

УДК 539.194+543.42

Ю.Я. ЕФИМОВ, Ю.И. НАБЕРУХИН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЧАСТОТ И ТЕРМОДИНАМИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ, ВЫЧИСЛЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ФЛЮКТУАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ИЗ ИК СПЕКТРОВ

В рамках флуктуационной концепции водородной связи проанализированы недавно опубликованные статистические распределения частот ОН-колебаний жидкой воды, вычисленные из ИК спектров молекул НОД. Найдены и аналитически аппроксимированы две не зависящие от температуры функции, позволяющие полностью реконструировать весь набор исходных данных, а также статистический интеграл, который позволил рассчитать конфигурационные вклады во внутреннюю энергию, энтропию и теплоемкость жидкой воды в широком интервале температур. Расчет теплоемкости находится в хорошем согласии с теплофизическим экспериментом.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно флуктуационной концепции водородной связи [1] очень широкие полосы в инфракрасном спектре поглощения ОН-осцилляторов воды отражают присущее жидкости (в отличие от кристаллов) статистическое распределение геометрических конфигураций водородного мостика $O-H\cdots O$, порожденное флуктуациями локального окружения различных молекул H_2O . Обычно считается, что чем сильнее Н-связь, тем больше низкочастотный сдвиг максимума ν'_{OH} собственной (однородно уширенной) линии поглощения $\phi(\nu - \nu'_{OH})$ вовлеченного в нее осциллятора относительно частоты колебаний не возмущенной Н-связью (свободной) ОН-группы ν_n . Таким образом, существует взаимно однозначное соответствие между распределением частот $P(\nu)$ в колебательном спектре и распределением энергий водородной связи $P(E)$.

Если устранить дополнительно осложняющую спектры молекул H_2O внутримолекулярную связь двух валентных ОН-осцилляторов и их резонанс Ферми с деформационным обертоном (эти динамические процессы не имеют отношения к интересующей нас статистике конфигураций) и работать с молекулами НОД, то интенсивность поглощения всеми ОН- (или OD-) осцилляторами на частоте ν выразится формулой

$$I^{ИК}(\nu) = \int_0^{\nu_n} F(\nu') P(\nu') \phi(\nu - \nu') d\nu'. \quad (1)$$

Здесь $F(\nu)$ — фактор интенсивности, описывающий известное из опыта резкое возрастание интенсивности поглощения в ИК спектре при усилении Н-связи. (Разным видом функции $F(\nu)$ объясняется, в частности, отличие формы огибающих спектров ИК поглощения, изотропной и анизотропной составляющих комбинационного рассеяния.)

Существенным вкладом в формализм флуктуационной концепции водородной связи стала работа А.П. Жуковского [2], в которой он выдвинул гипотезу о том, что распределение частот в статистическом ансамбле $P(\nu, T)$ является больцмановским:

$$P(\nu, T) = Q^{-1}(T)W(\nu)\exp(-E(\nu)/kT), \quad (2)$$

причем обе определяющие его частотную зависимость функции (энергия Н-связи $E(\nu)$ и статистическая вырожденность конфигураций Н-связи $W(\nu)$, соответствующих частоте ν) от температуры не зависят. Строгое обоснование этой гипотезы отсутствует, но обработка температурной зависимости формы контуров различных систем с Н-связями (см., например, [2—5]) показывает, что она неплохо работает и, следовательно, отражает существенные свойства ансамбля водородных связей.

В упомянутых работах линии поглощения индивидуальных осцилляторов, составляющих широкую полосу, считались бесконечно узкими:

$$\phi(\nu - \nu') = \delta(\nu - \nu'). \quad (3)$$

В этом случае из (2) получается простое соотношение, которому должны удовлетворять формы измеренных контуров при двух температурах T_1 и T_2 :

$$\ln(I(\nu, T_1)/I(\nu, T_2)) = E(\nu)/k(1/T_1 - 1/T_2) + C(T_1, T_2), \quad (4)$$

где $C(T_1, T_2)$ — не зависящая от частоты константа. Однако упрощающее предположение (3) приводит к тому, что формула (4) плохо описывает крылья наблюдаемых широких полос.

