

## СИММЕТРИЧНЫ ЛИ МОЛЕКУЛЫ $\text{H}_2\text{O}$ В ЖИДКОЙ ВОДЕ?

ЕФИМОВ Ю.Я. ([efimov@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:efimov@ns.kinetics.nsc.ru))

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, 630090

Роль асимметрии молекул и оценка её меры являются предметом внимания многих исследователей (см., например, [1,2] и ссылки там). Разумеется **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 её принадлежности к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Однако, в жидкости, в отличие от газа или протонно-упорядоченного кристалла льда, это, скорее всего, не так. Причина может заключаться в том, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкости вовлечены в сетку водородных связей различной геометрии с энергиями, распределёнными в диапазоне от 0 до  $-23$  кДж/моль [4]. При этом две ОН-группы одной молекулы, как правило, возмущены Н-связями разной силы, что приводит к нарушению симметрии её равновесной конфигурации. Мерой максимального различия двух ОН-групп может служить разность частот их колебаний, превышающая  $600 \text{ см}^{-1}$  (полная ширина статистического распределения частот  $\nu_{\text{OH}}$  молекул НОД, изотопно-разбавленных в  $\text{D}_2\text{O}$ ). Это составляет около  $1/5$  среднего значения самой величины  $\nu_{\text{OH}}$ .

Первыми, по-видимому, обратили внимание на возможность асимметрии большинства молекул воды в жидкости Шиффер и Хорниг [5], которые, однако, ошиблись при численных оценках её степени. В [6] был проведён расчёт спектроскопических параметров “среднестатистической” молекулы воды на основе представления статистического распределения их частот  $P(\nu_{\text{OH}})$  гауссовым контуром. Среднестатистическая молекула оказалась весьма асимметричной, хотя и в меньшей мере, чем оценивалось в [5]. Однако реальные распределения валентных частот являются далеко не гауссовыми, более того, бимодальными [7]. Задача их численного нахождения из колебательных спектров была решена только недавно [7,8] в широком интервале температур.

В настоящей работе мы используем найденные статистические распределения  $P(\nu, T)$  для вычисления не только усреднённых характеристик молекул в жидкости, но и их функций распределения, в т.ч. и по степени асимметрии (различию параметров двух гидроксильных групп). Таким образом, две водородные связи, образуемые молекулой воды в качестве донора протона, будут рассматриваться совместно. С помощью эмпирических корреляций между спектральными и геометрическими параметрами водородной связи из этих же статистических контуров будут вычислены функции распределения межатомных (длина гидроксильной группы) и межмолекулярных ( $R_{O...O}$ ) расстояний.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТ ОН-КОЛЕБАНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Согласно флуктуационной концепции водородной связи [4, 6, 9-11] широкие полосы в спектре ОН-колебаний воды отражают присущее жидкости статистическое распределение равновесных конфигураций водородного мостика О-Н...О, порождённое флуктуациями локального окружения различных молекул  $H_2O$ . Чем сильнее конкретная Н-связь, тем больше низкочастотный сдвиг максимума собственной (довольно узкой) линии поглощения вовлечённого в неё ОН-осциллятора относительно частоты колебаний свободной ОН-группы,  $\nu_u$  [12]. Таким образом, полоса валентных колебаний в ИК- (или КР-) спектре молекул НОD, разбавленных в  $D_2O$  (что обеспечивает отсутствие динамической связи нескольких ОН-колебаний друг с другом), отражает энергетическое и геометрическое распределение фрагментов О-Н...О в ансамбле по-разному возмущённых средой 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 °С мы здесь используем результаты этой работы. Экстраполяция в область отрицательных температур

(переохлаждённая вода) и вычисление статконтуров для промежуточных температур проводилась по алгоритму Жуковского [9], справедливость применения которого установлена по крайней мере до 200 °С [4,10].

