

## УЗАГАЛЬНЕНИЙ ПОТЕНЦІАЛ СТІЛІНДЖЕРА І ДЕВІДА

І.В. ЖИГАНЮК

УДК 532.536  
© 2011Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська 2, Одеса 65026; e-mail: ivz@ukrpost.ua)

У роботі запропоновано вдосконалений поляризаційний потенціал Стілінджера і Девіда для міжмолекулярної взаємодії у воді. Сформульовано чіткий алгоритм визначення функції, яка описує взаємодію кисень-гідроген в молекулі води. Розроблено новий підхід до моделювання функції, що екранує заряд-дипольну взаємодію на малих відстанях. Для правильного опису асимптотичної поведінки міжмолекулярного потенціалу на достатньо великих відстанях потенціал Стілінджера і Девіда завершено взаємодією між дипольними моментами кисенів. Крім того, поляризаційна складова потенціалу Стілінджера і Девіда доповнена доданком, що описує деформацію електронних оболонок кисенів. Узагальнення потенціалу Стілінджера і Девіда дозволяє успішно відтворити всі основні результати квантово-хімічних розрахунків енергій взаємодії двох молекул води, отриманих Клементі. Вивчено поведінку дипольного моменту молекули води як функції міжмолекулярної відстані та отримано оцінку незвідних двохчастинкових ефектів у воді.

## 1. Вступ

Дивовижні властивості води напряму пов'язані з утворенням водневих зв'язків між молекулами води [1–4]. Для моделювання впливу водневих зв'язків, а також електростатичної мультипольної взаємодії між молекулами води використовуються різноманітні потенціали [4–12]. Треба розрізняти: 1) відносно спрощені потенціали, які описують головним чином взаємодію між молекулами води [7–10]; 2) потенціали, які описують як міжмолекулярну взаємодію, так і взаємодію модельних зарядів всередині молекули води [4–6, 12]. Завдяки цьому стає можливим, зокрема, розрахунок коливальних спектрів молекул води.

У потенціалі Маленкова–Полтева [11] молекула води моделюється трьома ефективними зарядами: в центрах кисену і двох гідрогенів молекули води розміщені негативний і позитивний заряди. В потенціалах Йоргенсена [9] молекула води також моделюється трьома ефективними зарядами. Позитивні заряди розміщуються в центрах гідрогенів, але негативний заряд зміщено відносно центра аніона кисену. Це зроблено для того, щоб уточнити значення дипольного моменту молекули води. Виявилось, що

моделювання потенціалу міжмолекулярної взаємодії є оптимальним за умови, що заряди задаються дробовими числами.

Зазначимо, що завдяки простій структурі потенціалу Йоргенсена і Маленкова–Полтева широко використовуються в моделюванні поведінки водних систем методами молекулярної динаміки.

Однією з найбільш плідних моделей взаємодії між частинками та опису утворення водневих зв'язків у воді є потенціал Стілінджера і Девіда (SD) [12, 13]. В цьому потенціалі молекула води моделюється трьома зарядами і, крім того, припускається, що аніон кисену є здатним поляризуватися. За допомогою потенціалу SD вдається задовільно відтворити як міжмолекулярну взаємодію, так і коливальні спектри молекул води [4, 12, 13]. У підході Стілінджера і Девіда добре відтворюється значення дипольного моменту молекули води, а також кутова залежність взаємодії молекул, якій відповідає утворення водневих зв'язків. Цей потенціал також було використано для побудови автокореляційних функцій швидкості і кутової швидкості молекул води, а також для розрахунку значення коефіцієнта самодифузії [4]. Потенціал SD використовувався також в роботах [14–17], де були розраховані спектри акустичних і оптичних збуджень в кристалічному льоді, а також було розраховано діелектричну проникність льоду [17].

У роботах [4–6] запропоновано модифікацію потенціалу Стілінджера і Девіда — модифіковану поляризаційну модель (МРМ). В ній: 1) суттєво спрощується вигляд потенціалів взаємодії кисень-гідроген і кисень-кисень; 2) замість двох екрануючих функцій  $1 - L(r)$  і  $1 - K(r)$  в потенціалі SD використовується тільки одна ( $S(r)$ ). Завдяки цьому вдається більш точно відтворити значення силових констант і спростити обчислювальні процедури [4].

Разом з тим, результати Стілінджера і Девіда та авторів МРМ на відстанях, менших  $\approx 2,5 \text{ \AA}$ , не узгоджуються з результатами квантово-хімічних розрахунків Клементі [10]. Порівняння потенціалів МРМ та SD з енергією взаємодії, яка визначена в роботі

[10], показує їх незадовільну узгодженість як на відстанях, які відповідають утворенню димера, так і значно більших від них.