Учет вклада $\phi(\nu - \nu')$ был впервые проведен в наших работах [6, 7]. Там проанализирована температурная трансформация спектров изотропной составляющей комбинационного рассеяния молекул НОД, где фактор интенсивности $F(\nu)$ практически не зависит от частоты, что существенно упрощает задачу. Для приближенного решения интегрального уравнения (1) мы моделировали искомую функцию $P(\nu, T)$ суммой двух распределений Пирсона, параметры которых подбирали так, чтобы в свертке (1) с заданным собственным контуром $\phi(\nu - \nu')$ было достигнуто наилучшее согласие с экспериментальным спектром. Такой подход позволил вычислять в явном виде функции $E(\nu)$ и $W(\nu)$. В результате проведенный учет собственной ненулевой ширины линий, составляющих полосу, позволил описать температурную эволюцию полосы ОН-колебаний в КР спектре гораздо более точно, причем во всем экспериментально изученном к тому времени интервале температур.

Следующим шагом в изучении этой проблемы стали работы Паламарева и Георгиева [8, 9]. В них статистический контур определялся на основе тщательно измеренных ИК спектров НОД в D_2O при 10 температурах от 22 до 86 °С. Авторы установили, что функции $E(\nu)$ и $W(\nu)$, вычисленные на основе (2) из различных пар статконтуров, действительно не зависят от температуры. Они определили вид фактора интенсивности $F(\nu)$ и дали аналитические выражения для статистических контуров при исследованных температурах. На рис. 1 эти статистические контуры сопоставлены с нашими старыми, полученными из спектров комбинационного рассеяния [6, 7]. В целом они хорошо согласуются. Наблюдаемые различия должны быть предметом дальнейшего обсуждения. В настоящей работе мы проводим детальный анализ результатов наших болгарских коллег и на их основе вычисляем конфигурационные вклады водородных связей в термодинамические функции воды

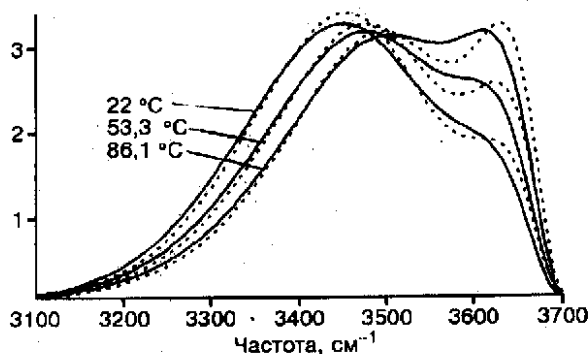


Рис. 1. Статистические распределения частот ОН-осцилляторов жидкой воды $P(v, T)$, полученные из анализа ИК спектров в работах [8, 9] (сплошные линии) и спектров комбинационного рассеяния в [6, 7] (пунктир) при температурах 22, 53,3 и 86,1 °C

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИНВАРИАНТОВ И СТАТИСТИЧЕСКОГО ИНТЕГРАЛА

Согласно формуле (4) из каждой пары найденных в [8] десяти статконтуров $\{P(v, T_i), P(v, T_j)\}$, $i < j = 2, \dots, 10$, можно вычислить с точностью до неизвестной постоянной C_{ij} функцию энергии

$$E_{ij}(v) = kT_i T_j / (T_j - T_i) \ln[P(v, T_j)/P(v, T_i)]. \quad (5)$$

Девять из 45 таких кривых, соответствующие "соседним" температурам ($j = i + 1$, $i = 1, \dots, 9$), изображены в верхней части рис. 2. Видно, что в интервале частот от 2960 до 3660 см^{-1} , где $P(v, T_i)$ наиболее достоверны, все кривые имеют очень близкую форму. Из физических соображений естественно принять, что при стремлении $\nu_{\text{ОН}}$ к $\nu_u = 3707 \text{ см}^{-1}$ энергия водородной связи $E(v)$ должна обращаться в нуль. Удовлетворяющая этому условию усредненная по всем 45 реализациям кривая

$$\langle E(v) \rangle = 1/45 \sum_{i < j = 2}^{10} E_{ij}(v) - 13,1 \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

