

Д. Эйзенберг, В. Кауцман

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ

Перевод
с английского
А. К. ШЕМЕЛИНА

Под редакцией
чл.-кор. АН СССР
В. В. БОГОРОДСКОГО



ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ • ЛЕНИНГРАД • 1975

Книга является сводкой современных представлений о структуре воды с критическим и объективным анализом существующих теорий и предложений моделей строения воды во всех трех ее агрегатных состояниях. Авторы используют имеющиеся в их распоряжении экспериментальные данные по спектроскопии, электрическим, оптическим и другим свойствам воды и ее термодинамическим характеристикам. Широко привлекается математический аппарат.

Рассчитана на гидрологов, гидрофизиков, метеорологов, химиков.

Д. Эйзенберг, В. Кауцман

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ

Редактор *И. С. Якорь.*

Художник *Ю. Н. Васильев*

Техн. редактор *Г. В. Ивкова.*

Корректор *Г. С. Макарова*

Сдано в набор 19/IV 1975 г. Подписано к печати 5/IX 1975 г. Формат 60×90¹/₁₆, бум. тип. № 1. Печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 18,91. Тираж 3300 экз. Индекс ГЛ-93. Заказ № 233. Цена 2 руб.

Гидрометеониздат, 199053. Ленинград, 2-я линия, д. 23

Ленинградская типография № 8 Союзполнграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград, Прачечный пер., 6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Условные обозначения	5
1. МОЛЕКУЛА ВОДЫ	
1.1. Молекула воды (описание, основанное на экспериментальных данных)	7
1.1.1. Строение	—
1.1.2. Энергетика образования молекулы воды	8
1.1.3. Молекулярные параметры	10
1.1.4. Молекулярные колебания	12
1.1.5. Электрические свойства	17
1.1.6. Сравнение молекулярных энергий	22
1.2. Молекула воды (описание, основанное на теории)	25
1.2.1. Электростатические модели	—
1.2.2. Теория молекулярных орбиталей	27
1.2.3. Распределение электронной плотности	31
1.2.4. Точные волновые функции и расчет физических свойств	36
1.2.5. Распределение заряда: выводы	39
2. РЕАЛЬНЫЙ ПАР	
2.1. Силы, действующие между молекулами воды	41
2.1.1. Происхождение этих сил и их описание	—
2.1.2. Вириальные коэффициенты	54
2.1.3. Силы, действующие между молекулами воды: выводы	61
2.2. Термодинамические свойства	62
2.2.1. Соотношения давление—объем—температура	63
2.2.2. Тепловая энергия	68
3. ЛЕД	
3.1. Структура льда I	74
3.1.1. Положения атомов кислорода	—
3.1.2. Положения атомов водорода	77
3.1.3. Амплитуды тепловых колебаний	80
3.1.4. Структура льда I: выводы	—
3.2. Структура полиморфных льдов	82
3.2.1. Льды II, III и V	—
3.2.2. Льды VI, VII и VIII	90
3.2.3. Стеклообразный лед и лед Ic	92
3.2.4. Структурные характеристики полиморфных льдов: выводы	94
3.3. Термодинамические свойства	95
3.3.1. Фазовые соотношения	—
3.3.2. Тепловая энергия	100
3.3.3. Данные P — V — T льда I	105
3.4. Электрические свойства и самодиффузия	107
3.4.1. Диэлектрическая постоянная и дипольный момент	—
3.4.2. Диэлектрическая поляризация и релаксация	113
3.4.3. Электропроводность	120
3.4.4. Самодиффузия	122
3.5. Спектроскопические свойства	123
3.5.1. Колебательный спектр льда I	—

3.5.2. Колебательный спектр полиморфных льдов	137
3.5.3. Ядерный магнитный резонанс	140
3.6. Водородные связи	142
3.6.1. Экспериментальная величина энергии водородной связи	—
3.6.2. Потенциальные функции молекул, соединенных водородными связями	146
3.6.3. Теоретическое описание водородной связи во льду	148
3.6.4. Свойства льда, определяемые водородными связями: выводы	152

4. СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ВОДЫ

4.1. Введение	154
4.1.1. Значение термина «структура», применяемого к жидкой воде	—
4.1.2. Структура жидкости и экспериментальные методы	158
4.2. Дифракция рентгеновских лучей	159
4.2.1. Радиальные функции распределения	—
4.2.2. Интерпретация радиальной функции распределения на основе V-структур	166
4.3. Термодинамические свойства	173
4.3.1. Тепловая энергия	174
4.3.2. Соотношения давление—объем—температура	184
4.4. Статическая диэлектрическая постоянная и химический сдвиг ядерного магнитного резонанса	191
4.4.1. Статическая диэлектрическая постоянная	—
4.4.2. Химический сдвиг ЯМР	196
4.5. Оптические свойства	199
4.5.1. Показатель преломления	—
4.5.2. Рассеяние света	202
4.6. Свойства, зависящие от скорости молекулярных перемещений	207
4.6.1. Диэлектрическая релаксация	208
4.6.2. Релаксация ядерного магнетизма	216
4.6.3. Самодиффузия	219
4.6.4. Вязкость	224
4.6.5. Ионная диссоциация и миграция	225
4.6.6. Молекулярные перемещения: выводы	228
4.7. Колебательная спектроскопия	230
4.7.1. Идентификация спектральных полос	—
4.7.2. Валентные полосы O—H и O—D	235
4.7.3. Межмолекулярные колебания	246
4.7.4. Обертоны и сложные полосы	249
4.8. Структура воды: выводы, основанные на свойствах воды	250
4.8.1. Проблемы описания свойств воды на основе водородных связей	—
4.8.2. V-структура воды: выводы	254
4.8.3. D-структура воды: выводы	256

5. МОДЕЛИ ЖИДКОЙ ВОДЫ

5.1. Модели малых агрегатов	259
5.2. Смешанные модели и модели пустот	—
5.2.1. Основные предпосылки	—
5.2.2. Еще раз о некоторых моделях	261
5.2.3. Соответствие смешанных моделей экспериментальным данным	266
5.3. Модели искаженных водородных связей	268
Список литературы	271

Вода является одним из наиболее распространенных соединений на поверхности Земли и входит в качестве основного компонента во все живые организмы. Так, например, только океаны содержат $1.4 \cdot 10^{24}$ г воды, или приблизительно 320 000 000 миль³. Внутри твердых пород Земли содержится $0.8 \cdot 10^{24}$ гидратированной воды. В человеческом теле она составляет приблизительно 65% его веса, а в некоторых тканях, таких, как мозг и легкие, — около 80%.

При написании этой книги наша цель состояла в систематическом рассмотрении многочисленной литературы о воде, содержащей наиболее важные и надежные данные об этом веществе, и изложении теорий, которые эффективно устанавливают наиболее полное соответствие между этими данными. При этом мы не стремились к краткому изложению этих данных подобно тому, как это сделал Дорси [86]. Вместо этого мы попытались установить связь свойств воды с ее структурой. Некоторые из этих свойств, такие, как теплопроводность и поверхностное натяжение, не рассматриваются в книге, потому что они мало способствуют нашему пониманию структуры жидкости. Другие свойства (инфракрасные и рамановские спектры) рассмотрены детально, так как они вносят существенный вклад в наше понимание структуры льда и жидкой воды. Хотя некоторые данные о растворах электролитов и неэлектролитов несомненно полезны для понимания структуры воды, мы не рассматриваем обширную литературу, относящуюся к этому разделу.

Сознавая, что ученые многих областей науки интересуются водой, мы включили в книгу некоторые основные представления физической химии, необходимые для понимания ряда изложенных проблем.

В процессе работы над рукописью книги мы имели удовольствие обсуждать многие интересные вопросы о воде с большим числом друзей и коллег. Выразить благодарность каждому из них не представляется возможным, тем не менее мы хотим особо поблагодарить проф. С. И. Чана, проф. К. А. Коулсона, проф. Р. Е. Диккерсона, проф. Б. Камба, д-ра Дж. Дж. Козака, проф. Р. М. Питцера, д-ра Л. Салема и д-ра Ж. Е. Уэлрафена. Мы хотим также поблагодарить Люси Эйзенберг за множество полезных редакторских советов.

Давид Эйзенберг
Вальтер Кауцман

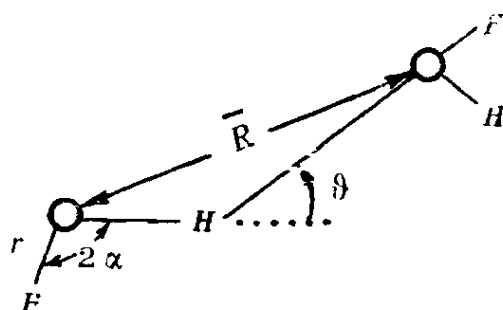
Июнь 1968 г.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — свободная энергия Гельмгольца
 $\text{\AA}$ — ангстрем ($\text{\AA}=10^{-8}$ см)
 c_p — теплоемкость при постоянном давлении
 c_v — теплоемкость при постоянном объеме
 $c^\uparrow$ — скорость света
 D — коэффициент самодиффузии
 D — дебай, единица дипольного момента молекулы ($D=1 \cdot 10^{-18}$ единиц СГС)
 E — внутренняя энергия
 e — заряд протона
 e — основание натурального логарифма, $e=2,71828$
 эл. ед. — электростатическая единица заряда
 эн. ед. — единица измерения энтропии, кал/(моль $\cdot$ $^\circ\text{C}$)
 эм. с. ед. — электромагнитная система единиц
 G — свободная энергия Гиббса
 g — корреляционный параметр Кирквуда
 H — энтальпия
 h — постоянная Планка
 I — момент инерции
 k — постоянная Больцмана. Различные константы силы
 кбар. — 10^9 дин/см ^{2} = 986,9 атм.
 m — молекулярный дипольный момент в конденсированной фазе
 N — число Авогадро
 N^* — число молекул в единице объема
 n — показатель преломления
 P — давление
 Q — квадрупольный момент
 R — газовая постоянная
 S — энтропия
 T — температура в К
 t — температура в $^\circ\text{C}$. Время
 U — потенциальная энергия
 V — молярный объем
 v — колебательное квантовое число
 V — электростатический потенциал
 X_A — мольная доля компонента А

α — молекулярная поляризуемость
 β — коэффициент объемного расширения
 γ_a — коэффициент адиабатической сжимаемости
 γ_T — коэффициент изотермической сжимаемости
 δ — химический сдвиг
 ϵ — диэлектрическая постоянная
 ϵ_0 — статическая диэлектрическая постоянная
 ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная
 η — коэффициент вязкости
 k — ток прямой проводимости
 μ — дипольный момент изолированной молекулы
 ν — колебательная мода или частота
 ρ_0 — объемная плотность
 $\rho(\bar{R})$ — локальная плотность
 τ_n — времена релаксации движений молекул воды [см. п. 4.1.1]
 τ_k — время диэлектрической релаксации
 χ — магнитная восприимчивость
 ψ — молекулярная орбиталь
 Ψ — молекулярная волновая функция

Обозначения, относящиеся к молекуле воды и водородной связи



$\bar{r}$ — длина связи О—Н
 2α — угол связи Н—О—Н
 $\bar{R}$ — расстояние между ядрами атомов кислорода соседних молекул воды
 $180^\circ - \theta$ — угол водородной связи

1. МОЛЕКУЛА ВОДЫ

Для того чтобы объяснить свойства пара, льда и жидкой воды, мы должны иметь представление о молекуле воды. В этой главе мы описываем единичную молекулу воды двумя дополняющими друг друга способами: сначала исходя из свойств, которые установлены с помощью экспериментальных исследований, а затем в терминах свойств, выводимых из электронной теории химической связи. Первая группа свойств основана на измерениях, выполненных с парообразной водой при достаточно низких давлениях или при высоких температурах для того, чтобы быть уверенными в том, что взаимодействия между молекулами в значительной мере отсутствуют. Эти свойства связаны, например, с относительными положениями ядер и полярностью молекулы как целого, но они не дают большой информации о распределении электронного заряда в пределах молекулы. Следовательно, для получения более детальной картины молекулы воды мы должны обратиться к описанию, даваемому теорией. Оно содержит такие детали, как форма облака электронного заряда молекулы воды и характер тех распределений заряда, которые вносят наибольший вклад в общую полярность молекулы. Конечно, разделение этих взаимозависимых описаний является искусственным, но оно применяется для того, чтобы подчеркнуть, какая часть нашего представления о воде основана на экспериментальных данных и какая часть основана на разумных и строгих моделях молекулы воды.

1.1. Молекула воды (описание, основанное на экспериментальных данных)

1.1.1. Строение. В 1780 г. Кавендиш и Лавуазье экспериментально установили, что вода состоит из кислорода и водорода. Хотя Кавендиш располагал достаточными данными для доказательства, что два объема водорода взаимодействуют с одним объемом кислорода, он не сделал этого. Последнее было выполнено в 1805 г. Гей-Люссаком и Гумбольдтом. В 1842 г. Думас определил, что отношение весов водорода и кислорода в воде составляет 2 : 16.

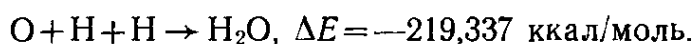
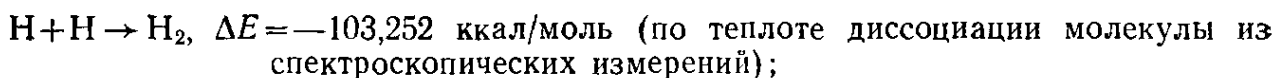
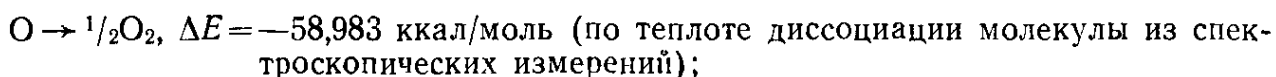
После открытия стабильных изотопов кислорода в 1929 г. и дейтерия в 1932 г. стало очевидно, что естественная вода является смесью нескольких видов воды с различным молекулярным весом. В настоящее время известно три изотопа водорода [^1H , ^2H (дейтерий) и ^3H (третий)] и шесть изотопов кислорода (^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O) [323]. Третий является радиоактивным изотопом с периодом полураспада 12,5 лет. Изотопы ^{14}O ,

^{15}O и ^{19}O также радиоактивны, но имеют короткое время полураспада и не встречаются в природной воде в значительных количествах.

Относительная распространенность стабильных изотопов воды была обсуждена Шатенштейном с сотрудниками [323]. Содержание этих изотопов в природной воде зависит от ее происхождения. В то же время возможные изменения в распространенности воды с изотопным составом H_2^{18}O , H_2^{17}O и HDO находятся в пределах соответственно 0,20, 0,04 и 0,03%. Так как приготовление чистой воды с изотопным составом H_2^{16}O является очень трудной процедурой, то фактически все экспериментальные измерения были проведены с природной водой.

Следует сказать несколько слов о терминологии, используемой в этой книге. Термин «вода» относится либо к H_2O во всех ее фазах, либо просто к жидкой H_2O , согласно контексту. Понятие «лед» обозначает любую твердую фазу H_2O , не обязательно совпадающую с обычным льдом I. Термины «пар» и «водяной пар» используются как взаимозаменяемые для газообразной воды. Термин «тяжелая вода» используется для D_2O .

1.1.2. Энергетика образования молекулы воды. Предположим, что два атома водорода и один атом кислорода медленно приближают друг к другу (все в основных электронных состояниях), чтобы образовать молекулу воды в ее электронном, колебательном и трансляционном, основном, состоянии (т. е. осуществляется процесс, который имеет место при 0 К). В этой гипотетической реакции изменение энергии, называемое энергией образования молекулы воды при 0 К, определяется следующей комбинацией термохимических и спектроскопических данных [365]:



При этом знак минус означает, что образование молекулы сопровождается общим уменьшением энергии. Рассматриваемая реакция происходит при 0 К, поскольку при любой более высокой температуре энергия образования молекулы воды будет еще более отрицательной благодаря различию комбинируемых трансляционных энергий атомов и суммарных вращательных и трансляционных энергий молекулы. Кроме того, теплота, необходимая для образования молекул, измеряется, как правило, при постоянном давлении и фактически является энтальпией образования. Энтальпия образования воды при данной температуре имеет несколько более отрицательную величину, чем соответствующая

энергия образования воды, благодаря дополнительному члену давление—объем. Энтальпия образования воды при 25° С равна —221,54 ккал/моль (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Энергии, связанные с образованием молекулы воды (ккал/моль)

(1) Энергия образования молекулы воды из атомов водорода и кислорода при 0 К	—219,34 [365]
(2) Колебательная энергия при 0 К	13,25 (см. п. 1.1.4)
(3) Энергия электронной связи [(1)—(2)]	—232,59
(4) Энтальпия образования при 25° С	—221,54 [365]
(5) Энергия связи О—Н при 0 К [$\frac{1}{2} \times (1)$]	109,7
(6) Энергия диссоциации связи Н—О	101,5 [62]
(7) Энергия диссоциации связи Н—ОН [(1)—(6)]	117,8

Энергия электронной связи молекулы воды равна разности энергии молекулы с ее неподвижными ядрами и суммы энергий ее атомов и несколько больше энергии образования молекулы воды при 0 К. Последнее вызвано тем, что даже при 0 К молекула сохраняет остаточную колебательную энергию — энергию при нулевой точке, которая не входит в энергию образования молекулы воды в соответствии с ее определением, данным в этой книге. Энергию при нулевой точке оценивают по спектроскопическим данным (см. п. 1.1.4); при вычитании ее из энергии образования молекулы воды при 0 К получают энергию электронной связи (табл. 1.1).

