

УДК 539.94+547.571.9

Ю.Я. ЕФИМОВ

АСИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ H_2O В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И ЕЕ СЛЕДСТВИЯ

На основе экспериментальных данных по нейтронографии и колебательной спектроскопии уточнены корреляции между геометрическими параметрами водородного мостика $O-H...O$ и с частотой валентных колебаний ν_{OH} . Из спектров комбинационного рассеяния HOD рассчитаны функции распределения межатомных r_{OH} и межмолекулярных расстояний $R_{O...O}$ в воде в интервале от -40 до 100 °C. Проанализирована степень асимметрии молекул H_2O в жидком состоянии, вызванная флуктуациями локального окружения двух групп OH, и ее проявления в структуре и колебательных спектрах воды.

В последние годы роль асимметрии молекул и оценка ее меры стали предметом внимания многих исследователей (см., например, [1, 2] и ссылки там). Разумеется, в терминах хиральности свободная молекула воды не является дисимметричной, поскольку существует плоскость, зеркальное отражение молекулы в которой эквивалентно оригиналу. Нередкие утверждения о том, что "молекула воды чрезвычайно асимметрична" [3], как правило, подразумевают наличие дипольного момента и анизотропию потенциальной поверхности межмолекулярных взаимодействий. Геометрия самой молекулы при этом практически во всех работах считается симметричной в смысле ее принадлежности к точечной группе симметрии C_{2v} . Однако в жидкости, в отличие от газа или протонно-упорядоченного кристалла льда, это не так. Причина заключается в том, что молекулы H_2O в жидкости вовлечены в сетку водородных связей различной геометрии с энергиями, распределенными в диапазоне от 0 до -23 кДж/моль [4]. При этом две группы OH одной молекулы, как правило, возмущены H-связями разной силы, что приводит к нарушению зеркальной симметрии ее равновесной конфигурации. Мерой максимально возможного различия двух групп OH может служить разность их частот, превышающая 600 см^{-1} (полная ширина статистического распределения частот ν_{OH} молекул HOD, изотопно-разбавленных в D_2O), что составляет около $1/5$ среднего значения самой величины ν_{OH} .

Первыми, по-видимому, обратили внимание на асимметричность большинства молекул воды в жидкости Шиффер и Хорниг [5], которые, однако, ошиблись при численных оценках ее степени. В [6] был проведен расчет параметров "среднестатистической" молекулы воды на основе представления статистического распределения их частот $P(\nu_{OH})$ гауссовым контуром. Среднестатистическая молекула оказалась весьма асимметричной, хотя и в меньшей мере, чем оценивали в [5]. Однако реальные распределения валентных частот далеко не гауссовы, более того, бимодальны [7]. Задача их численного нахождения из колебательных спектров была решена только недавно [7, 8] в широком интервале температур.

Целью настоящей работы является использование найденных статистических контуров $P(\nu_{OH}, T)$ для вычисления не только усредненных характеристик молекул в жидкости, но и функций их распределения, в том числе и по степени асимметрии

(различию параметров двух групп OH). Таким образом, две водородные связи, образуемые молекулой Н₂O в качестве донора протона, впервые будут рассмотрены совместно. С помощью эмпирических корреляций между спектральными и геометрическими параметрами водородной связи из этих же статистических контуров будут вычислены функции распределения межатомных r_{OH} и межмолекулярных расстояний $R_{O...O}$. Для выяснения спектроскопических последствий утраты молекулами Н₂O симметрии C_{2v} , будет проведен расчет спектров ИК поглощения и комбинационного рассеяния среднестатистической молекулы с учетом связи колебаний ее OH-осцилляторов друг с другом и с деформационным обертоном (резонанс Ферми).

1. ЧАСТОТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ OH-КОЛЕБАНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Согласно флюктуационной концепции водородной связи [4, 6, 9—11] широкие полосы в спектре OH-колебаний воды отражают присущее жидкости статистическое распределение равновесных конфигураций водородного мостика O—H...O, порожденное флюктуациями локального окружения различных молекул Н₂O. Чем сильнее конкретная H-связь, тем больше низкочастотный сдвиг максимума собственной (довольно узкой) линии поглощения вовлеченного в нее OH-осциллятора относительно частоты колебаний ν_{OH} свободной группы OH [12]. Таким образом, полоса валентных колебаний в ИК- или КР-спектре HOD (где связь OH-колебаний отсутствует) отражает энергетическое и геометрическое распределение в ансамбле по-разному возмущенных средней молекул воды.

Вычислению статистического распределения частот из экспериментальных спектров КР было посвящено специальное исследование [7]. В качестве $P(\nu_{OH})$ для 10, 50 и 90 °C мы здесь используем результаты этой работы. Экстраполяцию в область отрицательных температур (переохлажденная вода) и вычисление статистических контуров для промежуточных температур проводили по алгоритму Жуковского [9], справедливость применения которого установлена по крайней мере до 200 °C [4, 10].

На рис. 1 изображено бинарное распределение собственных частот OH-осцилляторов в молекулах воды $P(x, y)$ при двух температурах. Оно определяет вероятность встретить в жидкости молекулу, у которой $\nu_{OH}^{(1)} = x$ и $\nu_{OH}^{(2)} = y$. При независимости флюктуаций локальных окружений двух гидроксильных групп одной молекулы $P(x, y) = P(x)P(y)$, причем как $P(x)$, так и $P(y)$ представлены одним и тем же распределением $P(\nu_{OH}, T)$.