У даній роботі розвивається узагальнена версія потенціалу Стілінджера–Девіда (GSD). В ній будемо намагатись поєднати найбільш вдалі особливості потенціалів SD і MPM: 1) функції, що описують енергію взаємодії кисень–гідроген і кисень–кисень моделюються виразами, подібними до MPM; 2) для визначення функції, що описує енергію взаємодії кисень–гідроген в молекулі води сформульовано чіткий алгоритм, який враховує дуже нерегулярний характер розв'язків системи алгебраїчних рівнянь для коефіцієнтів полінома, який застосовується для моделювання екрануючої функції  $1 - L(r)$  і 3) кулонівська і поляризаційна складові потенціалу SD поповнюються взаємодією між наведеними дипольними моментами кисенів, що є дуже важливим для коректного відтворення енергії диполь-дипольної взаємодії між двома молекулами води на достатньо великих відстанях між ними. Буде показано, що екрануюча функція  $1 - L(r)$  монотонно змінюється, чим вона суттєво відрізняється від функції, наведеної в роботах [12, 13]. Завдяки запропонованим вдосконаленням вдається цілком успішно відтворити основні результати квантово-хімічних розрахунків Клементі.

У другому розділі роботи представлено модифіковану версію потенціалу Стілінджера–Девіда (MSD), в рамках якої відтворюється диполь-дипольна асимптотика енергії взаємодії між молекулами води. В розділі 3 суттєво узагальнюються закони взаємодії між гідрогенами і киснем, які входять до складу молекули води. Наприкінці статті подано коротку дискусію отриманих результатів.

## 2. Модифікований потенціал Стілінджера і Девіда

Енергія взаємодії двох молекул води згідно з потенціалом Стілінджера і Девіда [12] визначається за формулою:

$$\Phi = \Phi_I + \Phi_{II} + \Phi_{III}. \quad (1)$$

Перший внесок в (1) визначає пряму кулонівську взаємодію між киснями і гідрогенами молекул води:

$$\Phi_I = \sum_{i,j=0}^{i,j=2} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2)$$

де  $i, j = 0, 1, 2$ , індекс  $i$  нумерує заряди кисеня, які відносяться до 1-ї молекули ( $i = 0$  відповідає заряду кисеня, а  $i = 1, 2$  зарядам гідрогенів),  $j$  – заряди кисеня і гідрогенів 2-ї молекули. Приймається, що заряди вимірюються в одиницях заряду електрона і дорівнюють  $q_0 = -2$  та  $q_1 = q_2 = 1$ . Кулонівська взаємодія між зарядами гідрогенів і кисенів на великих відстанях зводиться до взаємодії між дипольними моментами  $\mu_H$  молекул води, які зумовлені зарядами гідрогенів в цих молекулах.

Другий внесок  $\Phi_{II}$  визначає потенціал відштовхування гідрогенів від електронних оболонок кисенів і моделюється борнівською експоненціальною формою:

$$\Phi_{II} = b_1 \left[ \sum_{i=1,2} \frac{e^{-\rho_1 r_{iO_2}}}{r_{iO_2}} + \sum_{j=1,2} \frac{e^{-\rho_1 r_{O_1j}}}{r_{O_1j}} \right] + \frac{b_2 e^{-\rho_2 r_{O_1O_2}}}{r_{O_1O_2}}, \quad (3)$$

де  $b_1$  – амплітуда енергії відштовхування гідроген–кисень;  $b_2$  – амплітуда енергії відштовхування кисень–кисень,  $\rho_1$  – обернений радіус дії сил відштовхування гідрогенів з електронною оболонкою кисеня;  $\rho_2$  – обернений радіус дії сил відштовхування між електронними оболонками кисенів.

Третій внесок  $\Phi_{III}$  визначає потенціал взаємодії точкових зарядів першої молекули з поляризованим киснем другої молекули. Кисень поляризується під дією поля зарядів гідрогенів власної молекули та зарядів гідрогенів і поляризованого кисеня другої молекули. Поляризація кисеня приводить до виникнення дипольного моменту  $\mu_o$ , який характеризує ступінь деформації електронних оболонок кисеня. Таким чином, поляризаційний внесок  $\Phi_{III}$  запишемо так:

$$\begin{aligned} \Phi_{III} = & \frac{(\mu_{O_1} \cdot \mathbf{r}_{O_1O_2})q_{O_2}}{r_{O_1O_2}^3} [1 - L(r_{O_1O_2})] + \\ & + \frac{(\mu_{O_2} \cdot \mathbf{r}_{O_1O_2})q_{O_1}}{r_{O_1O_2}^3} [1 - L(r_{O_1O_2})] + \\ & + \left[ \sum_{j=1,2} \frac{(\mu_{O_1} \cdot \mathbf{r}_{O_1j})q_j}{r_{O_1j}^3} [1 - L(r_{O_1j})] + \right. \\ & \left. + \sum_{i=1,2} \frac{(\mu_{O_2} \cdot \mathbf{r}_{O_2i})q_i}{r_{O_2i}^3} [1 - L(r_{O_2i})] \right], \quad (4) \end{aligned}$$

де  $\mu_{O_1}$ ,  $\mu_{O_2}$  – дипольні моменти оксигенів першої і другої молекул води;  $1 - L(r)$  – екрануюча функція (див. нижче). Дипольні моменти визначаються в молекулярній системі координат (МСК), початок якої збігається з центром мас оксигена молекули води. Поляризаційний внесок  $\Phi_{III}$  на великих відстанях зводиться до взаємодії між поляризованим оксигеном першої молекули і зарядами другої молекули.

