2,976		
Ice base [14]	2,76	-12,38	
Liquid water [14]	2,81	-13,27	2
MD (280 K) [15–17]		-10,08	27
MD (310 K) [15–17]		-9,76	15

(Liquid water) [14] та методами молекулярної динаміки (MD) для температур 280 К і 310 К [15–17].

Додамо, що за димерного моделювання водневого зв’язку вважається, що його енергія дорівнює:

$$\epsilon_H = \Phi(r_d, \Omega_d), \quad l_H = r_d, \quad (1)$$

де  $\Phi(r_d, \Omega_d)$  – енергія взаємодії молекул води в рівноважній конфігурації димеру,  $r_d = r_{O_1O_2}$ ,  $\Omega_d$  – набір рівноважних кутів, які визначають його просторову структуру.

Потенціал міжмолекулярної взаємодії моделюється сумою кількох незалежних внесків:

$$\Phi(r, \Omega) = \Phi_r(r, \Omega) + \Phi_D(r, \Omega) + \Phi_{el}(r, \Omega) + \Phi_H(r, \Omega), \quad (2)$$

де  $\Phi_r(r, \Omega)$  – його відштовхувальна складова,  $\Phi_D(r, \Omega)$  – складова дисперсійної взаємодії,  $\Phi_{el}(r, \Omega)$  – складова електростатичної енергії взаємодії між двома молекулами води та  $\Phi_H(r, \Omega)$  – незвідна складова енергії взаємодії водневого зв’язку [1, 2].

### 3. Димер як найпростіший прояв водневого зв’язку

Якщо на рис. 1 залишити тільки зображення центрів мас іонів водню й кисню молекул води, то димер води набуває вигляду, представленого на рис. 3. Йони на рис. 3 зображено як центри мас без урахування їх ван-дер-ваальсівських розмірів, тому рисунок не відображає реальний діаметр молекули води.

Для знаходження параметрів димеру будемо виходити з моделі, представленій на рис. 3, де димер можна розглядати як комбінацію йона гідроксонія (див. рис. 4, а) і йона гідроксила (див. рис. 4, б).

Одиничні вектори, направлені до вершин куба, в яких розташовані атоми водню, визначаються співвідношеннями:

$$\mathbf{e}_{OA} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}), \quad (3)$$

$$\mathbf{e}_{OB} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}), \quad (4)$$

$$\mathbf{e}_{OC} = \frac{1}{\sqrt{3}} (-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}). \quad (5)$$

Валентний кут, тобто кут між прямими, які з'єднують атом кисню і атоми водню, визначається рівнянням:

$$\begin{aligned} \angle(\text{НОН}) &= \arccos(\mathbf{e}_{OA} \cdot \mathbf{e}_{OB}) = \\ &= \arccos(-1/3) = 109,5^\circ. \end{aligned} \quad (6)$$

Це значення кута перевищує значення валентного кута для ізольованої молекули води приблизно на  $4^\circ$ . Кут  $\theta$  на рис. 3 дорівнює куту між напрямками, утвореними віссю  $z$  і ортом  $\mathbf{e}_{OA}$ :

$$\theta = \arccos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{OA}) = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 52^\circ, \quad (7)$$

Експериментальні значення цього кута зібрані в табл. 2.

Отримане нами значення кута  $\theta$  узгоджується з його експериментальними значеннями цілком задовільно. Розбіжності значень кута  $\theta$  в роботах [19–21] обумовлені різною методологією моделювання в молекулярній динаміці: метод непарноадитивних потенціалів, реалізований через врахування в моделі поляризованості [19], метод самоузгодженого поля молекулярних орбіталей, реалізований з перших принципів без емпіричних параметрів (*ab initio* SCF-MO) [20], і метод, реалізований на рівні теорії збурень Меллера–Плессета другого порядку (MP2) [21].

Додамо також, що довжина сторони куба для ізольованої молекули води дорівнює:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} r_{OA} = 1,109 \text{ \AA}, \quad (8)$$

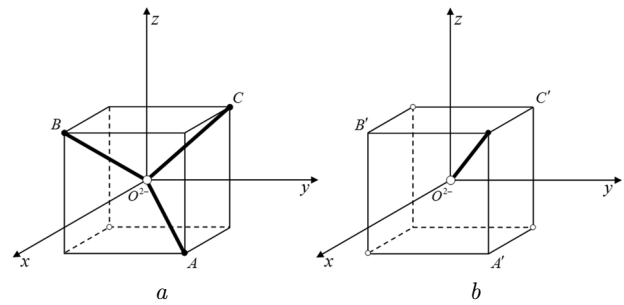
а довжина водневого зв'язку, згідно з рис. 1, дорівнює

$$l_{\text{H}} \approx 2r_{OA} \approx 2 \text{ \AA}, \quad (9)$$

що також цілком задовільно узгоджується з експериментальними даними для води (див. табл. 1).