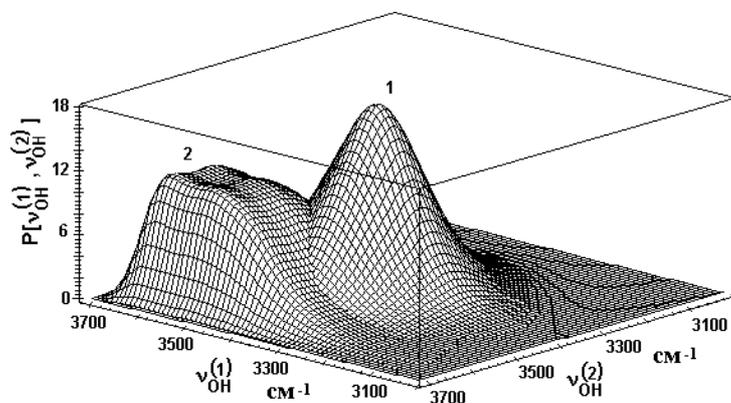


Рис.1. Парная функция распределения собственных (парциальных) частот колебаний двух гидроксильных групп в молекулах жидкой воды при  $-40^\circ C$  (поверхность 1) и  $90^\circ C$  (поверхность 2), вычисленная из спектров изотропной составляющей КР разбавленного раствора молекул НОD в  $D_2O$  [25] по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

На рис. 1 изображено бинарное распределение собственных частот двух ОН-

осцилляторов молекул воды  $P(x,y)$  при  $-40^\circ\text{C}$  и  $+90^\circ\text{C}$ . Оно определяет вероятность встретить в жидкости молекулу, у которой  $v_{\text{OH}}^{(1)} = x$  и  $v_{\text{OH}}^{(2)} = y$ . При независимости флуктуаций окружения двух гидроксильных групп одной молекулы  $P(x,y) = P(x)P(y)$ , причём как  $P(x)$ , так и  $P(y)$  представлены одним и тем же распределением  $P(v_{\text{OH}}, T)$ .

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

$$P(v,u) = P(x(v,u),y(v,u)) \left| \frac{\partial(x,y)}{\partial(v,u)} \right| \quad (1)$$

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

Чтобы найти вероятность встретить в жидкости молекулу со средней частотой колебаний её ОН- групп  $v=(x+y)/2$  безотносительно к разнице этих частот, проведём интегрирование

выражения (1) по  $u$  при фиксированном значении  $v$  (см. рис. 2а).

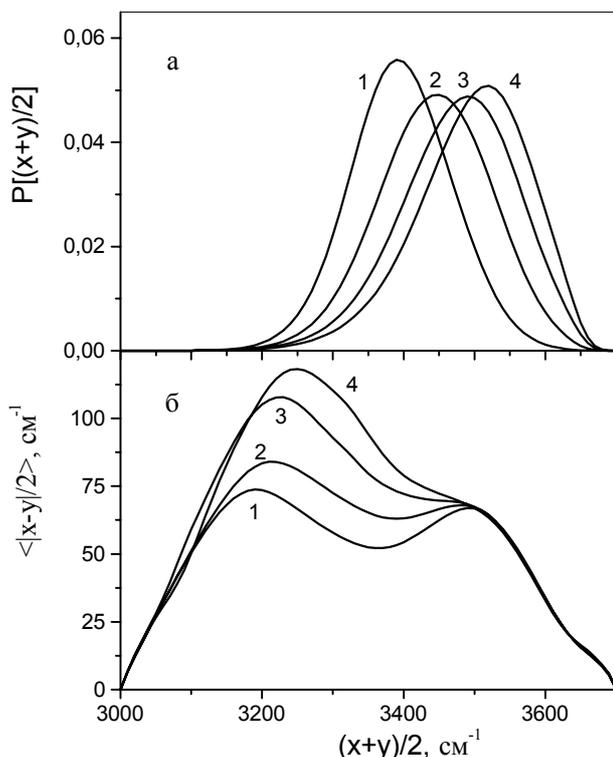


Рис.2. а) Вероятность встретить в жидкости молекулу с заданной полусуммой частот колебаний её гидроксильных групп (мера средней энергии двух Н-связей, образуемых молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве донора протона) независимо от разности этих частот.

б) Зависимость средней асимметрии нагрузки молекулы воды (модуль полуразности частот двух ОН-групп) от её средней нагрузки. Кривая 1:  $-40^\circ\text{C}$ , 2:  $+10^\circ\text{C}$ , 3:  $+50^\circ\text{C}$ , 4:  $+90^\circ\text{C}$ .