В отличие от спектра бинарное распределение может быть использовано для оценки свойств не только одной группы OH (или одной H-связи), но и средней нагрузки различных молекул воды, а также их асимметрии. Для этого прежде всего представим его в более удобных для данной цели координатах $v = (x + y)/2$ и $u = (x - y)/2$:

$$P(v, u) = P(x(v, u), y(v, u)) \partial(x, y) / \partial(v, u). \quad (1)$$

Здесь v отражает среднюю силу двух H-связей, в которые данная молекула вовлечена как донор протонов, а $|u|$ — асимметрию ее нагрузки.

Чтобы найти вероятность встретить в жидкости молекулу со средней частотой колебаний ее OH-групп $v = (x + y)/2$ безотносительно разницы этих частот, проведем интегрирование выражения (1) по u при фиксированном значении v (рис. 2, а). Как и исходные колебательные спектры [7], эти распределения $P(v, T)$ с ростом температуры монотонно сдвигаются к высоким частотам, однако в отличие от них не имеют даже тенденции к бимодальности. Таким образом, хотя оба распределения энергий водородных связей $P(E_1)$ и $P(E_2)$ бимодальны, распределе-

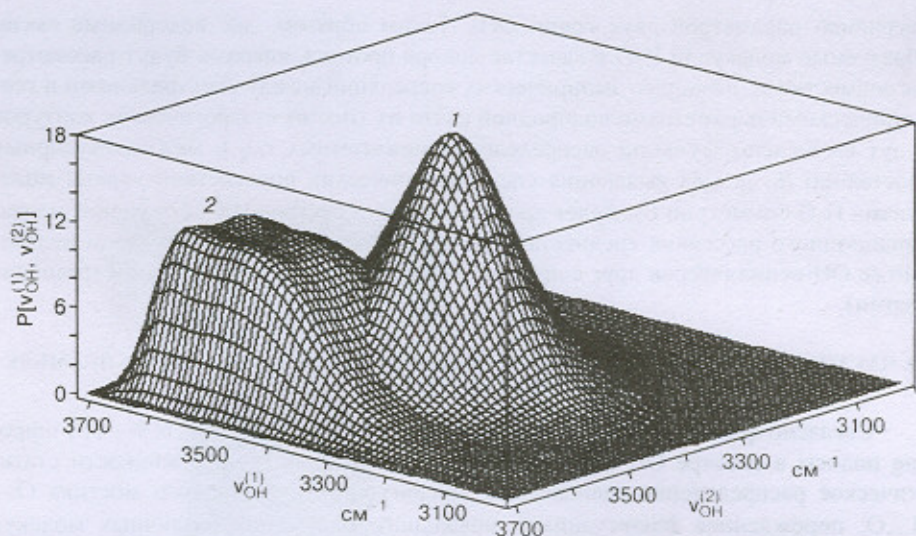


Рис. 1. Парная функция распределения собственных (парциальных) частот колебаний двух гидроксильных групп в молекулах жидкой воды при -40°C (поверхность 1) и 90°C (поверхность 2), вычисленная из спектров изотропной составляющей КР разбавленного раствора молекул HOD в D_2O [25] по алгоритму [7, 8]. Бимодальность поверхности 1 скрыта перекрыванием с поверхностью 2

ние средней энергии двух Н-связей, приходящейся на молекулу, гауссоподобно. Кроме того, с изменением температуры нет и намека на изосбестическую точку. Это, на наш взгляд, лишает оснований попытки интерпретировать температурную зависимость спектров в терминах перераспределения между двумя "сортами" молекул воды, дискретно различающихся энергией Н-связей, приходящейся на молекулу.

Если по-прежнему проинтегрировать выражение (1) по u при фиксированном значении v , но предварительно умножив его на модуль u , получим среднюю асимметрию молекул воды как функцию средней нагрузки (усредненной силы двух ее водородных связей). Рис. 2 демонстрирует, что большинство молекул при всех температурах имеют среднюю разность двух собственных частот $|v_{\text{OH}}^{(1)} - v_{\text{OH}}^{(2)}|$ в весьма узком диапазоне от 50 до 150 cm^{-1} . Наиболее асимметричные молекулы

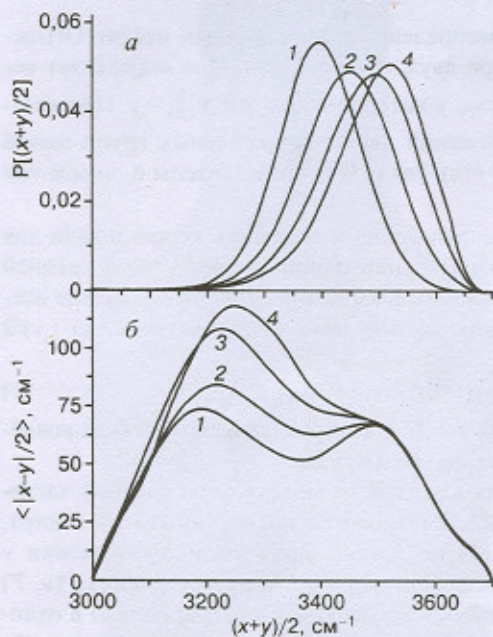
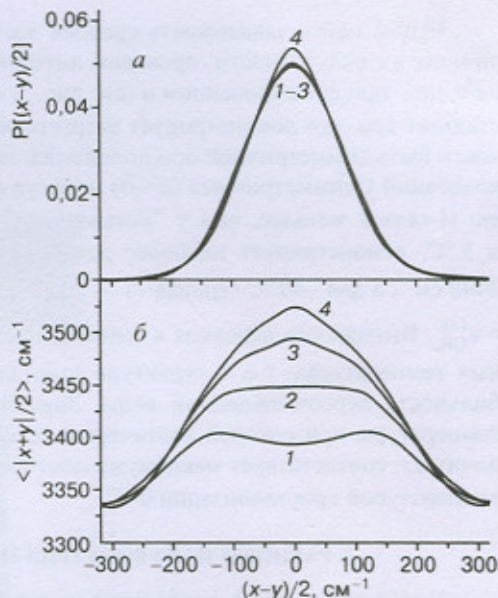


