

І.В. ЖИГАНЮК, М.П. МАЛОМУЖ

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: zhyganiuk@gmail.com)УДК [539.6:544.353.21:  
544.142.4]:546.212**ПРИРОДА ЗСУВУ ЧАСТОТИ ВАЛЕНТНИХ  
КОЛИВАНЬ ГІДРОГЕНІВ У МОЛЕКУЛАХ ВОДИ**

*Робота присвячена дослідженню фізичної природи зсуву частот валентних коливань гідрогенів молекул води внаслідок її взаємодії з сусідніми молекулами. Приймається, що домінуючий внесок у міжмолекулярну взаємодію вноситься силами електростатичної природи, пов'язаними з існуванням мультипольних моментів молекул води. Розраховано величину зсуву частоти у випадку, коли дві сусідні молекули води утворюють димер. Отриманий результат якісно добре узгоджується з величиною зсувів частот, які спостерігаються у парі, льоді та рідкій воді, а також у водних розчинах спиртів [1–4]. Це свідчить про те, що водневі зв'язки, за допомогою яких намагаються відтворити специфіку міжмолекулярної взаємодії у воді, а також її макроскопічні властивості, формуються домінуючим чином силами електростатичної природи.*

*Ключові слова:* зсув частот, валентні коливання гідрогенів, електростатична модель молекули води, димер.

*80-річчю видатного українського фізика  
Галини Олександрівни Пучковської  
присвячується*

**1. Вступ**

Дослідженню поздовжніх коливань комплексу О–Н у молекулах води і її найближчих гомологів присвячено багато робіт [1–8], виконаних впродовж тривалого часу. Оскільки ці коливання відбуваються вздовж лінії хімічного зв'язку О–Н їх часто називають також валентними коливаннями. Частота цих коливань для ізольованої молекули води становить  $\omega_r \approx 3657 \text{ см}^{-1}$ . При утворенні димерів і взагалі мультимерів більш високого порядку, а також при зміні фазового стану води, відзначене значення частоти помітно змінюється [4, 7]. Дослідження величини зсуву частоти є важливим інструментом тестування різних електростатичних моделей молекул води [9], а також квантово-механічних розрахунків у мультимерах спиртів [4].

Зазначимо, що зсув частоти валентних коливань комплексу О–Н спостерігається не тільки для молекул води при утворенні мультимерів або зміні фазового стану, а також для молекул спиртів і в інших випадках. Так, в [3] показано, що частота О–Н коливань мономера ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{—OH}$ ) трет-бутанола дорівнює  $4095 \text{ см}^{-1}$ , в той час як та сама частота у

димері ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{—OH}$ )<sub>2</sub> зменшується на  $63 \text{ см}^{-1}$  і становить  $4032 \text{ см}^{-1}$ .

Зазвичай вважається, що зсув частоти поздовжніх коливань комплексу О–Н виникає внаслідок утворення водневого зв'язку, енергія якого становить близько  $\varepsilon_{\text{H}} \approx 10 k_{\text{B}} T_m$ , де  $T_m$  – температура плавлення льоду. Але поняття водневого зв'язку викликає багато критичних зауважень [10–14].

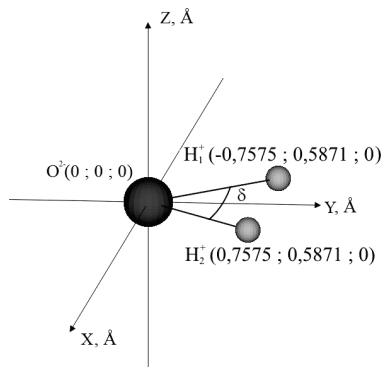
З одного боку, вважається [15], що водневий зв'язок має квантово-механічне походження, пов'язане із суттєвим перекриттям електронних оболонок молекул води. З іншого боку, цілком задовільний опис термодинамічних і кінетичних властивостей води досягається за допомогою міжмолекулярних потенціалів [2, 9, 16–23], які мають структуру:

$$\Phi(q_1, q_2) = \Phi_1^{(1)}(q_1) + \Phi_1^{(2)}(q_2) + \Phi_{\text{int}}(q_1, q_2),$$

$$\Phi_{\text{int}}(q_1, q_2) = \Phi_{\text{R}}(q_1, q_2) + \Phi_{\text{D}}(q_1, q_2) + \Phi_{\text{E}}(q_1, q_2),$$

де  $q_1, q_2$  – набори координат, які задають просторові положення та орієнтацію молекул води, нижні індекси R, D і E позначають відштовхувальну, дисперсійну та електростатичну складові. Водневий зв'язок тут взагалі не виникає.