изображена на рис. 2 под номером 1. Кривая 2 представляет ее аппроксимацию полиномом

$$E(v) = \sum_{n=1}^5 a_n (\nu_u - v)^n, \quad (7)$$

где $a_1 = -70$, $a_2 = 104$, $a_3 = -493$, $a_4 = 1220$, $a_5 = -828$ (v измеряется в см^{-1} ; $\nu_u = 3,707$, E в кДж/моль). Именно этот вид зависимости мы будем в дальнейшем использовать для описания корреляции между энергией Н-связей и частотой колебаний возмущаемых ими ОН-осцилляторов. В [6, 7] предлагался более изощренный вид аппроксимации, который использовался и в [8].

Из формулы (2) следует, что при известной $E(v)$ из 10 различных $P(v, T_i)$ можно вычислить 10 различных $W_i(v)$, отличающихся от искомой $W(v)$ множителем $Q(T_i)$:

$$W_i(v) = P(v, T_i) / \exp[-E(v)/(kT_i)]. \quad (8)$$

Интересно отметить, что если нормировать вычисленные так кривые $W_i(v)$ по площади, то все 10 функций

$$W_i(v) = W_i(v) / \int W_i(v) dv \quad (9)$$

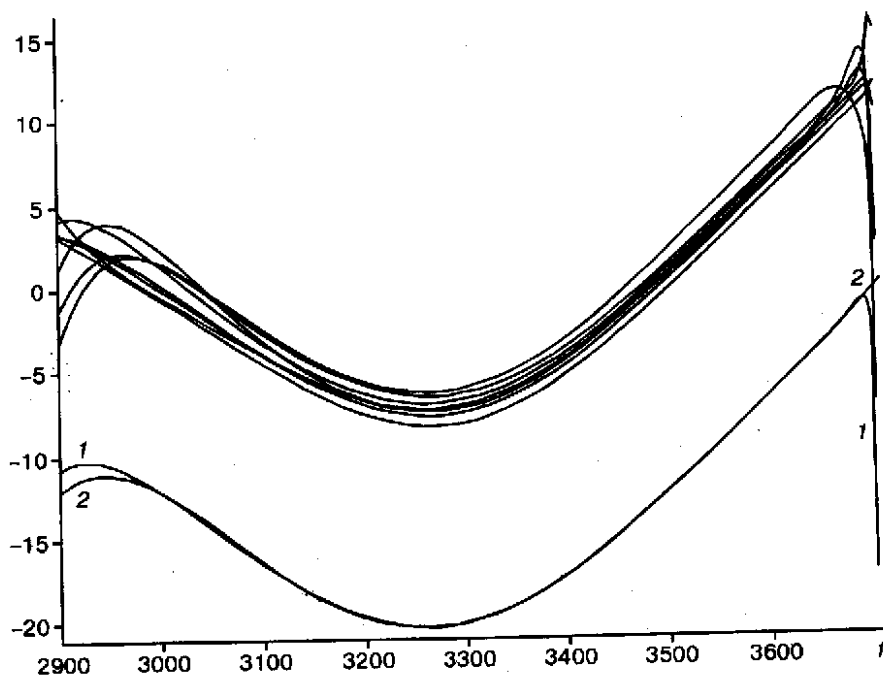


Рис. 2. Семейство кривых $E_i(v)$, вычисленных по формуле (5) (вверху), для $j = i + 1, i = 1 \dots 9$.