Рис. 2. Кривые вероятности встретить в жидкости молекулу с заданной полусуммой частот колебаний ее гидроксильных групп (мера средней энергии двух Н-связей, образуемых молекулой H_2O в качестве донора протона) независимо от разности этих частот (а) и зависимости асимметрии нагрузки молекулы воды (модуль полуразности частот двух ОН-групп) от ее средней нагрузки (б).

$T, ^\circ\text{C}$: -40 (1), $+10$ (2), $+50$ (3), $+90$ (4)

Рис. 3. Кривые вероятности встретить в жидкости молекулу с заданной асимметрией нагрузки безотносительно к ее средней величине (средней энергии двух Н-связей) (а) и кривые средней нагрузки молекулы H_2O (мера силы двух Н-связей) как функция асимметрии нагрузки (б). Кривые 1—4: температура от -40 до $+90$ °С, см. рис. 2



с $|v_{\text{OH}}^{(1)} - v_{\text{OH}}^{(2)}| > 200 \text{ см}^{-1}$ возникают только при высоких температурах (кривые 3 и 4), причем их крайне мало (см. рис. 2, а). Несколько удивляет низкая средняя частота $(v_{\text{OH}}^{(1)} + v_{\text{OH}}^{(2)})/2$ таких молекул, практически совпадающая с частотой ОН-колебаний во льду. Ввиду большой асимметрии это означает, что одна из двух групп ОН в жидкости образует Н-связи более сильные, чем во льду. В переохлажденной воде (кривая 1 на рис. 2, б) уже обе Н-связи молекул, имеющих $v = \langle v_{\text{OH}} \rangle \approx 3190 \text{ см}^{-1}$, могут превышать по силе таковые во льду. Скорее всего, такая ситуация реализуется в немногочисленных микрообластях жидкости, где молекула оказывается в более плотном контакте с партнерами по водородной связи, чем в кристалле.

Максимум распределения $P(v)$ при высоких температурах находится вблизи 3500 см^{-1} (см. рис. 2, а), а средняя асимметрия молекул с такой нагрузкой составляет около 140 см^{-1} (см. рис. 2, б). Это дает $v_{\text{OH}}^{(1)} = 3430 \text{ см}^{-1}$, $v_{\text{OH}}^{(2)} = 3570 \text{ см}^{-1}$, что соответствует одной "нормальной" для воды водородной связи и одной слабой. Интересно отметить, что для частот выше 3500 см^{-1} все кривые на рис. 2, б совпадают. Это означает, что окружение молекул с полусуммой частот большей 3500 см^{-1} не меняется. С ростом температуры растет лишь их доля. Напротив, доля молекул с полусуммой частот меньшей 3430 см^{-1} (умеренно сильные водородные связи) с ростом T уменьшается, но при этом асимметрия растет. Простейшей моделью, описывающей такое поведение, были бы "тающие" льдоподобные островки с монотонно уменьшающейся степенью тетраэдричности окружения молекул. Окружающая их среда характеризуется тем, что, хотя с ростом температуры доля образующих ее молекул монотонно растет, асимметрия (т.е. структура "клетки") остается неизменной.

До сих пор мы рассматривали среднюю асимметрию молекул $\langle |u| \rangle$ при различных фиксированных значениях v . Нетрудно, однако, построить функции распределения и самой величины u . Проинтегрируем выражение (1), но уже по v при фиксированном u . Рис. 3, а иллюстрирует вероятность встретить молекулу с заданной асимметрией нагрузки безотносительно к средней величине нагрузки. Видно, что вероятность $P(u)$ практически не зависит от температуры. Причина проста: пределы изменения асимметрии определяются в первую очередь шириной исходного распределения $P(v, T)$, которая в отличие от формы остается почти неизменной. Здесь уместно отметить, что хотя максимум плотности вероятности приходится на симметричные молекулы с $v_{\text{OH}}^{(1)} = v_{\text{OH}}^{(2)}$, большинство молекул и среднестатистическая молекула асимметричны.

Чтобы найти зависимость средней частоты колебаний двух групп ОН от величины их полуразности, проведем интегрирование выражения (1), умноженного на v , по v при фиксированном u (см. рис. 3, б). Особый интерес этот рисунок представляет тем, что демонстрирует энергетическую "невыгодность" молекуле в жидкости быть симметричной при положительных температурах. Средняя частота ОН-колебаний у симметричных ($u = 0$) молекул выше, т.е. средняя энергия образуемых ею Н-связей меньше, чем у "искаженных" соседей. Кривая, рассчитанная для 4 и 5 °С, демонстрирует наиболее длинный горизонтальный участок с ординатой 3448 см^{-1} , а для -40 °С (кривая 1) — уже достаточно глубокий минимум при $\nu_{\text{ОН}}^{(1)} = \nu_{\text{ОН}}^{(2)}$. Выгодность перехода к симметричной геометрии молекул при отрицательных температурах, т.е. к структуре кристалла, отражает, на наш взгляд, метастабильность переохлажденной воды. Знаменательно, что следующая из расчетов температура, при которой хаотическая сетка Н-связей жидкости стремится упорядочиться, соответствует максимуму плотности воды и почти совпадает с истинной температурой кристаллизации 0 °С.