У роботі [24] було показано, що повне ігнорування водневого зв'язку є неможливим, оскільки в



**Рис. 1.** Електростатична модель молекули води (в дужках вказано координати ефективних зарядів в ангстремах)

цьому випадку виникає важка проблема теплоємності води. Вона полягає в тому, що теплоємність води перевищує теплоємність сірчастого водню – її найближчого гомолога – майже в два рази. Вирішення цього парадокса вказано в роботах [14, 24]. Згідно з ними, потенціал взаємодії між двома молекулами води включає також складову  $\Phi_H(q_1, q_2)$ , яка має зміст енергії незвідного водневого зв'язку. Таким чином,

$$\Phi_{\text{int}}(q_1, q_2) = \Phi_R(q_1, q_2) + \Phi_D(q_1, q_2) + \Phi_E(q_1, q_2) + \Phi_H(q_1, q_2),$$

при цьому на відстанях, характерних для димера:

$$|\Phi_H(q_1, q_2)| \approx \frac{1}{5} |\Phi_E(q_1, q_2)|,$$

тобто водневий зв'язок є слабким і його можна враховувати за допомогою теорії збурень.

Непослідовністю характеризується, навіть, підхід до проблеми зсуву частоти валентних коливань в роботах [9, 25]. Їх авторам належить один із м'яких потенціалів, який описує як міжмолекулярну взаємодію, так і внутрішні коливання молекули води. Проте для розрахунку частоти валентних коливань гідрогену в димері води пропонується певний потенціал водневого зв'язку. У такий спосіб знаходиться, що частота коливань гідрогену  $H_1^+$  (див. рис. 2) в стандартному димері зменшується на  $300 \text{ cm}^{-1}$ , що вважається доказом існування сильного водневого зв'язку між молекулами води в димері. Зазначимо, що цей зсув значно перевищує його величину, отриману методами ІЧ- та коливальної спектроскопії мультимерів води в аргонній матриці і методами абсорбційної спектроскопії [7].

1184

У представленій роботі ми надамо ще один доказ слабкості незвідних водневих зв'язків. Нами буде послідовно розраховано зсув частоти поздовжніх коливань комплексу О–Н в молекулі води, яка утворює конфігурацію димеру з другою молекулою води, на основі електростатичної моделі м'якої молекули води, запропонованої в [2] і модифікованої в [9]. Опис взаємодії між молекулами води будемо виконувати за допомогою потенціалу GSD [25]. Буде показано, що електростатична взаємодія між ефективними зарядами дозволяє якісно точно відтворити експериментальне значення зсуву частоти коливань гідрогену.

## 2. Електростатичні моделі молекули води і димера

На відміну від більшості моделей [17, 18, 21–23], які знаходять широке застосування в літературі останніх років, координати трьох ефективних зарядів у вихідній моделі Стилінджера і Девіда та в її узагальненій версії GSD – оксигену та двох гідрогенів – вважаються варіативними. Завдяки цьому модель допускає розрахунок незначної зміни параметрів молекули води під впливом взаємодії з боку її найближчого оточення. Розглянемо основні особливості взаємодії ефективних зарядів в моделі GSD.

### 2.1. Електростатична модель молекули води

Модель ізольованої молекули води має структуру, яка показана на рис. 1.

Ми будемо користуватись безрозмірною формою потенціалів, тобто нормувати потенціал міжмолекулярної взаємодії, а також інші комбінації констант розмірності енергії на  $k_B T_m$  ( $k_B$  – стала Больцмана,  $T_m$  – температура плавлення льоду). Перенормовані таким чином величини позначаються хвилюю. Зокрема, вважатиметься, що  $\tilde{\Phi} = \Phi/k_B T_m$ .

Енергія взаємодії  $\tilde{\Phi}_{11}$  між гідрогенами і оксигеном у молекулі води  $H_2^+ - O_1^+ - H_1^+$  (див. рис. 2) згідно з потенціалом GSD [26] представляється у вигляді:

$$\tilde{\Phi}_1^{(1)}(\tilde{\mathbf{r}}_{H_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}) = \tilde{\Phi}_R^{(1)} + \tilde{\Phi}_C^{(1)} + \tilde{\Phi}_{Dq}^{(1)}. \quad (1)$$

де різні внески відповідають:

1) потенціалу відштовхування гідрогенів від електронної оболонки оксигену:

$$\tilde{\Phi}_R^{(1)} = \tilde{b}_1 \left( \frac{e^{-\tilde{\rho}_1 \tilde{r}_{H_1}}}{\tilde{r}_{H_1}} + \frac{e^{-\tilde{\rho}_1 \tilde{r}_{H_2}}}{\tilde{r}_{H_2}} \right), \quad (2)$$

де  $\tilde{b}_1 = b_1/k_B T_m$ ,  $\tilde{\rho}_1 = \rho\sigma$ ,  $\tilde{r}_{H_k} = r_{H_k}/\sigma$  ( $\sigma = 2,98 \text{ \AA}$  – діаметр оксигену) – значення амплітуди та оберненого радіуса дії сил відштовхування між оксигеном і гідрогенами;