Поскольку вода имеет две связи О—Н, энергия связи О—Н равна половине энергии образования молекулы (109,7 ккал/моль при 0 К). Величиной, тесно связанной с энергией связи О—Н, является энергия диссоциации, определяемая как энергия разрыва связи О—Н при 0 К. Любопытно, что ни одна из связей О—Н молекулы воды не имеет энергии диссоциации, равной энергии связи О—Н. Коттрелл [62], обобщив экспериментальные данные, пришел к заключению, что наиболее точное значение энергии диссоциации связи Н—О на Н и О равно $101,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Поскольку любая энергия должна сохраняться, сумма энергий диссоциации двух связей молекулы воды равна энергии ее образования, и, следовательно, энергия диссоциации связи Н—ОН на Н и ОН равна 117,8 ккал/моль.

Полинг [276] объяснил неравенство этих двух энергий диссоциации следующим образом: диссоциация второй связи О—Н позволяет атому кислорода осуществлять энергетически благоприятную электронную перестройку за счет уменьшения величины второй энергии диссоциации. Когда вторая связь О—Н разрывается, образующийся атом кислорода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^4$. Состояние Расселл—Саундерса, соответствующее этой конфигурации, обозначаемое как ^3P , стаби-

лизируется путем резонанса двух неспаренных электронов. Полинг рассчитал, что энергия стабилизации составляет около 17,1 ккал/моль. Таким образом, если вторая диссоциация приводит к появлению атома кислорода в его валентном состоянии, а не в более стабильном состоянии ^3P , то соответствующая энергия диссоциации составит $101,5 + 17,1 = 118,6$ ккал/моль. Эта величина, по существу, равна энергии первой диссоциации.

1.1.3. Молекулярные параметры. Длина связей и угол связи молекулы воды определены с высокой степенью точности из колебательно-вращательного спектра нормального и изотопного водяного пара [19, 76, 84, 153 и др.]. Остановимся на результатах этих определений (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Молекулярные параметры изотопных молекул D_2O , H_2O и HDO [19]

	Молекула		
	D_2O	H_2O	HDO
Момент инерции, $I_e^{x*} \cdot 10^{-40}$ г · см ²	5,6698	2,9376	4,2715
I_e^{z*}	3,8340	1,9187	3,0654
I_e^{y*}	1,8384	1,0220	1,2092
Длина связи, $\bar{r}_e \cdot 10^{-8}$ см	0,9575	0,95718	0,9571
Угол связи, $2\alpha_e^\circ$	104,474	104,523	104,529

Примечание. Ось x^* проходит через центр масс молекулы и перпендикулярна плоскости молекулы. В молекулах H_2O и D_2O ось z^* — биссектриса угла связи в плоскости молекулы, а ось y^* перпендикулярна двум другим осям. В молекуле HDO оси z^* и y^* поворачиваются вокруг оси x^* на угол $21,09^\circ$. Индекс e обозначает, что соответствующая величина относится к равновесному состоянию (безколебательному и невращательному).

Ядра атомов в молекуле воды образуют равнобедренный треугольник с тупым углом при атоме кислорода. Данные, помещенные в табл. 1.2, относятся к равновесному состоянию молекулы — гипотетическому состоянию, в котором молекула не колеблется и не вращается, т. е. отсутствует даже колебательная энергия в нулевой точке. Фиктивное состояние равновесия допустимо, поскольку средние значения молекулярных размеров незначительно зависят от колебательного и вращательного состояний молекулы. При производстве точных измерений эта зависимость является небольшой, но существенной. Оси x^* , z^* и y^* параллельны соответственно осям x , z и y (рис. 1.2 а), но имеют начало в центре тяжести молекулы, а не на ядре атома кислорода. Заметим, что наибольший момент

инерции наблюдается при вращении вокруг оси x^* , а наименьший — вокруг оси y^* .

Равновесные длины связей и углы связей трех изотопных молекул очень близки по значениям. Этот результат находится в соответствии с приближением Борна—Оппенгеймера, которое предполагает, что электронная структура молекулы не зависит от массы ее ядер. Неопределенность значений величины $\bar{r}_e$ равна $\pm 0,0003 \cdot 10^{-8}$ см, а величины $2\alpha_e$ составляет $\pm 0,05^\circ$ [19]. При этом предполагается, что наилучшие значения равновесных размеров следующие: $\bar{r}_e = 0,9572 \cdot 10^{-8}$ см и $2\alpha_e = 104,52^\circ$.

Как упоминалось выше, размеры молекулы воды зависят от ее квантового состояния, но мало зависят от колебательных состояний. Для каждого колебательного состояния молекулярные размеры могут быть описаны с помощью трех «эффективных моментов инерции» [153]. Дарлинг и Деннисон [79], используя несколько менее точные данные, чем современные, получили следующие выражения для эффективных моментов инерции молекулы воды как функций ее колебательных состояний:

$$I_{x^*} \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 = 2,9436 + 0,0611 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + 0,03885 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,0441 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right), \quad (1.1a)$$

$$I_{z^*} \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 = 1,9207 + 0,0398 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - 0,0249 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,0077 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right), \quad (1.1б)$$

$$I_{y^*} \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 = 1,0229 + 0,0213 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - 0,1010 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,0486 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right). \quad (1.1в)$$

Здесь v_1 , v_2 и v_3 — квантовые числа трех нормальных мод колебаний (см. п. 1.1.4).

На более высоких вращательных уровнях молекула воды испытывает значительное центробежное искажение и ее размеры существенно отличаются от размеров, характерных для равновесного состояния. Например, для уровня, соответствующего вращательному квантовому числу $I=11$, угол связи может уменьшаться на $5,58^\circ$, а длина связи увеличиваться на $0,006 \times 10^{-8}$ см [153]. Эти искажения связаны с подуровнем, на котором молекула вращается вокруг оси y^* .

Хотя в настоящее время мало данных об электронных возбужденных состояниях молекулы воды, несомненно, что молекулярные размеры в этих состояниях отличаются от молекулярных размеров в основном состоянии. При исследовании электронных возбужденных состояний, связанных с полосами 1240 и 1219 Å в вакуумной ультрафиолетовой области спектра паров воды [15], было найдено, что в возбужденном состоянии,

соответствующем полосе спектра 1240 Å, длина связи О—Н увеличивается на $0,065 \pm 0,010$ Å, а угол связи Н—О—Н на $5,2 \pm 1,8^\circ$. В другом возбужденном состоянии длина связи О—Н увеличивается на $0,067 \pm 0,010$ Å, а угол связи Н—О—Н на $8,5 \pm 1,8^\circ$.

До сих пор мы интересовались относительными положениями атомных ядер в молекуле воды. Некоторые сведения о средних положениях электронов по отношению к ядрам можно также получить в результате экспериментов. По магнитным и спектроскопическим данным можно определить величину $\langle \Psi^0 | \sum_i r_i^2 | \Psi^0 \rangle$, где

Ψ^0 — электронная волновая функция основного состояния молекулы, а r_i^2 — квадрат расстояния i -того электрона от центра масс молекулы. Величина $\langle \Psi^0 | \sum_i r_i^2 | \Psi^0 \rangle$, которую обозначим че-

рез $\langle r^2 \rangle$, представляет среднее значение квадрата электронного расстояния от центра масс молекулы. Для молекулы воды $\langle r^2 \rangle$ равно $5,1 \pm 0,7 \cdot 10^{-16}$ см² [98].

1.1.4. Молекулярные колебания.

Ядра молекул вдали от фиксированных положений по отношению друг к другу находятся в непрерывном колебательном состоянии даже при 0 К.

Важная особенность этих колебаний в том, что они могут быть описаны ограниченным числом основных колебаний, известных как нормальные моды. Напомним, что нормальной модой называется колебание, при котором все

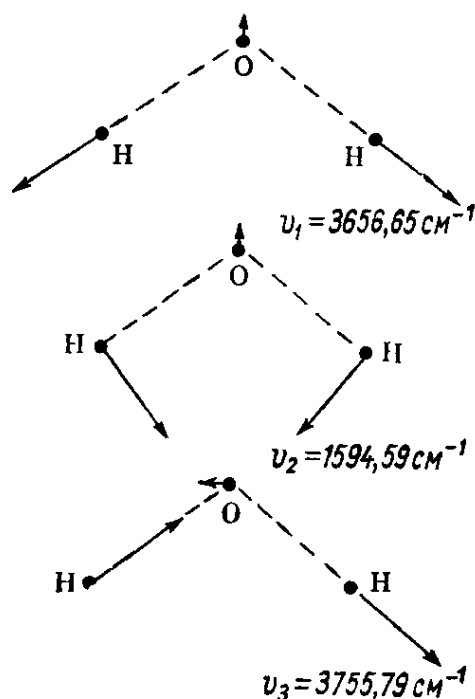


Рис. 1.1. Нормальные моды колебания H_2O [239].

Если стрелки даны в том же масштабе, что и длины связей, они будут составлять только часть длины, характерной для молекулы в ее основном колебательном состоянии.

ядра осциллируют с одинаковой частотой и в одной фазе. Молекула воды имеет три нормальные моды, и каждое возможное колебание этой молекулы может быть описано как суперпозиция этих трех мод.

Так как движение ядер при колебаниях ν_1 и ν_3 (рис. 1.1) происходит почти вдоль направления связей О—Н, эти моды обычно называются колебаниями растяжения связи О—Н или валентными колебаниями связи О—Н. Аналогично, поскольку ядра Н при колебании типа ν_2 движутся в направлениях, почти перпендикулярных связям О—Н, мода ν_2 называется деформационным колебанием связи Н—О—Н или колебанием изгиба связи Н—О—Н. Действительно, мода ν_1 содержит малую величину изгиба связи Н—О—Н, а мода ν_2 отвечает малой величине растяжения О—Н. Мода ν_3 называется асимметричным колебанием растяжения или асимметричным валентным колебанием, в отличие от симметричного валентного колебания ν_1 .

Переход молекулы воды из ее основного колебательного состояния в возбужденное, описываемое с помощью моды ν_2 , соответствует инфракрасной полосе поглощения $1594,59 \text{ см}^{-1}$. При этом переходе квантовое число ν_2 , характеризующее моду ν_2 , изменяется от 0 до 1, в то время как квантовые числа ν_1 и ν_3 , характеризующие моды ν_1 и ν_3 , остаются равными нулю. Точно так же переход молекулы воды из ее основного колебательного состояния в состояние, при котором возбуждена только первая нормальная мода (состояние с квантовыми числами $\nu_1=1$, $\nu_2=0$ и $\nu_3=0$), соответствует полосе поглощения $3656,65 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Наблюдаемые колебательные полосы спектра изотопных молекул D_2O , H_2O и HDO ¹

Квантовые числа возбужденных состояний ²			Частота полос спектра молекул поглощения, см^{-1}		
ν_1	ν_2	ν_3	D_2O	H_2O	HDO
0	1	0	1178,33	1594,59	1402,20
1	0	0	2671,46	3656,65	2726,73
0	0	1	2788,05	3755,79	3707,47
0	2	0	—	3151,4	2782,16
0	1	1	3956,21	5332,0	5089,59
0	2	1	5105,44	6874	6452,05
1	0	1	5373,98	7251,6	6415,64
1	1	1	6533,37	7807,05	—
2	0	1	7899,80	10613,12	—
0	0	3	—	11032,36	—

¹ Данные о D_2O и HDO и первых трех строк о H_2O взяты у Бенедикта и других [19], остальные — у Герцберга [153].

² В каждом случае наиболее низкий уровень соответствует основному состоянию, для которого все три квантовых числа равны нулю.

По данным табл. 1.3 видно, что менее интенсивные полосы поглощения смещаются в зеленую часть видимого спектра и объясняют, по крайней мере частично, голубой цвет воды.

Простое выражение, содержащее девять эмпирических констант, описывает частоты колебательных переходов довольно строго. Обозначим через $G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ энергию, превышающую бесколебательное равновесное состояние с квантовыми числами ν_1 , ν_2 и ν_3 . Тогда

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{k>i}^3 x_{ik} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right), \quad (1.2)$$

где суммирование производится по нормальным модам. Здесь член ω_i , обычно называемый гармоническими частотами,— частоты, с которыми молекула могла бы колебаться, если бы ее колебания были идеально гармоническими (см ниже); x_i —ангармоническая константа, она описывает влияние на колебательные частоты отклонений от чисто гармонической формы колебаний.

Частота перехода между любыми двумя колебательными состояниями может быть получена из уравнения (1.2), а константы — из табл. 1.4. Например, частота ν_1 перехода из основ-

Таблица 1.4

Колебательные константы изотопных молекул D_2O , H_2O и HDO в уравнении (1.2) [19]

Гармонические частоты	Молекула		
	D_2O	H_2O	HDO
ω_1	2763,80 *	3832,17	2824,32
ω_2	1206,39	1648,47	1440,21
ω_3	2888,78	3942,53	3889,84
ω_{11}	-22,58	-42,576	-43,36
ω_{22}	-9,18	-16,813	-11,77
ω_{33}	-26,15	-47,566	-82,88
ω_{12}	-7,58	-15,933	-8,60
ω_{13}	-87,15	-165,824	-13,14
ω_{23}	-10,61	-20,332	-20,08

* Эта величина имеет исправленное значение по сравнению с величиной в работе [19] (см. также [202]).

ного состояния в состояние, в котором $\nu_1=1$, $\nu_2=0$ и $\nu_3=0$, составляет

$$\nu_1 = G(1, 0, 0) - G(0, 0, 0) = \omega_1 + 2x_{11} + \frac{1}{2}x_{12} + \frac{1}{2}x_{13}. \quad (1.3a)$$

Аналогично

$$\nu_2 = G(0, 1, 0) - G(0, 0, 0) = \omega_2 + 2x_{22} + \frac{1}{2}x_{12} + \frac{1}{2}x_{23}, \quad (1.3б)$$

и

$$\nu_3 = G(0, 0, 1) - G(0, 0, 0) = \omega_3 + 2x_{33} + \frac{1}{2}x_{13} + \frac{1}{2}x_{23}. \quad (1.3в)$$

Заметим, что ангармонические константы отрицательны. Это означает, что более высокие уровни колебательной энергии находятся несколько ближе друг к другу по сравнению со случаем чисто гармонических молекулярных колебаний.

Уравнение (1.2) дает также выражение энергии колебания в нулевой точке, т. е.

$$G(0, 0, 0) = \frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + \frac{1}{4} (x_{11} + x_{22} + x_{33} + x_{12} + x_{13} + x_{23}). \quad (1.4)$$

При подстановке константы из табл. 1.4 в уравнение (1.4) получаем, что энергия в нулевой точке молекулы H_2O равна $4634,32 \text{ см}^{-1}$, или $13,25 \text{ ккал/моль}$, а энергии в нулевых точках молекул D_2O и HDO составляют соответственно $3388,67$ и $4032,23 \text{ см}^{-1}$.

Формы колебаний молекулы и, следовательно, частоты соответствующих полос спектра поглощения зависят от изменения потенциальной энергии молекулы в процессе колебания. Это означает, что спектр молекулы содержит много информации о функции потенциальной энергии, которая описывает эти колебания. Процедура получения этой информации очень сложна, поэтому, как правило, необходимы упрощающие предположения [239, 394]. Обычно делается предположение, называемое гармоническим приближением, что сила, стремящаяся восстановить длину и угол связи молекул к их равновесным значениям, пропорциональна отклонению от этого значения. Используя гармоническое приближение, потенциальная энергия молекулы воды может быть выражена как [84]

$$2\Delta U = k_r (\Delta \bar{r}_1^2 + \Delta \bar{r}_2^2) + k_\alpha (\bar{r}_e \Delta \alpha)^2 + 2k_{r_r} \Delta \bar{r}_1 \Delta \bar{r}_2 + + 2k_{r_\alpha} (\bar{r}_e \Delta \alpha) (\Delta \bar{r}_1 + \Delta \bar{r}_2), \quad (1.5)$$

где ΔU — изменение потенциальной энергии в эргах, $\Delta \alpha$ — изменение угла связи H—O—H в радианах и $\bar{r}_e$ — равновесное расстояние O—H . Члены k — константы силы, имеющие такие величины (в единицах $\cdot 10^5 \text{ дин/см}$): $k_r = 8,454$, $k_{r_r} = -0,101$, $k_\alpha = 0,761$, $k_{r_\alpha} = 0,228$.

Функция (1.5) позволяет вычислить приблизительное увеличение энергии при любом искажении равновесной конфигурации молекулы воды. Отметим, что третий член правой части уравнения (1.5) показывает, что изменения длин двух связей O—H не вызывают независимых влияний на потенциальную энергию молекулы. Отсюда, если одна из двух связей O—H растягивается, то вследствие отрицательного знака у параметра k_{r_r} требуется меньше энергии на растяжение второй связи на данную величину. Положительный знак у величины k_{r_α} в четвертом

¹ Вычислены Кучитсу и Морино [202] на основании более точных данных, чем имевшиеся у Деннисона [84].

члене правой части уравнения (1.5) означает, что требуется больше энергии на растяжение связи О—Н при увеличении угла этой связи, а если одна или обе связи О—Н растягиваются, то требуется больше энергии, чтобы увеличить угол связи [239].

Объяснение знаков у констант силы $k_{rr'}$ и $k_{r\alpha}$ может быть найдено в гибридной природе связей О—Н (см. п. 1.2.26). По мере увеличения угла связи Н—О—Н p -характер связей О—Н уменьшается и, следовательно, длины этих связей стремятся также уменьшиться. Это обстоятельство объясняет положительный знак у параметра $k_{r\alpha}$. Подобно этому, при растяжении связи О—Н усиливается ее p -характер, что влияет на p -характер другой связи О—Н. Следовательно, увеличение длины одной из связей О—Н способствует увеличению длины другой и поэтому параметр $k_{rr'}$ имеет отрицательный знак.