2. РАВНОВЕСНАЯ ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ H_2O В ЖИДКОСТИ

Упомянутая выше корреляция частоты колебаний группы ОН с энергией, возмущающей ее Н-связи, очевидно, является вторичной: эта частота определяется константой жесткости $k_{\text{ОН}}$, которая в первую очередь определяет длину $r_{\text{ОН}}$ химической связи О—Н. Попытки установить взаимосвязь между $\nu_{\text{ОН}}$ и $r_{\text{ОН}}$ предпринимались уже давно [13], но особого успеха не имели. В [14] было отмечено, что согласно нейтронографическим данным длина связи ОD в протонно-упорядоченной структуре дейтерированного льда IX заметно больше, чем в газе, а частота ОD-колебаний — существенно ниже. Приведенный там угол наклона $\Delta\nu$ (Δr), равный $-10920 \text{ см}^{-1}/\text{Å}$, находится в удовлетворительном согласии с данными последних лет [15], где при анализе геометрии и спектров молекул воды во многих кристаллогидратах была установлена практически линейная зависимость между низкочастотным сдвигом полосы поглощения и увеличением длины связи ОD:

$$\Delta r_{\text{OD}}(\text{пм}) = -1,444 \cdot 10^{-2} \Delta \nu_{\text{OD}}(\text{см}^{-1}),$$

что дает $\Delta \nu_{\text{OD}}(\text{см}^{-1}) = -6925 \Delta r_{\text{OD}}(\text{Å})$. Несколько раньше линейный характер этой зависимости был предсказан квантовохимически на основе *ab initio* расчетов 22 начальных конфигураций пентамера воды, полученных из расчетов Монте-Карло [16]. Частоты колебаний при этом находили решением уравнения Шредингера для каждой из предварительно вычисленных потенциальных кривых.

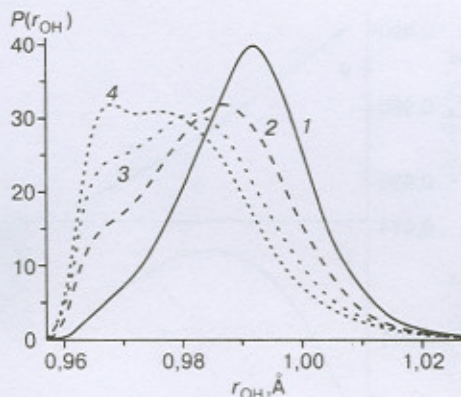
С учетом эффекта дейтерирования (коэффициент для отношения частот $\nu_{\text{ОН}}/\nu_{\text{OD}} = 1,36$) связь между $\nu_{\text{ОН}}$ и $r_{\text{ОН}}$, следующая из [15], примет вид:

$$\nu_{\text{ОН}} = 3707 \text{ см}^{-1} - 9418(r_{\text{ОН}} - r_w). \quad (2)$$

Это соотношение позволяет пересчитать распределения частот $P(\nu_{\text{ОН}}, T)$ в распределения длин связей $P(r_{\text{ОН}}, T)$ (рис. 4) (r_w в формуле (2) положено равным $0,93 \text{ Å}$, см. раздел 4). Ввиду линейности корреляции (2) с отрицательным знаком, полученные контуры по форме повторяют инвертированные слева направо распределения частот $P(\nu_{\text{ОН}})$ с их уже упоминавшейся бимодальностью.

Диапазон вариации равновесной длины связей ОН в ансамбле молекул воды не столь велик: от $0,95$ до $1,03 \text{ Å}$. Однако речь идет о длине *химической* связи, которая очень слабо меняется даже при переходе от соединения к соединению в гомологических рядах и измеряется современными методами с точностью до 3 знаков. Поэтому вариация порядка 8% является вполне значительной. В частности, ширина первого максимума экспериментальной функции радиального распре-

Рис. 4. Кривые вероятности встретить гидроксильную группу молекулы воды с заданной равновесной длиной. Кривые 1—4: температура от -40 до $+90$ °С, см. рис. 2



ления (ФРП) (r_{OH}), центрированного вблизи $0,980$ Å, составляет от $0,1$ до $0,2$ Å [17]. С учетом динамических эффектов (колебания протонов), конечности аппаратной функции и возможного уширения в процессе преобразования Фурье это не противоречит вычисленной нами флюктуационной дисперсии равновесных длин ОН-связи $0,073$ Å.

Далее с вычисленными распределениями $P(r_{OH}, T)$ (см. рис. 4) можно повторить все те операции, которые в разделе 1 проделаны с распределениями частот $P(\nu_{OH}, T)$. В частности, рис. 5 изображает бинарное распределение средних длин и полуразности длин ОН-связей молекул H_2O при 50 °С, аналогичное по смыслу выражению (1). Опуская для краткости аналоги рис. 1—3, приведем взамен этого суммарную зависимость от температуры основных параметров "среднестатистической" молекулы H_2O : средней длины ОН-связей (рис. 6, а) и среднего модуля их полуразности (рис. 6, б). Первая величина с ростом температуры монотонно уменьшается от $0,990$ до $0,978$ Å, вторая имеет максимум $0,0138$ Å вблизи 32 °С. Между прочим, это означает, что в области существования живых организмов геометрия молекул воды в них максимально асимметрична.

