



УДК 532

Академік НАН України Л. А. Булавін, П. В. Махлайчук,  
С. В. Храпатий

### Прямий розрахунок константи димеризації молекул води у насиченій водній парі

*Константа димеризації молекул води у насиченій водній парі визначається за допомогою прямого розрахунку внутрішніх статистичних сум мономерів та димерів. Проводиться порівняння з експериментальними даними та результатами розрахунків, що базуються на зв'язку константи димеризації з другим віріальним коефіцієнтом.*

Для визначення константи димеризації зазвичай звертаються до її зв'язку з другим віріальним коефіцієнтом рівняння стану [1] або проводиться розрахунок [2, 3] за стандартними формулами статистичної механіки [4]. Оскільки в обох випадках доводиться робити багато припущень, отримані результати істотно відрізняються між собою.

За означенням [4], константа димеризації дорівнює

$$K_p(T) = \frac{(Q_2 \lambda_2^3)}{(Q_1 \lambda_1^2)^2}, \quad (1)$$

де  $Q_1$ ,  $Q_2$  — внутрішні статистичні суми мономера та димеру відповідно;  $\lambda_i = \hbar / (2\pi m_i k_B T)^{1/2}$  — довжини їх теплових хвиль де-Бройля ( $\hbar$  — постійна Планка;  $k_B$  — постійна Больцмана;  $T$  — абсолютна температура;  $m_i$  — маса мономерів та димерів). У загальному випадку кожна з розглядуваних частинок бере участь в оберտальному та коливальному рухах. Із задовільною точністю коливання та обертання димеру можна розглядати як незалежні. При цьому також припускається, що мономери беруть участь виключно в оберտальному русі:

$$Q_1 \rightarrow Q_m^{(\text{rot})}, \quad Q_2 \rightarrow Q_d^{(\text{rot})} Q_d^{(\text{vib})}. \quad (2)$$

Детальний аналіз обертальних внесків до константи димеризації у [5] дозволив не тільки отримати оцінки для її величини, але й обговорити фазову діаграму станів димеру у площині  $E - L$ , де  $E$  — повна кінетична енергія, а  $L$  — її обертальна складова. Метою даної

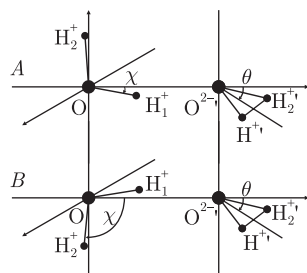


Рис. 1. Два типи димера води

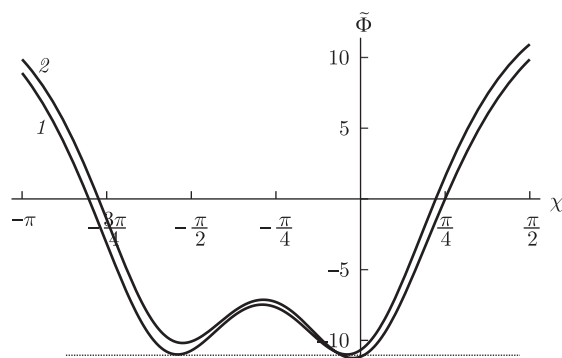


Рис. 2. Кутова залежність міжмолекулярного потенціалу взаємодії молекул води: 1 –  $\theta = 0$ ; 2 –  $\theta = 21,29^\circ$

роботи є вивчення коливальних внесків у температурну залежність константи димеризації. Для розв'язання цієї задачі використовуватимемо спектри теплових збуджень димеру, визначені в [6] за допомогою відомих потенціалів міжмолекулярної взаємодії. Крім того, враховується, що димер води може існувати у двох близьких конфігураціях (*A* та *B*), які характеризуються різними спектрами коливань. Разом з тим, утворення власне водневих зв'язків між молекулами води ігнорується, оскільки останні формуються лише при безпосередньому контакті електронних оболонок молекул, а їх внесок не перевищує внесок дисперсійних сил [6–9].

**Конфігурація димеру в основному та близькому до нього станах.** Значна кількість робіт, в яких досліджуються властивості димерів, присвячена опису основного стану димеру води. При цьому припускається, що існує лише одна конфігурація димеру. На нашу думку, це питання потребує подальшого обговорення. Дійсно, розглянемо звичайну конфігурацію димеру води (рис. 1, *a*) і покладемо кут  $\theta$  рівним нулю. В цьому випадку, очевидно, повинна існувати додаткова конфігурація димеру (рис. 1, *в*) з такою ж енергією. Якщо кут  $\theta$  відрізняється від нуля, то величина енергії основного стану у конфігурації *B* зменшується, як це проілюстровано на рис. 2. Зауважимо, що вперше існування двох конфігурацій димерів води обговорюється в [10].