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 распределения энергий обеих водородных связей  $P(E_1)$  и  $P(E_2)$  бимодальны, распределение средней энергии двух Н-связей, приходящейся на молекулу, гауссоподобно. Кроме того, с изменением температуры нет и намёка на изобестическую точку. Это, на наш взгляд, лишает оснований попытки объяснить температурную зависимость спектров в терминах перераспределения между двумя (или более) “сортами” молекул воды, дискретно различающихся энергией Н-связей, которая приходится на одну молекулу.

Если, по-прежнему, проинтегрировать выражение (1) по  $u$  при фиксированном значении  $v$ , но, предварительно умножив его на модуль  $u$ , то получим среднюю асимметрию молекул

воды как функцию средней нагрузки (усреднённой силы двух её водородных связей). Рис. 2б демонстрирует, что большинство молекул при всех температурах имеют среднюю разность двух собственных частот  $|v^{(1)}_{\text{OH}} - v^{(2)}_{\text{OH}}|$  в весьма узком диапазоне от 50 до 150  $\text{cm}^{-1}$ . Наиболее асимметричные молекулы ( $c |v^{(1)}_{\text{OH}} - v^{(2)}_{\text{OH}}| > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) возникают только при высоких температурах (кривые 3 и 4), причём их крайне мало (хвосты распределений на рис. 2а). Несколько удивляет низкая средняя частота  $(v^{(1)}_{\text{OH}} + v^{(2)}_{\text{OH}})/2$  таких молекул, практически совпадающая с частотой ОН-колебаний во льду. Ввиду большой асимметрии это означает, что одна из двух ОН-групп в жидкости образует Н-связи даже более сильные, чем во льду. В переохлаждённой воде (кривая 1 на рис. 2б) уже обе Н-связи молекул, имеющих  $v = \langle v_{\text{OH}} \rangle \approx 3190 \text{ cm}^{-1}$  могут превышать по силе таковые во льду. Скорее всего, такая ситуация реализуется в немногочисленных микрообластях жидкости, где молекула вследствие флуктуаций плотности оказывается в более тесном контакте с обоими партнёрами по водородной связи, чем в кристалле.

Максимум распределения  $P(v)$  при высоких температурах находится вблизи 3500  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2а), а средняя асимметрия молекул с такой нагрузкой составляет около 140  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2б). Это даёт  $v^{(1)}_{\text{OH}} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v^{(2)}_{\text{OH}} = 3570 \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует одной «нормальной» для воды водородной связи и одной слабой. Интересно отметить, что для частот выше 3500  $\text{cm}^{-1}$  все кривые на рис. 2б совпадают. Это означает, что окружение молекул с полусуммой частот, большей 3500  $\text{cm}^{-1}$ , не меняется. С ростом температуры растёт лишь их доля. Напротив, доля молекул с полусуммой частот, меньшей 3430  $\text{cm}^{-1}$  (умеренно сильные водородные связи), с

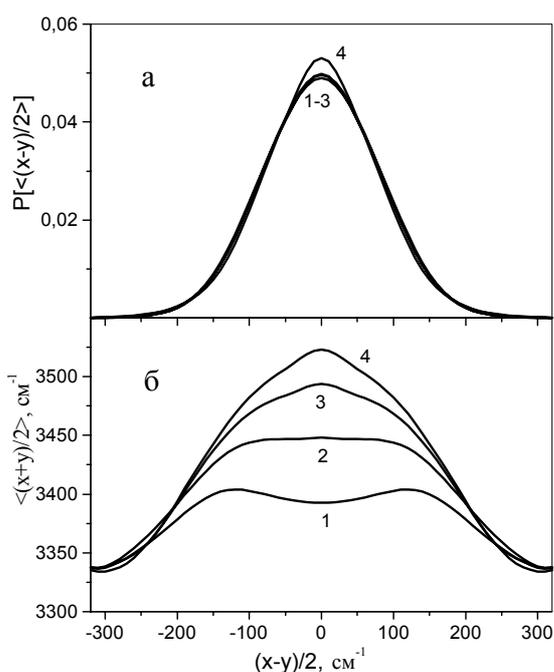


Рис. 3. а) Вероятность встретить в жидкости молекулу с заданной асимметрией нагрузки безотносительно к её средней величине (средней энергии двух Н-связей).