Приведенная на рис. 6 температурная зависимость средних характеристик равновесной конфигурации молекулы воды демонстрирует сравнительно малый масштаб их изменения. В разделе 5 мы покажем, что учет этой зависимости и асимметрии молекул тем не менее приводит к вполне наблюдаемым эффектам и принципиальным изменениям в интерпретации спектров чистых (не изотопно-разбав-

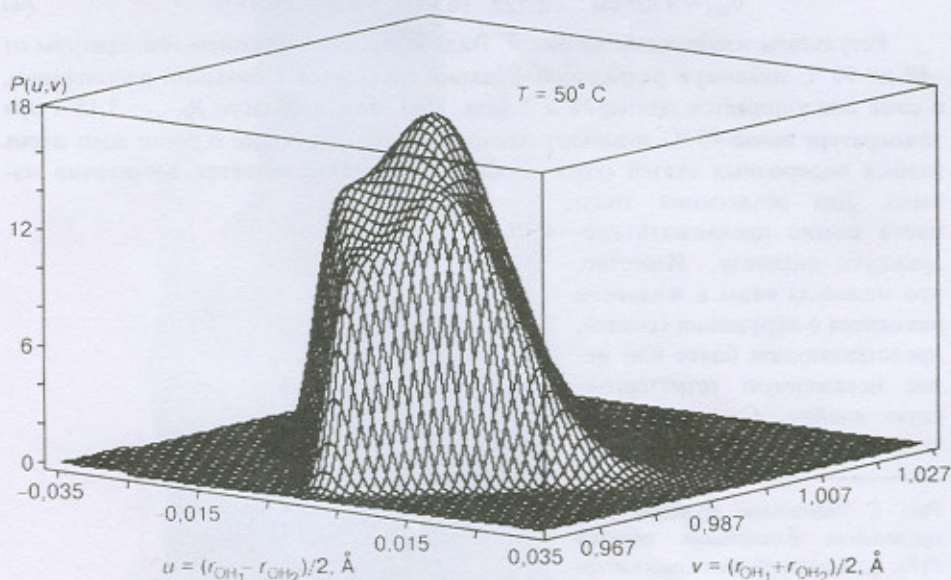


Рис. 5. Функция распределения полусуммы и полуразности равновесных длин двух гидроксильных групп молекулы H_2O при 50 °С

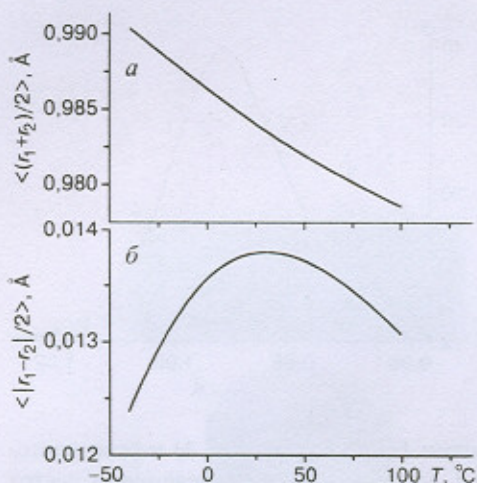


Рис. 6. Температурная зависимость средней длины (а) и полуразности (б) длин двух ОН-групп "среднестатистической" молекулы H_2O

типа (2) существует и менее строгая корреляция между частотой ν_{OH} и длиной водородного мостика $R_{\text{O}\dots\text{O}}$. Причиной большего разброса экспериментальных точек в этом случае является зависимость частоты ν_{OH} (и энергии водородной связи) не только от длины Н-связи, но и от ее изгиба (отклонения от линейности). Тем не менее использование корреляции $\nu_{\text{OH}}(R_{\text{O}\dots\text{O}})$ для оценки межмолекулярных расстояний из спектроскопических данных уже давно стало рутинной операцией. С такой же степенью достоверности это позволяет пересчитать частотные распределения $P(\nu_{\text{OH}}, T)$ из [7] для реконструкции соответствующих функций радиального распределения

$$P(R_{\text{O}\dots\text{O}}) = P[\nu_{\text{OH}}(R_{\text{O}\dots\text{O}})] |d\nu_{\text{OH}}/dR_{\text{O}\dots\text{O}}|. \quad (3)$$

В качестве функциональной зависимости между ν_{OH} и $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ используем выражение, полученное в [18] на основе анализа структурных и спектроскопических данных:

$$\nu_{\text{OH}} = 3707 \text{ см}^{-1} - 2,222 \cdot 10^7 \exp(-3,925 R_{\text{O}\dots\text{O}} (\text{ \AA})). \quad (4)$$

Результаты изображены на рис. 7. Видно, что с повышением температуры от -40 до 90°C максимум радиальной функции сдвигается к большим расстояниям, а сама она уширяется примерно в 2 раза. При этом в области $R_{\text{O}\dots\text{O}} = 3,15 \text{ \AA}$ при температуре выше 45°C возникает плечо, свидетельствующее о росте доли очень слабых водородных связей (хотя их общее количество остается достаточно малым). Для объяснения этого плеча можно предложить следующую гипотезу. Известно, что молекула воды в жидкости находится в окружении соседей, представляющем более или менее искаженную тетраэдрическую ячейку. С повышением температуры средний размер

Рис. 7. Радиальная функция распределения ближайших соседей $P(R_{\text{O}\dots\text{O}})$ в жидкой воде, рассчитанная по формуле (3) из колебательных спектров.