Можна впевнитись, що на відстанях, які набагато перевищують розмір молекул води, потенціал взаємодії  $\Phi$  набуває такого вигляду:

$$\Phi = \Phi_d(\mu_{1H}, \mu_{2H}) + \Phi_d(\mu_{1H}, \mu_{O_2}) + \Phi_d(\mu_{2H}, \mu_{O_1}), \quad (5)$$

де

$$\Phi_d(\mu_1, \mu_2) = \frac{(\mu_1 \cdot \mu_2)}{r_{O_1O_2}^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot r_{O_1O_2})(\mu_2 \cdot r_{O_2O_1})}{r_{O_1O_2}^5} \quad (6)$$

У формулі (5)  $\mu_{1H}$  і  $\mu_{2H}$  є внески у дипольний момент молекул води, які зумовлені просторовим розташуванням зарядів гідрогенів. Оксигени знаходяться на початку координат МСК і їх внески  $\mu_{O_1}$  і  $\mu_{O_2}$  у дипольний момент виникають тільки внаслідок їх поляризації електричним полем гідрогенів. Асимптотика (5) є помилковою, оскільки на достатньо великих відстанях енергія взаємодії молекул води визначається їх повними дипольними моментами:

$$\mu = \mu_H + \mu_O. \quad (7)$$

Зазначимо, що вплив гідрогенів власної молекули на два порядки перевищує вплив зарядів другої молекули. Цей факт повністю узгоджується з порядком відносної зміни частоти валентних коливань молекули у воді та в насиченій парі [18].

На жаль, асимптотика (5) є також властивою і для модифікованої поляризаційної моделі (МРМ), яка була введена в роботах [4–6].

Для виправлення асимптотики формули (1) потрібно перейти до модифікованого потенціалу Стілінджера і Девіда:

$$\Phi = \Phi_I + \Phi_{II} + \Phi_{III} + \Phi_{IV}, \quad (8)$$

де складова  $\Phi_{IV}$  має вигляд

$$\Phi_{IV} = \Phi_d(\mu_{O_1}, \mu_{O_2})[1 - K(r_{O_1O_2}/a)]. \quad (9)$$

Тут  $1/a$  – коефіцієнт, що модифікує екрануючу функцію  $1 - K(r)$  для взаємодії дипольних моментів оксигенів двох сусідніх молекул води. Оптимальне допасавання даних Клементі (див. рис. 1) забезпечується значенням параметра  $a = 2,235$ .

$$R = 3 \text{ \AA}$$

$$R_{OH} = 0.9584 \text{ \AA}$$

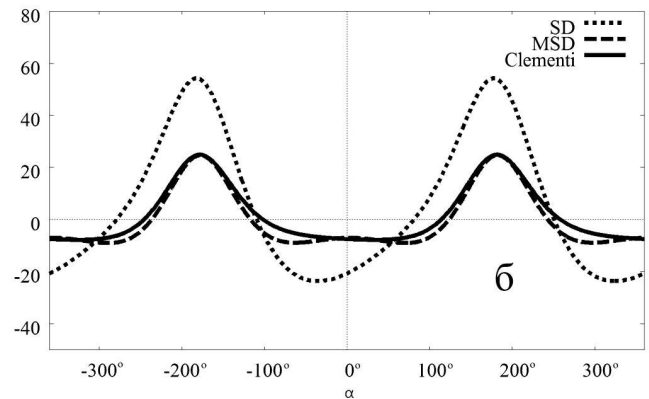
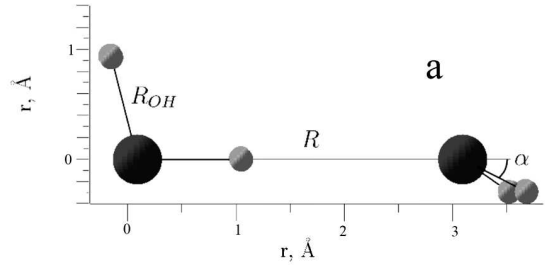


Рис. 1. Конфігурація молекул (а) та кутова залежність (при  $\alpha = -360^\circ \div 360^\circ$ ) енергії взаємодії між молекулами води (б), що визначається потенціалами: 1 – SD; 2 – MSD; 3 – функцією Клементі

Необхідно зазначити, що складова  $\Phi_{IV}$  (9) потенціалу MSD доповнює потенціал SD врахуванням диполь-дипольної взаємодії між поляризованими оксигенами молекул води. Ефект екранування дипольних моментів оксигенів молекул води описується функцією  $1 - K(r/a)$ . Екрануюча функція  $1 - K(r/a)$  подібна до функції  $1 - K(r)$ , що застосована в роботах [12, 13] для диполь-зарядової взаємодії в потенціалі SD (див. нижче).