#### 4. Передумова утворення водневих зв'язків

Для того, щоб краще зрозуміти причини поведінки часів осілости  $\tau_0(t)$  і дипольної релаксації  $\tau_d(t)$ , розглянемо відношення середньої довжини  $l_{\text{H}}^{(1)} = 2,67 \text{ \AA}$  водневого зв'язку в льоді до середньої відстані  $a = n^{-1/3}$  між молекулами у воді. Тут  $t = T/T_c$  – відносна температура, нормована на критичну температуру води. Якщо безрозмірний параметр  $\zeta_1(t) = l_{\text{H}}^{(1)} n^{1/3}(t)$  буде суттєво меншим від



**Рис. 4.** Моделі гідроксонія ( $\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$  (a) і гідроксила (b) в декартовій системі координат. Тут використовуються позначення: ● – для атомів водню; ○ – для атомів кисню; ○ – для ефективних негативних зарядів, які виникають завдяки специфіці електронних оболонок атомів кисню

одиниці, то утворення стабільних водневих зв'язків між сусідніми молекулами є неможливим. У воді виникають також водневі зв'язки з довжиною  $l_{\text{H}}^{(w)} = 2,04 \text{ \AA}$ , яким відповідає безрозмірний параметр  $\zeta_w(t) = l_{\text{H}}^{(w)} n^{1/3}(t)$ . Внаслідок утворення водневих зв'язків можуть виникати димери й мультимери більш високого порядку з коротким часом життя. Останній суттєво зростає при наближенні до критичної точки через значне розширення системи [22, 23] і зростання об'єму, який припадає на димер у першу чергу.

Поведінка  $\zeta(t)$  на кривій співіснування парадина представлена на рис. 5. Параметр  $\zeta(t)$  змінюється в межах:

$$0,65 < \zeta_d(t) < 0,96, \quad (10)$$

$$0,61 < \zeta_1(t) < 0,9, \quad (11)$$

$$0,61 < \zeta_w(t) < 0,9, \quad (12)$$

де нижня границя відповідає околу критичної точки, а верхня границя – потрійної точки.

Нерівності (10)–(12) свідчать про те, що в інтервалі існування води у рідинному стані стійка сітка водневих зв'язків є неможливою. Водневі зв'язки виникають лише внаслідок випадкового зближення сусідніх молекул на відстань  $r_{12} \approx l_{\text{H}}$ . Подібним чином можуть виникати димери води, а також тетрамери і кластери більш складної структури.

**Таблиця 2.** Чисельні значення кута  $\theta$  у рівновазі

Джерело	[19]	[20]	[21]
Кут $\theta$ , градусів	51,8	60	$57 \pm 10$

#### 4.1. Характерні значення температури води

Плавлення гексагонального льоду супроводжується руйнуванням сітки водневих зв'язків і зміною густини системи. На короткому інтервалі температур густина води несуттєво зростає, а потім вона спадає аж до критичної точки за законом, близьким до аргоноподібного (див. рис. 6).

Зрозуміло, що температура  $T_w$ , яка визначається рівнянням:

$$\rho_l(T_{tr}) = \rho_w(T_w), \quad (13)$$

дає можливість оцінити інтервал температур  $T_w - T_{tr}$ , у межах якого багаточастинкові кореляції

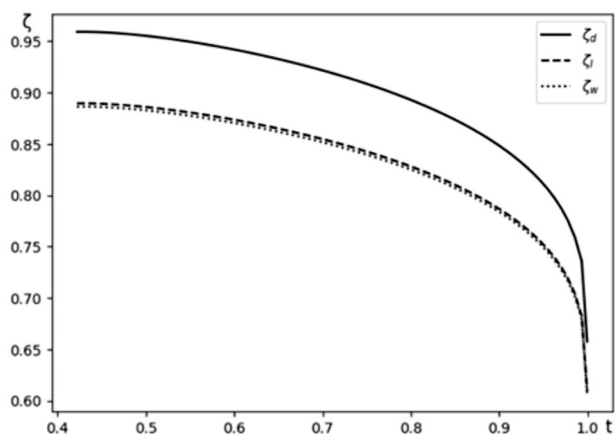


Рис. 5. Поведінка величини  $\zeta$  як функції відносної температури  $t = T/T_c$

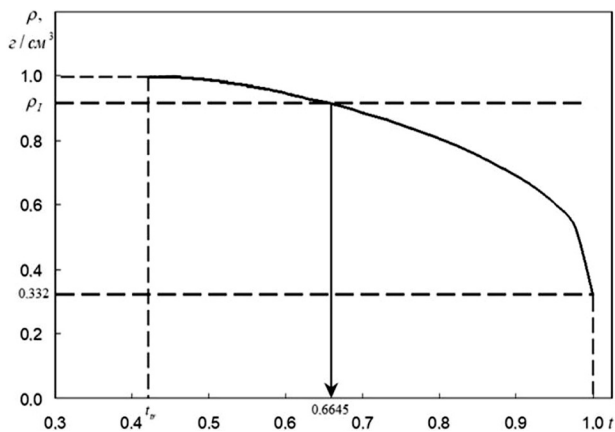


Рис. 6. Порівняння температурної залежності масової густини води з густиною льоду за температури потрійної точки

зменшуються до нуля. З рис. 6 випливає, що

$$T_w = 0,6645 \cdot T_c \approx 430 \text{ K}. \quad (14)$$

Несподіваний результат отримується, якщо масову густину води між потрійною й критичною точками апроксимувати лінійною залежністю від температури:

$$\rho_w(t) = \rho_w(t_{tr}) + \frac{t - t_{tr}}{1 - t_{tr}}(\rho_w(1) - \rho_w(t_{tr})). \quad (15)$$

У цьому випадку з рівняння  $\rho_w(t_L) = \rho_h(t_{tr})$ , подібного до (13), отримуємо температуру:  $t_L \approx 0,485$ , яка співпадає з верхньою границею кристалоподібного руху молекул у воді ( $T_H \approx 315 \text{ K}$ ). Але такий підхід до визначення  $T_H$  ніяк не пов'язаний з особливостями теплового руху молекул.