б) средняя нагрузка молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (мера силы двух Н-связей, образуемых молекулой) как функция асимметрии нагрузки. Кривые 1-4: температуры от  $-40$  до  $+90^\circ\text{C}$ , см. рис. 2.

ростом  $T$  уменьшается, но при этом асимметрия растёт. Простейшей моделью, описывающей такое поведение, были бы «тающие» при нагревании льдоподобные островки с монотонно уменьшающейся степенью тетраэдричности окружения молекул. Окружающая же их среда характерна тем, что хотя с ростом температуры доля образующих её молекул растёт, но асимметрия (т.е. структура «клетки») остаётся 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  $u$ . Рисунок 3а

иллюстрирует вероятность встретить молекулу с заданной асимметрией нагрузки безотносительно к средней величине этой 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) остаётся почти неизменной. Здесь уместно отметить, что хотя максимум плотности вероятности приходится на *симметричные* молекулы с  $v_{\text{OH}}^{(1)} = v_{\text{OH}}^{(2)}$  (рис.3а), большинство молекул (и “усреднённая” молекула, полученная интегрированием по всем модулям разности частот), разумеется, асимметричны.

Чтобы найти зависимость средней частоты колебаний двух ОН-групп от величины их полуразности, проведём интегрирование выражения (1), умноженного на  $v$ , по  $v$  при фиксированном  $u$  (рис. 3б). 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 “искажённых” соседей. Кривые, рассчитанные для 4 и 5 °С, демонстрирует наиболее длинный горизонтальный участок с ординатой 3448  $\text{см}^{-1}$ , а для -40°С (кривая 1) – уже достаточно глубокий минимум при  $v_{\text{OH}}^{(1)}=v_{\text{OH}}^{(2)}$ . Выгодность перехода к симметричной геометрии молекул при отрицательных температурах, т.е. к структуре кристалла, отражает, на наш взгляд, метастабильность переохлаждённой воды. Знаменательно, что следующая из расчётов температура, при которой хаотическая сетка Н-связей жидкости стремится упорядочиться, соответствует максимуму плотности воды (+4°С) и почти совпадает с истинной температурой кристаллизации, 0°С.

## РАВНОВЕСНАЯ ГЕОМЕТРИЯ И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ $\text{H}_2\text{O}$ В ЖИДКОСТИ

Упомянутая выше корреляция частоты колебаний ОН-группы с энергией возмущающей её Н-связи, очевидно, является вторичной: эта частота определяется константой жёсткости  $k_{\text{OH}}$ , которая прежде всего определяет длину химической связи О-Н,  $r_{\text{OH}}$ . Попытки установить взаимосвязь между  $v_{\text{OH}}$  и  $r_{\text{OH}}$  предпринимались уже давно [13], но особого успеха не имели. В [14] было отмечено, что согласно нейтронографическим данным длина ОD-связи в протонно-упорядоченной структуре дейтерированного льда IX заметно больше, чем в газе, а частота ОD-колебаний – существенно ниже. Приведённый там угол наклона  $\Delta v$  ( $\Delta r$ ), 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 ОD-связи:

$$\Delta r_{\text{OD}}(\text{pm}) = -1.444 \cdot 10^{-2} \Delta v_{\text{OD}}(\text{см}^{-1}),$$

что даёт  $\Delta\nu_{\text{OD}}(\text{см}^{-1}) = -6925 \Delta r_{\text{OD}}(\text{Å})$ . Несколько раньше линейный характер этой зависимости был предсказан квантовохимически на основе *ab initio* расчётов 22 начальных конфигураций пентамера воды, полученных из расчётов Монте-Карло [16].

С учётом эффекта дейтерирования (коэффициент для отношения частот  $\nu_{\text{OH}} / \nu_{\text{OD}} = 1.36$ ) связь между  $\nu_{\text{OH}}$  и  $r_{\text{OH}}$ , следующая из [15], примет вид

$$\nu_{\text{OH}} = 3707 \text{ см}^{-1} - 9418(r_{\text{OH}} - r_u) \quad (2)$$

Это соотношение позволяет пересчитать распределения частот  $P(\nu_{\text{OH}}, T)$  в распределения длин гидроксильных связей  $P(r_{\text{OH}}, T)$ , рис. 4. Длина “свободной” ОН-группы,  $r_u$ , в формуле (2)

принята равной  $0.93 \text{ Å}$ , см. последний раздел статьи.