2) Потенціалу прямої кулонівської взаємодії між ефективними зарядами в молекулі води:

$$\tilde{\Phi}_C^{(1)} = \tilde{C}_1 \left( \frac{q_{H_1} q_{H_2}}{|\tilde{\mathbf{r}}_{H_1} - \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}|} + \frac{q_{O_1} q_{H_1}}{\tilde{r}_{H_1}} + \frac{q_{O_1} q_{H_2}}{\tilde{r}_{H_2}} \right), \quad (3)$$

де  $\tilde{C}_1 = C_1\sigma^{-1} = 205,59$  – коефіцієнт переходу до безрозмірних одиниць  $k_B T_m$  енергії, а заряди оксигена та гідрогенів вимірюються в одиницях заряду електрона і дорівнюють  $q_{O_1} = -2,0$ ,  $q_{H_1} = q_{H_2} = 1,0$ ;

3) Потенціалу диполь-зарядової взаємодії між дипольним моментом оксигену та ефективними зарядами гідрогенів:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{Dq}^{(1)} = & \frac{(\tilde{\mathbf{d}}_{O_1} \tilde{\mathbf{r}}_{H_1}) q_{H_1}}{\tilde{r}_{H_1}^3} \left[ 1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{H_1}) \right] + \\ & + \frac{(\tilde{\mathbf{d}}_{O_1} \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}) q_{H_2}}{\tilde{r}_{H_2}^3} \left[ 1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{H_2}) \right], \end{aligned} \quad (4)$$

де  $\tilde{L}(\tilde{r}_{H_k})$  є однією з екрануючих функцій, явний вигляд якої описано в [26].

Дипольний момент оксигену в молекулі води під дією гідрогенів набуває значення:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{d}}_{O_1} = & -\tilde{\alpha} \left\{ \frac{\tilde{\mathbf{r}}_{H_1} q_{H_1}}{\tilde{r}_{H_1}^3} \left[ 1 - \tilde{K}(\tilde{r}_{H_1}) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{\tilde{\mathbf{r}}_{H_2} q_{H_2}}{\tilde{r}_{H_2}^3} \left[ 1 - \tilde{K}(\tilde{r}_{H_2}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

де  $\tilde{\alpha}$  позначає поляризованість оксигену, а  $\tilde{K}(\tilde{r}_{H_2})$  є другою з екрануючих функцій [2, 26].

Внесок диполь-зарядової взаємодії в (1) має структуру:

$$\tilde{\Phi}_{Dq}^{(1)} = -\tilde{\alpha} \tilde{C}_1 \left[ q_{H_1} q_{H_1} \frac{\left[ 1 - \tilde{K}(\tilde{r}_{H_1}) \right] \left[ 1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{H_1}) \right]}{\tilde{r}_{H_1}^6} \times \right.$$

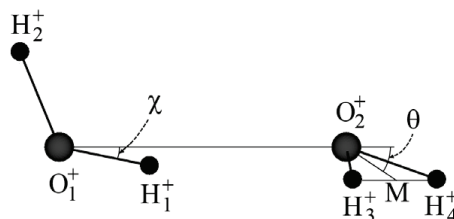


Рис. 2. Конфігурація лінійного димера двох молекул води ( $\chi = 3,76^\circ$ ,  $\theta = 41,1^\circ$  – рівноважні значення кутів)

$$\begin{aligned} & \times (\tilde{\mathbf{r}}_{H_1} \tilde{\mathbf{r}}_{H_1}) + q_{H_1} q_{H_2} \times \\ & \times \frac{\left[ 1 - \tilde{K}(\tilde{r}_{H_1}) \right] \left[ 1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{H_2}) \right] + \left[ 1 - \tilde{K}(\tilde{r}_{H_2}) \right] \left[ 1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{H_1}) \right]}{\tilde{r}_{H_1}^3 \tilde{r}_{H_2}^3} \times \\ & \times (\tilde{\mathbf{r}}_{H_1} \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}) + q_{H_2} q_{H_2} \times \\ & \times \frac{\left[ 1 - \tilde{K}(\tilde{r}_{H_2}) \right] \left[ 1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{H_2}) \right]}{\tilde{r}_{H_2}^6} (\tilde{\mathbf{r}}_{H_2} \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}). \end{aligned} \quad (6)$$

і відрізняється від наведеного в роботі Стіллінджера і Девіда [2] коефіцієнтом  $\frac{1}{2}$ .