Рівняння (13) можна переписати також у вигляді  $n_w(t_H) = n_h(t_{tr})$ , де  $n$  позначає чисельну густину води або льоду, а також як  $\zeta_w(t_H) = \zeta_h(t_{tr})$ .

#### 5. Властивості ґратки водневих зв'язків у воді

У цьому розділі ми будемо аналізувати властивості випадкової ґратки водневих зв'язків, яка формується у воді в рідинному стані.

##### 5.1. Макроскопічні прояви водневих зв'язків у воді

Характер теплового руху молекул у воді визначається особливостями поступального й обертального руху її молекул. Важливими характеристиками першого з них є час осілості  $\tau_0$  і час переходу  $\tau_f$  від одного тимчасового положення коливань молекули до іншого. Із задовільною точністю час  $\tau_f$  апроксимується виразом:  $\tau_f \sim a/v_r$ , де  $a$  – середнє значення міжчастинкової відстані, а  $v_r$  – середнє значення швидкості теплового руху. Температурну залежність відношення  $\tilde{\tau}_0 = \tau_0/\tau_f$  встановлено в роботах [24, 25] на основі даних квазіупругого некогерентного розсіювання повільних нейтронів і представлено на рис. 7.

Важливу інформацію про обертальний рух молекули води дає аналіз дипольної релаксації. Тут найбільш важливим є відношення часу дипольної релаксації  $\tau_d$  до періоду теплового обертання вільної молекули  $\tau_r \sim 2\pi/\omega_T$ , де  $\omega_T \sim \sqrt{k_B T/I}$  – характерна величина її кутової швидкості,  $I \sim m_H r_{OH}^2$  – момент інерції молекули води ( $m_H$  – маса атому водню та  $r_{OH}$  – відстань між атомами

водню і атомом кисню). Із задовільною точністю отримуємо, що  $\tau_r \sim 5 \cdot 10^{-13}$  с. Температурну залежність відношення  $\tilde{\tau}_d = \tau_d/\tau_r$  за даними кількох джерел побудовано в [27] і представлено на рис. 8.

Значні відхилення  $\tilde{\tau}_0$  і  $\tilde{\tau}_d(t)$  від одиниці спостерігаються коли  $t < 0,5$ . Саме в цій області температур поведінка  $\tilde{\tau}_d(t)$  апроксимується експоненціальною функцією (штрихова лінія на рис. 8):

$$\begin{aligned} \tilde{\tau}_d &= \tilde{\tau}_d^{(0)} \exp(\varepsilon_H/t), \\ \tilde{\tau}_d^{(0)} &= 5,1 \cdot 10^{-4}, \\ \varepsilon_H &= 11,2, \end{aligned} \quad (16)$$

де  $\varepsilon_H = E_H/k_B T_{tr}$ . Дуже важливо, що величина енергії активації  $\varepsilon_H$  практично співпадає з енергією водневого зв'язку для більшості модельних потенціалів у табл. 1. Водночас дипольний момент молекули води протягом часу осілості  $\tau_0 \sim \tau_d$  коливається навколо заданого зовнішнім змінним полем напрямку, а потім впорядкованість орієнтацій дипольних моментів руйнується. Відхилення штрихової лінії від експериментальних значень часу дипольної релаксації відбувається в області  $t_d \approx (0,48-0,49)$ , що відповідає верхній границі кристалоподібних коливань молекул води, визначеній з аналізу поступального руху.

Таким чином, із аналізу поступального й обертального руху робимо взаємоузгоджений висновок про кристалоподібний характер руху молекул води в інтервалі температур:

$$T_{tr} < T < T_H, \quad T_{tr} = 273 \text{ K}, \quad T_H \approx 315 \text{ K}. \quad (17)$$

Водночас, величини  $\tilde{\tau}_0(t)$  і  $\tilde{\tau}_d(t)$  за більш високих температур хоча і залишаються близькими до одиниці, проте суттєво відрізняються одна від одної. Значення  $\tilde{\tau}_0$  досягають одиниці й стають навіть меншими від неї, тоді як значення  $\tilde{\tau}_d(t)$  за температур  $0,48 < t < 1$  у (2–3) рази перевищують одиницю і дуже повільно наближаються до неї.