Ввиду линейности корреляции (2) с отрицательным знаком, полученные контуры по форме повторяют инвертированные слева направо частотные распределения  $P(\nu_{\text{OH}})$  с их уже упоминавшейся бимодальностью.

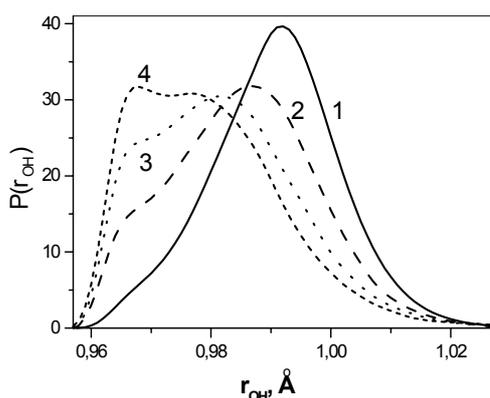


Рис.4. Вероятность встретить в жидкости гидроксильную группу молекулы воды с заданной равновесной длиной. Кривые 1-4: температуры от  $-40$  до  $+90$  °С, см. рис.2

Диапазон вариации равновесной длины ОН-связей в ансамбле молекул воды не столь велик: от  $0.95 \text{ Å}$  до  $1.03 \text{ Å}$ . Однако речь идёт 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 1-го

максимума экспериментальной функции радиального распределения, центрированного вблизи  $0.980 \text{ Å}$ , составляет от  $0.1$  до  $0.2 \text{ Å}$  [17]. С учётом динамических эффектов (колебания протонов), конечности аппаратной функции и возможного уширения в процессе преобразования Фурье это не противоречит вычисленной нами флуктуационной дисперсии *равновесных* длин ОН-связи порядка  $0.07 \text{ Å}$ .

Далее с вычисленными распределениями  $P(r_{\text{OH}}, T)$ , (см. рис. 4) можно повторить все те операции, которые были проделаны с распределениями частот  $P(\nu_{\text{OH}}, T)$ . Опуская для краткости аналоги рисунков 1-3, приведём

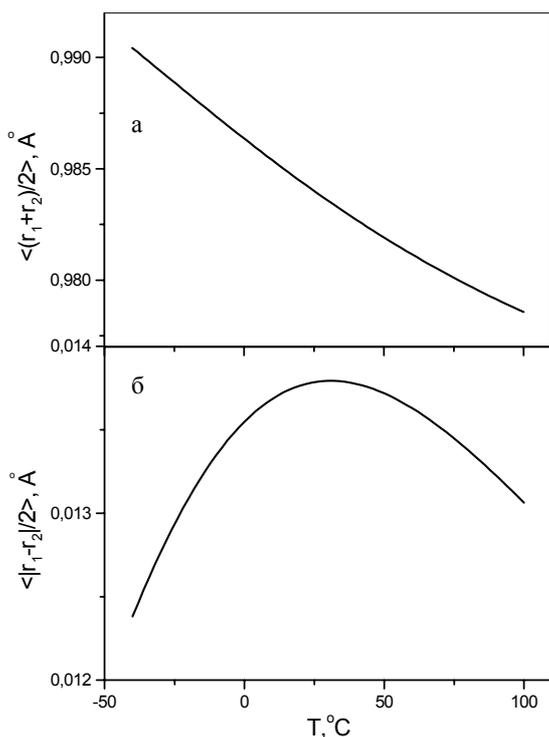


Рис.5. Температурная зависимость средней длины (а) и полуразности (б) длин двух ОН-групп «среднестатистической» молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

взамен этого суммарную зависимость от температуры основных параметров “среднестатистической” молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ : средней длины ОН-связей (рис.5 а) и среднего модуля их полуразности (рис.5 б). Первая величина с ростом температуры монотонно уменьшается от 0.990 Å до 0.978 Å, вторая имеет максимум 0.0138 Å вблизи 32°C. Между прочим, это означает, что в области температур существования живых организмов геометрия молекул воды в них максимально асимметрична.