Потенциальные функции, более детально описывающие колебания молекулы воды, были предложены несколькими авторами [202, 203, 271, 286]. Эти функции содержат члены, пропорциональные третьей и четвертой степеням ядерных смещений, дополнительно к членам в уравнении (1.5), и учитывают ангармоничность колебаний. Функция Кучитсу и Морино [203], подобно уравнению (1.5), имеет в качестве независимых переменных параметры $\Delta\alpha$, $\Delta\bar{r}_1$ и $\Delta\bar{r}_2$ и может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} 2\Delta U = & 2\Delta U^0 + \frac{2}{\bar{r}_e} \left\{ k_{rrr} (\Delta\bar{r}_1^3 + \Delta\bar{r}_2^3) + k_{rrr'} (\Delta\bar{r}_1 + \Delta\bar{r}_2) \Delta\bar{r}_1 \Delta\bar{r}_2 + \right. \\ & + k_{rr\alpha} (\Delta\bar{r}_1^2 + \Delta\bar{r}_2^2) \bar{r}_e \Delta\alpha + k_{rr'\alpha} \Delta\bar{r}_1 \Delta\bar{r}_2 \bar{r}_e \Delta\alpha + k_{r\alpha\alpha} (\Delta\bar{r}_1 + \Delta\bar{r}_2) \bar{r}_e^2 \Delta\alpha^2 + \\ & + k_{\alpha\alpha\alpha} \bar{r}_e^3 \Delta\alpha^3 \left. \right\} + \frac{2}{\bar{r}_e^2} \left\{ k_{rrrr} (\Delta\bar{r}_1^4 + \Delta\bar{r}_2^4) + k_{rrrr'} (\Delta\bar{r}_1^2 + \Delta\bar{r}_2^2) \Delta\bar{r}_1 \Delta\bar{r}_2 + \right. \\ & + k_{rrr'\bar{r}} \Delta\bar{r}_1^2 \Delta\bar{r}_2^2 + k_{rr\alpha\alpha} (\Delta\bar{r}_1^2 + \Delta\bar{r}_2^2) \bar{r}_e^2 \Delta\alpha^2 + \\ & + k_{rr'\alpha\alpha} \Delta\bar{r}_1 \Delta\bar{r}_2 \bar{r}_e^2 \Delta\alpha^2 + k_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \bar{r}_e^4 \Delta\alpha^4 \left. \right\}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

где $2\Delta U^0$ — правая часть уравнения (1.5), а коэффициенты k — константы силы более высокого порядка (в ед. $\cdot 10^5$ дин/см):

$$\begin{aligned} k_{rrr} &= -9,55 \pm 0,06, & k_{rrrr} &= 15,4 \pm 0,3, \\ k_{rrr'} &= -0,32 \pm 0,16, & k_{rrrr'} &= 0,18 \pm 0,6, \\ k_{rr\alpha} &= 0,16 \pm 0,03, & k_{rrr'\bar{r}} &= 1,3 \pm 1,1, \\ k_{rr'\alpha} &= -0,66 \pm 0,01, & k_{rr\alpha\alpha} &= -1,7 \pm 0,8, \\ k_{r\alpha\alpha} &= 0,15 \pm 0,20, & k_{rr'\alpha\alpha} &= -0,5 \pm 1,7, \\ k_{\alpha\alpha\alpha} &= -0,14 \pm 0,01, & k_{\alpha\alpha\alpha\alpha} &= 0,0 \pm 0,2 \end{aligned}$$

они определяются с помощью ангармонических констант табл. 1.4 и констант колебательно-вращательного взаимодействия для воды [19].

В заключение напомним, что измерения дифракции электронов дали некоторую дополнительную информацию о колебаниях молекулы воды и показали [324], например, что средние значения квадратного корня из амплитуд колебаний H_2O и D_2O в их основных колебательных состояниях равны соответственно 0,067 и 0,056 Å.

1.1.5. Электрические свойства. Поскольку такие электрические свойства, как дипольный и квадрупольный моменты, являются полезными характеристиками распределения заряда молекулы, а также при описании электрического поля вокруг нее, рассмотрим электрические свойства молекулы воды и обсудим содержащуюся в них информацию о распределении заряда в молекуле [см. также п. 1.2.1 и 2.1.1].

Явное наличие постоянного дипольного момента у молекулы воды дает структурную информацию о молекуле — указывает на отсутствие молекулярного центра симметрии. Таким образом, надежно установленный постоянный дипольный момент воды исключает возможность линейной структуры связи H—O—H , что согласуется с величиной угла связи H—O—H , равной $104,5^\circ$ и полученной из вращательно-колебательного спектра.

Наиболее достоверная величина постоянного электрического дипольного момента $\mu = 1,84(\pm 0,02) \cdot 10^{-18}$ эл. ед. см [233]. При определении более точных его значений ($1,834 \cdot 10^{-18}$ эл. ед. см) [241, 314] был использован метод Дебая, в котором диэлектрическая константа пара находится как функция температуры. Измерения с помощью эффекта Штарка дают сходные величины. При определении величины дипольного момента условно вводится направление от отрицательного конца молекулы к положительному и не учитывается, что отрицательным концом молекулы воды является атом кислорода с его неподеленными парами электронов.

Значения квадрупольного и октупольного моментов молекул также дают полезные сведения о распределении заряда в молекуле [49]. Квадрупольные моменты молекулы являются электрическими аналогами моментов инерции и могут быть определены как

$$Q_{\alpha\beta} = \int r_\alpha r_\beta \rho(\mathbf{r}) d\tau. \quad (1.7)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — общая плотность заряда молекулы, r_α — α -проекция вектора $\mathbf{r}$ (в системе координат x, y, z), а $d\tau$ — элементарный объем.

Используя систему координат x, y, z (рис. 1.2 а), видим, что молекула воды имеет три квадрупольных момента: Q_{xx} , Q_{yy} и Q_{zz} . Октупольные моменты $R_{\alpha\beta\gamma}$ определяются как

$$R_{\alpha\beta\gamma} = \int r_\alpha r_\beta r_\gamma \rho(\mathbf{r}) d\tau. \quad (1.8)$$

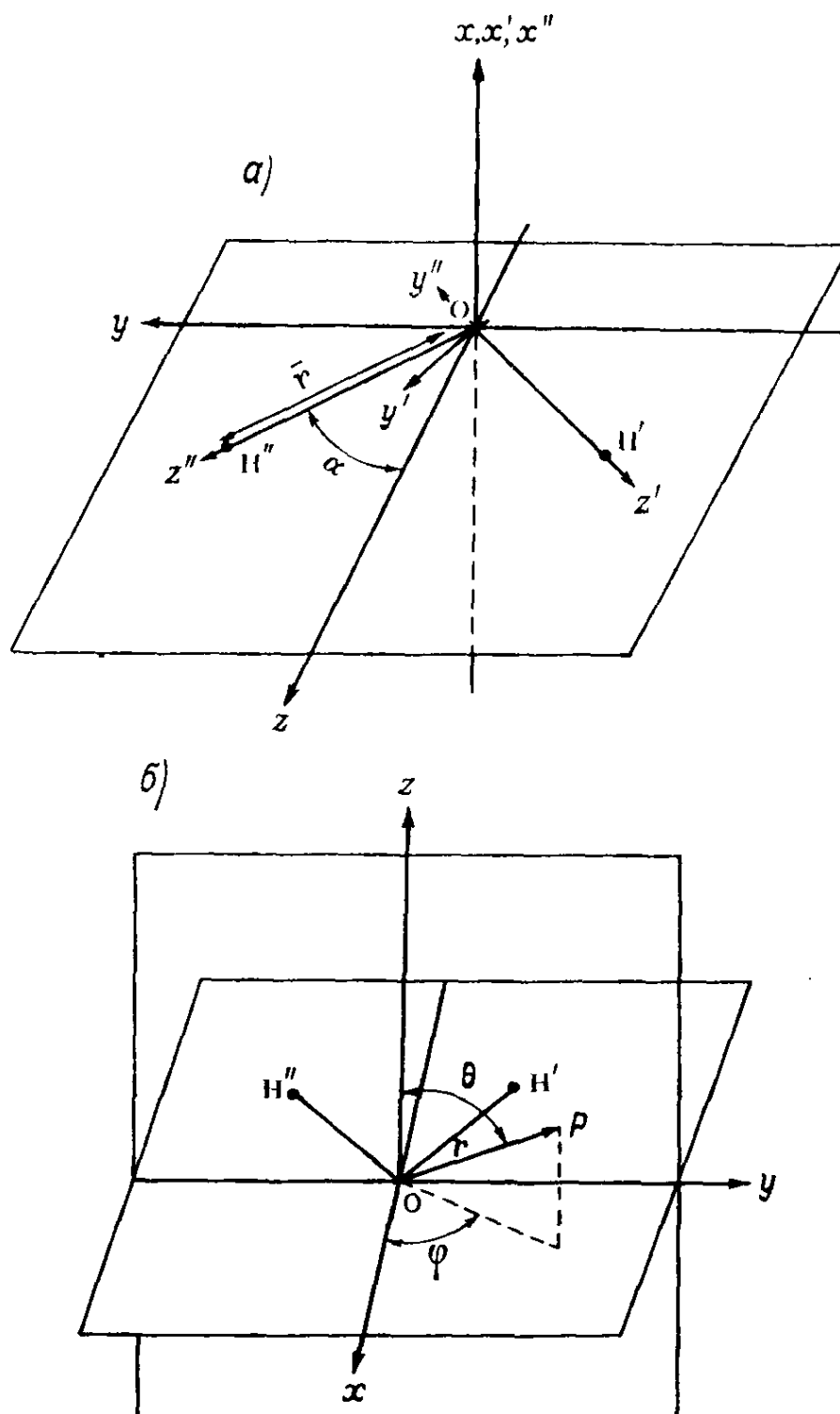


Рис. 1.2. Координатные системы молекулы воды.

a — декартовы координаты. Молекула лежит в плоскости $x=0$, а ось z — биссектриса угла H—O—H . Одно из ядер водорода H' лежит на оси z' , а другое — на оси z'' . Ось y' находится в молекулярной плоскости и взаимно перпендикулярна к осям x' и z' подобно оси y'' . *б* — сферические координаты. Молекула расположена в плоскости $x=0$. Точка P находится на расстоянии $|r|$ от ядра кислорода. θ — угол между r и осью z , а φ — угол между проекцией r на плоскость $x-y$ и осью x .

Молекула воды имеет такие октупольные моменты:

$$R_{zzz}, R_{x,xz}=R_{xzx}=R_{zxx} \quad \text{и} \quad R_{yyz}=R_{yzy}=R_{zyy}.$$

Хотя экспериментальные значения квадрупольного и октупольного моментов молекулы воды еще не определены, однако можно легко получить среднюю величину квадрупольных моментов на основании имеющихся данных, т. е.

$$\bar{Q} = \frac{1}{3} (Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz}),$$

умножив параметр $\langle r^2 \rangle$ (см. п. 1.1.3) на величину электронного заряда — e , и полученное значение сложить с величиной ядерного вклада в среднюю величину моментов:

$$\bar{Q} = \frac{1}{3} (Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz}) = \frac{1}{3} \left(-e \langle r^2 \rangle + e \sum_n Z_n r_n^2 \right). \quad (1.9)$$

Здесь Z_n — атомное число n -го ядра, а член r_n^2 равен квадрату расстояния ядра от центра масс молекулы. Второй член в правой части уравнения характеризует вклады ядер в величину $\bar{Q}$ и легко определяется с помощью молекулярных параметров (табл. 1.2). Подставляя величину $\langle r^2 \rangle$ (см. п. 1.1.3) в уравнение (1.9), находим $\bar{Q} = -5,6 (\pm 1,0) \cdot 10^{-26}$ эл. ед. см².

При отсутствии экспериментальных значений для индивидуальных квадрупольного и октупольного моментов воды необходимо обратиться к квантовомеханическим расчетам, используя приближенные значения этих величин, представленные в табл. 1.5. Величины квадрупольных моментов в табл. 1.5 пересчитаны для случая, когда начало координат совпадало с центром масс молекулы, так что их среднее значение может быть сравнено с экспериментальной величиной $\bar{Q}$. Можно видеть, что в пределах выбранного приближения расчетная величина $\bar{Q}$ равна экспериментальной. Заметим, что отрицательные знаки у более высоких моментов указывают на численно больший вклад в них от электронов, чем вклад от ядер. Приблизительное равенство квадрупольных моментов означает незначительное отличие в распределении заряда в молекуле воды от его сферического распределения, что видно и из уравнения (1.7), которое показывает, что величины Q_{xx} , Q_{yy} и Q_{zz} для сферического распределения равны друг другу.

Изменение дипольного момента молекулы в процессе колебания связано с интенсивностью соответствующей полосы спектра поглощения. Более строго можно сказать, что в зависимости от изменения нормальной координаты квадрат изменения дипольного момента пропорционален интегральной интенсивности полосы [394]. Для многих молекул эти интегральные интенсивности дали интересную информацию об изменении моментов при растяжении и изгибе связи. К сожалению, абсолютные величины

Таблица 1.5

Электрические и магнитные свойства молекулы воды¹ (в единицах СГС)

Свойство	Величина
μ_z	$1,83 \cdot 10^{-8}$
$\bar{Q} = \frac{1}{3} (Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz})$	$-5,6 (\pm 1,0)$
	$-5,8$
	$-6,56$
	$-5,18$
	$-5,73$
	$\cdot 10^{-26}$
Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}	$-1,08$
$R_{xxz}, R_{zzx}, R_{zzx}$	$-0,50$
$R_{yyz}, R_{zyy}, R_{zyy}$	$-2,75$
	$\cdot 10^{-34}$
$\bar{a} = \frac{1}{3} (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})$	$1,444 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$
$\frac{\partial^2 V}{\partial z'^2}$	$1,59 (\pm 0,04)$
$\frac{\partial^2 V}{\partial y'^2}$	$-0,70 (\pm 0,04)$
$\frac{\partial^2 V}{\partial x'^2}$	$-0,89 (\pm 0,06)$
	$\cdot 10^{15}$
$\chi_{xx}^{\text{II}}, \chi_{yy}^{\text{II}}, \chi_{zz}^{\text{II}}$	$2,46$
	$0,77$
	$1,42$
	$\cdot 10^{-6}$
Парамагнитные восприимчивости ² [99]	

¹ Индексы соответствуют осям на рис. 1.2 а.² Центром системы координат является молекулярный центр масс.³ Центр находится на ядре атома кислорода.⁴ Познер [290]. Следует заметить, что главные оси тензора градиента поля очень незначительно отличаются от осей z' и y' на рис. 1.2 а. Оси градиента поля вращаются вокруг оси x' на угол $\theta \approx 1^\circ 7' \pm 1^\circ 10'$.

интенсивностей колебательных полос спектра поглощения H_2O еще не определены. Кроме того, они трудно поддаются интерпретации в терминах электронной структуры молекулы, даже когда они известны. Коулсон [65], детально обсуждавший эти трудности, отметил, что предположение, которое часто делается при интерпретации интенсивностей и состоящее в том, что общий дипольный момент молекулы равен векторной сумме моментов связей, не вполне пригодно для воды. Одна из причин этого заключается в том, что неподеленные пары электронов атома кислорода, по-видимому, должны вносить значительный вклад в общий дипольный момент и что эти вклады изменяются в процессе колебания (см. п. 1.2.2).

Поляризуемость α является еще одной фундаментальной константой при описании электрических свойств молекулы. Она определяется как индуцированный дипольный момент в поле с единичной напряженностью, когда молекула помещается в однородное электрическое поле. Средняя поляризуемость молекулы $\bar{\alpha}$ может быть определена, наряду с ее дипольным моментом, с помощью метода Дебая или из хорошо известного уравнения Лоренц—Лорентца на основании результатов измерений показателя преломления. Первый метод требует большой экстраполяции и, следовательно, является менее точным [241, 314]. Величина $\bar{\alpha}$ для воды, вычисленная на основании экспериментальных значений показателя преломления и экстраполированная к бесконечной длине волны, равна $1,444 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

Поляризуемость, подобно моментам инерции и квадрупольному, является тензором, имеющим компоненты вдоль каждой из трех главных осей координат. Указанные выше методы определения α дают среднюю величину трех компонентов. С помощью комбинации величины $\bar{\alpha}$ как с постоянной Керра, так и с данными о деполяризации рэлеевского рассеяния можно определить три компонента α [37]. Для водяного пара такие данные отсутствуют. Результаты измерения константы Керра жидкой воды [263] показали, что анизотропия поляризуемости является небольшой, так что каждый компонент поляризуемости немного отличается от величины $\bar{\alpha}$.

Интересной величиной, относящейся к распределению заряда в молекуле, является градиент электростатического поля на ядрах атомов. Для данного ядра, обладающего квадрупольным моментом, он пропорционален энергии квадрупольной связи ядер, которая может быть определена из сверхтонкой структуры чисто вращательного спектра молекулы [182, 264]. Поскольку ядро дейтерия имеет квадрупольный момент, то, следовательно, эта величина может быть вычислена для ядер дейтерия в D_2O (табл. 1.5) [290]. Градиент поля также является тензором и поэтому имеет три главных компонента.