Завдяки екрануючій функції  $1 - K(r/a)$  енергія взаємодії молекул води на малих відстанях майже не змінюється. Тим часом на великих відстанях формула (8) приводить до коректної асимптотики:

$$\Phi \rightarrow \Phi_d(\mu_1, \mu_2). \quad (10)$$

Порівняння потенціалів Девіда і Стілінджера і його модифікованої версії наведено на рис. 1, б. Конфігурацію молекул води зображено на рис. 1, а.

### 3. Узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда

У цьому розділі модифікований потенціал Стілінджера–Девіда зазнає подальшого узагальнення. Приймається, що структура потенціалу взаємодії двох молекул води (8) залишається незмінною. Суттєво змінюється тільки характер взаємодії оксигенів з гідрогенами власної і сусідньої молекули. Більш конкретно: 1) вдосконалюється вигляд екрануючої функції  $1 - L(r)$ , а також 2) береться до уваги, що поляризація оксигенів певною мірою залежить від електричного поля, яке виникає внаслідок деформації електронних оболонок оксигенів внаслідок їх безпосереднього контакту.

#### 3.1. Поведінка екрануючих функцій

У підході Стілінджера і Девіда використовуються дві екрануючі функції:  $1 - K(r)$  і  $1 - L(r)$ . Ми приймаємо, що функція  $1 - K(r)$  залишається такою ж, як і в роботі [12]:

$$1 - K(r) = r^3 / [r^3 + F(r)], \quad (11)$$

де

$$F(r) = 1,855785223(r - r_{\text{ОН}})^2 \exp[-8(r - r_{\text{ОН}})^2] + 16,95145727 \exp[-2,702563425r],$$

а  $r_{\text{ОН}} = 0,9584 \text{ \AA}$ .

Як і в роботі [12] структуру функції  $1 - L(r)$  моделюватимемо комбінацією експоненти і полінома:

$$1 - L(r) = 1 - e^{-L_0 r} (1 + L_1 r + L_2 r^2 + L_3 r^3 + L_4 r^4). \quad (12)$$

Але його коефіцієнти будуть визначатись за допомогою нового чіткого алгоритму. Треба зазначити, що одночасному означенню підлягають дев'ять параметрів: чотири коефіцієнти  $L_1, L_2, L_3, L_4$ , які входять до (12) і чотири параметри  $b_1, \rho_1, b_2, \rho_2$ , які входять до формули (3). Для визначення всіх цих коефіцієнтів використовуються такі вимоги: 1) рівноважна відстань оксиген–гідроген у молекулі води приймається рівною  $r_{\text{ОН}} = 0,9584 \text{ \AA}$ , що збігається з [4]; 2) значення кута між напрямками оксиген–гідрогени в рівноважній конфігурації узгоджується зі значенням  $\theta = 104,45^\circ$  (див. [4]); 3) силові константи  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1^2} = 2064,114$ ,  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial \theta} = 91,5562$  запозичуються зі спектральних характеристик молекули (див. [19]);

4) відтворення значень енергій взаємодії двох молекул води, отриманих у результаті квантово-хімічних розрахунків у роботі Клементі зі співавторами [10]. Ми вимагаємо монотонності зміни функції  $1 - L(r)$ , оскільки немонотонність функції небажаним чином впливає на поведінку похідних від енергії взаємодії молекули води.

Додатково приймаємо, що коефіцієнт  $L_0 - L_1$  при лінійному доданку  $r$  у розкладі функції  $1 - L(r)$  за степенями  $r^n$  в околі точки 0 покладається рівним нулю, тобто  $L_0 = L_1$ . Коефіцієнти  $L_1, L_2, L_3, L_4$ , визначаються таким способом, щоб відтворити значення силової константи:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial \theta} = 91,5562 \quad (13)$$

і задовольнити умову

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = 0 \quad (14)$$

для молекули води в рівноважній конфігурації. Крім того, на процедуру визначення коефіцієнтів  $L_1, L_2, L_3, L_4$  накладається умова мінімальності квадрата норми  $\|L_i\|^2 = L_0^2 + L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 + L_4^2$ . Подібна апріорна умова запропонована А.М.Тихоновим для визначення стійких нормальних рішень систем лінійних рівнянь в роботі [20]. За означенням, нормальними рішеннями називають рішення, модуль яких близький до 0.