$T, ^\circ\text{C}$: -40 (1), $+10$ (2), $+50$ (3), $+90$ (4)

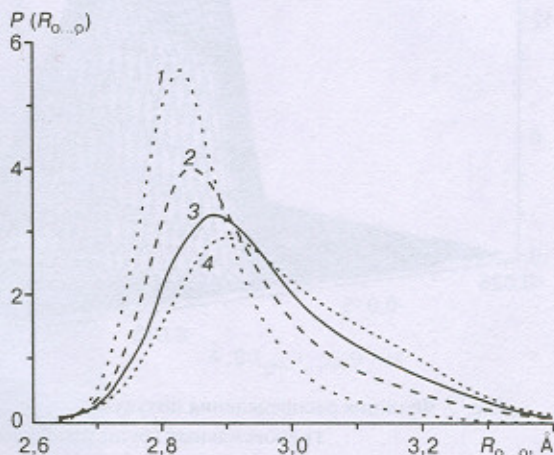
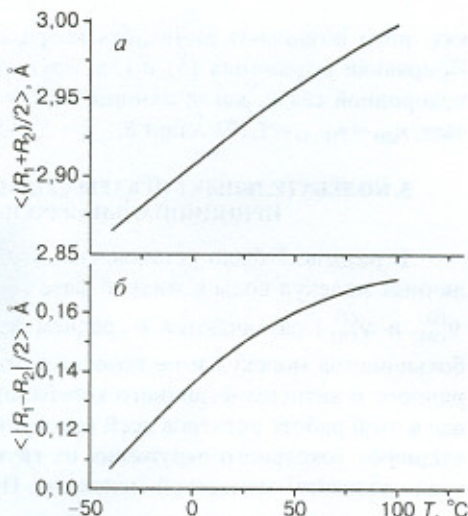


Рис. 8. Температурная зависимость полу-
суммы (а) и полуразности (б) межмоле-
кулярных расстояний в жидкой воде



такой ячейки растет (рис. 8, а). Растет и разность длин двух Н-связей (см. рис. 8, б). При этом неизбежно возникают и ячейки, характерный размер которых превышает средний. Ввиду нелинейной зависимости глубины потенциальной кривой водородной связи от ее длины [19] при некотором предельном размере ячейки центральной молекуле более выгодным становится сместиться, "прилипнуть" к одному из соседей, образовав вместо двух слабых одну оптимальную по геометрии (сильную) водородную связь, а вторую — гораздо более слабую. Последние и дают вклад вблизи 3,15 \AA.

Данные, изображенные на рис. 7 и 8, как и предыдущие, могут быть полезны для тестирования модельных потенциалов, причем, в отличие от них, не только мягких с учетом внутримолекулярных степеней свободы молекул воды, но и жестких.

4. ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ ДЛИН ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

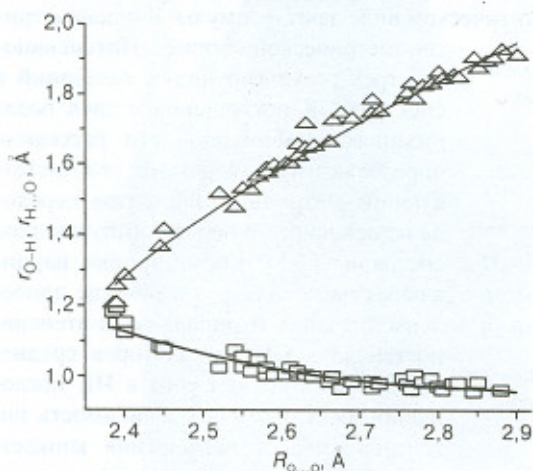
Заданная формулами (2) и (4) зависимость $v_{\text{ОН}}$ от $r_{\text{ОН}}$ и $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ позволяет выразить длину химической (ковалентной) связи $r_{\text{ОН}}$ через длину водородного мостика $R_{\text{O}\dots\text{O}}$:

$$r_{\text{ОН}} = r_w + 2359,3 \exp(-3,925 R_{\text{O}\dots\text{O}}). \quad (5)$$

Если пренебречь изгибом водородного мостика и считать, что

$$r_{\text{H}\dots\text{O}} = R_{\text{O}\dots\text{O}} - r_{\text{ОН}}, \quad (5a)$$

то можно построить зависимость обеих ветвей межатомных расстояний кислорода и водорода ($r_{\text{ОН}}$ и $r_{\text{H}\dots\text{O}}$) от $R_{\text{O}\dots\text{O}}$. Рис. 9 демонстрирует удивительно хорошее согласие наших расчетов с недавно опубликованной коллекцией данных по рассеянию нейтронов [20], если принять $r_w = 0,93 \text{ \AA}$. Это значение несколько меньше



длины ОН-связи молекулы воды в газе (0,957 \AA), что может быть вызвано влиянием внутреннего поля в конденсированной фазе [21]. Формулы (5) и (5a) не только количественно описывают усредненное поведение экспериментальных точек на обеих вет-

Рис. 9. Зависимость длин химической (нижняя ветвь) и водородной (верхняя ветвь) связей от длины водородного мостика. Кривые — расчет по формулам (5) и (5a), значки — нейтронографические данные для "обычных" водородных связей из [20]

вах, но и позволяют вычислить координаты перехода от одной ветви к другой. Приравняв выражения (5) и (5а) друг другу, получим геометрию симметричной водородной связи: когда разница между химической и водородной связями исчезает, $r_{\text{OH}} = r_{\text{H...O}} = 1,171 \text{ \AA}$ при $R_{\text{O...O}} = 2,342 \text{ \AA}$.