### 5.2. Оптимальна підгонка кривої співіснування води до кривої співіснування аргону

У роботах [31, 32] встановлено, що нормовані на критичні значення питомих об'ємів криві співіснування води  $\tilde{v}_w(t) = v_w(t)/v_w^{(c)}$  і аргону  $\tilde{v}_{Ar}(t) = v_{Ar}(t)/v_{Ar}^{(c)}$  не співпадають, але майже до  $t \approx 0,9$  мають подібну поведінку. Вони виглядають

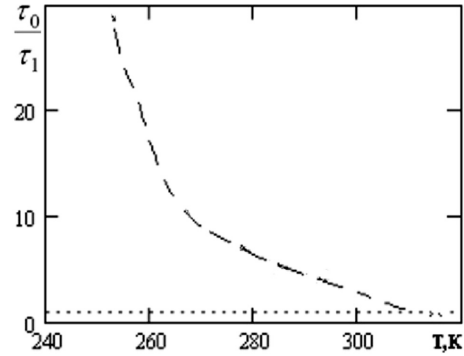


Рис. 7. Температурна залежність відношення  $\tau_0/\tau_f$  (час переходу практично не залежить від температури і є близьким до  $\tau_f \approx 5 \cdot 10^{-13}$  с)

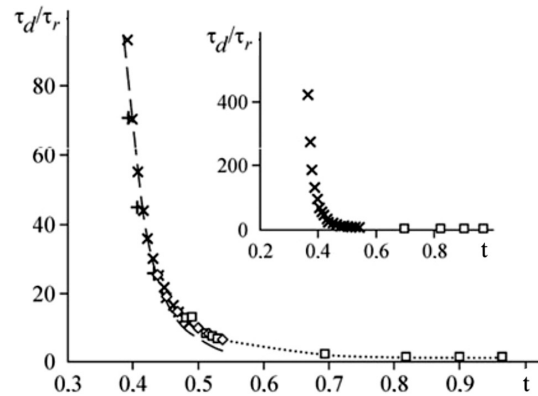


Рис. 8. Температурна залежність відношення  $\tau_d(t)/\tau_r$ , де  $\tau_d$  взято з робіт: + – [28], □ – [29], × – [29], ◊ – [30]. Точками подаються екстраполяційні значення  $\tau_d(t)$ ,  $t = T/T_c$

як квазіпаралельні криві, зсунуті одна відносно іншої на величину 1,54. Характер їхньої поведінки суттєво змінюється тільки в околі температури Гінзбурга:  $t_G = 0,97$ . З наближенням до неї криві співіснування води й аргону перетинаються і їхня поведінка перестає бути подібною.

Для того, щоб реалізувати оптимальну підгонку кривої співіснування води до кривої співіснування аргону, розглянемо температурну залежність функції:

$$R(t, t_n) = \lambda_n \frac{v_w(t)}{v_{Ar}(t)}, \quad \lambda_n = \frac{v_{Ar}(t_n)}{v_w(t_n)}, \quad (18)$$

де  $t = T/T_c^{(w)}$  для води і  $t = T/T_c^{(Ar)}$  для аргону, як це і повинно бути. У точці  $t = t_n$  відношення  $R(t, t_n)$  дорівнює 1, несуттєво відхиляється від одиниці зліва і справа, але помітно зростає в околі

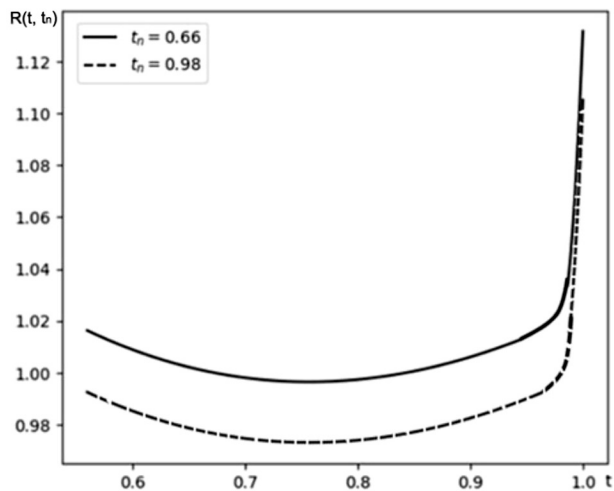


Рис. 9. Поведінка функції  $R(t, t_n)$  для води і аргону за нормованих температур  $t_n = 0,66$  (суцільна крива) та  $t_n = 0,98$  (штрихована крива)

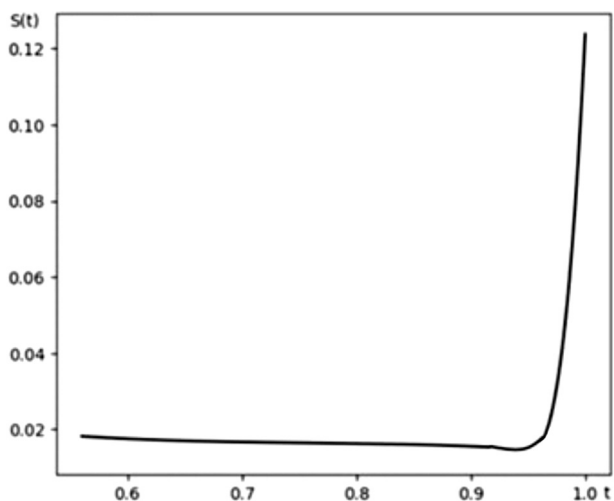


Рис. 10. Функція  $S(t_n)$  залежно від  $t_n$

критичної точки:  $t_G < t < 1$ . Поведінка відношення  $R(t, t_n)$ , коли  $t_{n1} = 0,66$  і  $t_{n2} = 0,98$ , представлена на рис. 9.