Слід зазначити, що в обох конфігураціях кут  $\theta$  залишається однаковим. Ці факти дозволяють зробити висновок, що конфігурація *B*, близька за енергією до основного стану *A*, тому також заслуговує на її вивчення. Значення кутів ( $\theta$  та  $\chi$ , які визначають взаємну орієнтацію молекул у димері) та дипольних моментів  $D_d$  для різних потенціалів міжмолекулярної взаємодії (Бакінгема (*B*), Бакінгема–Корнера (*BC*), Берендсена (*SPC*), Йоргенсена (*TIPS*) та їх мультипольних версій [6]) наведено у табл. 1.

**Спектри теплових збуджень димеру в конфігураціях *A* та *B*.** Зі структури димерів у конфігураціях *A* та *B* впливає, що їх малі коливання спричиняються: 1) зміною відстані  $r_{OO}$  між оксигенами, що можна пов'язати з поздовжнім коливанням водневого зв'язку; 2) зміною двох кутів  $\theta$  і  $\phi$ , що описують повороти молекул навколо осей  $x$  та  $z$  відповідно; 3) зміною кута  $\alpha$ , який відповідає внутрішньому обертанню молекул навколо водневого зв'язку. В [6] показано, що зміни  $r_{OO}$  та  $\theta$  не є незалежними та породжують нову пару гібридних координат.

Значення частот коливань  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  і  $\omega_4$ , які отримані в [6] для різних потенціалів міжмолекулярної взаємодії, подано в табл. 2.

Сумарна енергія димеру води складається з енергії взаємодії двох молекул, коливального та обертального внесків:

$$E = \Phi + \Phi_{\text{vib}} + \Phi_{\text{rot}}, \quad (3)$$

де  $\Phi_{\text{vib}} = \sum_{k=1}^4 \hbar \omega_k (n_k + 1/2)$  та  $\Phi_{\text{rot}} = \sum_{p=x,y,z} \frac{\hbar^2}{2I_p} l_p (l_p + 1)$ ;  $I_p$  — моменти інерції;  $\omega_k$  — частоти малих коливань в димері;  $n_k$  та  $l_p$  — квантові числа. Підсумовування проводиться за всіма незалежними модами коливань та найменуваннями осей молекулярної системи координат, що використовується для опису властивостей димеру.

**Величина та температурна залежність константи димеризації для конфігурацій *A* та *B*.** Згідно з (1)–(3), константу димеризації  $K_P(T) = \exp(-(2\chi_m - \chi_d)/T)$  можна подати у вигляді [4]:

$$K_P(T) = \frac{1}{T} \left( \frac{Q_d \exp(\varepsilon_I/T)}{\lambda_d^3} \right) \left( \frac{Q_m}{\lambda_m^3} \right)^{-2}, \quad (4)$$

де  $\varepsilon_I$  має зміст енергії дисоціації димеру, а її величина відраховується від сумарної енергії його нульових коливань;  $Q_m$  та  $Q_d$  — внутрішні статистичні суми,  $\lambda_m$  та  $\lambda_d$  — довжини

Таблиця 1. Величина дипольного моменту та кутів, що визначають взаємну орієнтацію молекул у димері води

Потенціали	Конфігурація <i>A</i>			Конфігурація <i>B</i>	
	$\theta$	$\chi$	$D_d, D$	$\chi$	$D_d, D$
$B_M$	28,03	0,63	2,84	136,9	3,25
$BC_M$	28,70	0,05	2,82	137,5	3,25
$SPC_M$	27,69	-1,03	2,85	127,7	3,38
$TIPS_M$	27,61	-1,14	2,81	127,8	3,38
$SPC$	21,29	4,01	2,81	99,9	3,60
$TIPS$	21,19	1,16	2,81	100,0	3,61

Таблиця 2. Частоти малих коливань димеру для конфігурацій *A* та *B*

$\text{cm}^{-1}$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$
$SPC^{(A)}$	63,14	244,63	246,00	307,93
$TIPS^{(A)}$	68,91	212,63	247,64	313,00
$GSD^{(A)}$	205,24	273,81	277,57	433,33
$SPC^{(B)}$	142,06	231,86	239,71	329,73
$TIPS^{(B)}$	127,83	209,77	237,79	309,19

теплових хвиль де-Бройля для мономера та димеру відповідно. Величину енергії дисоціації для основної та додаткової конфігурацій димеру наведено в табл. 3.