Таким способом, знаходимо, що коефіцієнти  $L_0, L_1, L_2, L_3, L_4$  набувають значень

$$L_0 = 2,98, \quad L_1 = 2,98, \\ L_2 = 0,92, \quad L_3 = 4,7044, \quad L_4 = 2,3580. \quad (15)$$

В подальшому, фізичні величини наведені з точністю до 5 значущих цифр, оскільки саме з такою точністю визначаються експериментальні значення силових констант.

Порівняльну поведінку екрануючих функцій  $1 - L(r)$  у потенціалах SD і GSD та відповідної функції  $S(r)$  в потенціалі МРМ наведено на рис. 2.

Підкреслимо, що екрануюча функція  $1 - L(r)$  в GSD (див. (15)) є монотонною на відміну від потенціалу SD та більш реалістично відтворює розмір області екранування порівняно з функцією  $S(r)$  в МРМ [4].

Зазначимо, що поверхня  $F(L_0, L_1, L_2, L_3, L_4)$  в багатовимірному просторі параметрів є сильно нерегулярною. Як наслідок, рівняння  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial r_2} = -23,133$ , яке

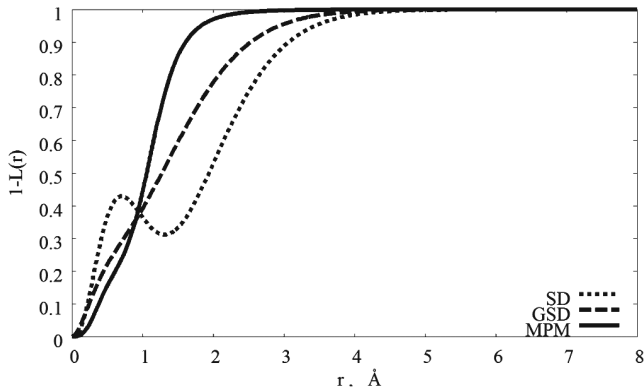


Рис. 2. Поведінка екрануючих функцій в потенціалах SD, GSD, MPM

слід було б використовувати для визначення коефіцієнтів екрануючої функції  $L_0, L_1, L_2, L_3, L_4$  виявляється несумісним з рівняннями (13) і (14). Коефіцієнтам (15) відповідає таке значення цієї похідної:  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial r_2} = 205,9$ . З подібної причини експериментальне значення похідної  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial r_2}$  не вдається відтворити ні в потенціалі SD, ні в потенціалі MPM.

Для визначення параметрів  $b_1, \rho_1$  використовуються такі вихідні дані: а) коефіцієнти  $L_0, L_1, L_2, L_3, L_4$  екрануючої функції, визначені вище (див. (15)); б) значення силової константи

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1^2} = 2064,114 \quad (16)$$

і похідної

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r_1} = 0, \quad (17)$$

яка відповідає рівноважній конфігурації молекули води.

Можна показати, що відповідні параметри потенціалу GSD набувають значень

$$b_1 = 3172,8, \rho_1 = 2,569. \quad (18)$$

Т а б л и ц я 1. Параметри MPM, SD і GSD

	$L_0$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$
MPM	–	–	–	–	–
SD	3,169	3,169	5,024	-17,99	23,923
GSD	2,98	2,98	0,92	4,704	2,358
	$b_1$	$\rho_1$	$b_2$	$\rho_2$	
MPM	30335,16	5,678	3,5756	5,05	
SD	–	–	–	–	
GSD	3172,8	2,569	42129,1	2,59	

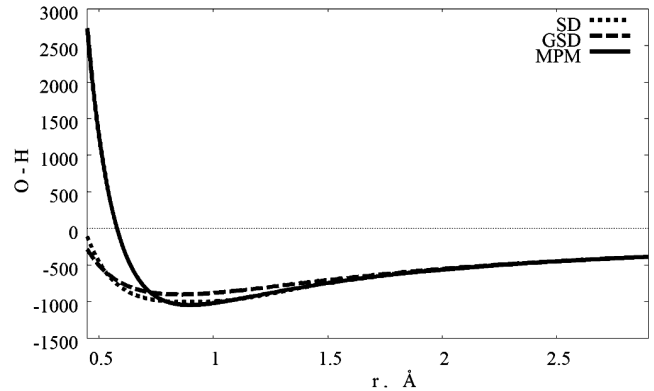


Рис. 3. Енергія взаємодії окисген-гідроген в потенціалах SD, GSD, MPM

### 3.2. Параметри потенціалу GSD

Значення всіх параметрів потенціалу GSD, а також їх порівняння з відповідними параметрами потенціалів SD і MPM наведено в табл. 1.