Ці криві виглядають майже однаково, хоча й зміщені паралельно одна відносно другої, що не дає змоги визначити фракційний об'єм, на який відбувається нормування.

Тому означимо функцію:

$$S(t_n) = \sum_{1 \leq i \leq 440} (R(t_i, t_n) - 1)^2, \quad (19)$$

яка описує середньоквадратичне відхилення кривої співіснування води від кривої співіснування аргону, за умови, що  $t_i = 0,56 + 0,001 \cdot i$ . Нехай значення  $t_n$  приймає ті самі значення, що й  $t_i$ . Залежність  $S(t_n)$  від  $t_n$  представлено на рис. 10. Найменше відхилення кривих співіснування води і аргону спостерігається, коли  $t_n = 0,975$  і в цій точці  $\lambda_n = v_{Ar}(t_n)/v_w(t_n)|_{t_n=0,975} = 1,000$ , тобто зазначені криві перетинаються або дотикаються одна до одної.

Додамо, що на першому кроці розрахунків відношення  $v_w(t)/v_{Ar}(t)$ , яке будується на основі експериментальних даних для фракційних об'ємів, кожний із множників апроксимується поліномами одинадцятого порядку. Як наслідок,  $v_w(t)/v_{Ar}(t) = P_{11}^{(w)}(t)/P_{11}^{(Ar)}(t)$ . У подальшому на кожному кроці використовуються лише поліноміальні наближення. Поведінку  $S(t_n)$  залежно від вибору точки нормування  $t_n$  представлено на рис. 10.

Як випливає з рис. 10, функція  $S(t_n)$  1) показує, що відхилення відношення  $R(t, t_n)$  від одиниці практично в усьому інтервалі існування рідкого аргону є меншим від 3% ( $R(t, t_n) \leq (1 \pm \sqrt{S(t_n)}) \approx (1 \pm 0,1)$ ) і 2) мінімальне відхилення відношення  $R(t, t_n)$  від одиниці спостерігається коли  $t_n \approx 0,97$ , що чисельно співпадає з температурою Гінзбурга.

У нульовому наближенні криві співіснування води і аргону повинні співпадати, оскільки вони описуються однаковими потенціалами взаємодії, які мають форму потенціалу Ленарда-Джонса. Невеличке відхилення кривої співіснування води від аргоноподібної залежності зумовлене впливом водневих зв'язків, а з рис. 10 випливає, що їхній прояв спостерігається в усьому інтервалі існування води, включно з критичною точкою. При зростанні температури вплив водневих зв'язків поступово зменшується, але повністю не зникає.

Цей висновок 1) повністю узгоджується з аналізом поведінки діелектричної проникності (див. наступний підрозділ), згідно з яким аж до температури  $T_\epsilon \approx 0,85T_c$  у воді зберігається кластерна структура, зумовлена короткочасними водневими зв'язками, і 2) виникає необхідність ретельного експериментального дослідження температурної залежності відношення часу дипольної релаксації до часу вільного оберту молекули води ( $\tilde{\tau}_d = \tau_d/\tau_r$ ).

### 5.3. Теплові збудження кластерів

Щоб краще зрозуміти, який характер має тепловий рух молекул води за температур  $0,48 < t < 1$ , згадаймо висновки, які зроблені в роботі [33] на основі аналізу поведінки діелектричної проникності. Згідно з [7, 33], в інтервалі температур  $0,42 < t < 0,85$  поляризаційні властивості води формуються тепловими коливальними збудженнями кластерів води, переважно тетрамерів. У цьому випадку  $\tau_d(t)$  може інтерпретуватися як час життя тетрамерів, а нерівність  $\tilde{\tau}_d(t) > 1$  має природне пояснення. З наближенням до  $t \sim 0,48$  тетрамери об'єднуються в кластери більшого розміру і поступальний рух молекул набуває коливального характеру. Об'єднувальним елементом є водневі зв'язки. З віддаленням від  $t \sim 0,48$  у бік зростання температур колювання молекул води зникають, і їх поступальний рух нагадує рух атомів в аргоні. У ньому неперервний хаотичний дрейф молекул є наслідком того, що енергія теплового руху молекул є співрозмірною з глибиною потенціальної енергії взаємодії між найближчими сусідами:  $k_B T \sim 120 \text{ K}$  [2].

### 6. Поздовжні і поперечні колювання водневого зв'язку

Потенціал міжмолекулярної взаємодії в димері води можна апроксимувати усередненим потенціалом, який має форму Ленарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (20)$$

де розмірні параметри, отримані за допомогою потенціалу SPC/E, дорівнюють:

$$\varepsilon \approx 2k_B T_{tr}, \quad \sigma \approx 2,7 \text{ \AA}. \quad (21)$$

В околі мінімального значення потенціалу  $U(r_0) = -\varepsilon$ , коли  $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ , потенціал має вигляд розкладу:

$$U(r) = -\varepsilon + \frac{36\varepsilon}{2^{1/3}\sigma^2}(r - r_0)^2 + \dots \quad (22)$$

Як наслідок, пружна константа дорівнює:

$$k_{rr} = \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} = \frac{72\varepsilon}{2^{1/3}\sigma^2}. \quad (23)$$

Середньоквадратичне значення поздовжніх флуктуацій довжини водневого зв'язку дорівнює:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \frac{2^{1/3}k_B T_{tr}}{72\varepsilon} \sigma^2 t \quad (24)$$

