

УДК 541.013.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Н. САРКИСОВ, М. И. ДАХИС, Г. Г. МАЛЕНКОВ,
В. Г. ДАШЕВСКИЙ

ЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ СТРУКТУР

(Представлено академиком Г. М. Франком 7 I 1972)

Известно, что молекулы воды, в отличие от молекул других жидкостей, обладают способностью образовывать рыхлые тетраэдрические постройки. Возможность возникновения таких построек обусловлена тем, что каждая молекула воды может участвовать в четырех водородных связях. Поэтому для объяснения аномального поведения свойств водных

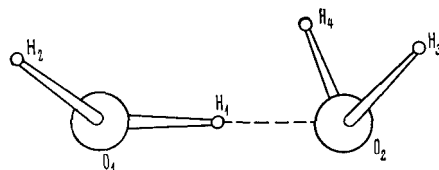


Рис. 1. Линейная конфигурация двух молекул воды

структур необходимо иметь удобную и гибкую потенциальную функцию, достаточно точно описывающую взаимодействие молекул как связанных, так и не связанных водородными связями.

Теории водородной связи посвящено много работ. Известны попытки провести полный квантовомеханический расчет, который дал бы ве-

личину энергии водородной связи для различных соединений, или, например, полную энергию взаимодействия двух молекул воды (¹⁻³). Ряд авторов предлагают использовать эмпирические потенциальные функции водородной связи (^{4, 5}). Однако все известные до сих пор эмпирические функции недостаточно хорошо описывают водородную связь. В частности, наиболее известная функция Липпинкотта и Шредера (⁴) дает слишком завышенное значение энергии на расстояниях, где заведомо известно, что взаимодействие фактически отсутствует. Кроме того, все эти функции содержат довольно большое число параметров, что приводит к определенному произволу. Таким образом, в настоящее время не имеется хорошего потенциала, описывающего взаимодействие молекул, способных завязывать водородные связи О—Н...О, причем то обстоятельство, что молекулы воды могут образовывать четыре водородные связи еще больше усложняет задачу.

В данной работе, исходя из метода атом—атом потенциалов, разработанного А. И. Китайгородским и другими (⁶), предлагается полная потенциальная функция взаимодействия двух молекул воды, содержащая минимальное число параметров, определяемых из расчетов термодинамических свойств различных модификаций льда, а также колебательного спектра димера воды.

Термодинамические свойства модификаций льда. Рассмотрим линейную конфигурацию двух молекул воды, образующих водородную связь (рис. 1). Будем считать, что водородная связь описывается функцией типа Морзе

$$U_{\text{OH}} = D(1 - \exp[-n(r - r_0)])^2 - D, \quad (1)$$

где r_0 — равновесное расстояние, равное 1,78 Å, D — глубина потенциа-

ной ямы, экспериментальное значение которой колеблется в пределах 4,5—6,5 ккал/моль ⁽⁷⁾.

Естественно предположить, что на больших расстояниях энергия двух молекул воды определяется только электростатическим взаимодействием. Это позволяет грубо оценить величину параметра n . Представим электростатическое взаимодействие двух молекул воды как результат кулоновского взаимодействия зарядов на атомах, получающихся из разложения дипольного момента воды ($e_o = -0,646$ е, $e_H = 0,323$ е). Из анализа семейства кривых $U_{OH}(n)$ при $D = 5,5$ ккал/моль (рис. 2) следует, что $n \approx 5$.

Учтем то обстоятельство, что одна молекула воды может образовать с другой одну из четырех возможных водородных связей. Угловая зависимость водородной связи определяется невалентными взаимодействиями $O \dots O$ и четырьмя взаимодействиями $H \dots H$. В случае произвольной конфигурации двух молекул воды из функции Морзе (1) вычитается энергия электростатического взаимодействия линейного расположения и добавляется электростатическое взаимодействие заданной ориентации. Введем функцию

$$U'_{OH} = U_{OH} - U_{эл.лин}. \quad (2)$$

Тогда полную потенциальную энергию U двух молекул воды можно записать

$$U = U'_{O_2H_1} + U'_{O_2H_2} + U'_{O_1H_3} + U'_{O_1H_4} + U_{эл.нелин} - U_{невал}, \quad (3)$$

где $U_{невал} = \sum_{i>j} U_{ij}$ (U_{ij} — потенциал взаимодействия i -го и j -го ва-

лентно не связанных атомов). Такой вид потенциальной функции учитывает возможность осуществления любой, но одной из четырех, водородных связей: если осуществляется одна из водородных связей U'_{OH} , то остальные три члена U'_{OH} становятся исчезающе малыми из-за того, что невалентные взаимодействия приводят к большим расстояниям между оставшимися атомами О и Н.