Теперь рассмотрим магнитные свойства воды. Подобно большинству молекул с низким молекулярным весом, вода не имеет неспаренных электронов и является диамагнитным веществом. Так как магнитная чувствительность χ является тензором, ее компоненты вдоль каждой оси координат могут быть выражены как сумма отрицательного диамагнитного вклада и меньшего по величине положительного парамагнитного вклада (табл. 1.5), т. е. $\chi_{xx} = \chi_{xx}^d + \chi_{xx}^p$ и т. д. Индивидуальные диамагнитные вклады неизвестны. Однако их средняя величина $\bar{\chi}^d$ может быть найдена вычитанием среднего парамагнитного вклада из наблюдаемой средней величины чувствительности жидкой воды. Средняя чувствительность жидкой воды

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$$

равна приблизительно $-13 \cdot 10^{-6}$ эм. с. ед. моль $^{-1}$ [320] и лишь незначительно изменяется при фазовом переходе. Если предположить, что значение $\bar{\chi}$ водяного пара отличается от значений $\bar{\chi}$ жидкой воды в пределах 15%, то найдем, что $\bar{\chi}^d = -14,6(\pm 1,9) \cdot 10^{-6}$ эм. с. ед. моль $^{-1}$. Согласно уравнению (2.9), величина $\bar{\chi}^d$ пропорциональна величине $\langle r^2 \rangle$, что и было использовано при определении значений $\langle r^2 \rangle$ (см. п. 1.1.3).

1.1.6. Сравнение молекулярных энергий. Полезно напомнить об относительных величинах изменений энергий, связанных, например, с колебательным возбуждением, диссоциацией и ионизацией молекулы воды. Наша цель состоит не только в том, чтобы описать эти изменения, но и в том, чтобы дать ясное представление о величинах энергии при таких изменениях и об отношении этих величин к общей энергии молекулы.

Сначала определим общую энергию молекулы воды. Общая энергия молекулы воды определяется как разность между энергией неподвижной молекулы и энергией электронов и ядер, расположенных на бесконечных расстояниях друг от друга и находящихся в покое. Она состоит из кинетической энергии электронов, кулоновских потенциальных энергий электронов по отношению друг к другу и к ядрам и потенциальной энергии ядер относительно друг друга. Общая энергия молекулы воды рассчитывается в два этапа. Сначала находится сумма энергий отдельных (не взаимодействующих друг с другом) атомов. Она равна энергии образования трех отдельных атомов из соответствующего числа ядер и электронов. Из атомного спектра [242] было определено, что сумма энергий основного состояния двух атомов водорода и одного атома кислорода равна $-2070,5$ эВ ^{1} . Затем, прибавляя эту величину к энергии

¹ 1 эВ = 23,0609 ккал/моль. Разность энергий в 1 эВ соответствует поглощению излучения, имеющего частоту 8065,73 см $^{-1}$ [365].

электронной связи молекулы воды ($-10,1$ эВ; табл. 1.1), получаем общую молекулярную энергию, т. е. $-2080,6$ эВ. Заметим, что энергия электронной связи составляет менее $0,5\%$ общей энергии. Численное значение общей энергии является важной характеристикой молекулы, поскольку оно соответствует величине, которая получается в результате квантовомеханических вычислений энергии.

Часть общей энергии, обусловленная взаимным кулоновским отталкиванием ядер, может быть легко вычислена, если известны равновесные положения ядер и их заряды. Для воды эта величина равна $250,2$ эВ и имеет положительный знак. Оставшаяся часть общей энергии, общая электронная энергия, определяется вычитанием энергии отталкивания ядер из общей энергии и для воды равна $-2330,8$ эВ.

Можно использовать вириальную теорему (например, [182]), чтобы вычислить вклады в общую энергию, соответствующие кинетической энергии (КЭ) электронов и кулоновской потенциальной энергии (ПЭ) электронов по отношению друг к другу и к ядрам. Вириальная теорема утверждает, что когда молекула имеет равновесную конфигурацию, то общая энергия равна $-КЭ = \frac{1}{2} (ПЭ + \text{энергия ядерного отталкивания})$. Таким образом, $КЭ = 2080,6$ эВ, а $ПЭ = -4411,4$ эВ.

Энергии, относящиеся к электронным процессам, таким, как электронное возбуждение и ионизация, сравнимы по величине с энергией связи. Возбуждение электронов с несвязывающей орбитали атома кислорода на две ридберговские орбитали (орбитали с высокой энергией целой молекулы), по-видимому, должно приводить к системе из двух полос, наблюдаемой в вакуумном ультрафиолетовом спектре водяного пара (например, [15]). Эти полосы имеют максимумы при 1240 и 1219 Å, так что энергии возбуждения для них равны приблизительно 10 эВ. Только первый потенциал ионизации молекулы воды, т. е. энергия, необходимая для удаления наиболее слабо связанного электрона из молекулы, имеет несколько бóльшую величину ($12,62$ эВ) и, вероятно, соответствует энергии удаления одного несвязывающего электрона [294, 337]. Три более высоких потенциала ионизации воды равны 14 , 16 и 18 эВ (табл. 1.6). Отнесение этих потенциалов менее определено. Однако можно предположить, что второй и четвертый потенциалы ионизации должны быть связаны с диссоциацией молекулы [294]. Внутренние электроны связаны более сильно и поэтому имеют еще более высокие ионизационные потенциалы. Значения энергии диссоциации молекулы воды, выраженные в электрон-вольтах, несколько меньше, чем половинное значение первого ионизационного потенциала (табл. 1.6).

До сих пор мы рассматривали молекулу воды в ее безколебательном равновесном состоянии. Однако уже в п. 1.1.4 отмечалось, что молекула всегда колеблется и при низких

Таблица 1.6

Молекулярные энергии воды, эВ

(1) Энергия образования молекулы воды при 0 К	—9,511 [365]
(2) Колебательная энергия в нулевой точке -	+0,575 (см. п. 1.1.4)
(3) Энергия электронной связи [(1)—(2)]	—10,086
(4) Сумма энергий отдельных атомов в основном состоянии	—2070,46 [242]
(5) Общая молекулярная энергия при 0 К [(3) + (4)]	—2080,55
(5а) Вклад кинетической энергии [—5]	+2080,6
(5б) Вклад потенциальной энергии [2 · (5)—(6)]	—4411,4
(6) Энергия ядерного отталкивания	+250,2
(7) Общая электронная энергия [(5)—(6)]	—2330,8
Энергия электронного возбуждения при 1240 А	10,0

Ионизационные потенциалы:

1-й	12,62 [377]
2-й	14,5±0,3 [294]
3-й	16,2±0,3 [294]
4-й	18,0±0,5 [294]

Энергии диссоциаций

Н—ОН при 0 К	5,11
Н—О при 0 К	4,40
Энергия наинизшего колебательного перехода	0,198
Энергия вращательного перехода	0,005
Изменение внутренней энергии на 1 молекулу при парообразовании в точке кипения	0,39
Изменение внутренней энергии на 1 молекулу при плавлении льда I при 0° С	0,06
Изменение внутренней энергии на 1 молекулу при переходе ото льда I ко льду II при —35° С	0,0007

температурах имеет колебательную энергию в нулевой точке, равную 0,575 эВ. При более высоких температурах или в присутствии электромагнитного излучения с определенной частотой молекула переходит на более высокие колебательные уровни. Переход в самое низкое возбужденное колебательное состояние требует энергии 1595 см^{-1} , или около 0,20 эВ. Переходы из основного состояния на следующие три наиболее низких колебательных уровня требуют соответственно 0,39, 0,45 и 0,47 эВ. Очевидно, изменения энергии, сопровождающие колебательные переходы, значительно меньше изменений энергии, сопровождающих чисто электронные процессы, такие, как ионизация. С другой стороны, эти изменения энергии много больше изменений энергии, необходимых для переходов между вращательными уровнями (примерно 0,005 эВ).

Выше отмечалось, что изменения энергии, сопровождающие фазовые переходы воды, также невелики по сравнению с изменениями энергии, связанными с электронными процессами в молекуле воды. Изменение внутренней энергии при переходе жидкой воды в пар при 100° С, равное 0,39 эВ на 1 молекулу, сходно с изменениями энергии при слабых колебательных переходах.

Изменение внутренней энергии при плавлении льда I составляет 0,06 эВ на 1 молекулу, а изменение внутренней энергии при переходе ото льда I ко льду II при -35°C и 2100 атм равно 0,0007 эВ на 1 молекулу.

Наконец, рассмотрим, какие состояния ионизации, диссоциации, колебания и вращения можно ожидать в одном моле разбавленного водяного пара при комнатной температуре. Хорошо известно, что если изменение энергии при данном переходе велико по сравнению с величиной kT , теплового возбуждения недостаточно, чтобы вызвать значительную заселенность более высокого энергетического состояния. Поскольку величина kT при комнатной температуре равна приблизительно $1/40$ эВ, т. е. мала по сравнению с энергией самого слабого колебательного перехода, то большинство молекул воды при этой температуре находится в основном колебательном состоянии. Нетрудно показать [40], что только 0,047% молекул воды при 300 К находится в возбужденных колебательных состояниях. По той же причине число электронно-возбужденных, ионизированных или диссоциированных молекул при этой же температуре ничтожно мало. Это не относится к случаю вращательных переходов, где энергии переходов малы по сравнению с величиной kT . Здесь молекулы распределяются по ряду вращательных состояний и по крайней мере 1% молекул при комнатной температуре заселяет около двадцати пяти состояний. Можно ожидать, что эффект центробежного искажения молекулярных размеров при 300 К невелик. Средняя длина электронной связи увеличивается на 0,00082 Å по сравнению с равновесным значением, а средний угол этой связи уменьшается на $0,099^{\circ}$ [348]. Уменьшение угла связи, вероятно, обусловлено вращением вокруг оси y^* .

1.2. Молекула воды (описание, основанное на теории)

1.2.1. Электростатические модели. Одна из моделей молекулы воды, используемая для описания электрического поля вокруг молекулы, включает малое число точечных зарядов. Заряды локализуются в соответствии с равновесными длинами связей и углом связи и располагаются по знаку и величине таким образом, чтобы обеспечить электрическую нейтральность молекулы и экспериментально определенный дипольный момент. Примером такого типа модели является модель Веруэя [362], показанная на рис. 1.3 а. Несколько более сложная модель такого же типа была предложена Поплом [288] (рис. 1.3 б). В дополнение к зарядам на ядрах эта модель учитывает каждую связанную пару электронов и неподеленную пару электронов с помощью точечных зарядов величиной $-2e$. Другие модели точечных зарядов рассматривались в работах [10, 31, 58, 306, 307].

Эти модели предназначались для вычисления межмолекулярных сил во льду и в жидкой воде. Однако точность этих вычислений не высока, поскольку модели грубо упрощали истинное распределение заряда в молекуле. Это становится очевидным при изучении моментов зарядов. Рассматриваемые модели использовались также и для объяснения экспериментального дипольного момента. Однако когда на их основе вычисляли квадрупольные и октупольные моменты, оказывалось, что последние значительно отличались (иногда даже по знаку) от соответствующих моментов, вычисленных с помощью достаточно точных волновых функций [123].

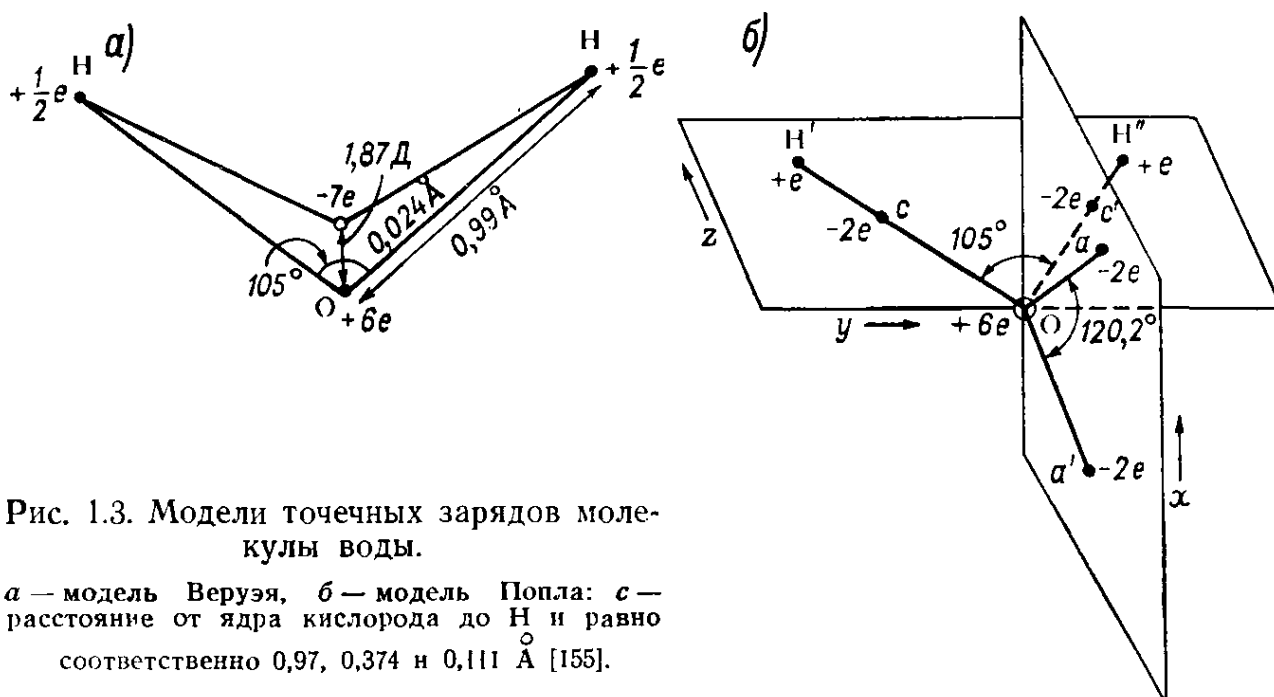


Рис. 1.3. Модели точечных зарядов молекулы воды.

a — модель Веруэя, *б* — модель Поппла: *c* — расстояние от ядра кислорода до Н и равно соответственно 0,97, 0,374 и 0,111 Å [155].

Модель протяженных мультиполей, предложенная Коулсоном и Эйзенбергом [69], позволяет более строго описывать истинное распределение заряда и довольно удобна для вычисления межмолекулярных сил. В этой модели распределение заряда описывается с помощью точечных диполя, квадруполя и октуполя, расположенных на ядре атома кислорода. При этом электростатический потенциал V в любой точке на расстоянии r от ядра кислорода описывается выражением

$$V = \frac{\mu_z \cos \vartheta}{r^2} + \frac{1}{r^3} \{ (Q_{zz} - Q_{xx}) (1 - 3 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + (Q_{zz} - Q_{yy}) \times \\ \times (1 - 3 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi) \} + \frac{1}{2r^4} \{ (R_{zzz} - 3R_{zxx}) (\cos \vartheta - 5 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \times \\ \times \cos \vartheta) + (R_{zzz} - 3R_{zyy}) (\cos \vartheta - 5 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \cos \vartheta) \}. \quad (1.10)$$

Здесь ϑ и φ — углы, показанные на рис. 1.2 б. Компоненты электрического поля в сферических координатах могут быть получены путем дифференцирования уравнения (1.10) по переменным r , ϑ и φ .

Рассмотренные модели дают грубое описание электростатического потенциала в окрестности молекулы и предоставляют меньше сведений о молекуле, чем известно из экспериментов. Для получения большей информации и более детальной картины электронного распределения в пределах молекулы мы должны обратиться к квантовомеханическим моделям воды.

1.2.2. Теория молекулярных орбиталей.¹ Чтобы получить волновые функции, которые строго описывают электронные движения в атомах и молекулах, необходимо решить уравнение Шредингера для соответствующей системы. Поскольку для молекулы воды это пока еще невозможно сделать, мы вынуждены обратиться к методам, в которых применяют приближенные волновые функции. В наиболее широко используемом из них предполагается, что электроны движутся по молекулярным орбиталям (м. о.), по два электрона с противоположно направленными спинами на каждой орбитали, и что эти м. о. представляют линейные комбинации атомных орбиталей (а. о.), соответствующих атомам, из которых состоит молекула. Даже простое описание воды в терминах таких м. о. дает полезную качественную картину электронного распределения в молекуле и показывает отношение этого распределения к величине угла равновесной связи, дипольного момента и тетраэдральной конфигурации молекул воды в конденсированных фазах. Рассмотрим это качественное приближение.

В первом приближении можно рассматривать каждую из связей О—Н воды как связь, образованную из м. о., состоящей из одной $2p$ -орбитали атома кислорода и одной $1s$ -орбитали атома водорода. Из восьми электронов, принадлежащих атому кислорода, два находятся на сферической $1s$ -орбитали и прочно связаны с ядром, два менее прочно связаны с ядром и находятся на $2s$ -сферической орбитали и еще два электрона находятся на $2p_x$ -орбитали, которая перпендикулярна плоскости чертежа на рис. 1.4 *a*. Оставшиеся два электрона распределяются по одному на $2p_{y'}$ - и $2p_{z'}$ -орбиталях (рис. 1.4 *a*). Так как эти электроны в исходном положении неспаренные, они могут взаимодействовать с $1s$ -электронами двух атомов водорода, образуя при этом связи О—Н. Две м. о. связи О—Н могут быть описаны следующим образом:

$$\psi(b') = \lambda \varphi(H' : 1s) + \mu \varphi(O : 2p_{z'}), \quad (1.11a)$$

$$\psi(b'') = \lambda \varphi(H'' : 1s) + \mu \varphi(O : 2p_{y'}), \quad (1.11b)$$

где φ — а. о., λ и μ — параметры. Отношение λ/μ является мерой полярности орбиталей, а $\varphi(O : 2p_{y'})$ означает, например, $2p$ а. о. атома кислорода, расположенную вдоль оси y' .

¹ В первой части этого рассуждения мы следуем за Коулсоном. Для изучения теории молекулярных орбиталей читатели отсылаются к его работе [67].