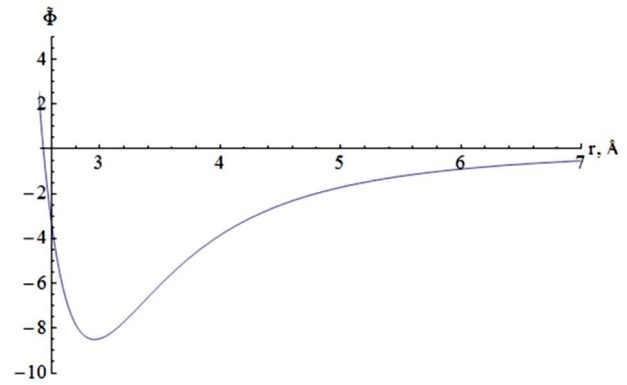


Рис. 11. Залежність потенціалу взаємодії молекул води від відстані між атомами кисню для конфігурації димеру

або

$$\sqrt{\frac{\langle (\Delta r)^2 \rangle}{\sigma^2}} \approx 0,1t. \quad (25)$$

Оскільки щілина між найближчими сусідами у воді також має величину  $\sim 0,1\sigma$  [18], то її розмір має той самий порядок величини, що й поздовжні флуктуації довжини водневого зв'язку.

Зазначимо, що формула (20) фактично впливає з розмірних міркувань.

Потенціал взаємодії молекул води в ізольованому димері як функція відстані між киснями згідно [18] представлено на рис. 11.

Пружна константа поздовжніх колювань визначається співвідношенням:

$$k_{rr} = \left. \frac{\partial^2 \Phi(r, \Omega_d)}{\partial r^2} \right|_{r=r_d}, \quad (26)$$

і згідно з рис. 11 отримуємо:

$$k_{rr} = 4,23 \cdot 10^{17} k_B T_{tr} / \text{см}^2. \quad (27)$$

Порівняємо це значення з чисельним значенням пружної константи (23), яка відповідає усередненому потенціалу (20):

$$k_{rr} = 1,56 \cdot 10^{17} k_B T_{tr} / \text{см}^2. \quad (28)$$

Пружна константа, яка відповідає усередненому потенціалу, є втричі меншою, тобто пояснюється якісними міркуваннями.

Поздовжнє відхилення водню від його рівноважного значення за температури потрійної точки дорівнює:

$$\left| \Delta r_H^{(l)} \right| / r_d \sim \sqrt{k_B T_{tr} / k_{rr}} / r_d \sim 0,05. \quad (29)$$

### 6.1. Поперечні коливання водневого зв'язку

Поперечні коливання водневого зв'язку зводяться до кутових коливань навколо осей  $y$  і  $z$ . Виконуючи строгий аналіз цих коливань, треба враховувати також обмеження, які накладаються нерухомістю центра мас димеру. Ми враховуємо лише кутові рухи, які задовольняють законам збереження проєкцій моментів імпульсу на відповідні осі:  $M_y = 0$  і  $M_z = 0$ .

#### 6.1.1. Коливання навколо осі $y$

Нехай кутові відхилення лівої і правої молекул димеру на рис. 3 описуються кутами  $\theta_1$  і  $\theta_2$ . Закону збереження моменту імпульсу відповідає рівняння:

$$I_{yy}^{(1)}\dot{\theta}_1 + I_{yy}^{(2)}\dot{\theta}_2 = 0, \quad (30)$$

де  $I_{yy}^{(i)}$ ,  $i = 1, 2$  – моменти інерції лівої і правої молекули води. З рис. 3 знаходимо:

$$I_{yy}^{(1)} = 2m_{\text{H}}r_{\text{OH}}^2, \quad (31)$$

$$I_{yy}^{(2)} = 2m_{\text{H}}r_{\text{OH}}^2 \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (32)$$

Коливання водневого зв'язку безпосередньо пов'язані з кутом  $\theta_1$ . З наведених рівнянь випливає, що:

$$\dot{\theta}_1 = -\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)\dot{\theta}_2 \approx -\frac{3}{4}\dot{\theta}_2. \quad (33)$$

Оскільки зміни кута  $\theta_2$  співпадають зі змінами кута  $\theta_1$ , отримуємо:

$$\langle \theta_1^2 \rangle \approx \frac{9k_{\text{B}}T}{16k_{\theta\theta}}, \quad (34)$$

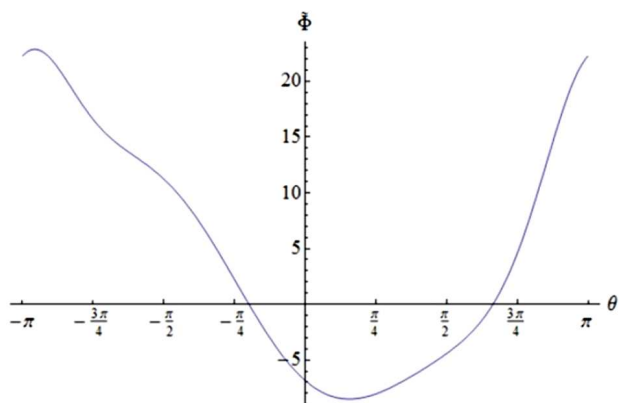


Рис. 12. Залежність енергії димеру від кута  $\theta$  згідно з [18]