Для системы, состоящей из N молекул воды, полная потенциальная энергия дается выражением

$$U_{полн} = N_0/N \sum_{k>l} U_k, \quad (4)$$

где N_0 — число Авогадро, а U_{kl} — потенциальная энергия взаимодействия k -ой и l -ой молекул воды. В расчетах $U_{H \dots H}$ и $U_{O \dots O}$ взяты из работы ⁽⁸⁾.

Для различных n производился расчет энтальпии сублимации льда I при 0° К:

n	6	5	4	3	2	1
E , ккал/моль	10,65	10,60	10,80	11,4	13,1	16,5

Экспериментальное значение энтальпии сублимации равно 11,32 ккал/моль ⁽⁹⁾, что соответствует $n \approx 3$. С коэффициентом $n = 5$ были рассчитаны методом Монте-Карло термодинамические функции воды при различных температурах. Согласно с экспериментом было удовлетворительное. Для энтальпий сублимации значения при $n = 5$ и $n = 3$ довольно

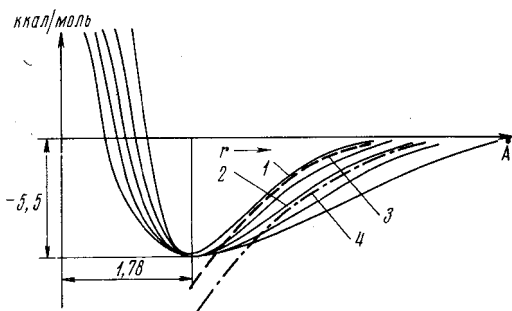


Рис. 2. Семейство кривых типа Морзе (1 — $n = 5$, 2 — $n = 3$) и кривые электростатического взаимодействия: $U_{эл.лин}$ — кулоновское взаимодействие зарядов, полученных из дипольного момента (3) и распределенных по схеме Бьеррума (4)

близкие. Выяснилось, что функция Морзе с $n = 3$ асимптотически совпадает с кулоновским взаимодействием зарядов, распределенных по схеме Бьеррума (¹⁰), с зарядами $\pm 0,171$ е в углах тетраэдра, находящимися на расстоянии 0,99 Å от центра (рис. 2, 4).

Был проведен расчет энтальпий сублимации различных модификаций льда (табл. 1). Для гексагонального льда I были рассчитаны энтальпии сублимации в случае, когда все атомы водорода зеркально симметричных пар молекул находятся друг над другом (m_0), и в случае, когда нет ни одной пары атомов водорода друг над другом (m_i) (табл. 1). Для льда VII, структуру которого можно рассматривать как вставленные одна в другую структуры кубического льда Ic, минимум энтальпии как функции параметра кубической решетки a наблюдается при $1/2 a_{\min} = 3,3$ Å, в отличие от льда Ic, для которого $1/2 a_{\min} = 3,18$ Å. Это соответствует плотностям льда Ic и льда VII, обнаруженным экспериментально.

Таблица 1

n	E_{Ic}	$E_{Ih}(m_i)$	$E_{Ih}(m_0)$	$E_{VII},$ $a = 3,30$ Å	$E_{VII},$ $a = 3,18$ Å
5	10,61	10,60	10,59	9,82	9,50
3	11,41	11,38	11,37	10,45	10,12

В табл. 1 приведены значения энтальпии льда VII при двух значениях параметра. Интересно отметить, что для параметра решетки льда VII, равного 3,30 Å, расстояние между атомами кислорода как связанными, так и не связанными водородной связью равно 2,86 Å. Это соответствует пересечению кривой невалентного взаимодействия O...O с осью абсцисс, т. е. отталкивание молекул во льду VII происходит за счет невалентных взаимодействий атомов кислорода.

Колебательный спектр. Расчет колебательных спектров позволяет уточнить поведение потенциальной функции водородной связи в области минимума. Расчет проводился для димера воды в линейной конфигурации (рис. 1). Энергия димера записывалась в аддитивном приближении

$$U = U_{O...H}(r_{OH}) + \frac{1}{2} K_{OH} \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{связям}}} (q_i - q_i^{(0)})^2 + \\ + \frac{1}{2} C_{HOH} \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{связям}}} (\alpha_i - \alpha_0)^2 + \sum_{i>k} U_{ik}, \quad (5)$$

где $U_{O...H}$ — энергия водородной связи, K_{OH} — константа упругости связи O—H ($K = 1100$ ккал/Å²), C_{HOH} — константа упругости угла H—O—H ($C = 65$ ккал/рад²), $q_i, q_i^{(0)}$ — длина и равновесная длина i -й связи, α_i — величина i -го валентного угла, α_0 — идеальное значение угла HOH ($\alpha_0 = 90^\circ$), U_{ik} — энергия взаимодействия i -го и k -го валентно не связанных атомов.