## 2.2. Взаємодія двох молекул води

Якщо молекула води потрапляє в електричне поле другої молекули, то її внутрішня енергія змінюється на величину енергії взаємодії:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_1^{(1)}(\tilde{\mathbf{r}}_{H_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}) \rightarrow \tilde{\Phi}_2^{(1)}(\tilde{\mathbf{r}}_{H_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}, \tilde{\mathbf{r}}_{O_1 H_3}, \tilde{\mathbf{r}}_{O_1 H_4}, \tilde{\mathbf{r}}_{O_1 O_2}) = \\ = \tilde{\Phi}_1^{(1)}(\tilde{\mathbf{r}}_{H_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{H_2}) + \tilde{\Phi}_{Int}, \end{aligned} \quad (7)$$

де  $\tilde{\Phi}_{Int}$  має структуру:

$$\tilde{\Phi}_{Int} = \tilde{\Phi}_R + \tilde{\Phi}_D + \tilde{\Phi}_E. \quad (8)$$

Перший внесок  $\tilde{\Phi}_R$  є потенціалом відштовхування гідрогенів від електронних оболонок оксигенів, який моделюється борнівською експоненціальною формою, що збігається з аналогічним внеском у потенціалі МРМ [9]:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_R = \tilde{b}_1 \left[ \sum_{i=1,2} \frac{e^{-\tilde{\rho}_1 \tilde{r}_{iO_2}}}{\tilde{r}_{iO_2}} + \sum_{j=1,2} \frac{e^{-\tilde{\rho}_1 \tilde{r}_{O_1 j}}}{\tilde{r}_{O_1 j}} \right] + \\ + \frac{\tilde{b}_2 e^{-\tilde{\rho}_2 \tilde{r}_{O_1 O_2}}}{\tilde{r}_{O_1 O_2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таблиця 1. Параметри потенціалу GSD

	$\tilde{L}_0$	$\tilde{L}_1$	$\tilde{L}_2$	$\tilde{L}_3$	$\tilde{L}_4$	$\tilde{b}_1$	$\tilde{\rho}_1$	$\tilde{b}_2$	$\tilde{\rho}_2$
GSD	8,8804	8,8804	8,1699	124,49	185,95	1064,7	7,656	42129,1	2,59

Другий внесок в (7) визначає потенціал дисперсійної взаємодії між оксигенами:

$$\tilde{\Phi}_D = -\frac{\tilde{A}_{O_1O_2}}{\tilde{r}_{O_1O_2}^6}, \quad (10)$$

який є подібним до дисперсійної частини потенціалу Леннарда-Джонса. Така ж форма дисперсійного внеску є властивою для потенціалів SPC і SPC/E [22] та TIPS і TIP3P [17].

Третій внесок в (1)  $\tilde{\Phi}_E$  визначає електростатичну взаємодію між оксигенами і гідрогенами двох молекул води:

$$\tilde{\Phi}_E = \tilde{\Phi}_C + \tilde{\Phi}_{Dq} + \tilde{\Phi}_{DD}, \quad (11)$$

де

$$\tilde{\Phi}_C = \tilde{C}_1 \left\{ \sum_{i,j=1,2} \frac{q_i q_j}{\tilde{r}_{ij}} + \left[ \sum_{i=1,2} \frac{q_i q_{O_2}}{\tilde{r}_{iO_2}} + \sum_{j=1,2} \frac{q_{O_1} q_j}{\tilde{r}_{O_1j}} \right] + \frac{q_{O_1} q_{O_2}}{\tilde{r}_{O_1O_2}} \right\} \quad (12)$$

– внесок  $\tilde{\Phi}_C$ , що визначає пряму кулонівську взаємодію між ефективними зарядами двох молекул води, повністю збігається з аналогічним внеском кулонівської взаємодії в потенціалі Стілінджера і Девіда.

Зауважимо, що електростатична взаємодія між ефективними зарядами, якими моделюються оксигени і гідрогени молекул води в димері складається з двох частин: 1) взаємодії ефективних зарядів 1-ї молекули з дипольним моментом 2-ї молекули і ефективних зарядів 2-ї молекули води з дипольним моментом 1-ї молекули та 2) взаємодії дипольних моментів двох молекул води в димері. На відстанях між молекулами, які значно перевищують діаметр молекули води, взаємодія між модельними зарядами гідрогенів і оксигенів повністю збігається із взаємодією між повними дипольними моментами молекул води.

Диполь-зарядовий внесок  $\tilde{\Phi}_{Dq}$  у електростатичну взаємодію за структурою є таким, як і в по-

тенціалі Стілінджера і Девіда:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{Dq} = & \frac{(\tilde{\mathbf{d}}_{O_1} \tilde{\mathbf{r}}_{O_1O_2}) q_{O_2}}{\tilde{r}_{O_1O_2}^3} [1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{O_1O_2})] + \\ & + \frac{(\tilde{\mathbf{d}}_{O_2} \tilde{\mathbf{r}}_{O_1O_2}) q_{O_1}}{\tilde{r}_{O_1O_2}^3} [1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{O_1O_2})] + \\ & + \left[ \sum_{j=1,2} \frac{(\tilde{\mathbf{d}}_{O_1} \tilde{\mathbf{r}}_{O_1j}) q_j}{\tilde{r}_{O_1j}^3} [1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{O_1j})] + \right. \\ & \left. + \sum_{i=1,2} \frac{(\tilde{\mathbf{d}}_{O_2} \tilde{\mathbf{r}}_{O_2i}) q_i}{\tilde{r}_{O_2i}^3} [1 - \tilde{L}(\tilde{r}_{O_2i})] \right], \quad (13) \end{aligned}$$