Если бы эти связывающие м. о. строго описывали связи О—Н воды, то можно было бы ожидать, что молекула воды будет иметь угол связи О—Н, равный 90° . Но поскольку наблюдаемый угол связи равен приблизительно 105° , то отсюда вытекает, что в этом описании отсутствует что-то существенное. Возможно, что силы отталкивания между атомами водорода являются достаточной причиной, чтобы вызвать увеличение угла связи. Однако Хеат и Линнетт [149], используя функцию потенциала колебаний молекулы воды [уравнение (1.5)], показали, что силами отталкивания между атомами водорода можно объяснить увеличение угла между связями О—Н не более чем на 5° , и предположили, что более важным фактором при обра-

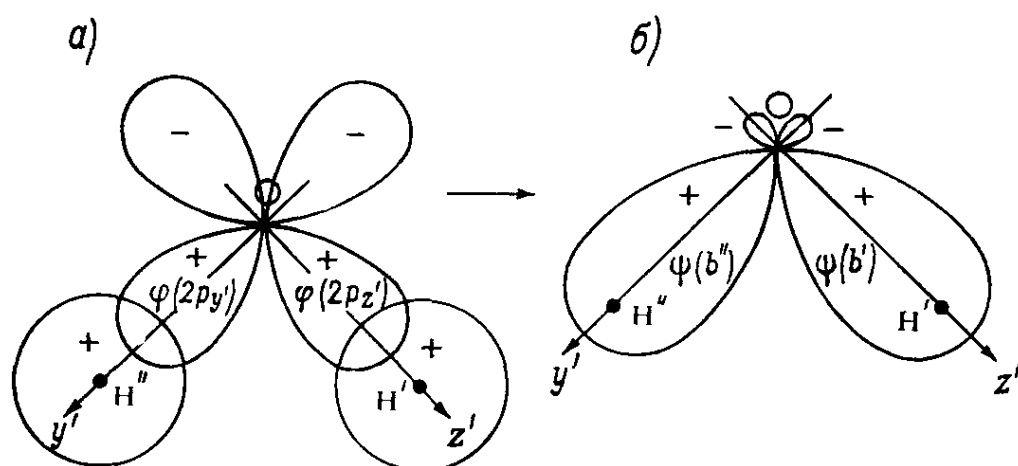


Рис. 1.4. Образование системы связывающих м. о. из $2p$ -орбиталей атома кислорода и $1s$ -орбитали атома водорода [67].

зовании связей О—Н является смешивание, или гибридизация, $2s$ -орбиталей атома кислорода с $2p_y$ - и $2p_x$ -орбиталями. Это вызывает эффект увеличения угла связи, а также возрастание перекрывания орбиталей атомов кислорода с орбиталями атомов водорода и, следовательно, формирование более сильных связей.

Гибридизация $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода имеет еще и другой важный результат: две орбитали атомов кислорода, содержащие пары валентных электронов ($2s$ и $2p_x$ перед гибридизацией), образуют две области заряда со стороны атома кислорода вдали от атомов водорода. Эти области, называемые гибридованными неподеленными парами, располагаются симметрично выше и ниже молекулярной плоскости и образуют приблизительно тетраэдральные углы связи (рис. 1.5). Они обуславливают тетраэдральный характер молекулы воды во льду и в жидкой воде с двумя положительными вершинами — атомы водорода — и с двумя отрицательными вершинами — гибридованные неподеленные пары. Учет этой важной структурной особенности молекулы воды привел Попла [288] и Леннард-Джонса [213] к созданию модели точечного заряда (рис. 1.3 б).

Попл и Дункан [91, 287] получили выражения для гибри-
 зованных м. о. воды, используя метод линейной комбинации
 а. о. Такие гибридные неподеленные пары l' и l'' имеют вид

$$\psi(l') = \cos \varepsilon_l \varphi(O : 2s) + \sin \varepsilon_l \varphi(O : 2p[l']), \quad (1.12a)$$

$$\psi(l'') = \cos \varepsilon_l \varphi(O : 2s) + \sin \varepsilon_l \varphi(O : 2p[l'']), \quad (1.12b)$$

где ε_l — константа, описывающая гибридизацию, а $\varphi(O : 2p[l'])$ —
 2p-орбиталь кислорода, расположенная вдоль l' (рис. 1.5).

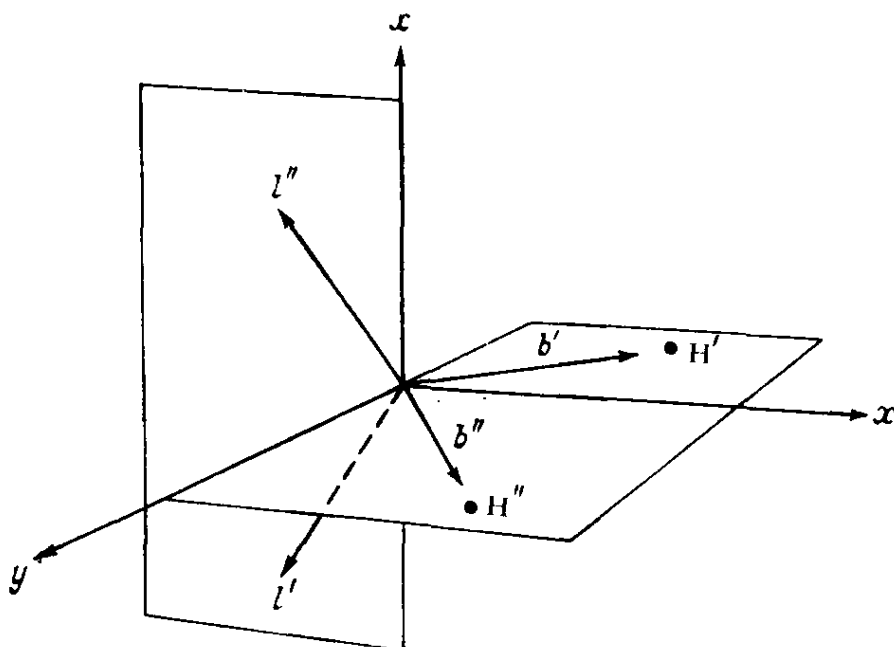


Рис. 1.5. Приблизительные направления гибридизо-
 ванных орбиталей воды.

b' и b'' — связывающие гибриды, l' и l'' — гибриды неподе-
 ленных пар электронов.

М. о. связей b' и b'' являются линейными комбинациями
 гибридизованных орбиталей кислорода и 1s-орбиталей водорода
 и описываются выражениями:

$$\psi(b') = \lambda \{ \cos \varepsilon_b \varphi(O : 2s) + \sin \varepsilon_b \varphi(O : 2p(b')) \} + \mu \varphi(H' : 1s), \quad (1.13a)$$

$$\psi(b'') = \lambda \{ \cos \varepsilon_b \varphi(O : 2s) + \sin \varepsilon_b \varphi(O : 2p(b'')) \} + \mu \varphi(H'' : 1s). \quad (1.13b)$$

Здесь ε_b — константа, описывающая гибридизацию.

Используя выражение Слейтера для атомных орбиталей, ус-
 ловия ортогональности м. о. и экспериментальные величины длин
 связей, угла между связями и дипольного момента, Дункан и
 Попл вычислили константы в уравнениях (1.12) и (1.13) и на-
 шли, что при $\cos \varepsilon_b = 0,093$ связывающие орбитали образуются
 в основном из атомных p-функций, а при $\cos \varepsilon_l = 0,578$ неподе-
 ленные пары имеют приблизительно характер гибридизации sp^3 ,
 а угол между гибридизованными неподеленными парами равен

120,2°. Эти авторы предположили, что связывающие орбитали прямо направлены к атомам водорода. В то же время более сложные волновые функции говорят о недостаточной точности этого предположения (рис. 1.6). Более поздние расчеты показывают, что волновая функция Дункана—Попла недооценивает электронную плотность в области, примыкающей к ядру кислорода в направлении атомов водорода, и переоценивает ее в области с противоположной стороны ядра кислорода (см. ниже).

Попл [287] проанализировал изменения электронной структуры, сопровождающие отклонения угла между связями О—Н

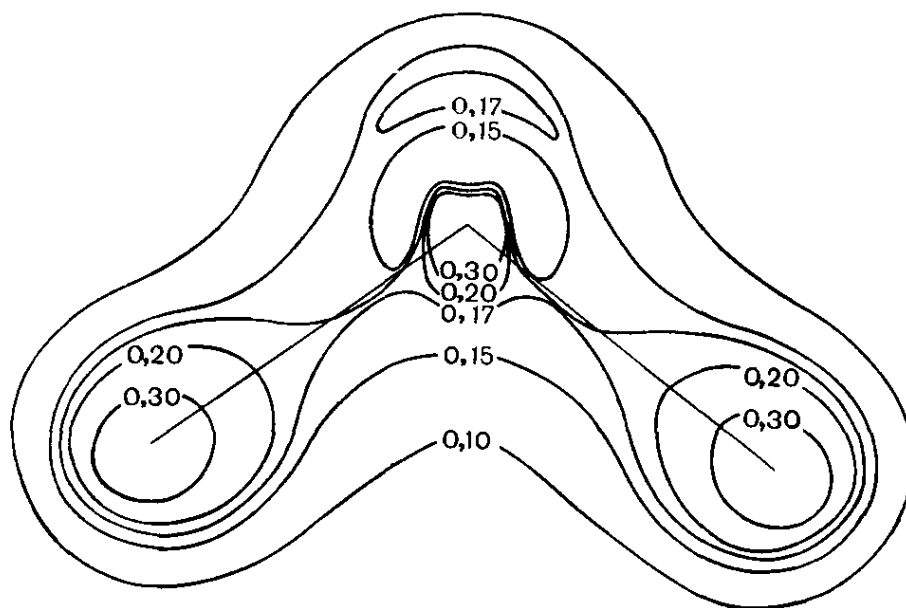


Рис. 1.6. Контурная карта электронной плотности, показывающая плотность валентных электронов в молекулярной плоскости для волновой функции почти идентичной волновой функции Дункана и Попла. Плотности даются в атомных единицах [8].

от его равновесного значения. Он установил, что если угол между связями имеет увеличенное значение $\cos \epsilon_b$, то и вклад в связь от 2s-орбитали атома кислорода также увеличивается. В то же время, если $\cos \epsilon_l$ уменьшается, то и вклад 2s-электронов гибризованных неподеленных пар также уменьшается, вызывая более сильное отталкивание между неподеленными парами. Вследствие того что угол между связями имеет повышенную величину, угол между неподеленными парами и связями О—Н уменьшается, приводя к дальнейшему их отталкиванию. Аналогично уменьшение угла между связями по сравнению с его равновесной величиной вызывает увеличение отталкивания между гибризованными связывающими орбиталями. Согласно Поплу, это и есть то самое отталкивание между гибризованными орбиталями, которое в значительной мере определяет угол между равновесными связями и между неподеленными парами в молекуле.

Уравнения (1.12) и (1.13) могут быть использованы и для того, чтобы определить, какие орбитали вносят вклад в полярность молекулы и в какой степени. В первом приближении для связывающих орбиталей молекулы воды [уравнения (1.11а) и (1.11б)] дипольный момент молекулы целиком обусловлен моментами связей О—Н и моментами ядер, поскольку орбитали других электронов ($1s$ -, $2s$ - и $2p_x$ -электроны кислорода) симметричны относительно атома кислорода и, следовательно, не дают вклада в общий дипольный момент. Однако при образовании гибридных орбиталей они не являются симметричными относительно атома кислорода и поэтому могут давать вклад в дипольный момент [63]. Дункан и Попл [91], взяв общий дипольный момент равным 1,84Д, нашли, что вклады орбиталей неподеленных пар, связывающих орбиталей и ядер составляют соответственно 3,03, —6,82 и 5,63Д. Более сложные волновые функции позволяют рассчитать, что момент неподеленных пар не такой уж большой. Однако он, вероятно, объясняет в некоторой степени общий дипольный момент.

1.2.3. Распределение электронной плотности. Несколько другое представление о молекуле воды создается при введении ограничения на распределение ее электронной плотности путем рассмотрения сил, которые оказывают влияние на ядро. В этом случае учитывают тот факт, что когда молекула находится в ее равновесной конфигурации, результирующая сила, действующая на каждое ядро, равна нулю. Кроме того, силы, действующие на данное ядро со стороны других ядер, являются силами отталкивания. Поэтому электронный заряд должен быть распределен таким образом, чтобы уравновесить эти силы. Бадер [6], используя соотношение, известное под названием теоремы Геллманна—Фейнмана¹, показал, что когда электронный заряд локализуется в области, названной автором связывающей, он противодействует силам отталкивания ядер и способствует объединению молекулы как целого. Электронный заряд вне этой области находится в так называемой *антисвязывающей области* и стремится увеличить по крайней мере одно из межъядерных расстояний, расталкивая ядра. В молекулярной плоскости (рис. 1.7 а) связывающая область охватывает наибольшую площадь между ядрами: она заключена между двумя лучами, расходящимися под углом 76° из ядра кислорода. В плоскости x — z молекулы (рис. 1.7 б) граница между связывающей и несвязывающей областями очень близка к оси x и первая ограничивается площадью, где z положительно.

Выше мы описали область, в которой электронный заряд концентрируется таким образом, что молекула становится

¹ Теорема Геллманна—Фейнмана утверждает, что сила, действующая на ядро в изолированной молекуле, является суммой электростатических сил, обусловленных другими ядрами, и классической силы, обусловленной плотностью электронного заряда (квантовомеханическая сила).

стабильной. Бадер [6] подчеркивал, что это обстоятельство является критерием проверки предлагаемых волновых функций воды — любая приемлемая волновая функция должна соответствовать достаточной концентрации заряда в связывающей области, чтобы преодолеть кулоновское отталкивание ядер. Бадер разработал следующий метод проверки волновых функций. Он отметил, что распределение плотности заряда атома кислорода и двух атомов водорода [обозначаемое через $\rho_0(\mathbf{r})$], находясь в положениях, которые они занимают в молекуле воды, но сохраняющих их атомные распределения, не обеспечивает достаточный заряд в связывающей области, чтобы преодолеть ядерное отталкивание. На основании этого он сделал вывод, что

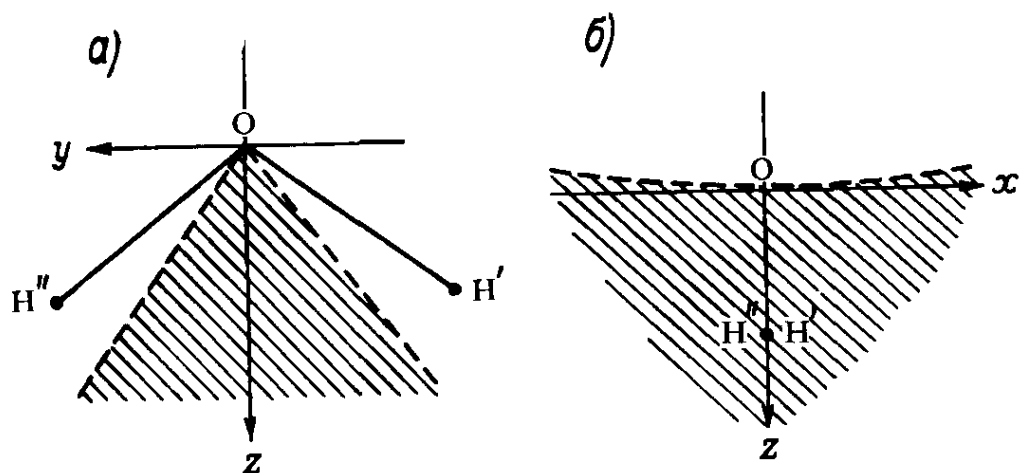


Рис. 1.7. Связывающая область молекулы воды, согласно Бадеру [6]. Пунктирные линии отделяют связывающую область (заштрихованную) от антисвязывающей области.

a — плоскость, содержащая ядра, *b* — плоскость $x-z$.

плотность заряда, соответствующая данной точной волновой функции воды, должна быть сконцентрирована в большей мере в связывающей области, чем на это указывает величина атомного распределения $\rho_0(\mathbf{r})$. Обозначим плотность заряда, соответствующую предлагаемой волновой функции, через $\rho(\mathbf{r})$. Отсюда ясно, что величина

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$$

должна быть положительной в связывающей области при условии, что плотность заряда $\rho(\mathbf{r})$ дает строгое описание воды. Если предполагаемая плотность заряда ρ приводит к отрицательному значению $\Delta\rho$ в связывающей области, волновая функция, с помощью которой определяют величину ρ , не может дать точного описания воды.