Кривая 1 — $\langle E(v) \rangle$, как среднее всех 45 кривых $E_i(v)$, сдвинутое вниз на 13,1 кДж/моль, кривая 2 — ее аппроксимация полиномом (7)

практически совпадут (на рис. 3, а их невозможно различить), причем для частот $v \leq 3400 \text{ см}^{-1}$ — а это почти середина полосы $I^{\text{ИК}}(v)$ — значения $W_i(v)$ на много порядков меньше значения в максимуме. Вместе с тем рис. 3, б демонстрирует, что и в области малых значений кривые $W_i(v)$ практически совпадают. Это подтверждает исходную гипотезу о температурной инвариантности функций $E(v)$ и $W(v)$.

Смысл нормировки (9) состоит в следующем. Из формулы (2) вытекает, что при $T \rightarrow \infty$ $P(v, T) \rightarrow Q^{-1}(T)W(v)$. Таким образом, вырожденность геометрических конфигураций водородного мостика, порождающих данную частоту v , совпадает со статконтуром при бесконечной температуре. Это понятно, ибо при $T \rightarrow \infty$ все в принципе возможные конфигурации становятся равно-

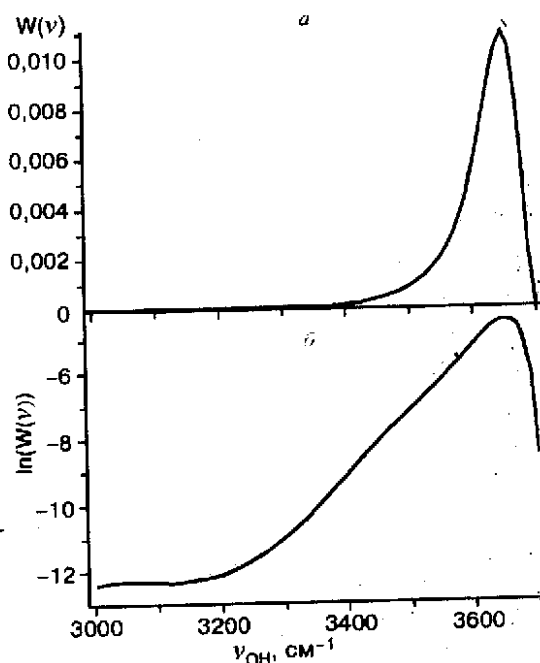


Рис. 3. Все 10 кривых $W_i(v)$, вычисленных по формулам (8), (9) (а) и все 10 кривых $\ln[W_i(v)]$ (б).

Отдельные кривые для разных i не различимы в масштабе рисунков

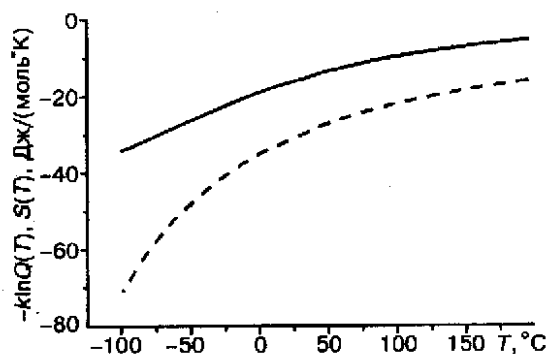


Рис. 4. Температурное поведение конфигурационной энтропии $S(T)$ (сплошная линия) и функции $-S^*(T) = -k \ln Q(T)$ (пунктир)

вероятными. Для выполнения требования $\int P(v)dv = 1$ остается устранить последнюю неопределенность в константах, положив $Q(T \rightarrow \infty) = 1$.

Поскольку все кривые $W_i(v)$ практически совпадают, можно

получить аналитическое выражение для $W(v)$, взяв в качестве $P(v, T_i)$ в формуле (8) любой из приведенных в [8] в аналитическом виде статконтуров, например $P(v, T_3)$, что даст

$$W(v) = P^*(v; T_3) / \exp[-E(v)/(kT_3)],$$

$$P^*(v; T_3) = \{111,22[x \cdot \exp(-14,62 + 4,214v)]^{6,675} + 59,077[x \cdot \exp(-42,21 + 11,655v)]^{3,507}\}(4,9v^3 - 36,9v^2 + 70,9v), \quad (10)$$

где $T_3 = 319,8$ К; $E(v)$ взята из формулы (7); x (в ксм^{-1}) = $(v_u - v)$, $v_u = 3,707$ ксм^{-1} .