Приведённая на рис.5 температурная зависимость средних характеристик равновесной конфигурации молекулы воды демонстрирует сравнительно малый масштаб их изменения. Однако оказывается, что учёт асимметрии молекул тем не менее приводит к вполне наблюдаемым эффектам и принципиальным изменениям в расчёте и интерпретации спектров чистых (не изотопно-разбавленных)  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Не приводя здесь их деталей, отметим лишь основные результаты. Первым нетривиальным следствием расчётов спектров “среднестатистической” молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  является то, что частоты синфазного (где волновые функции двух ОН-групп входят с одним знаком) и антифазного (они входят с противоположными знаками) колебаний расщеплены на гораздо большую величину, чем было бы для симметричной молекулы. Это объясняет существенно большую ширину спектров  $\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с НОД, где внутримолекулярная связь колебаний практически отсутствует. Вторым важным следствием асимметрии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкости является неожиданно большая интенсивность Ферми-дублета в ИК-поглощении, вызванная неравенством парциальных интенсивностей двух ОН-осцилляторов,  $I_x$  и  $I_y$ . Именно она ответственна за экспериментальное поглощение в области 3200-3300  $\text{см}^{-1}$ . При этом в изотропной составляющей комбинационного рассеяния низкочастотная полоса, возникающая вследствие резонанса Ферми, превалирует как в расчёте, так и в экспериментальных спектрах КР. Это является следствием перекачки в эту область интенсивности двух ОН-колебаний асимметричной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , а не одного симметричного колебания, как было бы в случае симметричной молекулы. Наконец, наиболее ярким (и принципиальным) отличием экспериментальных спектров жидкой воды от спектров симметричной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  является наличие контура антифазных колебаний с частотами выше 3500  $\text{см}^{-1}$  в изотропной компоненте КР. 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, расчёт спектров “среднестатистической” молекулы представляет собой грубую модель реальных спектров статистического ансамбля множества различающихся симметрией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкости, но гораздо менее грубую, чем обычно приводимый спектр для симметричной молекулы.

## ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

По данным многих авторов, наряду с корреляцией между  $\nu_{\text{OH}}$  и  $r_{\text{OH}}$  типа (2) существует и менее строгая корреляция между частотой  $\nu_{\text{OH}}$  и длиной водородного мостика  $R_{\text{O}\dots\text{O}}$ . Причиной большего разброса экспериментальных точек в этом случае является зависимость частоты  $\nu_{\text{OH}}$  (и энергии водородной связи) не только от длины Н-связи, но и от её 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 надёжности 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  $\nu_{\text{OH}}$  и  $R_{\text{O}\dots\text{O}}$  используем выражение, полученное в [18] на основе анализа структурных и спектроскопических данных:

$$\nu_{\text{OH}} = 3707 \text{ см}^{-1} - 2.222 \cdot 10^7 \exp(-3.925 R_{\text{O}\dots\text{O}} (\text{Å})) \quad (4)$$

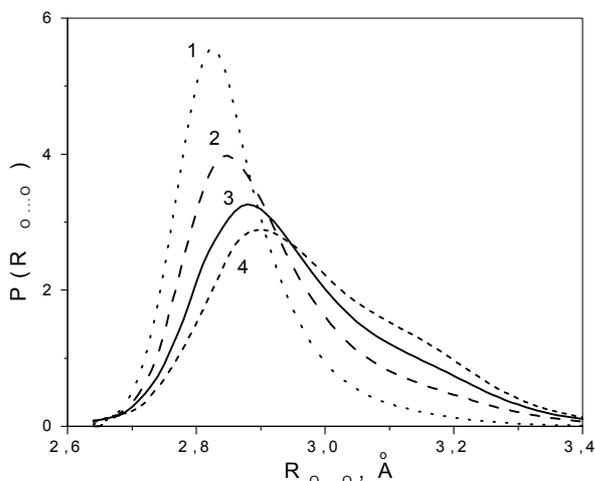


Рис.6. Радиальная функция распределения ближайших соседей  $P(R_{\text{O}\dots\text{O}})$  в жидкой воде, рассчитанная по формуле (3) из колебательных спектров. Кривая 1:  $-40^\circ\text{C}$ , 2:  $+10^\circ\text{C}$ , 3:  $+50^\circ\text{C}$ , 4:  $+90^\circ\text{C}$ .