де пружна константа  $k_{rr}$  пов'язана з кутовою залежністю енергії димеру на рис. 12 стандартним співвідношенням:

$$k_{\theta\theta} = \left. \frac{\partial^2 \Phi(r_d, \theta)}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=\theta_{\text{eq}}}. \quad (35)$$

Порівнюємо це значення з тим, що пов'язане з усередненим потенціалом. За порядком величини пружна поздовжня константа задовольняє рівнянню:

$$k_{rr}^{(a)} = \frac{1}{3}(k_{rr} + k_{\theta\theta} + k_{\varphi\varphi}). \quad (36)$$

У припущенні, що  $k_{\varphi\varphi} \approx k_{\theta\theta}$ , для  $k_{\theta\theta}$  отримуємо:

$$k_{\theta\theta} \approx \frac{1}{2}(3k_{rr}^{(a)} - k_{rr}) \approx 0,23 \cdot 10^{17} k_{\text{B}}T_{\text{tr}}/\text{см}^2. \quad (37)$$

Значення цієї пружної константи є приблизно в 20 разів меншим у порівнянні з пружною константою поздовжніх коливань. Безпосередній розрахунок цієї пружної константи дає ще меншу величину:

$$k_{\theta\theta} \approx 0,15 \cdot 10^{17} k_{\text{B}}T_{\text{tr}}/\text{см}^2. \quad (38)$$

Внаслідок цього, амплітуда азимутальних коливань у порівнянні з поздовжніми коливаннями зростає в (4–5) разів. Тобто розрив водневого зв'язку стає цілком можливим.

## 7. Обговорення отриманих результатів

З'ясування ролі водневих зв'язків у формуванні властивостей води залишається одним з питань, яке є не до кінця розв'язаним. Це питання аналізується і в представленій статті. Наш підхід спирається на моделювання водневого зв'язку, тісно пов'язаного зі структурою молекули води, яка враховує специфічний розподіл електронної густини, породженої киснем. Зокрема, поява водневих зв'язків у воді природно пов'язується з формуванням в ній димерів. Показано, що параметри димерів у воді, побудованих за допомогою геометричних міркувань з окремих молекул води, цілком задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Разом з тим встановлено, що поперечні коливання водневих зв'язків є суттєво менш стійкими порівняно з їхніми поздовжніми складовими. Як наслідок: 1) водневі зв'язки, які утворюються у воді, виявляються короткочасними, і 2) величина зсувної в'язкості у воді за порядком величини не відрізняється від в'язкості аргону й інших низькомолекулярних рідин.

Детально розглянуто умови утворення водневих зв'язків у воді й доведено, що певну роль вони відіграють у всій області існування її рідинного стану – від потрійної до критичної точки. Отримані нами дані якісно узгоджуються з тими, які були встановлені в роботах з діелектричної проникності й теплоємності [7, 33]. Більш детально наш аналіз узгоджується з висновками цих робіт, а також робіт з дипольної релаксації [27–30], про утворення молекулярних кластерів – у першу чергу тетрамерів і димерів.

Також у роботі розглянуто фізичну природу характерної температури  $T_H$ , яка була встановлена в роботі [24] і відіграє важливу роль у встановленні меж існування живої матерії [25].

## 8. Висновки

У роботі показано, що існує кілька важливих факторів для виникнення короткочасних водневих зв'язків у воді в рідинному стані. Серед них відмітимо: 1) геометричну несумісність утворення водневих зв'язків із густиною води, 2) нестабільність поперечних коливань водневих зв'язків, які приводять до димеризації, а в більш загальному випадку – до кластеризації молекул води. Короткочасне існування водневих зв'язків є: 1) підґрунтям для подібності температурних залежностей питомого об'єму води й аргону, а також 2) причиною близьких значень в'язкості у воді й інших низькомолекулярних рідинах.

У подальших дослідженнях ми плануємо глибше дослідити ці питання: в першу чергу – розвинути теорію водневого показника рН чистої води й водних розчинів солей із розчиненням у них вуглекислим газом [34].

*Щиро дякуємо академіку НАНУ, професору Леоніду Булавину за постановку задачі та сприяння її всебічному дослідженню. Також хочемо відзначити важливу роль професора Володимира Гоцульського в обговоренні результатів роботи під час її виконання. Автори висловлюють подяку професору Миколі Маломузу за допомогу в підготовці статті до друку.*

1. D. Eisenberg, W. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, 2005) [ISBN: 9780198570264].
2. M. Chaplin. *Water Structure and Science* (Retrieved, 2025).