де індекс  $i$  нумерує заряди гідрогенів, які відносяться до 1-ї молекули води, а індекс  $j$  – до другої молекули,  $\tilde{\mathbf{d}}_{O_1}$ ,  $\tilde{\mathbf{d}}_{O_2}$  – дипольні моменти оксигенів 1-ї та 2-ї молекули води.

Можна переконавшись, що на відстанях, які набагато перевищують розмір молекули води, потенціалу взаємодії  $\tilde{\Phi}_{GSD}$  на відміну від потенціалу Стілінджера і Девіда має коректну асимптоту диполь-дипольної взаємодії:  $\tilde{\Phi}_{GSD} \rightarrow \tilde{\Phi}_d(\tilde{\mathbf{d}}_1, \tilde{\mathbf{d}}_2)$ , де  $\tilde{\Phi}_d(\tilde{\mathbf{d}}_1, \tilde{\mathbf{d}}_2) = \frac{1}{\tilde{r}_{12}^3} \left[ (\tilde{\mathbf{d}}_1 \tilde{\mathbf{d}}_1) - \frac{3(\tilde{\mathbf{d}}_1 \tilde{\mathbf{r}}_{12})(\tilde{\mathbf{d}}_2 \tilde{\mathbf{r}}_{21})}{\tilde{r}_{12}^2} \right]$ , а дипольний момент молекули є сумою дипольних моментів оксигену та гідрогенів:  $\tilde{\mathbf{d}} = \tilde{\mathbf{d}}_H + \tilde{\mathbf{d}}_O$ .

Значення параметрів потенціалу GSD наведено в табл. 1.

У табл. 2 наведено рівноважні значення енергії димера  $\tilde{\Phi}_d$  (див. рис. 2), кутів  $\theta$  і  $\chi$ , а також його дипольного моменту  $D_d$ , визначені за допомогою потенціалу GSD.

Безпосереднє порівняння показує, що вони добре узгоджуються з результатами квантово-хімічних розрахунків [27] і експериментальними даними [28].

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

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

Таблиця 2. Рівноважні значення відстані між оксигенами, кутів, енергії та дипольного моменту димеру

Параметр	$r_{\text{O}_1\text{O}_2}$ , Å	$\gamma$ , deg	$\theta$ , deg	$\tilde{\Phi}_d$ , Å	$D_d$ , D
GSD	2,96	3,76	41,1	-8,01	2,54
Експерим.	$2,976 \pm 0,004$	$-1 \pm 10$	$57 \pm 10$	$-9,96 \pm 0,4$	2,6

рис. 2). Відповідні частоти коливань визначаються згідно з формулою

$$\omega_{\parallel} \approx \sqrt{\frac{K_{rr}^{(1)}}{M_{\text{Re}}}}, \quad (14)$$

де силова константа (у безрозмірному вигляді) визначається стандартним чином:

$$\tilde{K}_{rr}^{(1)} = \left. \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}_2^{(1)}}{\partial \tilde{r}_{\text{H}_1}^2} \right|_{\tilde{r}'_{\text{H}_1}}, \quad (15)$$

а зведена маса системи оксиген-гідроген у молекулі води наближено дорівнює:

$$M_{\text{Re}} \approx \frac{(M_{\text{O}} + M_{\text{H}}) M_{\text{H}}}{(M_{\text{O}} + M_{\text{H}}) + M_{\text{H}}}. \quad (16)$$

Наближений характер (16), пояснюється тим, що гідроген  $\text{H}_2^+$  (рис. 2) розміщується не на лінії, яка з'єднує центри мас оксигенів. Вважається, що двократна похідна в (15) береться в точці  $\tilde{r}'_{\text{H}_1}$ , яка визначається рівнянням:

$$\left. \frac{\partial (\tilde{\Phi}_1^{(1)}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_2}) + \tilde{\Phi}_{\text{Int}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_3}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_4}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2}))}{\partial \tilde{r}_{\text{H}_1}} \right|_{\tilde{r}'_{\text{H}_1}} = 0. \quad (17)$$

Необхідно зазначити, що рівняння (17) призводить тільки до незначного зсуву  $\Delta \tilde{r}_{\text{H}_1}$  рівноважного положення гідрогену  $\text{H}_1^+$ . Вважаючи, що

$$\tilde{r}'_{\text{H}_1} = \tilde{r}_{\text{H}_1} + \Delta \tilde{r}_{\text{H}_1}, \quad |\Delta \tilde{r}_{\text{H}_1}| \ll \tilde{r}_{\text{H}_1},$$