Результаты изображены на рис. 6. Видно, что с повышением температуры от  $-40$  до  $90^\circ\text{C}$  максимум радиальной функции сдвигается к большим расстояниям, а сама она уширяется примерно в 2 раза. При этом в области  $R_{\text{O}\dots\text{O}} = 3.15 \text{ Å}$  при температурах выше  $45^\circ\text{C}$  возникает плечо, свидетельствующее о росте доли очень слабых водородных связей (хотя их общее количество остаётся достаточно малым). Для объяснения этого плеча можно предложить следующую гипотезу. Известно, что молекула воды в жидкости находится в окружении соседей, представляющем более или менее искажённую тетраэдрическую ячейку. С

повышением температуры средний размер такой ячейки растёт (см. рис. 6). Растёт и разность длин Н-связей, образуемых молекулой. При этом неизбежно возникают ячейки, характерный размер которых превышает средний. Ввиду нелинейной зависимости глубины потенциальной кривой водородной связи от её длины [19] при некотором предельном размере ячейки центральной молекуле более выгодным становится сместиться (“прилипнуть”) к одному из соседей, образовав, вместо четырёх равно слабых, одну оптимальную по геометрии

(сильную) водородную связь, а остальные – ещё более слабые. Последние, доля которых весьма мала, и дают вклад вблизи  $3.15 \text{ \AA}$ . Данные, изображённые на рис.6 (как и предыдущие) могут быть полезны для тестирования модельных потенциалов, используемых в Монте-Карло и МД компьютерном моделировании, причём (в отличие от них) не только мягких, с учётом внутримолекулярных степеней свободы молекулы воды, но и жёстких.

### ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ ДЛИН ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

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

$$r_{\text{OH}} = r_{\text{u}} + 2359.3 \exp(-3.925 R_{\text{O...O}}) \quad (5)$$

Если пренебречь изгибом водородного мостика и считать, что

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

то можно построить зависимость обеих ветвей межатомных расстояний кислорода и водорода ( $r_{\text{OH}}$  и  $r_{\text{H...O}}$ ) от  $R_{\text{O...O}}$ . Рис.7 демонстрирует удивительно хорошее согласие наших расчётов с

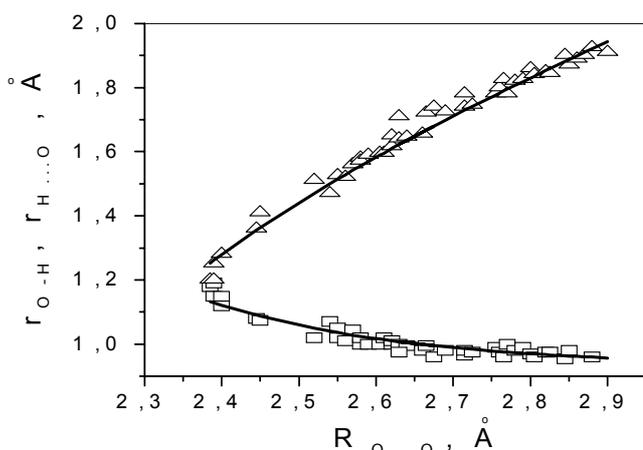


Рис.7. Зависимость длин химической (нижняя ветвь) и водородной (верхняя ветвь) связей от длины водородного мостика. Кривые – расчёт по формулам (5) и (5a), значки – нейтронографические данные для «обычных» водородных связей (в системах без сопряжения), взятые из [20].

недавно опубликованной коллекцией данных по рассеянию нейтронов [20], если принять  $r_{\text{u}} = 0.93 \text{ \AA}$ . Это значение несколько меньше длины ОН-связи молекулы воды в газе ( $0.957 \text{ \AA}$ ), что может быть вызвано влиянием внутреннего поля в конденсированной фазе [21]. Формулы (5) и (5a) не только количественно описывают усреднённое поведение экспериментальных точек на обеих ветвях, но и позволяют вычислить условия перехода от одной ветви к другой. Приравняв выражения (5) и (5a) 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  $R_{\text{O...O}} = 2.342 \text{ \AA}$ , что хорошо соответствует теоретическим представлениям [19].

Автор благодарен проф. Ю.И. Наберухину и д.х.н. Н.Л.Лаврику за плодотворные дискуссии и полезные замечания. Работа частично поддержана грантом РФФИ 01-03-32811.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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