Для визначення внутрішніх статистичних сум вважатимемо, що енергія збуджених станів димеру є сумою коливальних та обертальних складових:

$$\varepsilon_{\nu k} = \sum_i \hbar\omega \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_l \frac{\hbar^2}{2I_l} k(k+1), \quad (5)$$

а коливальні стани молекул води залишаються незбудженими.

Легко переконатися, що характеристичні температури обертальних внесків для легкої води не перевищують  $(0,01 \div 0,04)k_B T_{\text{тр}}$ . Тому обертальні внески у внутрішню статистичну суму можна оцінити у квазікласичному наближенні [4]:

$$Q_d^{(\text{rot})} = \frac{2T}{\hbar^2} \sum_p I_p. \quad (6)$$

Характеристичні температури для коливальних мод димеру визначаються з співвідношення  $T_k = \hbar\omega_k/k_B$ . Підсумовування за збудженими станами коливальних мод приводить до результату [4]:

$$Q_d^{(\text{vib})} = \sum_{k=1}^4 \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_k/T)}. \quad (7)$$

Температурну залежність константи димеризації, розраховану за формулами (4)–(7) для конфігурацій *A* та *B*, наведено на рис. 3 (криві 1 та 3). На тому ж рисунку побудовано криві, що відповідають врахуванню лише обертання димерів (криві 2 та 4), як це було зроблено в [11]. Крім того, також наведено значення константи димеризації, отримані за допомогою другого віріального коефіцієнта в [12, 13].

Криві 1–4 на рис. 3 відповідають відсутності виродження обертальних рівнів димерів води. Крива 5 відповідає результату розрахунку константи димеризації із урахуванням виродження обертальних спіново-ядерних рівнів, отриманому в [11].

Наведені в роботі результати істотно залежать від точності опису коливальних спектрів димерів у конфігураціях *A* та *B*. На жаль, на сьогодні ми не маємо прямих даних, які б підтверджували спектральні результати, отримані в [14]. Однак непряме підтвердження їх коректності все ж існує. В роботі [15] показано, що найбільш низькочастотні піки в спектрах комбінаційного розсіювання світла у воді знаходяться поблизу 53 та 183  $\text{см}^{-1}$ . Подібні значення частот наведені і в табл. 2, причому більш високе значення частоти найбільш задовільно відповідає конфігурації *B*. Це, однак, не може розглядатися як вирішальний доказ коректності результатів в [14], оскільки кількість димерів у воді, на відміну від пари, є невеликою. Крім того, при розрахунку частот коливань димерів у воді необхідно враховувати

Таблиця 3. Величина енергії дисоціації для димеру води

Потенціали	$\varepsilon_I^{(A)}$	$\varepsilon_I^{(B)}$
<i>GSD</i>	10,75	
<i>SPC</i>	8,97	7,74
<i>TIPS</i>	9,61	8,41

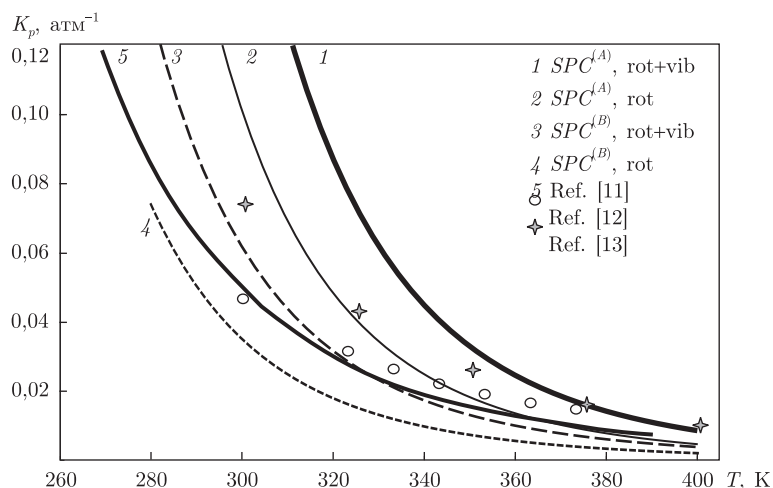


Рис. 3. Температурна залежність констант димеризації  $K_p^{(A)}$  та  $K_p^{(B)}$  для потенціалу  $SPC$  та порівняння з літературними даними

ефекти екранування. Зауважимо, що похибка у визначенні коливальних спектрів димерів найбільш істотно впливає на значення константи димеризації при температурах, близьких до потрійної точки. Вже при  $T > 350$  К узгодження розрахованих значень константи димеризації та визначеної в [13] стає задовільним. На нашу думку, подальший прогрес у визначенні константи димеризації пов'язаний з уточненням коливальних спектрів димерів води, зокрема, з переходом від спектрів гармонічних осциляторів до більш складних, що відповідають потенціальному кривим.