Наконец, используя уже известные нам $E(v)$ и $W(v)$, нетрудно вычислить температурную зависимость статистического интеграла:

$$Q(T) = \int W(v) \exp[-E(v)/(kT)] dv. \quad (11)$$

На рис. 4 в интервале температур от -100 до $+200$ °С изображена функция $S^*(T) = -k \ln(Q(T))$, которая изменяется более медленно, чем $Q(T)$. Для практического использования приведем в явном виде ее аналитическую аппроксимацию:

$$S^*(u) = -3,54 + 12,86u - 5,043u^2 + 2,256u^3 - 0,3901u^4 + 0,03216u^5 - 0,00105u^6, \quad (12)$$

где $u = 10^3/T$, T — в К, S^* — в Дж/(моль · К).

РЕКОНСТРУКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Функцию распределения энергий Н-связи в статистическом ансамбле молекул воды можно вычислить из статконтура по формуле

$$P(E, T) = P(v, T) / |dE(v)/dv|. \quad (13)$$

На рис. 5 представлены эти распределения для 0, 100 и 200 °С. Видно, как с ростом температуры растет доля слабых Н-связей (максимум при $E \approx -5$ кДж/моль) и уменьшается доля сильных. Стремление плотности распределения энергий к бесконечности при $E \rightarrow E_{\min}$ вызвано обращением производной $dE(v)/dv$ в нуль в точке минимума функции $E(v)$ и отражает ограниченность области ее определения: согласно (7) $E(v)$ не может быть меньше $E_{\min} = -20,62$ кДж/моль. Это, однако, не приводит к расхождению при вычислении средних, поскольку из условия нормировки $P(v)$ следует $\int P(E)dE = \int P(v)dv = 1$.

Два семейства кривых $P(E)$ на рис. 5 соответствуют ОН-осцилляторам с частотами колебаний, большими и меньшими частоты, соответствующей минимуму функций $E(v)$, $v_{\min} = 3254,1$ см^{-1}

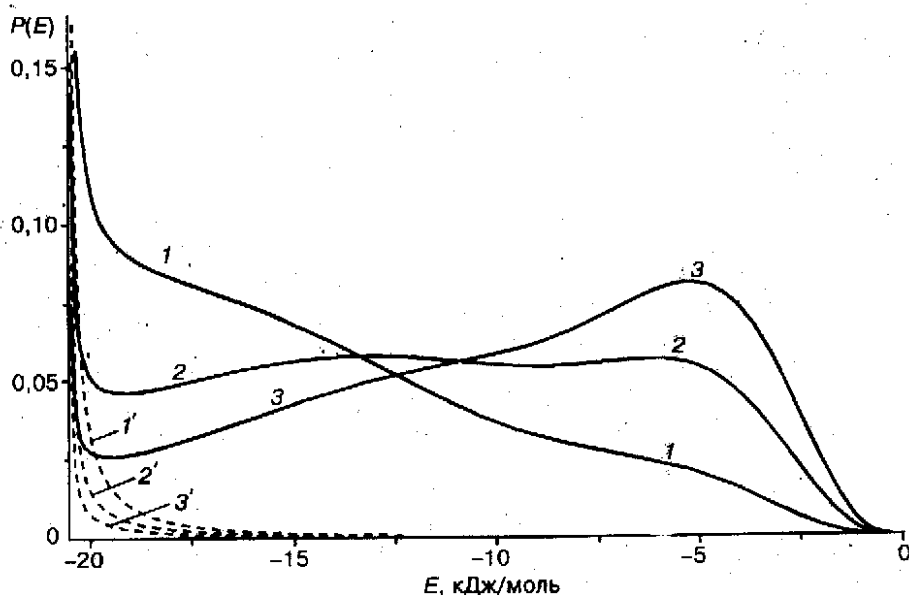


Рис. 5. Функция распределения энергии водородных связей в жидкой воде, рассчитанная по формуле (13) для 0 (кривая 1), 100 (2) и 200 °С (3).