Значення силових констант молекули води в потенціалі GSD, розраховані за допомогою наведених в табл. 1 параметрів, зібрані в табл. 2. Для порівняння там же вміщено значення тих же констант в потенціалах SD і MPM, а також їх значення, визначені експериментально.

Ми бачимо, що значення силових констант у потенціалі GSD є більш точними, ніж у потенціалі SD. По відношенню до потенціалу MPM ступінь узгодженості силових констант з їх експериментальними значеннями є майже однаковою.

Значна перевага потенціалу GSD по відношенню до потенціалу SD та MPM стає очевидною при розрахунках енергії взаємодії двох молекул води (див. далі).

Порівняння поведінки функцій, які описують взаємодію окисген-гідроген в рамках потенціалів MPM, SD і GSD, наведено на рис. 3.

З рис. 3 випливає, що кор окисгена в MPM є надто жорстким. Ця обставина є дуже важливою при розрахунках значень енергії взаємодії між двома молекулами води на відстанях, які відповідають утворенню димерів.

Т а б л и ц я 2. Значення силових констант молекули води: експериментальні, MPM, SD, GSD

	$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1^2}$	$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2}$	$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial \theta}$	$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_1 \partial r_2}$
Експериментальні [19]	2064,114	175,158	91,556	-23,133
MPM	2064,114	175,158	91,556	286,94
SD	2064,114	167,342	-34,485	117,57
GSD	2064,114	167,342	91,556	205,9

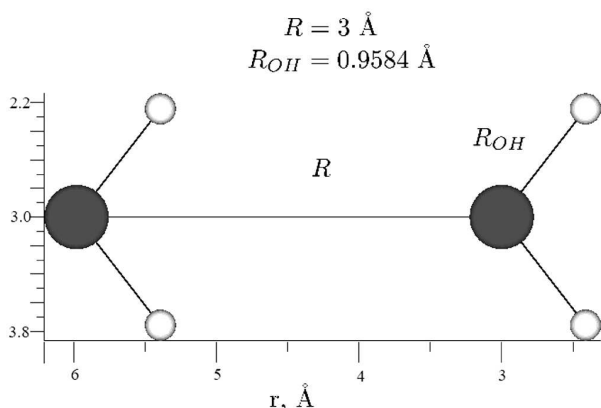


Рис. 4. Взаємне розташування двох молекул води, використане в [10]

### 3.3. Загальна структура потенціалу GSD

Структура потенціалу взаємодії двох молекул води в GSD порівняно з MSD (див. (8)) не змінюється. Змінюються процедури розрахунку: 1) дипольного моменту оксигена молекули води; 2) параметрів  $b_2$ ,  $\rho_2$ , які описують вплив сусідньої молекули води на величину дипольного моменту оксигена. Враховується, що електричне поле, яке діє на оксиген є сумою полів, утворених гідрогенами власної молекули та гідрогенами і оксигенами сусідніх молекул води, а також складової, яка виникає внаслідок деформації електронних оболонок оксигенів. Останній ефект є особливо важливим на відстанях між молекулами води, які відповідають утворенню димерів.

Згідно з цим, дипольний момент оксигена визначається співвідношенням:

$$\mu_{O_1} = -\alpha \sum \frac{\hat{T}_{O_1O_2} \cdot \mu_{O_2}}{r_{O_1O_2}^3} [1 - K(r_{O_1O_2})] - \alpha \mathbf{E}^{\text{def}}, \quad (19)$$

де напруженість деформаційного поля дорівнює:

$$\mathbf{E}^{\text{def}} = \sum_{j=3,4} \frac{b_1 e^{-\rho_1 r_{O_1j}}}{r_{O_1j}^2} \left( \rho_1 + \frac{1}{r_{O_1j}} \right) \mathbf{r}_{O_1j} + \frac{b_2 e^{-\rho_2 r_{O_1O_2}}}{r_{O_1O_2}^2} \left( \rho_2 + \frac{1}{r_{O_1O_2}} \right) \mathbf{r}_{O_1O_2}, \quad (20)$$

і  $\hat{T}_{O_1O_2} = \hat{\mathbf{I}} - \frac{3\mathbf{r}_{O_1O_2} \otimes \mathbf{r}_{O_1O_2}}{r_{O_1O_2}^3}$  – тензор диполь-дипольної взаємодії. Напруженість деформаційного поля є градієнтом потенціалу сил відштовхування:  $\mathbf{E}^{\text{def}} = -\nabla \Phi_{\text{II}}$ .