$\Delta \tilde{r}_{\text{H}_1}$  можна визначити за допомогою більш простого рівняння:

$$\tilde{K}_{rr}^{(1)} \Delta \tilde{r}_{\text{H}_1} + \nabla_{\tilde{r}_{\text{H}_1}} \tilde{\Phi}_{\text{Int}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_3}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_4}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2}) \Big|_{\tilde{r}_{\text{H}_1} = \tilde{r}'_{\text{H}_1}} = 0, \quad (18)$$

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

Особливо простого вигляду рівняння (18) набуває у випадку, коли відстань між оксигенами  $\tilde{r}_{\text{O}_1\text{O}_1}$  в димері набагато перевищує діаметр молекули води. В цьому випадку  $\tilde{\Phi}_{\text{Int}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_2}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2})$  набуває вигляду

$$\tilde{\Phi}_{\text{Int}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_1}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{H}_2}, \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2}) = q_i \left[ \tilde{\Phi}_{\text{Dq}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}, \dots) + \tilde{\Phi}_{\text{Dq}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_2}, \dots) - 2\tilde{\Phi}_{\text{Dq}}(\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2}, \dots) \right], \quad (19)$$

де  $\tilde{\Phi}_{\text{Dq}}(q_i, \tilde{\mathbf{d}}_{w2}) = \frac{q_i (\tilde{\mathbf{d}}_{w2} \tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2})}{\tilde{r}_{\text{O}_1\text{O}_2}^3}$  – потенціал заряд-дипольної взаємодії між гідрогенами та оксигеном першої молекули з електричним полем другої молекули, яке можна апроксимувати полем диполя. В подальших розрахунках ми скористаємось двома наближеннями, зумовленими тим, що на гідроген діють не тільки електричні сили, а також сили відштовхування з боку електронної оболонки оксигена.

У першому з наближень приймається, що змінюється положення тільки гідрогену з координатами  $\tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}$ . В цьому випадку з рівнянь (18) і (19) знаходимо:

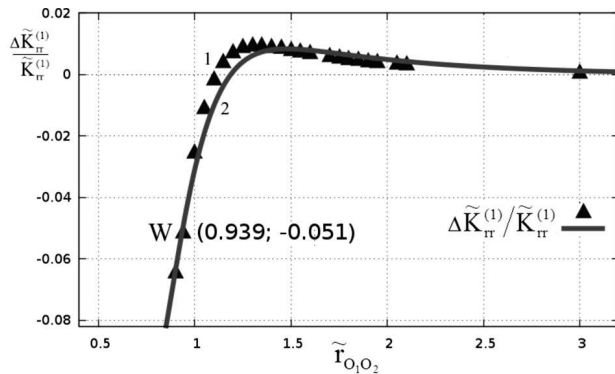
$$\Delta \tilde{r}_{\text{H}_1} = -\frac{1}{\tilde{K}_{rr}^{(1)}} \frac{q_i}{|\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2} + \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}|^5} \left[ \tilde{\mathbf{d}}_{w2} |\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2} + \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}|^2 - 3 (\tilde{\mathbf{d}}_{w2} (\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2} + \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1})) (\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2} + \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}) \right].$$

Із задовільною точністю його можна також переписати у скалярному вигляді:

$$\Delta \tilde{r}_{\text{H}_1} = \frac{2}{\tilde{K}_{rr}^{(1)}} \frac{q_i \tilde{d}_{w2} \cos \theta}{|\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2} - \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}|^3}, \quad (20)$$

де  $F_1 = \frac{q_i \tilde{d}_{w2} \cos \theta}{|\tilde{\mathbf{r}}_{\text{O}_1\text{O}_2} - \tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}|^3}$  – сила, яка діє на гідроген з координатою  $\tilde{\mathbf{r}}_{\text{H}_1}$ .

У другому наближенні враховується, що електричне поле сусідньої молекули діє також на



**Рис. 3.** 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 у конфігурації на рис. 2

**Таблиця 3. Значення силових констант молекул води**

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

**Таблиця 4. Значення частот валентних симетричних коливань гідрогенів в молекулі у парі, воді та льоді**

Література	Частота		
	$\nu_v, \text{cm}^{-1}$	$\nu_w, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ice}}, \text{cm}^{-1}$
Експ. [1]	3657	3490	3200
Експ. [8]	3656,7	3280	
MSN-FP [8]	3656	3251	
SPC-FP [8]		3875	

оксиген і пов'язаний з ним гідроген першої молекули. Наближений вираз сили, яка діє на оксиген з боку другої молекули, дорівнює:  $F_2 \approx -\frac{q_i \tilde{d}_{w2} \cos \theta}{\tilde{r}_{O_1O_2}^3}$ . Сума  $\delta F_1$  сил  $F_1$  і  $F_2$  дорівнює

$$\delta F_1 \approx 3 \frac{\tilde{d}_{H_1} \tilde{d}_{w2} \cos \theta}{\tilde{r}_{O_1O_2}^4},$$