Сплошные кривые соответствуют частотам $\nu_{\text{ОН}} > \nu_{\text{min}} = 3254,1 \text{ см}^{-1}$, пунктирные кривые — $\nu_{\text{ОН}} < \nu_{\text{min}}$

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Средняя энергия водородной связи в статистическом ансамбле, т.е. конфигурационный вклад водородных связей во внутреннюю энергию, определяется как

$$U(T) = \int E(v)P(v, T)dv. \quad (14)$$

Однако практически эту величину, равно как и конфигурационные вклады водородных связей во все другие термодинамические функции, удобнее вычислять на основе аналитического представления (12) функции $S^*(T)$ по известным термодинамическим соотношениям. Например, для внутренней энергии и теплоемкости имеем

$$U(T) = T^2 dS^*/dT, \quad C_v(T) = T^2 d^2S^*/dT^2 + 2TdS^*/dT, \quad (15)$$

или

$$U(u) = -10^3 dS^*/du, \quad C_v(u) = u^2 d^2S^*/du^2. \quad (15')$$

Подчеркнем, что здесь речь идет именно о теплоемкости при постоянном объеме, ибо в формуле Жуковского (2) подразумевается, что с температурой изменяется только конфигурация водородных связей и тепловая энергия не идет на расширение вещества и на возбуждение других степеней свободы.

Вычисленные по формулам (15') функции показаны на рис. 6, а энтропия, рассчитанная по соотношению $S = S^* - TdS^*/dT$, на рис. 4.

Средняя энергия водородной связи при $T = 293 \text{ К}$ оказывается равной разумной величине $-14,14 \text{ кДж/моль}$ ($-3,38 \text{ ккал/моль}$). Для сравнения полученной нами конфигурационной теплоемкости с экспериментальными данными (взятыми из [10, 11]) нужно из последних вычесть "решеточный" вклад. Это мы сделали по методу, предложенному в [12]. Наблюдаемая теплоемкость льда — целиком "решеточная" (конфигурация водородных связей там не изменяется с температурой), и ее на интервале $0-273 \text{ К}$ можно хорошо описать двумя дебаевскими функциями. "Решеточный" вклад в воде получаем, экстраполируя эти функции

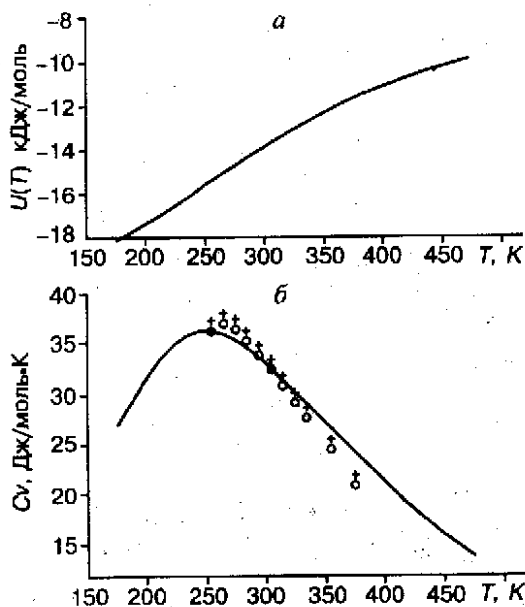


Рис. 6. Средняя энергия водородных связей (а) и конфигурационная теплоемкость (б).

Сплошная линия — расчет по формуле (15'), точки — эксперимент при постоянном объеме $18,04 \text{ см}^3/\text{моль}$ [10, 11] за вычетом "решеточного" вклада с дебаевскими частотами 582 и 192 см^{-1} (кружки) и 654 и 168 см^{-1} (крестики).