5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СРЕДНЕСТАТИСТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ H_2O : ПРИНЦИПАЛЬНАЯ РОЛЬ АСИММЕТРИИ НАГРУЗКИ

В разделе 1 было установлено, что собственные частоты ОН-колебаний различных молекул воды в жидкой фазе (так называемые парциальные частоты [22] $\nu_{\text{OH}}^{(1)}$ и $\nu_{\text{OH}}^{(2)}$) различаются в среднем на 50—150 см^{-1} . Это нарушает симметрию большинства молекул и не позволяет трактовать их спектры в терминах симметричного и антисимметричного колебаний (как в газе или во льду). Не рассматривая в этой работе спектров всей совокупности молекул воды, возмущенных флуктуациями локального окружения их групп ОН (см. рис. 1), остановимся на спектрах среднестатистической молекулы. Пусть в качестве парциальных частот двух не взаимодействующих пока ОН-осцилляторов она имеет частоты $\langle \nu_{\text{OH}}^{(1)} \rangle = x$ и $\langle \nu_{\text{OH}}^{(2)} \rangle = y$, найденные для каждой температуры путем интегрирования выражения (1), умноженного на ν или $|u|$, по ν и u (см. таблицу). В эту же область частот попадает обертона деформационного колебания с парциальной частотой $\nu_{2\text{деф}} = z$, вступающий в резонанс Ферми с валентными колебаниями. В работе Фалька [23] показано, что в среднем она антикоррелирует с парциальными частотами x и y по формуле

$$z = 2[1590,6 + 0,2583(3706 - (x + y)/2)] \text{ см}^{-1}, \quad (6)$$

(что также отражено в таблице). В результате внутримолекулярной связи этих трех колебаний возникают три новые частоты ν_i ($i = 1, 2, 3$), являющиеся собственными значениями матрицы H [22]:

$$H = \begin{pmatrix} x & V & W \\ V & y & W \\ W & W & z \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Эти значения являются корнями кубического уравнения

$$\text{Det}(H - E\nu_i) = 0, \quad (8)$$

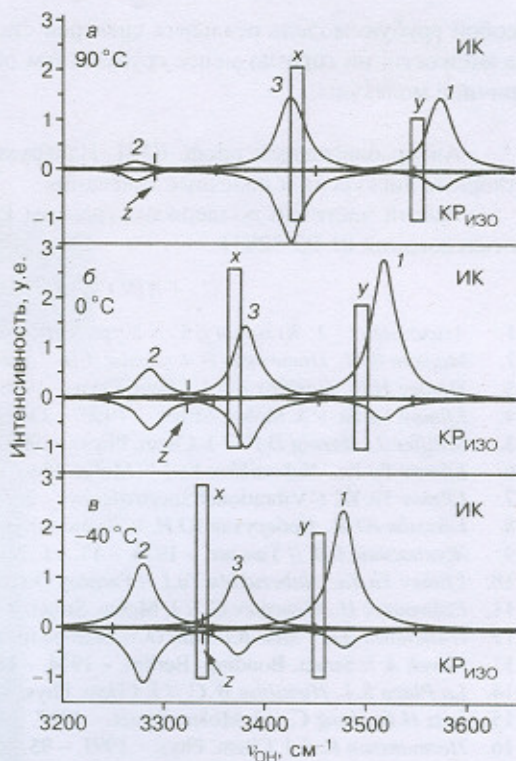
где E — единичная матрица. При данном виде гамильтониана действительное решение в относительно простом аналитическом виде дают формулы Кардана в тригонометрической форме. Интенсивности трех результирующих колебаний в спектрах ИК поглощения и двух поляризациях комбинационного рассеяния определяются квадратами соответствующих матричных элементов перехода из основного в первое возбужденное состояние [22]. Кроме тройки парциальных частот (x, y, z) в таблице приведены значения парциальных интенсивностей двух ОН-осцилляторов среднестатистической молекулы в ИК поглощении. Они отражают зависимость интенсивности ИК поглощения конкретным ОН-осциллятором от силы возму-

Параметры "среднестатистической" молекулы H_2O в жидкости при различных температурах, вычисленные из колебательных спектров

$T, ^\circ\text{C}$	$x, \text{см}^{-1}$	$y, \text{см}^{-1}$	$z, \text{см}^{-1}$	$I_x^{\text{ИК}}$	$I_y^{\text{ИК}}$
-40	3338,7	3454,1	3341,6	29,01	19,07
0	3371,0	3497,3	3322,2	26,23	15,35
90	3433,8	3552,5	3291,7	20,82	10,59

Примечание: x, y, z — парциальные частоты двух валентных осцилляторов и обертона деформационного колебания соответственно. $I_z^{\text{ИК}}$ положено равным нулю.