Таким чином, дипольні моменти оксигенів  $\mu_{O_1}$  і  $\mu_{O_2}$  є функціями від параметрів  $b_1$ ,  $\rho_1$  та  $b_2$ ,  $\rho_2$ . Значення параметрів  $b_1$  і  $\rho_1$  визначено вище (див. формулу

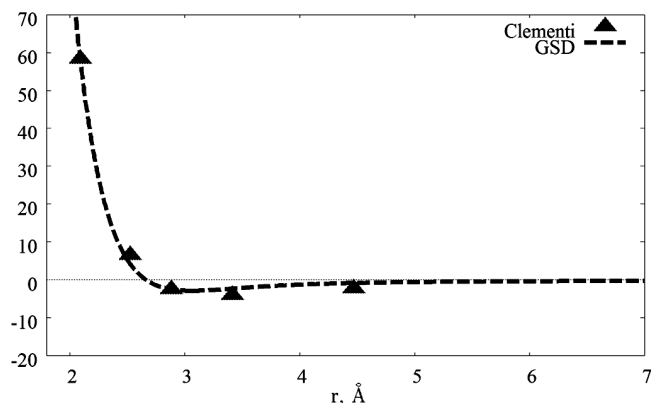


Рис. 5. Порівняння значень енергії взаємодії двох молекул води для конфігурації з рис. 4

(18)). Для визначення параметрів  $b_2$  і  $\rho_2$  розрахуємо за формулою (8) енергію взаємодії двох молекул для конфігурації, наведеної на рис. 4.

Для цієї ж конфігурації в роботі [10] за допомогою квантово-хімічних розрахунків отримано п'ять чисельних значень енергії взаємодії при різних відстанях між оксигенами. Значення  $b_2$  і  $\rho_2$  визначаються таким способом, щоб розрахункова крива відтворювала положення цих точок оптимальним чином. Можна впевнитись, що знайдені таким чином параметри  $b_2$  і  $\rho_2$  набувають значень

$$b_2 = 42129, 1, \rho_2 = 2, 59.$$

Порівняння розрахованих за формулою (8) значень енергії і наведених в роботі [10] наведено на рис. 5. В подальшому, при розрахунку енергії взаємодії двох молекул води будуть використовуватись саме ці значення  $b_2$  і  $\rho_2$ .

В MPM, для визначення параметрів  $b_2$ ,  $\rho_2$  використовувалось значення енергії взаємодії молекул води в димері,  $\Phi_{(0)} = -8, 47$ , при відстані між оксигенами  $r_{O_1O_2} = 2, 96 \text{ \AA}$  (див. [4]).

### 3.4. Дипольний момент ізольованої 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 оксигена 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 оксигена  $\mu_{\text{O}}$  виникає в результаті поляризації електронної оболонки аніона оксигена

електричними полями гідрогенів в молекулі води. Згідно з [12] 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.

### 3.5. Вплив сусідньої молекули на дипольний момент 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 оксигена, розрахованому в парному наближенні, до дипольного моменту ізольованої молекули. Залежність  $\mu_{\text{O}}^{(12)}/\mu_{\text{O}}$  від відстані між оксигенами двох сусідніх молекул зображена на рис. 6.

## 4. Висновки

Роботу присвячено узагальненню відомого потенціалу Стілінджера і Девіда, який широко використовується для описання міжмолекулярної взаємодії у воді. Представлено дві версії: 1) модифікований потенціал Стілінджера і Девіда  $\Phi_{\text{MSD}}$ ; 2) узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда  $\Phi_{\text{GSD}}$ .

Модифікований потенціал  $\Phi_{\text{MSD}}$  вдосконалює поведінку потенціалу  $\Phi_{\text{SD}}$  на достатньо великих відстанях між молекулами води. В узагальненому потенціалі  $\Phi_{\text{GSD}}$ , крім цього, більш адекватно по відношенню до вихідного потенціалу  $\Phi_{\text{SD}}$  враховуються поляризаційні ефекти. Додатково, враховується, що відштовхувальна частина взаємодії між оксигенами впливає на їх поляризацію [21, 22].

Показано, що значення енергії взаємодії між молекулами води, отримані за допомогою узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда і в результаті квантово-хімічних розрахунків [10], добре збігаються на всьому діапазоні відстаней між молекулами.

Результати детальних розрахунків енергії основного стану і коливальних частот димера на основі потенціалів  $\Phi_{\text{MSD}}$  і  $\Phi_{\text{GSD}}$  будуть наведені в окремій роботі.

Автор висловлює глибоку вдячність професору М.П. Малому за постійну увагу та численні тривалі обговорення всіх питань, розглянутих в роботі.

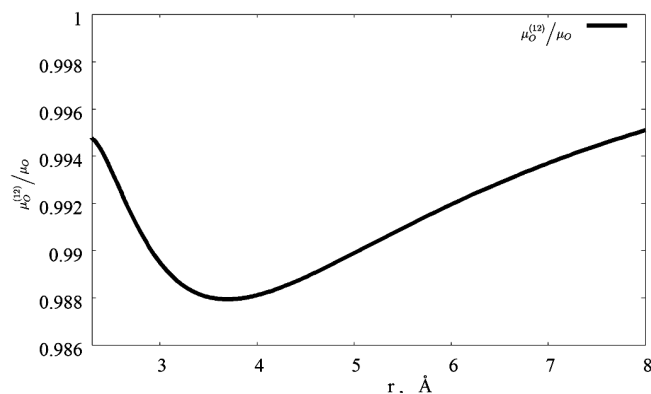


Рис. 6. Залежність відношення  $\mu_{\text{O}}^{(12)}/\mu_{\text{O}}$  від відстані між оксигенами двох молекул води

Щиро дякую академіку НАНУ Л.А. Булавину за підтримку роботи на всіх стадіях її виконання, а також за надану можливість обговорення її результатів на семінарі кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського університету.