і якраз є тією силою, яка розтягує вектор  $\tilde{r}_{H_1}$ . Це приводить до виразу:

$$\delta \tilde{r}_{H_1} \approx \frac{3}{\tilde{K}_{rr}^{(1)}} \frac{\tilde{d}_{H_1} \tilde{d}_{w2} \cos \theta}{\tilde{r}_{O_1O_2}^4}, \quad (21)$$

який відрізняється від (20) характером залежності від відстані між оксигенами ( $\delta \tilde{r}_{H_1} / \Delta \tilde{r}_{H_1} \sim \sim 3 \tilde{r}_{H_1} / \tilde{r}_{O_1O_2}$ ). Але на відстанях у кілька діаметрів молекули води вони є близькими за величиною.

Враховуючи те, що за порядком величини пружна стала  $\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  може бути оціненою в рамках електростатичної моделі як  $\tilde{K}_{rr}^{(1)} \approx q_i^3 / \tilde{r}_H^3$ , для відношення  $\delta \tilde{r}_{H_1} / \tilde{r}_{H_1}$  знаходимо оцінку:

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

Таким чином, зсувом можна знехтувати практично на всіх відстанях між оксигенами димера води.

Додамо, що значення силових констант молекули води, які відповідають потенціалу GSD, зібрані в табл. 3. Для порівняння там же вміщено значення констант, які визначені експериментально.

Значення силової константи симетричних валентних коливань  $\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  для рівноважної конфігурації димера, наведеної на рис. 2, розраховується за формулою (15). Залежність відносної величини зсуву силової константи  $\Delta \tilde{K}_{rr}^{(1)} / \tilde{K}_{rr}^{(1)}$  від відстані між оксигенами в димері показана на рис. 3. На ньому позначено також точку  $W$  з координатами (0,939; -0,051), що відповідає відстані між оксигенами  $r_{O_1O_2} = 2,8 \text{ \AA}$ , характерній для рідкої 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%.

#### 4. Обговорення отриманих результатів

Зсув частоти валентних коливань гідрогену в молекулі води залежить від фазового стану води і досягає значень кількох сотень зворотних сантиметрів (табл. 4). В представленій нами роботі вважається, що основний внесок в експериментально спостережувану 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. Так, згідно з (19) зсув частоти валентних коливань дорівнює:

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

де  $\omega_0 \approx 3657 \text{ см}^{-1}$  – значення частоти коливань для ізольованої молекули води. Відносний приріст  $\Delta\tilde{K}_{rr}^{(1)}/\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  пружних констант при  $r_{\text{O}_1\text{O}_2} = 2,8 \text{ \AA}$  дорівнює  $-0,05$ , тобто  $\Delta\omega \approx -0,025\omega_0 = -91,43 \text{ см}^{-1}$ . Як бачимо, знак зсуву частоти для димера 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 декілька більшим від того, що діє з боку сусідньої молекули у димері. Незначний приріст напруженості електричного поля в рідині є зумовленим слабковпорядкованим 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. 2) 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, у такій конфігурації димера відносний приріст пружної константи  $\Delta\tilde{K}_{rr}^{(1)}/\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  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. Необхідно 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 [7], 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 еле-

ктростатичної 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 гостро направлених 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 значовою є та обставина, що у розрідженій парі слід чекати позитивного знака зсуву частот, що безпосередньо впливає з поведінки  $\Delta\tilde{K}_{rr}^{(1)}/\tilde{K}_{rr}^{(1)}$  на рис. 3. Цей факт також якісно підкріплюється експериментальними даними [29] з ГЧ-поглинання у достатньо розрідженій водній парі.

*Наприкінці ми хотіли б висловити свою глибоку повагу до покійної Галини Олександрівни Пучковської, яка стимулювала виконання цієї роботи десь близько 20 років назад. Затримка з розв'язанням сформульованої проблеми була спричинена відсутністю підходящого потенціалу взаємодії між м'якими молекулами води. До вирішення поставленої нам задачі неодноразово підштовхував і професор В.Є. Погорелов, який досліджував зсуви валентних коливань в спиртах метанолового ряду. Тому ми вважаємо, що професор Г.О. Пучковська і професор В.Є. Погорелов є головними авторами цієї статті. Нам особливо приємно відзначити цю обставину у зв'язку з 80-річчям незабутньої Галини Олександрівни Пучковської, яке припало на червень цього року. Ми сердечно дякуємо також академіку Л.А. Булавіну за всебічне обговорення результатів роботи на різних етапах її виконання.*

1. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеоиздат, Ленинград, 1975).
2. F.H. Stillinger and C.W. David, *J. Chem. Phys.* **69**, 1473 (1978).
3. J-M. Andanson, J-C. Soetens, T. Tassaing and M. Besnard, *J. Chem. Phys.* **122**, 174512 (2005).
4. P. Golub, I. Doroshenko, and V. Pogorelov, *Phys. Lett. A* **378**, 1937 (2014).
5. L.L. Shipman and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **78**, 909 (1974).
6. Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко, Т.А. Гаврилко, *ИК спектроскопия молекулярных крист-*

- таллов с водородными связями (Наукова Думка, Киев, 1989).
7. U. Buck and F. Huisken, Chem. Rev. **100**, 3863 (2000).
  8. Sheng-Bai Zhu, Surjit Singh, and G. Wilse Robinson, J. Chem. Phys. **95**, 2791 (1991).
  9. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Киев, 1991).
  10. H.J.C. Berendsen and G.A. van der Velde, in *Proc. of the Workshop on Molecular Dynamics and Monte Carlo Calculations of Water*, edited by H.J.C. Berendsen (CECAM Orsay, 1972), p. 63.
  11. P. Barnes, J.L. Finney, J.D. Nicholas, and J.E. Quinn, Nature **282**, 459 (1979).
  12. R.L. Fulton, P. Perhacs, J. Phys. Chem. A, **102**, 9001 (1998).
  13. М.Д. Долгушин, В.М. Пинчук, *Теоретическое изучение природы водородной связи путём сравнительных расчётов*, препринт ИТФ-76-49Р (ИТФ, Киев, 1976).
  14. P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh and I.V. Zhyganiuk, Ukr. Fiz. Zh. **57**, 113 (2012).
  15. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, *Водородная связь* (Мир, Москва, 1964).
  16. Д. Гиршфельдер, К. Куртис, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Ин. литер., Москва, 1961).
  17. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, and J.D. Madura, J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
  18. V.I. Poltev, T.I. Grokhlina, and G.G. Malenkov, J. Biomol. Struct. Dyn. **2**, 413 (1984).
  19. I.I. Adamenko, L.A. Bulavin, V. Ilyin, S.A. Zelensky, and K.O. Moroz, J. Mol. Liq. **127**, 90 (2006).
  20. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, Chem. Phys. Lett. **453**, 183 (2008).
  21. M. Rieth, *Nano-engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-design* (World Scientific, Karlsruhe, 2003).
  22. H. Berendsen, J. Postma, W. Van Gunsteren, and J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 331.
  23. T.Urbic and M.F.Holovko, J. Chem. Phys. **135**, 134706 (2011).
  24. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Makhlaichuk, Phys. Lett. A **375**, 2656 (2011).
  25. R.O. Watts, Chem. Phys. **26**, 367 (1977).
  26. І.В. Жиганюк, УФЖ **56**, 225 (2011).
  27. O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, J. Chem. Phys. **64**, 1351 (1976).
  28. T.R. Dyke, K.M. Mack, and J.S. Muentzer, J. Chem. Phys. **66**, 498 (1977).
  29. Yusuke Jin and Shun-ichi Ikawa, J. Chem. Phys. **119**, 12432 (2003).
- Одержано 31.10.14
- І.В. Жиганюк, М.П. Маломуз
- ПРИРОДА СДВИГА ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛАХ ВОДЫ
- Р е з ю м е
- Работа посвящена исследованию физической природы сдвига частот валентных колебаний водорода молекул воды вследствие ее взаимодействия с соседними молекулами. Принимается, что доминирующий вклад в межмолекулярное взаимодействие вносится силами электростатической природы, связанными с существованием мультипольных моментов молекул воды. Рассчитана величина сдвига частоты в случае, когда две соседние молекулы воды образуют димер. Полученный результат качественно хорошо согласуется с величиной смещений частот, которые наблюдаются в пару, льде и жидкой воде, а также в водных растворах спиртов. Это свидетельствует о том, что водородные связи, с помощью которых пытаются воссоздать специфику межмолекулярного взаимодействия в воде, а также ее макроскопические свойства, формируются доминирующим образом силами электростатической природы.
- I. V. Zhyganiuk, M. P. Malomuzh
- NATURE OF THE FREQUENCY SHIFT OF HYDROGEN VALENCE VIBRATIONS IN WATER MOLECULES
- S u m m a r y
- The physical nature of the frequency shift of hydrogen valence vibrations in the water molecule due to its interaction with neighbor molecules has been studied. Electrostatic forces connected with multipole moments of molecules are supposed to give a dominating contribution to the intermolecular interaction. The frequency shift was calculated for the case when two neighbor molecules form a dimmer. The obtained result is in qualitative agreement with the frequency shifts observed for water vapor, hexagonal ice, and liquid water, as well as for aqueous solutions of alcohols. This fact testifies to the electrostatic nature of H-bonds used to describe both the specific features of intermolecular interaction in water and the macroscopic properties of the latter.