Чтобы определить характеристики приемлемого распределения электронной плотности в молекуле воды, Бадер [6] вычислил значения $\Delta\rho$ для некоторых волновых функций и установил, что волновые функции, подобные функциям Дункана и Попла [91], дают отрицательные величины $\Delta\rho$ в связывающей области

и, следовательно, не являются полностью адекватными описаниями воды. Однако ему удалось получить положительные величины $\Delta\rho$ в связывающей области после некоторых модификаций волновой функции Дункана и Попла. Эти модификации включали:

1) значительное уменьшение влияния s -орбиталей атомов кислорода, перекрывающих орбитали атомов водорода. Допустимый угол между связывающими орбиталями атомов кислорода должен быть меньше угла Н—О—Н (т. е. электронные плотно-

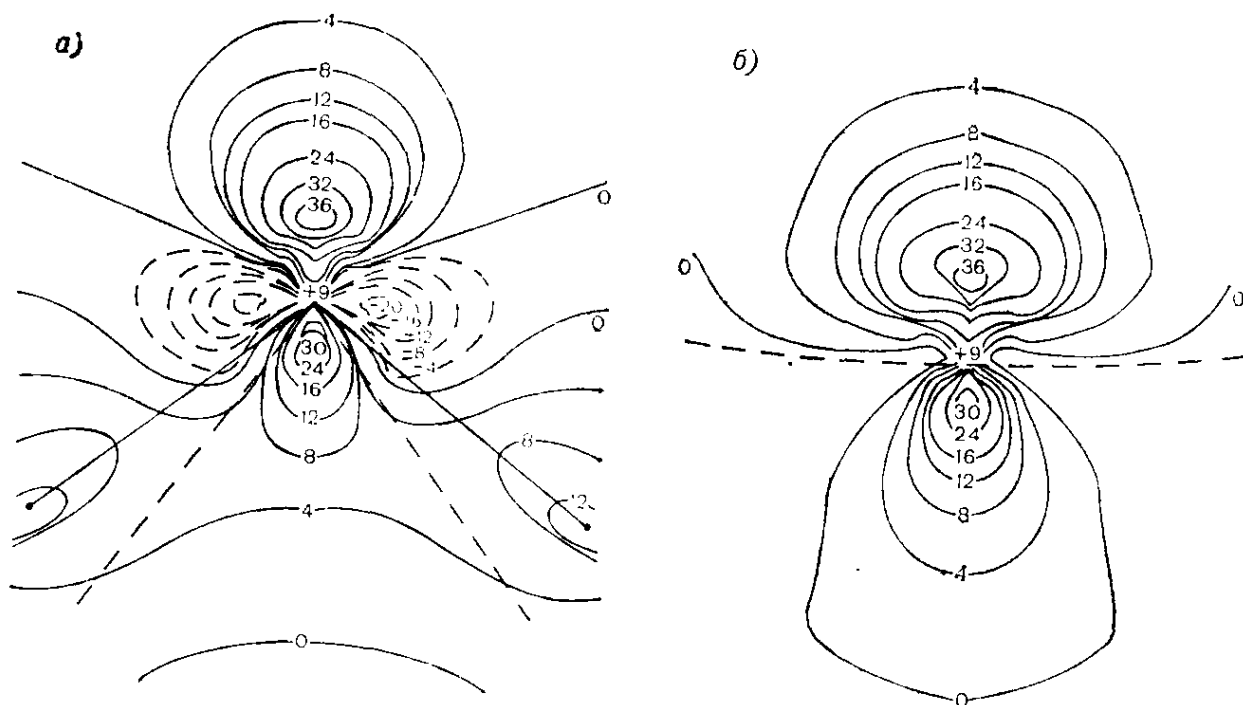


Рис. 1.8. Диаграммы $\Delta\rho$ для бадеровского распределения заряда с изогнутыми связями (см. текст) [6]. Значения $\Delta\rho$ нанесены в атомных единицах $\cdot 100$.

a — в плоскости, содержащей ядра. Ядра атомов водорода расположены на концах двух сплошных прямых линий, которые пересекаются на ядре кислорода. Пунктирные прямые линии обозначают границы связывающей области, которая лежит между ними (ср. с рис. 1.7 a); b — в плоскости $x-z$. Пунктирная линия разделяет связывающую и антисвязывающую области (ср. с рис. 1.7 b).

сти, соответствующие связям О—Н, стягиваются внутрь, в сторону от линий, соединяющих кислород и ядра водорода);

2) допущение некоторой делокализации связывающих м. о. (т. е. не требуется полной локализации связи между двумя атомами);

3) требование, чтобы орбитали неподеленной пары были почти чистыми sp_x -гибридами, так что угол между неподеленными парами равен почти 180° (т. е. неподеленные пары направлены выше и ниже молекулярной плоскости и почти не имеют компонентов в плоскости, направленной в сторону от протонов).

На рис. 1.8 представлена диаграмма распределения заряда $\Delta\rho$, имеющего эти модификации. Здесь величина $\Delta\rho$ положительна во всей связывающей области. Для этого конкретного распределения заряда $\Delta\rho$ гибридизованные связи кислорода

имеют на 97% $2p$ -характер и угол между ними равен 64° . Это означает, что каждая связь изгибается внутрь почти на 20° . Неподделенные пары атомов кислорода имеют на 50% $2s$ -характер и на 50% $2p$ -характер. Диаграмма общей электронной плотности валентных электронов в плоскости $x-z$ для того же самого распределения показана на рис. 1.9 а. Другое распределение

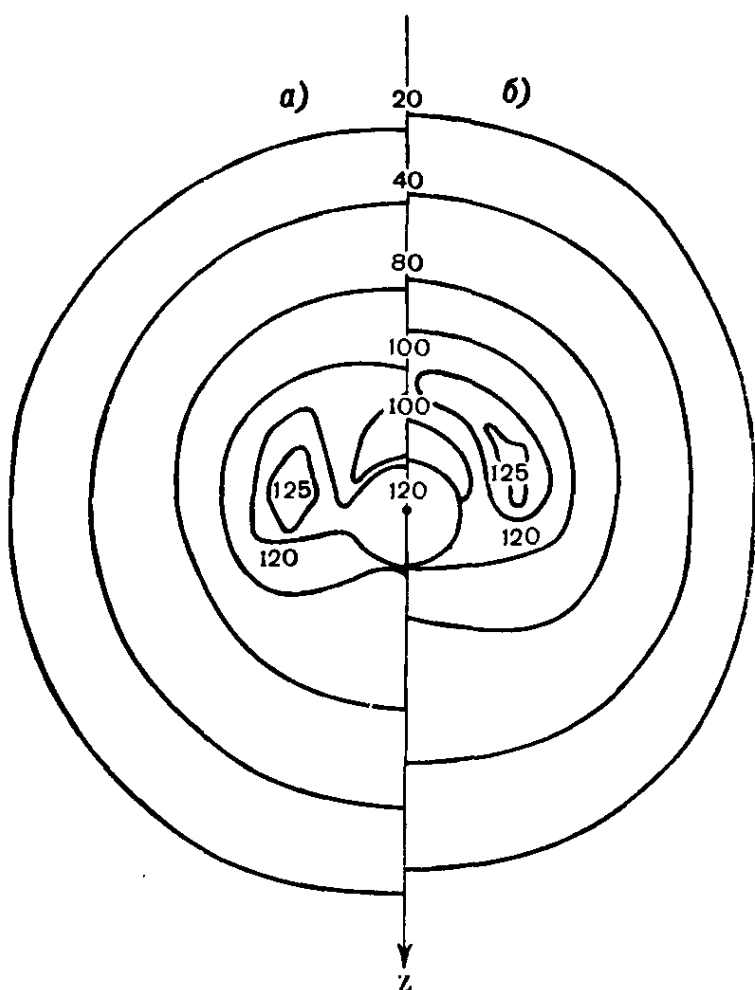


Рис. 1.9. а — диаграмма общей плотности валентных электронов в плоскости $x-z$ для бадеровского распределения заряда с изогнутыми связями. б — рассмотренная в тексте диаграмма распределения заряда, при котором связи и неподделенные пары имеют sp^3 -гибридизацию [6].

заряда, при котором как неподделенная пара, так и гибридные связи кислорода имеют приблизительно sp^3 -характер и гибридные связи направлены к атомам водорода, представлено на рис. 1.9 б. Последнее предусматривает отрицательную величину $\Delta\rho$ в связывающей области и поэтому является неприемлемым. Отметим, что угол между неподделенными парами в приемлемом распределении заряда значительно больше, чем в неприемлемом.

Бадер пришел к заключению, что соответствующая волновая функция воды должна давать распределение заряда со следующими характеристиками: орбитали неподделенной пары, по-видимому, sp -гибриды, орбитали атома кислорода, которые перекрываются с орбиталями атомов водорода, почти чистые $2p$ -

орбитали, а угол между этими орбиталями значительно меньше угла связи $H-O-H$. Эти выводы в основном подтверждаются более сложной волновой функцией Эллисона и Шулла [52, 101], которая предсказывает, что неподделенные пары обладают на 53% $2p$ -характером, а связывающие орбитали кислорода почти на 100% имеют $2p$ -характер, образуя между собой угол 69° .

1.2.4. Точные волновые функции и расчет физических свойств. Точные волновые функции требуются потому, что большинство свойств воды, интересующих химиков, связано с изменениями энергии, которые малы по сравнению с общей молекулярной

энергией. Например, если мы вычисляем энергию электронного связывания молекулы воды с точностью $\pm 50\%$, то общую молекулярную энергию необходимо определять с погрешностью $0,25\%$. Расчеты с высокой точностью стали возможными главным образом благодаря разработке методов оценки трудных интегралов в квантовомеханических выражениях для энергии и других свойств. Рассмотрим некоторые волновые функции и характеристики физических свойств воды, вычисленные с помощью этих функций (табл. 1.7).

Работа Эллисона и Шулла [101] была одной из ранних попыток дать точное описание молекулы воды. В предложенной ими молекулярной орбитальной волновой функции они вначале сгруппировали а. о. в семь «симметричных орбиталей», представлявших линейные комбинации слейтеровских а. о., выбранные таким образом, чтобы они принадлежали к несводимым представлениям группы симметрии молекулы воды. Затем, выбирая линейные комбинации симметричных орбиталей, обладающих такой же симметрией, строились м. о. Коэффициенты симметричных орбиталей, которые характеризуют наименьшую электронную энергию, вычисляли с помощью метода Рутана [302], или самосогласованного поля (ССП), рассматривающего все десять электронов и учитывающего при расчете все интегралы, хотя некоторые из этих многоцентровых интегралов были аппроксимированы. Математическим выражением волновой функции Ψ является детерминант:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \psi_1(2) \psi_1(3) \dots \psi_1(10) \\ \bar{\psi}_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \bar{\psi}_1(10) \\ \vdots \\ \bar{\psi}_5(1) \bar{\psi}_5(2) \dots \bar{\psi}_5(10) \end{vmatrix}, \quad (1.14)$$

где $\psi_1(2)$ обозначает, например, первую молекулярную орбиталь, занимаемую вторым электроном. Здесь электроны на орбиталях $\bar{\psi}$ имеют компоненты спина с противоположным знаком по отношению к знаку спинов электронов на орбиталях ψ . Подобная волновая функция полезна при расчете таких молекулярных свойств, как энергия ионизации. Но ее не легко представить, поскольку м. о. не локализованы в данных областях молекулы. Как Эллисон и Шулл, так и Бурнелл и Коулсон [52] преобразовали волновую функцию к «эквивалентным орбиталям», которые более сильно локализованы. Расчеты показывают, что неподеленные пары дают вклад $1,69\text{Д}$ в общий дипольный момент молекулы воды и что связи изогнуты внутрь.

Используя современные методы вычисления молекулярных интегралов и опираясь на волновую функцию Эллисона

Таблица 1.7

Характеристики физических свойств, вычисленные с помощью волновых функций

Тип волновой функции	Общая энергия, эВ	Энергия связи, эВ	Длина связи, Å	Угол связи, °	Дипольный момент, Д	1-й ионизационный потенциал, эВ	Константы силы, в ед. $^{\circ} \cdot 10^5$ дин/см	Другие величины и $\langle r^2 \rangle$
ССП м. о. [101]								
а) экспериментальные измерения	-2062,5	-7,7	(0,958)	(105)	1,52	11,79		$\langle r^2 \rangle = 5,4 \cdot 10^{-16}$ см ²
б) наилучшая энергия	-2063,0	-8,2	(0,958)	120	1,32	11,64		
Тот же, что и в работе [101], но с более точно вычисленными интегралами [285] . . .	-2058,59	—	(0,958)	(105)	1,434			
Конfigurационное взаимодействие с семью конфигурациями («с. i. 7») волновая функция [235] . . .	-2061,5	-6,3	(0,958)	(105)	1,76			$\langle r^2 \rangle = 5,4 \cdot 10^{-16}$ см ²
Одноцентровые, ССП м. о., центрированные на ядре кислорода [240]	-2065,85	—	0,9599	106,53	2,085	12,73		$\langle r^2 \rangle = 5,5 \cdot 10^{-16}$ см ²
Одиночный атом, центрированный на ядре кислорода [141] . . .	-2041,16	—	(0,958)	(105,05)	—	—		$\langle r^2 \rangle = 4,4 \cdot 10^{-16}$ см ²
ССП м. о. [245] с а) базисом 952/32 . .	-2069,11		(0,958)	(105)	1,99	13,7	$k_r = 9,8$	
б) базисом 95/31 . .	-2068,87		0,958	108,4	2,44	14,5		
Одноцентровая м. о., содержащая 19 детерминантов [301] . . .	-2064,18	—	0,91	(105)			$k_r = 8,9$	

Тип волновой функции	Общая энергия, эВ	Энергия связи, эВ	Длина связи, Å	Угол связи, °	Дипольный момент, Д	1-й ионизационный потенциал, эВ	Константы силы, в ед. $^{\circ} \cdot 10^6$ дин/см	Другие величины и $\langle r^2 \rangle$
ССП м. о. с гауссовым базисом [390] Волновые функции Эллисона и Шулла с орбитальными экспонентами, оптимизированными по экспериментальной геометрии орбиталей [284]	-2068,05 -2059,88		(0,969) (0,9572)	112 (104,52)	2,50 1,916			Градиенты поля на дейтеронах $\partial^2 v / \partial z'^2 = 1,69 \cdot 10^{15}$ эл. ед. $\partial^2 v / \partial y'^2 = -0,74$ $\partial^2 v / \partial x'^2 = -0,95$
То же, но с экспонентами, оптимизированными заново по каждой геометрии орбиталей [284]	-2059,95	-4,49	0,990	100,32			$k_r^- = 8,26$ $k_{r'}^- = -0,19$ $k_a = 1,22$ $k_{r_a}^- = 0,36$	
Экспериментальные данные	-2080,55	-10,1	0,9572	104,52	1,83	12,62	$k_r^- = 8,45$ $k_{r'}^- = -0,10$ $k_a = 0,76$ $k_{r_a}^- = 0,23$	$\langle r^2 \rangle = (5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-16}$ см ²

и Шулла, Питцер и Меррифилд [285] рассчитали физические свойства молекулы воды с повышенной точностью (см. табл. 1.7). Питцер [286] продолжил расчеты некоторых физических свойств молекулы воды с помощью волновой функции Эллисона и Шулла после оптимизации орбитальных экспонент а. о. Полученные величины дипольного момента, констант силы и градиентов поля находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Макуини и Оно [235] построили ряд волновых функций воды, обращая особое внимание на выявление локализации связей и неподеленных пар. Они использовали те же самые а. о., что и Эллисон и Шулла, и, следовательно, интегралы из работы этих авторов [101].

Заметим, однако, что поскольку некоторые из этих интегралов вычислены приближенными методами, их численные результаты содержат некоторые неопределенности. Макуини и Оно гибридизовали семь а. о. водорода и кислорода в виде семи новых а. о., ортогональных и ориентированных в пространстве, так что

- 1) четыре а. о. могут перекрываться попарно,
- 2) одна а. о. описывает внутреннюю оболочку кислорода.

Из новых а. о. они построили семь различных более сложных волновых функций. Три из них являются ССП-волновыми функциями, аналогичными волновым функциям Эллисона и Шулла, две — волновыми функциями, учитывающими эффекты некоторых пар электронов. Волновая функция «с. i. 7» является суммой восьми детерминантов, первый из которых сходен с уравнением (1.14).

Некоторые авторы [30, 141, 240] обошли трудности оценки многоцентровых интегралов, строя м. о. из а. о., которые центрированы в одной и той же точке пространства. Однако этому методу свойственна новая трудность — требуется значительно большее число а. о., чтобы достичь адекватного описания распределения молекулярного заряда. Моцциа [240], например, выразил м. о. воды в виде линейной комбинации функций, подобных слейтеровским функциям, центрированным на ядре атома кислорода. В целом он использовал двадцать восемь слейтеровских функций. Коэффициенты у этих функций в данной м. о. были найдены методом Рутана. С помощью этой волновой функции были получены замечательно точные величины общей энергии и равновесные размеры молекулы воды.

Гейк и Баньярд [141] и Бишоп и Рандик [30] также предложили одноцентровые волновые функции молекулы воды. Волновая функция Гейка и Баньярда, подобно функции Моцциа, является детерминантной функцией, но она значительно проще в том смысле, что каждая м. о. построена только из одной а. о. При этом орбитальные экспоненты а. о. варьировались таким образом, чтобы получить наименьшую общую энергию. Волновая

функция Бишопа и Рандика является суммой 19 детерминантов, каждый из которых построен из слейтеровских орбиталей.

Проблема многоцентровых интегралов разрабатывалась с помощью различных способов Московитцем и Гаррисоном [245] и Уиттенем, Алленом и Финком [390], которые выражали м. о. как линейные комбинации гауссовых функций, поскольку многоцентровые интегралы, содержащие гауссовы функции, оцениваются значительно проще, чем интегралы, содержащие слейтеровские орбитали.

Величина общей энергии молекулы воды была вычислена путем варьирования коэффициентов некоторых групп гауссовых функций в каждой м. о. [390]. Результаты расчетов, в которых использован ряд различных базисных функций, приведены в работе [245] (см. табл. 1.7).

1.2.5. Распределение заряда: выводы. Так как вопрос о распределении заряда в молекуле воды фигурирует на протяжении всей этой главы, может быть, полезно суммировать здесь некоторые важные стороны этого вопроса. Поскольку электронный заряд молекулы не ограничивается ядерной плоскостью (рис. 1.6, 1.8 и 1.9), а также квадрупольными и октупольными моментами, то, следовательно, любая модель молекулы воды, которая представляет распределение заряда в виде плоской конфигурации фиксированных зарядов, неадекватна. Экспериментальные данные о том, что молекула воды имеет почти изотропную поляризуемость, являются другим подтверждением того, что всякое плоское распределение заряда дает нереальное описание молекулы воды.