1. Л.А. Булавін, Т.В. Кармазіна, В.В. Клепко, В.І. Слісенко, *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Академперіодика, Київ, 2005)
2. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
3. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
4. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин, *Основы физики воды* (Наук. думка, Киев, 1991).
5. В.Я. Антонченко, В.В. Ильин, Н.Н. Маковский, С.А. Полеся, *ДАН УССР* №8, 41 (1985).
6. В.Я. Антонченко, *Фізика води* (Наук. думка, Київ, 1986).
7. J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
8. A. Rahman, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971).
9. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
10. H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Popkie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **61**, 546 (1974).
11. V.I. Poltev, T.A. Grokhlina, G.G. Malenkov, *J. Biomolec. Struct. Dynam.* **2**, 413 (1984).
12. F.H. Stillinger, C.W. David, *J. Chem. Phys.* **69**, 1473 (1978).
13. F.H. Stillinger, C.W. David, *J. Chem. Phys.* **73**, 3384 (1980).
14. Т.В. Локотш, *ЖФХ* **67**, 210 (1993).
15. В.Г. Забродский, Т.В. Локотш, *УФЖ* **38**, 1714 (1993).

16. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, *Atti Accademia Peloritana dei Pericolanti. Classe I di Scienze Fis. Mat.e Nat.* **LXXII**, (1994), p. 2.
17. В.Г. Забродский, Т.В. Локотош, *УФЖ* **40**, 693 (1994).
18. D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford University, New York, 1969)
19. D. Foss Smith, Jr. and John Overend, *Spectrochimica Acta Part A* **28**, 471 (1972).
20. А.Н. Тихонов, *ДАН СССР* **163**, 591 (1965).
21. І.В. Жиганюк, *Доп. НАН України №8*, 77 (2009).
22. І.В. Жиганюк, *Доп. НАН України №11*, 72 (2009).

Одержано 29.12.10

ОБОБЩЕННЫЙ  
ПОТЕНЦИАЛ ДЭВИДА–СТИЛЛИНДЖЕРА

*І.В. Жиганюк*

Резюме

В работе представлена улучшенная версия поляризационного потенциала Стиллинджера и Дэвида для межмолекулярного взаимодействия в воде. Сформулирован четкий алгоритм определения функции, которая описывает взаимодействие кислород–водород в молекуле воды. Разработан новый подход к моделированию функции, экранирующей заряд-дипольное взаимодействие на малых расстояниях. Для правильного описания асимптотического поведения межмолекулярного потенциала на достаточно больших расстояниях потенциал Стиллинджера и Дэвида дополнен взаимодействием между дипольными моментами ионов кислорода. Кроме того, поляризационная составляющая потенциала Стиллинджера и Дэвида дополнена слагаемым, описывающим деформацию эле-

ктронных оболочек ионов кислорода. Сделанное обобщение потенциала Стиллинджера и Дэвида позволяет успешно воспроизвести все основные результаты квантово-химических расчетов энергий взаимодействия двух молекул воды, полученные Клементи. Изучено поведение дипольного момента молекулы воды как функции межмолекулярного расстояния и получена оценка неприводимых двухчастичных эффектов в воде.

GENERALIZED STILLINGER–DAVID POTENTIAL

*I. V. Zhyganiuk*

I.I. Mechnikov Odesa National University  
(2, Dvoryans'ka Str., Odesa 65026, Ukraine;  
e-mail: ivz@ukrpost.ua)

S u m m a r y

We present an improved version of the Stillinger–David polarization potential of the intermolecular interaction in water. A clear algorithm of construction of a function describing the oxygen-hydrogen interaction in water molecules is formulated. A new approach to the modeling of a function screening the charge-dipole interaction on small distances is developed. To describe the long-range asymptotics of the intermolecular potential, the bare Stillinger–David potential is supplemented by a term related to the interaction of dipole moments of oxygen ions. In addition, we introduce a term involving a deformation of the electron shells of oxygen ions to the polarization component. These corrections allow us to successfully reproduce all essential results of quantum mechanical calculations of the interaction energy for water molecules obtained by Clementi. Analyzing the behavior of the dipole moment of a water molecule as a function of the intermolecular distance, we obtain the estimate of irreducible two-particle effects in water.