Рис. 10. Спектры ИК-поглощения и изотропной составляющей КР, рассчитанные для "среднестатистической" молекулы Н₂O при 90 °С (а), 0 °С (б) и -40 °С (в). Прямоугольники соответствуют парциальным частотам (x и y) и интенсивностям (I_x и I_y) двух ОН-групп до их взаимодействия (см. таблицу), штрих z — частота обертона деформационного колебания с нулевой собственной интенсивностью. Контуры 1—3 — результат учета внутримолекулярной связи колебаний



шающей его Н-связи и рассчитаны из частот (x, y) согласно данным работы [24]. Парциальные интенсивности в комбинационном рассеянии считаются не зависящими от частоты (энергии водородной связи).

Результаты расчета при $V = -55 \text{ см}^{-1}$ и $W = 36 \text{ см}^{-1}$ [22] приведены на рис. 10. Для наглядности рассчитанные δ -функции заменены лоренцевыми контурами с полушириной 35 см^{-1} , характерными для собственных (однородно уширенных) полос индивидуальных ОН-осцилляторов воды [7]. Парциальные интенсивности ОН-осцилляторов изображены прямоугольниками, парциальная (собственная) интенсивность деформационного обертона на частоте z (штриховая линия) принята равной нулю.

Первым нетривиальным результатом расчетов является то, что частоты синфазного (волновые функции двух ОН-групп входят с одним знаком, контуры 3) и антифазного (они входят с противоположными знаками, контуры 1) колебаний расщеплены на гораздо большую величину, чем было бы для симметричной молекулы. Это объясняет существенно большую ширину спектров Н₂O по сравнению с НOD, где внутримолекулярная связь колебаний практически отсутствует. Вторым важным следствием асимметрии молекул Н₂O в жидкости является неожиданно большая интенсивность Ферми-дублета (контуры 2 и 3) в ИК поглощении, вызванная неравенством парциальных интенсивностей I_x и I_y (см. таблицу). Для симметричной молекулы выполнялось бы равенство $(I_2 + I_3)/I_1 = \text{ctg}^2(104,5^\circ/2) = 0,6$ [22], что слишком мало, чтобы описать экспериментальное поглощение в низкочастотной области. При этом контур 2, возникающий вследствие резонанса Ферми, при низких температурах превалирует как в расчете, так и в экспериментальных спектрах изотропного рассеяния. Это является следствием перекачки в него интенсивности двух ОН-колебаний асимметричной молекулы Н₂O, а не одного симметричного колебания, как было бы в случае симметричной молекулы. Наконец, наиболее ярким (и принципиальным) отличием рис. 10 от спектров симметричной молекулы Н₂O является наличие контура антифазных колебаний (контуры 1) в изотропной компоненте комбинационного рассеяния. Этот контур объясняет высокочастотное крыло экспериментальных спектров (особенно при высоких температурах). Для симметричной молекулы его интенсивность равнялась бы строгому нулю в силу правил запрета по симметрии. Разумеется, рис. 10 представляет

собой грубую модель реальных спектров статистического ансамбля молекул H_2O в жидкости, но гораздо менее грубую, чем обычно используемый спектр симметричной молекулы.

Автор благодарен проф. Ю.И. Наберухину и д.х.н. Н.Л. Лаврику за плодотворные дискуссии и полезные замечания.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 01-03-32811.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аликсиди С.Э., Кузьмин В.Е. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 547 – 552.
2. Марков В.М., Потемкин В.А., Белик А.В. // Там же. – С. 500 – 506.
3. Stanley H.E., Teixeira J. // J. Chem. Phys. – 1980. – **73**. – P. 3404 – 3422.
4. Efimov Yu.Ya. // J. Molec. Struct. – 1990. – **237**. – P. 93 – 103.
5. Schiffer J., Hornig D.F. // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**. – P. 4150 – 4160.
6. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Molec. Phys. – 1975. – **30**. – P. 1627 – 1633.
7. Efimov Yu.Ya. // Vibrational Spectroscopy. – 2000. – **23**. – P. 57 – 69.
8. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**. – С. 532 – 539.
9. Жуковский А.П. // Там же. – 1976. – **17**. – С. 931 – 932.
10. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1988. – **85**. – P. 117 – 123.
11. Palamarev H., Georgiev G. // J. Molec. Struct. – 1996. – **378**. – P. 237 – 248.
12. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. // Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
13. Novak A. // Struct. Bonding (Berlin). – 1974. – **18**. – P. 177 – 216.
14. La Placa S.J., Hamilton W.C. // J. Chem. Phys. – 1973. – **58**. – P. 567 – 580.
15. Lutz H.D., Jung C. // J. Molec. Struct. – 1997. – **404**. – P. 63 – 66.
16. Hermansson K. // J. Chem. Phys. – 1991. – **95**. – P. 7486 – 7496.
17. Postorino P., Ricci M.A., Soper A.K. // Ibid. – 1994. – **101**. – P. 4123 – 4132.
18. Ефимов Ю.Я. // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**. – С. 72 – 80.
19. Sokolov N.D., Vener M.V., Saref'ev V.A. // J. Mol. Struct. – 1988. – **177**. – P. 93 – 109.
20. Борисов Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2000. – **4**. – С. 758 – 759.
21. Mirone P. // Spectrochim. Acta. – 1966. – **22**. – P. 1867 – 1875.
22. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Molec. Phys. – 1978. – **36**. – P. 973 – 992.
23. Falk M. // Spectrochim. Acta. – 1984. – **40A**. – P. 43 – 48.
24. Palamarev H., Georgiev G. // Vibrational Spectroscopy. – 1994. – **7**. – P. 255 – 264.
25. Scherer J.R., Go M.K., Kint S. // J. Phys. Chem. – 1974. – **78**. – P. 1304 – 1317.