Отчетливой структурной особенностью молекулы воды являются две области заряда, образуемые неподеленными парами электронов. Эти области заряда расположены выше и ниже молекулярной плоскости и, вероятно, до некоторой степени простираются в сторону от атомов водорода. Это означает, что они вносят вклад в дипольный момент молекулы воды. Однако важность этого вклада еще не полностью выяснена, так как он не может быть измерен отдельно, поскольку только общий дипольный момент является экспериментально измеряемой величиной. Если неподеленные пары вносят вклад в дипольный момент, тогда общий молекулярный момент нельзя представлять только векторной суммой моментов двух связей. Аналогично, из-за того что неподеленные пары, несомненно, полностью поляризованы, они вносят вклад в общую поляризуемость молекулы. В процессе молекулярных колебаний мгновенные величины общего дипольного момента и поляризуемости изменяются и вклады неподеленных пар в эти свойства, вероятно, изменяются благодаря изменениям гибридизации под влиянием движения ядер.

Связи молекулы также обладают интересными свойствами. Во-первых, тщательные расчеты показывают, что они лежат не строго вдоль линий, направленных от ядра кислорода к ядрам

водорода, а изогнуты внутрь. Согласно описанию молекулы, даваемому теорией молекулярных орбиталей, это обстоятельство выражается в том, что связывающие орбитали атома кислорода образуют друг с другом угол, меньший, чем угол связи Н—О—Н. Кроме того, связи молекулы не независимы друг от друга, что видно по величине разности энергий диссоциации двух связей, а также по результатам анализа нормальных мод колебательного спектра. Все это показывает, что равновесная длина одной связи зависит от длины другой. Подобный же вывод следует и из теоретических расчетов, которые показывают, что если связывающие электроны рассматриваются как полностью локализованные, получаемые результаты не являются адекватными.

2. РЕАЛЬНЫЙ ПАР

Обсудив природу молекулы воды в идеальном паре, где молекулы не взаимодействуют друг с другом, рассмотрим реальный пар. Свойства реального пара, подобно свойствам льда и жидкой воды, определяются силами, действующими между молекулами. Действительно, исследования воды в парообразном состоянии внесли важный вклад в наши знания о взаимодействиях молекул воды. В этой главе мы рассмотрим сначала происхождение этих сил и их связь со вторым и третьим вириальными коэффициентами пара. Затем подробно обсудим термодинамические свойства реального пара. Мы не будем рассматривать другие свойства пара, такие, как его вязкость и теплопроводность, поскольку эти свойства не являются достаточно полезными для понимания льда, жидкой воды или природы сил, действующих между молекулами воды.

2.1. Силы, действующие между молекулами воды

2.1.1. Происхождение этих сил и их описание. Удобно представить силу взаимодействия между молекулами А и Б с помощью потенциальной энергии U_{AB} . Эта функция зависит от межмолекулярного расстояния R (в данной главе от расстояния между ядрами атомов кислорода в молекуле воды), а для полярных веществ и от взаимной ориентации молекул, часто выражаемой с помощью углов, показанных на рис. 2.1. Суммарная сила, действующая между молекулами А и Б вдоль линии, соединяющей центры молекул, описывается выражением

$$\mathbf{F}_{AB} = - \frac{\partial U_{AB}(\bar{R}, \text{углы})}{\partial \bar{R}}. \quad (2.1)$$

Функция U_{AB} имеет отрицательный знак, если суммарная сила является силой притяжения. Моменты вращения, появляющиеся у молекул при взаимном влиянии их друг на друга, выражаются через частные производные от U_{AB} по углам.

Рассмотрим вид функции потенциальной энергии при взаимодействии двух молекул воды. Информация об этой функции получается частично путем преобразований вириальных коэффициентов с помощью методов статистической механики, с помощью расчетов, основанных на моделях молекулы воды и из аналогии с потенциальными функциями более простых систем. Эта информация, как увидим ниже, далеко не полная. Все же нет

уверенности, что потенциальная функция группы молекул воды является просто суммой потенциальных функций всех пар молекул в группе. Другими словами, силы, действующие между молекулами воды, не могут быть попарно аддитивны. В результате с помощью функции U_{AB} предсказываются с высокой точностью только те физические свойства молекул воды, подобные второму вириальному коэффициенту, которые зависят лишь от взаимодействий пар молекул. К счастью, большинство компонентов межмолекулярных сил до некоторой степени попарно аддитивны (табл. 2.1), поэтому физические свойства, зависящие

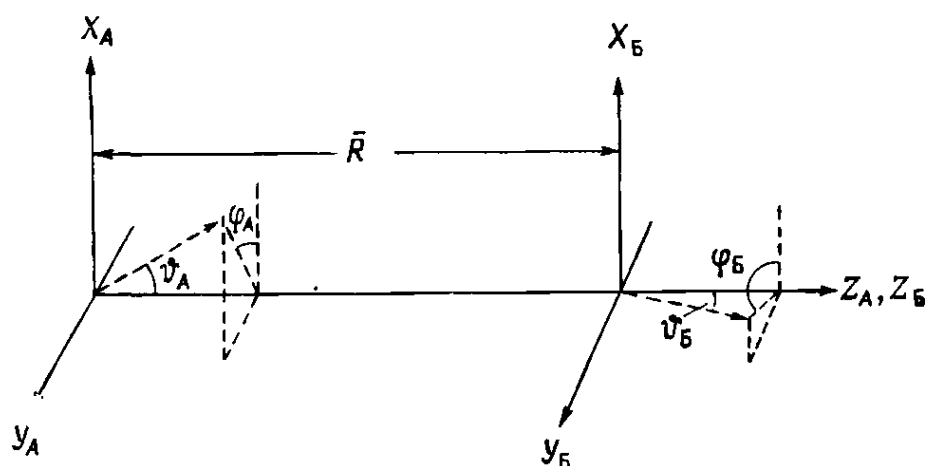


Рис. 2.1. Принятая координатная система для характеристики расстояния и взаимной ориентации двух дипольных молекул. Пунктирные стрелки — направления дипольных моментов.

от взаимодействия целых групп молекул, могут быть объяснены полуколичественно с помощью потенциальных функций, обсуждаемых нами.

Прежде чем детально исследовать функциональную форму U_{AB} , полезно сказать несколько слов об общем ее характере. Величину U_{AB} для удобства выбирают равной нулю на бесконечных расстояниях молекул воды друг от друга. По мере того как две молекулы воды сближаются на расстояние порядка нескольких молекулярных диаметров, потенциальная энергия U_{AB} в зависимости от ориентации молекул может принимать либо положительное (молекулы отталкиваются друг от друга), либо отрицательное (молекулы притягиваются друг к другу) значение. Ясно, что средняя величина U_{AB} двух молекул должна быть отрицательной, так как молекулы водяного пара взаимодействуют друг с другом достаточно сильно, чтобы сконденсироваться в жидкую воду. Кроме того, значение U_{AB} должно быть положительным при очень малых расстояниях между молекулами независимо от их взаимной ориентации, поскольку вода и лед имеют конечные объемы. Малая сжимаемость льда

Таблица 2.1

Характеристики сил, действующих между молекулами воды

Сила	Зависимость величины U_{AB} от значений $\bar{R}$		Притяжение (-) или от- талкивание (+)	Попарная аддитивность
	молекулы неподвижны	молекулы вращаются		
Дальнодействующие силы				
Электростатические			— или +	Да
диполь—диполь	$\bar{R}^{-3}$	$\bar{R}^{-6}$		
диполь—квадруполь	$\bar{R}^{-4}$	$\bar{R}^{-8}$		
квадруполь—квадруполь	$\bar{R}^{-5}$	$\bar{R}^{-10}$		
диполь—октуполь	$\bar{R}^{-5}$	$\bar{R}^{-10}$		
Индукционные				
диполь—наведенный диполь	$\bar{R}^{-6}$	$\bar{R}^{-6}$	—	Нет
Дисперсионные ¹	$\bar{R}^{-6}$	$\bar{R}^{-6}$	—	Да
Короткодействующие силы				
Отталкивание при пере- крывании	$\sim e^{-\rho \bar{R}}$ или $\sim \bar{R}^{-n}$		+	Почти
Водородная связь	Сложная зависимость		—	Нет

¹ Член $\bar{R}^{-6}$ в выражении для дисперсионной энергии является главным членом. Следующий член пропорционален $\bar{R}^{-8}$.

означает, что величина U_{AB} быстро увеличивается при малых расстояниях между молекулами (рис. 2.2).

Дальнодействующие силы. Сила, действующая между двумя молекулами, обычно рассматривается как равнодействующая нескольких ее составляющих. Величину U_{AB} в этом случае записывают как сумму членов, каждый из которых соответствует одной из составляющих сил. Составляющие силы относятся либо к дальнодействующим, либо к короткодействующим силам [155]. Короткодействующие силы — это силы, которые вступают в действие, когда области электронного заряда двух молекул перекрываются. Дальнодействующие силы могут быть строго описаны исходя из свойств изолированных молекул воды. По терминологии волновой механики это означает, что молекулы находятся достаточно далеко друг от друга, чтобы можно было пренебречь обменом электронами между ними, и поэтому волновая

функция системы из двух молекул может быть записана как сумма волновых функций изолированных молекул.

Рассмотрим результаты действия этих сил. Дальнодействующие силы между двумя молекулами воды в их основных состоя-

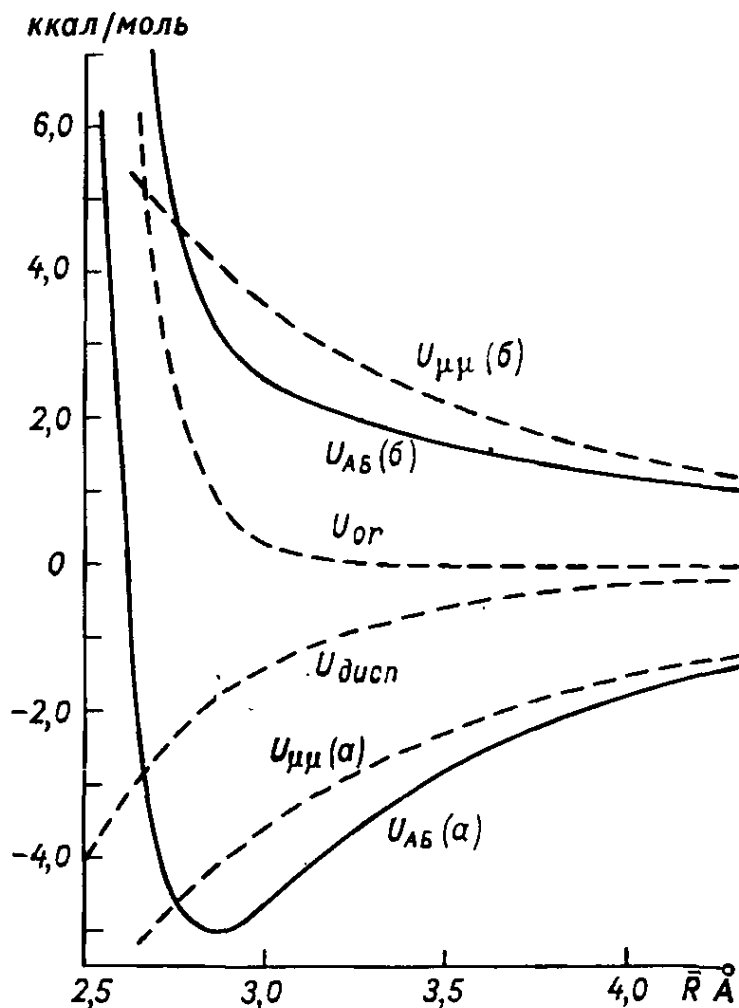


Рис. 2.2. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул воды, имеющих фиксированные взаимные ориентации в соответствии с потенциалом Штокмайера [уравнение (2.17)].

$U_{AB}(a)$ — общая потенциальная энергия пары молекул с параллельными дипольными моментами, $U_{AB}(b)$ — общая потенциальная энергия для пары молекул с антипараллельными дипольными моментами, $U_{дисп}$ — дисперсионный вклад, $U_{от}$ — вклад отталкивания, $U_{\mu\mu}$ — диполь-дипольный вклад в общую потенциальную энергию. В функции Штокмайера дисперсионные силы и силы отталкивания не зависят от взаимных ориентаций молекул и тем самым вносят одинаковые вклады как в $U_{AB}(a)$, так и в $U_{AB}(b)$.

ниях включают электростатические, индукционные и дисперсионные силы. Электростатические силы преобладают на больших расстояниях и обусловлены взаимодействием постоянных электрических моментов молекул. Вклад электростатических сил

в потенциальную функцию может быть записан в виде

$$U_{\text{электрост}} = U_{\mu\mu} + U_{\mu Q} + U_{QQ} + \dots \quad (2.2)$$

Каждый член правой части этого равенства является функцией расстояний между молекулами и их взаимных ориентаций, так же как и определенных электрических моментов. Первый и наибольший последующий члены уравнения (2.2) описывают взаимодействие диполей двух молекул:

$$U_{\mu\mu} = \frac{\mu^2}{R^3} \{ \sin \vartheta_A \sin \vartheta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B) - 2 \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B \}, \quad (2.3)^1$$

$$U_{\mu\mu} = \frac{\mu^2}{R^3} \cdot f, \quad (2.3a)$$

где f — функция углов.

Углы, входящие в уравнение, показаны на рис. 2.1. Заметим, что энергия имеет наивысшее значение (наиболее слабое притя-

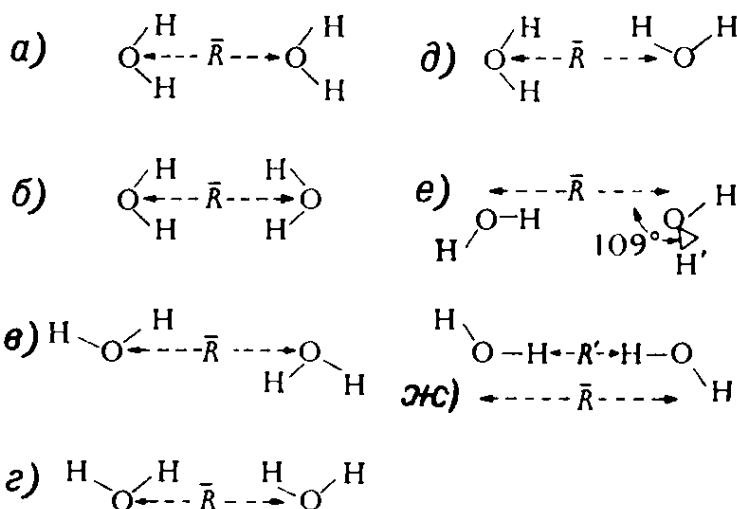


Рис. 2.3. Взаимные ориентации двух молекул воды, энергии взаимодействия которых даны в табл. 2.2.

Все атомы находятся в плоскости рисунка за исключением атома Н' в конфигурации е.

жение) (рис. 2.3 б), когда диполи расположены голова к голове, а наименьшее, когда голова одного диполя направлена к хвосту другого (рис. 2.3 а). В самом деле, в последнем случае величина $U_{\mu\mu}$ в два раза меньше, чем аналогичная величина на рис. 2.3 е с наиболее часто встречающейся относительной ориентацией двух молекул воды во льду.

Член $U_{\mu Q}$ уравнения (2.2) описывает взаимодействие дипольного момента одной молекулы с квадрупольным моментом другой, а член U_{QQ} — взаимодействие квадрупольных моментов молекул. Мы оценили эти члены для сходного набора взаимных ориентаций (табл. 2.2), используя вычисленные квадрупольные моменты, приведенные в табл. 1.5, и стандартные выражения

¹ В этом уравнении и во всех других уравнениях этой главы, за исключением особо отмеченных случаев, потенциальная энергия выражается в эргах, если дипольные моменты выражены в электростатических единицах, а другие величины в единицах СГС. Единицы измерения потенциальной энергии могут быть преобразованы в ккал/моль взаимодействий умножением их на $1,44 \cdot 10^{13}$.

Таблица 2.2

Теоретические вклады в энергию взаимодействия двух молекул воды, находящихся на расстоянии $\bar{R}$ друг от друга и имеющих взаимные ориентации, показанные на рис. 2.3, ккал/моль взаимодействий

Вклад	$\bar{R}$ Å	Взаимная ориентация						$\langle U_{\mu\mu} \rangle$ при 300 К
		<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>	
Дальнедействующие силы								
$U_{\mu\mu}$	5	-0,78	0,78	-0,39	0,39	0	-0,39	(-0,17)*
	10	-0,10	0,10	-0,05	0,05	0	-0,05	0,003
	15	-0,03	0,03	-0,01	0,01	0	-0,01	-0,000
$U_{\mu Q}$	5	0	0,09	0	0	0,12	-0,07	
	10	0	0,01	0	0	0,01	-0,00	
	15	0	0,00	0	0	0,00	-0,00	
U_{QQ}	5	0,01	0,01	0,02	0,02	-0,01	-0,01	
	10	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,00	-0,00	
$U_{\mu\alpha}$	5	-0,02	-0,02	-0,00	-0,00	-0,01	-0,01	-0,01
	10	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00
$U_{\text{дисп}}$	5	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08
	10	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00
Всего	5	-0,87	0,78	-0,45	0,33	0,02	-0,56	(-0,26)*

Вклад $U_{\text{отгальк}}$	$\bar{R}$ Å	Взаимная ориентация	Энергия
----------------------------	-------------	---------------------	---------

Короткодействующие силы

По уравнению (2.10) **	2,76	Все	4
По уравнению (2.13)	2,76	<i>ж</i>	219
		<i>в</i>	5
		<i>е</i>	6

* Уравнение (2.4a) не является строгим для случая $\bar{R}=5$ Å и 300 К, поскольку kT не больше разности между максимальным и минимальным значениям $U_{\mu\mu}$.

** При $A^*=4$ ккал/моль и $n=9$.

для этих членов (например, [231]). Величины $U_{\mu Q}$ и U_{QQ} много меньше, чем величина $U_{\mu\mu}$, и уменьшаются быстрее последней с изменением межмолекулярного расстояния, т. е. пропорциональны соответственно $\bar{R}^{-4}$ и $\bar{R}^{-5}$, тогда как значение $U_{\mu\mu}$ пропорционально $\bar{R}^{-3}$ (табл. 2.1). Остальные члены уравнения (2.2) описывают диполь-октупольные и квадруполь-октупольные силы и т. д.