Была исследована зависимость энергии димера от угла вращения вокруг водородной связи. Выгодной конфигурацией оказалась такая, при которой проекция связи O₁H₂ на плоскость, перпендикулярную оси димера, делит пополам угол, образованный проекциями связей O₂H₃ и O₂H₄ на эту плоскость. Однако высота барьера вращения очень мала (~ 1 —2 кал/моль), что говорит о почти свободном вращении одной молекулы воды относительно другой.

Двойное дифференцирование выражения (5) в минимуме по соответствующим координатам определяет матрицу силовых коэффициентов F . Решение прямой колебательной задачи

$$\det(GF - v^2 E) = 0, \quad (6)$$

где G — матрица кинематических коэффициентов, E — единичная матрица, дает набор частот и форм нормальных колебаний димера.

Экспериментальное значение трансляционного колебания ν_{O-H} равно для жидкой воды 193 см^{-1} (¹¹). Как было показано в работе (¹²), это значение почти не меняется при переходе к другим водным комплексам, но с теми же водородными связями, т. е. оно может быть использовано и для димера воды. Расчет этого колебания с $n = 3-5$ дает завышенное значение ν_{O-H} и согласно с экспериментом достигается только при $n = 1$. Поэтому для согласования предлагается следующий потенциал:

$$U_{O \dots H}(r) = D(1 - \exp(-n(r)(r - r_0)))^2 - D, \quad (7)$$

где

$$n(r) = A_1 - A_2 \exp(-(r - r_0)^2). \quad (8)$$

Значения A_1 и A_2 в нашем случае равны ~ 3 и ~ 1 соответственно. Нетрудно видеть, что при $r \rightarrow \infty$ потенциал (7) переходит в потенциал (4) с $n = 3$, а при $r \approx r_0$ в потенциал Морзе с $n = 1$. С функцией (7) были рассчитаны частоты нормальных колебаний димера. Их значения: $\nu_{O-H} = 187 \text{ см}^{-1}$, крутильная частота $\tau_{H_2O}^{OH} = 15 \text{ см}^{-1}$ и четыре либрационных частоты ниже 50 см^{-1} . Для последних пяти из названных выше колебаний экспериментальные данные в литературе отсутствуют, хотя известно, что они лежат в этой области.

Мы имеем потенциальную функцию водородной связи, довольно гибкую и достаточно хорошо описывающую всю область ее определения. Термодинамические свойства модификаций льда тестируют главным образом область притяжения, а величина частоты ν_{O-H} — область минимума. Теперь эту функцию можно использовать для изучения различных свойств воды и, в первую очередь, ее структурных свойств. Необходимо отметить, что в качестве исходной функции (1) можно брать различные функции с определенным числом параметров. Важно то обстоятельство, что параметры функции необходимо определять из свойств, охватывающих всю область изменения функции.

В заключение мы благодарим А. И. Китайгородского за постоянное внимание к работе, а также Г. В. Юхневича за ценные дискуссии и полезные замечания.

Институт биофизики
Академии наук СССР
Пушкино на Оке

Поступило
15 XII 1971

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. C. McCinny, J. Chem. Phys., **31**, 294 (1959). ² C. A. Coulson, Res., **10**, 149 (1957). ³ J. Del Bene, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **52**, 4858 (1970). ⁴ E. R. Lippincott, R. Schroeder, J. Chem. Phys., **23**, 1099 (1955). ⁵ D. Poland, H. A. Scheraga, Biochemistry, **6**, 3799 (1967). ⁶ A. I. Kitaigorodsky, Tetrahedron, **14**, 230 (1961). ⁷ G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, San Francisco, 1960. ⁸ А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, В. В. Научитель, Кристаллография, **14**, 900 (1969). ⁹ D. Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Oxford, 1969. ¹⁰ N. Bjerrum, Science, **115**, 385 (1952). ¹¹ D. A. Draegert et al., J. Opt. Soc. Am., **56**, 64 (1966). ¹² G. V. Jukhnevich, A. A. Vetrov, B. P. Sheljukhaev, Austr. J. Chem., **23**, 1507 (1970).