3. S.G. Sotiriadou, K.D. Antoniadis, M.J. Assael, M.L. Huber. Reference correlation of the viscosity of argon. *Int. J. Thermophys.* **46**, 133 (2025).
4. O. Khorolskyi, N.P. Malomuzh. pH and H-bonding energy for pure water. *Chem. Phys. Lett.* **828**, 140713 (2023).
5. N.P. Malomuzh, O. Khorolskyi. Structure and properties of the hydroxonium ion. *Chem. Phys. Lett.* **858**, 141743 (2025).
6. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration. In: *Intermolecular Forces*. Ed. by B. Pullman (D. Reidel Publishing Company, 1981) [ISBN: 9789027713261].
7. N.P. Malomuzh. Clustered structure of water and its argon-like equation of state. *RENSIT* **12** (1), 39 (2020).
8. R.A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **168** (933), 264 (1938).
9. M. Rieth. *Nano-engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-design* (World Scientific Publishing Company, 2003) [ISBN: 9789812380746].
10. H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* **91** (24), 6269 (1987).
11. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
12. W.L. Jorgensen. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 335 (1981).
13. J.A. Odutola, T.R. Dyke. Partially deuterated water dimers: Microwave spectra and structure. *J. Chem. Phys.* **72**, 5062 (1980).
14. U. Bergmann, A. Di Cicco, P. Wernet, E. Principi, P. Glatzel, A. Nilsson. Nearest-neighbor oxygen distances in liquid water and ice observed by x-ray Raman based extended x-ray absorption fine structure. *J. Chem. Phys.* **127**, 174504 (2007).
15. V.P. Voloshin, Y.I. Naberukhin. Hydrogen bond lifetime distributions in computer-simulated water. *J. Struct. Chem.* **50**, 78 (2009).
16. Y.I. Naberukhin, V.P. Voloshin. Distributions of hydrogen bond lifetimes in instantaneous and inherent structures of water. *Z. Phys. Chem.* **223**, 1119 (2009).
17. V.P. Voloshin, Yu.I. Naberukhin, G.G. Malenkov. Percolation analysis of the network of hydrogen water connections: the dyeing of connections on time of life and energy. *Struct. Dynam. Mol. Syst.* **10**, 12 (2011).
18. П.В. Махлайчук. Роль водневих зв'язків у формуванні властивостей води. Автореф. дисертації канд. фіз.-мат. наук: 01.04.02 (Одеса, 2013).
19. H.J.C. Berendsen, G.A. van der Velde. In: *CECAM Report of Workshop on Molecular Dynamics and Monte Carlo Calculations on Water*. Ed. by H.J.C. Berendsen (CECAM, 1972).

20. H. Umeiyama, K. Morokuma. The origin of hydrogen bonding. An energy decomposition study. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (5), 1316 (1977).
21. M. Schütz, S. Brdarski, P.-O. Widmark, R. Lindh, G. Karlström. The water dimer interaction energy: Convergence to the basis set limit at the correlated level. *J. Chem. Phys.* **107** (12), 4597 (1997).
22. W. Wagner, A. Pruss. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).
23. V.L. Kulinskii, N.P. Malomuzh. Dipole fluid as a basic model for the equation of state of ionic liquids in the vicinity of their critical point. *Phys. Rev. E* **67**, 011501 (2003).
24. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of the alive matter. *J. Mol. Liq. (Letter to the Editor)* **124**, 136 (2006).
25. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. To what extent is water responsible for the maintenance of the life for warm-blooded organisms? *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 2383 (2009).
26. A.A. Guslisty, O.D. Stoliaryk, O.V. Khorolskyi. Similarity between the electrophysical properties of albumin macromolecules and magnetic properties of paramagnets. *Ukr. J. Phys.* **70** (7), 460 (2025).
27. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, P.V. Makhlaichuk, K.N. Pankratov. Cluster structure of water in accordance with the data on dielectric permittivity and heat capacity. *J. Struct. Chem.* **54**, S205 (2013).
28. K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno, Y. Kajihara. Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase. *J. Chem. Phys.* **110**, 3026 (1999).
29. H.R. Pruppacher. Self-diffusion coefficient of supercooled water. *J. Chem. Phys.* **56**, 101 (1972).
30. J.H. Simpson, H.Y. Carr. Diffusion and nuclear spin relaxation in water. *Phys. Rev.* **111**, 1201 (1958).
31. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? *Chem. Phys. Lett.* **450**, 297 (2008).
32. N.P. Malomuzh, K.S. Shakun. Collective components of self-diffusion in liquids. *Phys. Usp.* **64**, 157 (2021).
33. V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Manifestation of cluster excitations in dielectric properties of water vapor and liquid water as well as their heat capacity. *J. Mol. Liq.* **253**, 83 (2018).
34. O.D. Stoliaryk, O.V. Khorolskyi. Influence of atmospheric carbon dioxide on the acid-base balance in aqueous sodium chloride solutions. *Ukr. J. Phys.* **67** (7), 515 (2022).

Received 28.12.25

O.D. Stoliaryk, O.V. Khorolskyi

#### THE SPECIFICITY OF HYDROGEN BONDS IN WATER

A specific manifestation of hydrogen bonding in the structural and thermodynamic properties of liquid water has been analyzed. Based on a particular molecular structure of water, a novel mechanism for water dimer formation and the concurrent emergence of hydrogen bonding has been proposed. It was found that the characteristic angles of a water dimer are in good agreement with experimental data. It was demonstrated that the discrepancy between the coexistence curves of water and argon is caused by short-range hydrogen bonds available within the whole interval of water existence in the liquid state. It has been proven that the absence of long-range hydrogen bonds in water is associated with the instability of their transverse thermal excitations. Characteristic temperature values for liquid water were examined.

*Keywords:* water, hydrogen bonds, thermodynamic properties, kinetic properties.