на более высокие температуры и учитывая, что в воде частоты либрационных и трансляционных колебаний примерно в 1,2 раза меньше, чем во льду. Эйзенберг и Кауцман предлагают взять в качестве характеристических дебаевских частот в воде 654 и 168 см^{-1} ; мы предпочитаем частоты 583 и 192 см^{-1} , которые лучше передают теплоемкость льда вблизи $T = 273 \text{ К}$. Результаты для этих двух способов показаны на рис. 6, б. Теплофизический эксперимент хорошо согласуется с нашим расчетом. Тот факт, что в эксперименте максимум теплоемкости наблюдается при -5°C , а в расчете при -25°C , можно связать с тем, что эксперимент имеет дело с метастабильной переохлажденной водой, а в расчете подразумевается равновесное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенная здесь процедура определения температурных инвариантов $E(v)$ и $W(v)$ из спектроскопического эксперимента (использованная и в [6—9]) позволила установить, что зависимость энергии водородной связи от частоты ОН-осциллятора нелинейна (см. рис. 2). Постулированная ранее линейная зависимость выполняется только при достаточно высоких частотах. Функция $E(v)$ проходит через минимум, соответствующий оптимальной конфигурации водородных связей молекул воды друг с другом во льду при $T = 0 \text{ К}$. Это обстоятельство нарушает взаимно однозначное соответствие между E и v и приводит к двум ветвям функции распределения $P(E)$ на рис. 5. Физический смысл этого нетривиального факта [13], возможно, заключается в том, что при флюктуационном уменьшении отдельных расстояний $R(\text{O} \dots \text{O})$ в наиболее плотных микрообластях жидкости ниже оптимального значения начинает играть роль отталкивание атомов кислорода, которое вносит положительный вклад в энергию водородной связи, но не влияет на сдвиг частоты.

Сопоставление конфигурационной теплоемкости, рассчитанной на основе спектроскопического эксперимента, с данными совершенно другого, теплофизического опыта дает, по нашему мнению, очень жесткую проверку всей изложенной здесь концепции. Неплохое согласие этих результатов, демонстрируемое рис. 6, б, показывает, что флюктуационная теория водородной связи является плодотворной концепцией, позволяющей количественно описать термодинамику и спектроскопию водородных связей в воде.

Работа частично поддержана грантом ЗН-236-98 МинВУЗа РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Mol. Phys. – 1975. – **30**. – P. 1621 – 1625; 1977. – **33**. – P. 759 – 778; 1978. – **36**. – P. 973 – 992.
2. Жуковский А.П. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**. – С. 931 – 932.
3. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Там же. – 1980. – **21**, № 3. – С. 95 – 105.
4. Жуковский А.П. // Там же. – 1981. – **22**, № 3. – С. 56 – 63.
5. Жуковский А.П., Шурупова Л.В., Жуковский М.А. // Там же. – 1994. – **36**, № 3. – С. 467 – 472.
6. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1988. – N 85. – P. 117 – 123.
7. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 7. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. – С. 15 – 23.
8. Palamarev H., Georgiev G. // Vibr. Spectroscop. – 1994. – **7**. – P. 255 – 264.
9. Palamarev H., Georgiev G. // J. Mol. Struct. – 1996. – **378**. – P. 237 – 248.
10. Dass N., Varshneya N.C. // J. Phys. Soc. Jap. – 1968. – **25**. – P. 1452 – 1454.
11. Angell C.A. // Water. A comprehensive treatise. / Ed. F. Franks. V. 7. – Plenum Press, 1982. – P. 1 – 81.
12. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – С. 181.
13. Efimov Yu.Ya. // J. Mol. Struct. – 1990. – **237**. – P. 93 – 103.

Институт химической
кинетики и горения СО РАН
Новосибирский
государственный университет
E-mail: naber@philosophy.nsc.ru

Статья поступила
24 мая 1999 г.