1. Curtiss L. A., Frurip D. J., Blander M. J. Studies of molecular association in  $H_2O$  and  $D_2O$  vapors by measurement of thermal conductivity // J. Chem. Phys. – 1979. – **71**. – P. 2703.
2. Goldman N., Fellers R. S., Leforestier C., Saykally R. J. Water dimers in the atmosphere: Equilibrium constant for water dimerization from the VRT (ASP-W) potential surface // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 515.
3. Goldman N., Leforestier C., Saykally R. J. Water dimers in the atmosphere II: Results from the VRT(ASP-W)III potential // Ibid. – 2004. – **108**. – P. 787.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. – Москва: Наука, 1976. – 584 с.
5. Vigin A. A. Bound, metastable and free states of bimolecular complexes // Infrared Phys. – 1991. – **32**. – P. 461–470.
6. Makhlaichuk P. V., Malomuzh M. P., Zhyganiuk I. V. Dimerization of water molecules. Modeling of the attractive part of the interparticle potential in the multipole approximation // Ukr. J. Phys. – 2013. – **58**, No 3. – P. 278–288.
7. Makhlaichuk P., Malomuzh M., Zhyganiuk I. Nature of hydrogen bond in water // Ibid. – 2012. – **57**, No 2. – P. 113–117.
8. Barnes P. Machine simulation of water // Progress in Liquid Physics. – 1978. – P. 391–428.
9. Berendsen H. C., van der Velde G. A. Report of Workshop on Molecular Dynamics and Monte Carlo Calculations on Water // Molecular Dynamics on 216 Polarizable Water Molecules. In CECAM, 19th June – 11th August 1972. – P. 29–39.
10. Makhlaichuk P. V., Moroz K. O. Нова конфігурація димеру води // Вісн. Київ. ун-ту. Сер.: Фіз.-мат. науки. – 2012. – No 4. – С. 289–294.
11. Scribano Y., Goldman N., Saykally R. J. et al. Water dimers in the atmosphere III: equilibrium constant from a flexible potential // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**. – P. 5411–5419.
12. Harvey A. H., Lemmon E. W. Correlation for the second virial coefficient of water // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2004. – **33**. – P. 369.

13. Маломуж Н. П., Махлайчук В. Н., Храпатый С. В. Константа димеризации насыщенного водного пара // Журн. физ. хим. – 2014. – **88**, № 8. – С. 1108–1113.
14. Vigasin A. A., Pavlyuchko A. I., Jin Y. et al. Density evolution of absorption bandshapes in the water vapor OH-stretching fundamental and overtone: evidence for molecular aggregation // J. Mol. Struct. – 2005. – **742**. – P. 173–181.
15. Kraiskii A. V., Mel'nik N. N. Methods and accuracy of determination of parameters of low-frequency Raman spectra in weak aqueous solutions // Bull. Lebedev Phys. Inst. – 2005. – **32**, No 12. – P. 21.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Одеський національний університет  
ім. І. І. Мечникова

Надійшло до редакції 10.07.2014

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, П. В. Махлайчук, С. В. Храпатый

### **Прямой расчет константы димеризации молекул воды в насыщенном водном паре**

*Константа димеризации молекул воды в насыщенном водном паре определяется при помощи прямого расчета внутренних статистических сумм мономеров и димеров. Производится сравнение с экспериментальными данными и результатами расчетов, базирующихся на связи константы димеризации со вторым вириальным коэффициентом.*

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, P. V. Makhlaichuk,  
S. V. Khrapatiy

### **Direct calculation of the dimerization constant of water molecules for a dense water vapor**

*The dimerization constant for a dense water vapor is determined from the direct calculation of the internal statistical sums of monomers and dimers. The obtained results are compared to the experimental data and the results of calculations that are based on the relation between the dimerization constant and the second virial coefficient.*