Мы еще не рассматривали электростатические силы, действующие между вращающимися молекулами в газе при температуре T . Можно ожидать, что эти силы взаимно уничтожаются,

поскольку они вызывают как значительное притяжение при одних ориентациях молекул, так и отталкивание при других. Действительно, суммарное притяжение возрастает из-за того, что молекулы, вероятно, имеют ориентации, соответствующие более низкой энергии молекул, а не высокой. Если предположить, что величина $\bar{R}$ приблизительно постоянна в процессе молекулярного вращения, то статистическое среднее значение $U_{\mu\mu}$ вращающихся молекул $\langle U_{\mu\mu} \rangle$ описывается следующим образом:

$$\langle U_{\mu\mu} \rangle = \frac{\int U_{\mu\mu} \exp(-U_{\mu\mu}/kT) d\Omega}{\int \exp(-U_{\mu\mu}/kT) d\Omega}, \quad (2.4)$$

где $d\Omega = \sin \vartheta_A \sin \vartheta_B d\vartheta_A d\vartheta_B d\varphi_A d\varphi_B$. Для температур, при которых kT много больше разности между максимальным и минимальным значениями величин $U_{\mu\mu}$, функция $\langle U_{\mu\mu} \rangle$ имеет вид

$$\langle U_{\mu\mu} \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu^4}{\bar{R}^6}. \quad (2.4a)$$

Очевидно, статистическое среднее значение $U_{\mu\mu}$ вращающихся молекул уменьшается значительно быстрее с изменением расстояния, чем сами величины $U_{\mu\mu}$. По данным табл. 2.2 видно, что при межмолекулярном расстоянии 10 Å величина $\langle U_{\mu\mu} \rangle$ составляет только 3% максимального значения $U_{\mu\mu}$.

Вторым видом дальнедействующих сил являются индукционные силы. Они обусловлены взаимодействием постоянных электрических моментов каждой молекулы с наведенными электрическими моментами других молекул. В противоположность электростатическим силам, которые могут быть либо силами притяжения, либо силами отталкивания в зависимости от ориентаций диполей, индукционные силы являются обязательно силами притяжения. Наиболее важная индукционная сила — сила взаимодействия дипольного момента одной молекулы (скажем, молекулы А) с дипольным моментом, наведенным ею на другой молекуле (Б). Полагая, что молекулы воды характеризуются изотропной поляризуемостью $\bar{\alpha}$, представим потенциальную функцию этой силы в виде

$$U_{\mu\alpha} = -\frac{\mu^2 \bar{\alpha} (3 \cos^2 \vartheta_A + 1)}{2\bar{R}^6}. \quad (2.5)$$

Конечно, сходное выражение справедливо для взаимодействия наведенного дипольного момента на молекуле А с постоянным дипольным моментом молекулы Б. При этом строгое выражение для индукционной энергии будет содержать скорее равнодействующую составляющих тензора поляризуемости, а не ее среднее значение. Для вращающихся молекул энергия взаимодействия диполь—наведенный диполь дается выражением

$$\langle U_{\mu\alpha} \rangle = -\frac{2\mu^2 \bar{\alpha}}{\bar{R}^6}. \quad (2.6)$$

Подставляя в эту формулу величины μ и $\bar{\alpha}$ из табл. 1.5, получим

$$U_{\mu\alpha} = - \frac{9,7 \cdot 10^{-60}}{\bar{R}^6} \text{ эрг,} \quad (2.6a)$$

где $\bar{R}$, как и повсюду в этой главе, в сантиметрах. Отметим, что энергия взаимодействия диполь—наведенный диполь как для вращающихся, так и неподвижных молекул пропорциональна $\bar{R}^{-6}$. По данным табл. 2.2 видно, что на расстояниях 5 Å и более индукционные силы составляют только небольшую часть суммарной дальнедействующей силы. Это утверждение не относится к случаю льда и жидкой воды, где молекулы расположены ближе друг к другу и индукционные силы, действующие между молекулами воды, имеют относительно более важное значение. В этих фазах близость молекул воды друг к другу и коррелирование их ориентаций приводят к очень большим наведенным дипольным моментам, которые в свою очередь вносят значительный вклад в межмолекулярные силы (см. п. 3.4.1).

Дисперсионные или, как их иногда называют, лондоновские силы дают третий вклад в дальнедействующие взаимодействия. Они обусловлены коррелированными движениями электронов в соседних молекулах. Упрощенное объяснение дисперсионных сил состоит в том, что в данный момент конфигурация электронов в молекуле А приводит к мгновенному дипольному моменту, который наводит дипольный момент в молекуле Б и взаимодействует с ним. Лондон [220] показал, что результирующая функция потенциальной энергии $U_{\text{дисп}}$ имеет отрицательный знак и может быть представлена рядом, имеющим главный член, пропорциональный $\bar{R}^{-6}$:

$$U_{\text{дисп}} = - \frac{c}{\bar{R}^6} + \dots \quad (2.7)$$

Поскольку нахождение точного выражения для $U_{\text{дисп}}$ требует знания молекулярной волновой функции для основного и возбужденного электронных состояний, то обычно используются приближенные формулы. Одной из таких формул является выражение Кирквуда—Мюллера

$$U_{\text{дисп}} = - \frac{3mc^2}{NR^6} \bar{\alpha} \bar{\chi}^d, \quad (2.8)$$

где m — масса электрона, $\bar{\chi}^d$ — средний диамагнитный вклад в магнитную чувствительность. Предположение, что величина $U_{\text{дисп}}$ не зависит от молекулярной ориентации, вероятно, не является большой ошибкой в случае молекул воды. Далее, значе-

ние $\bar{\chi}^1$ пропорционально молекулярному размеру $\langle r^2 \rangle$ (см. п. 1.1.3):

$$\bar{\chi}^1 = -\frac{Ne^2}{6mc'^2} \langle r^2 \rangle. \quad (2.9)$$

Комбинируя уравнения (2.8) и (2.9) и подставляя в них величины $\bar{\alpha}$ и $\langle r^2 \rangle$ (см. табл. 1.5 и п. 1.1.3), найдем, что уравнение Кирквуда—Мюллера дает значение коэффициента c в уравнении (2.7), равное $84,9 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶. Мы воспользовались этим значением коэффициента c для вычисления величин $U_{\text{дисп}}$ (табл. 2.2).

Таблица 2.3 содержит некоторые оценки коэффициента c , описывающего дисперсионную энергию. Первая величина получена нами непосредственно с помощью формулы Кирквуда—Мюллера. По материалам табл. 2.3 видно, что значения коэффициента c , описывающего дисперсионную энергию, полученные с помощью, например, формул Лондона и Слэйтера—Кирквуда, имеют меньшую величину, чем аналогичные значения, полученные по формуле Кирквуда—Мюллера. Салем [312] показал, что формула Кирквуда—Мюллера дает величину c , которая является верхним пределом истинной величины. Кроме того, в табл. 2.3 приведена еще величина c^* — константа пропорциональности для всех межмолекулярных энергий, убывающих по закону $\bar{R}^{-6}$, получаемая из второго вириального коэффициента для пара (см. следующий пункт) и равная сумме коэффициента c и коэффициента для энергии взаимодействия диполь—наведенный диполь. С помощью уравнения (2.6а) можно найти, что последний коэффициент вносит вклад в значение коэффициента c^* , равный приблизительно $10 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶. Следовательно, каждое значение c^* в табл. 2.3 дает величину c , уменьшенную на $10 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶.

Значения c , полученные с помощью вириальных коэффициентов и различных теоретических соображений, лежат в широких пределах. Однако имеется основание предполагать, что фактическая величина $U_{\text{дисп}}$ близка к величине, предсказываемой формулой Кирквуда—Мюллера. В случае атомов и молекул, для которых известны более точные экспериментальные значения c , величины c , найденные с помощью формулы Кирквуда—Мюллера, имеют даже несколько большее значение. Однако они лучше согласуются с экспериментальными данными, чем величины c , полученные с помощью других простых уравнений [312]. Значение коэффициента c , получаемое с помощью формулы Лондона, часто оказывается меньше в два раза. Коэффициент c Слэйтера—Кирквуда лучше лондоновского, но также недооценивает эту величину.

Короткодействующие силы. Когда две молекулы воды приближаются друг к другу на расстояние около 3 Å, короткодействующие силы становятся преобладающими. Строгое выражение

Таблица 2.3

Предполагаемые коэффициенты дисперсионных и других сил, действующих между молекулами воды и убывающих с расстоянием по закону $\bar{R}^{-6}$, в ед. $\cdot 10^{-60}$ эрг $\cdot$ см⁶

Метод оценки	c	c^*
Теоретические выражения		
формула Кирквуда—Мюллера [уравнение (2.8)]	84,9	
формула Слэйтера—Кирквуда [уравнение (2.12)]	63	
формула Лондона [220]	47	
Второй вириальный коэффициент		
Штокмайер [339]		70,4
Маргенау и Майерс [232]		45
Роулинсон [305]		72,8
Роулинсон [306]		80,4

для энергии взаимодействия на коротких расстояниях будет содержать волновую функцию всех двадцати электронов двух молекул и будет чрезвычайно сложным. Грубо говоря, можно приписать короткодействующие силы между молекулами воды комбинации отталкивания при перекрывании электронов и вкладов электронной делокализации в энергию водородной связи (см. п. 3.6.3). Рассмотрим сначала отталкивание при перекрывании, обусловленное в соответствии с принципом Паули тенденцией электронов в одной молекуле избегать электроны другой молекулы. Оно вступает в действие по мере того, как облака заряда двух молекул начинают перекрывать друг друга, и быстро увеличивается при более тесном сближении молекул. При этом потенциальная энергия отталкивания часто описывается выражением, пропорциональным либо $e^{-\rho\bar{R}}$, либо $\bar{R}^{-n}$, где ρ и n — константы, а n принимает значения от 9 до 24.

Чтобы описать отталкивание между молекулами воды при их перекрывании, была предложена [173] функция вида

$$U_{\text{оттлк}} = A^* \left(\frac{\sigma}{\bar{R}} \right)^n, \quad (2.10)$$

где $\sigma = 2,76 \cdot 10^{-8}$ см. Кроме того, исходя из экспериментального значения разности энергий льдов I и VII (см. подраздел 3.2) и различных предположений о силах притяжения между молекулами, были получены две пары коэффициентов и экспоненты ($A^* = 2,7$ ккал/моль, $n = 10$; $A^* = 4,0$ ккал/моль, $n = 9$). Уравнение (2.10) может дать надежное описание сил отталкивания между молекулами, не соединенными водородными связями во льду VII. Но, по всей вероятности, оно не достаточно для опи-

сания отталкивания между молекулами воды, имеющими другие взаимные ориентации.

Для получения приближенного представления о зависимости сил отталкивания при перекрывании от взаимной ориентации двух молекул воды можно воспользоваться методом, примененным Гендриксоном [152] и другими авторами для гидрокарбонатов, в котором предполагается, что силы, действующие между несвязанными атомами, описываются с помощью потенциальной функции Букингема

$$U_{\text{оттлк} + \text{дисп}} = A^* e^{-\rho R'} - \frac{c}{R'^6}, \quad (2.11)$$

где A^* , ρ и c — константы, а R' — расстояние между взаимодействующими атомами в ангстремах. Затем отталкивание при перекрывании (плюс дисперсионные силы) между двумя молекулами воды выражается через сумму взаимодействий каждого атома в одной молекуле с каждым атомом в другой молекуле. Чтобы использовать это приближение нужно оценить константы взаимодействий связей Н—Н, О—Н и О—О в уравнении (2.11), где второй член в правой части описывает дисперсионные взаимодействия между атомами, а коэффициент c может быть приближенно определен из уравнения Слэйтера—Кирквуда

$$c = \frac{3}{2} e^2 \sqrt{a_0} \left[\frac{\alpha_A \alpha_B}{(\alpha_A/N_A)^{1/2} + (\alpha_B/N_B)^{1/2}} \right], \quad (2.12)$$

где e — заряд электрона, a_0 — радиус первой боровской орбиты, α_A и α_B — поляризуемости взаимодействующих атомов, а N_A и N_B — число электронов на внешней оболочке атомов. Возьмем значения α [190], равные $0,59 \cdot 10^{-24}$ см³ для кислорода в гидроксильной группе и $0,42 \cdot 10^{-24}$ см³ для водорода. Эти величины позволяют определить коэффициенты при R'^{-6} в уравнении (2.13). При выборе значений коэффициентов ρ , основываясь на экспериментальных данных о рассеянии разреженных газов, мы следуем за Гендриксоном [152]. Величину отталкивания водород—водород находим по данным о рассеянии гелия, кислород—кислород по данным о рассеянии неона, а величина отталкивания водород—кислород выбиралась как геометрическое среднее этих двух величин. Наконец, значения A^* определяем из условия, что dU/dR' должно равняться нулю при $R' = R_0$ (R_0 — сумма вандерваальсовых радиусов, взаимодействующих атомов, равная у водорода 1,25 Å, у кислорода 1,4 Å). Окончательные потенциальные функции таковы (в ккал/моль):

$$U_{\text{оттлк} + \text{дисп}} = \begin{cases} \text{Н—Н} & 10 \cdot 10^3 e^{-4,6R'} - 49/R'^6 \\ \text{О—Н} & 8,2 \cdot 10^3 e^{-4,1R'} - 94/R'^6 \\ \text{О—О} & 6,8 \cdot 10^3 e^{-3,6R'} - 201/R'^6 \end{cases}. \quad (2.13)$$

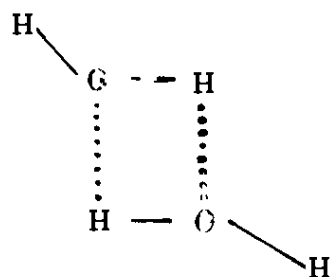
Первое из этих уравнений идентично уравнению, полученному Гендриксоном [152]. Первый член уравнения (2.13) дает очень приближенное представление о зависимости отталкивания между двумя молекулами при их перекрывании от их взаимной ориентации.

Рассмотрим две молекулы, у которых ядра атомов кислорода находятся на расстоянии $\bar{R}=2,76 \text{ \AA}$, как в обычном льду I. Когда они ориентированы так, как показано на рис. 2.3 ж (с атомами водорода в головном положении), уравнение (2.13) дает энергию отталкивания, равную 219 ккал/моль, почти целиком обусловленную отталкиванием атома водорода. Вращение молекул, отстоящих друг от друга на расстояние $\bar{R}=2,76 \text{ \AA}$, приводит к конфигурации в на рис. 2.3. Согласно уравнению (2.13), отталкивание в этом случае уменьшается приблизительно до 5 ккал/моль. Ясно, что энергия отталкивания очень чувствительна к взаимным ориентациям молекул. Когда все молекулы находятся в конфигурации e рис. 2.3, соответствующей наиболее распространенной взаимной ориентации соседних молекул во льду I, уравнение (2.13) дает энергию отталкивания, равную 6 ккал/моль.

В заключение следует сказать несколько слов об образовании водородных связей. Несмотря на то что имеются убедительные доказательства существования водородных связей во льду и жидкой воде, мы не располагаем прямыми данными о наличии водородной связи между двумя молекулами воды в паровом состоянии. Действительно, спектроскопические исследования показывают, что водородные связи редко имеют место в водяном паре или вообще не существуют в нем. Этот вывод основан на наблюдении, что образование водородной связи между молекулой, содержащей гидроксильную группу (X—O—H) и другой атом, обычно сопровождается заметным уменьшением валентной частоты O—H и незначительным увеличением деформационной частоты X—O—H [280] (см. пункты 3.5.1 и 4.7.1). Сходные, но меньшие по величине сдвиги частоты наблюдались в процессе образования димеров и других малых полимеров из молекул воды. Авторы работы [356] наблюдали такие сдвиги при изучении инфракрасного спектра молекул воды, находящихся в матрице из атомов азота при 20 К. При этом наблюдаемые полосы поглощения 3546 и 3691 см^{-1} были отнесены к валентным модам димеров $(\text{H}_2\text{O})_2$. Эти частоты значительно ниже, чем валентные моды ν_1 и ν_3 изолированных молекул H_2O (3657 и 3756 см^{-1} соответственно). Эти авторы отнесли наблюдаемую полосу поглощения при 1620 см^{-1} к деформационной моде димера.

Эта частота несколько выше, чем деформационная мода изолированной молекулы (1596 см^{-1}). Кроме того, предполага-

лось, что димер имеет циклическую структуру с двумя водородными связями:



Согласно вышеизложенному, можно было бы ожидать, что спектроскопические методы позволяют обнаружить наличие сколько-нибудь заметного числа молекул, соединенных водородными связями в водяном паре. Поэтому интересно, что тщательное сравнение инфракрасных спектров разбавленного и концентрированного водяного пара в области моды ν_2 не показывает различий в частотах поглощения. Так, например, Бенедикт и другие [17] сравнили солнечный спектр атмосферы (разбавленный водяной пар при средней температуре 14°C) со спектром почти насыщенного пара (давление 1 атм, температура 110°C) в области моды ν_2 . В обоих случаях они измерили частоты спектральных линий и их интенсивности в области от 770 до 2200 см^{-1} . Найденные ими различия относились к незначительным изменениям интенсивности, приписываемым изменению температуры. Был сделан вывод, что, если димеры, имеющие квантованные вращательные состояния, присутствуют в насыщенном водяном паре при давлении 1 атм, их концентрация относительно мономеров должна быть менее 1%.

Следует отметить, что выражение «водородная связь» использовалось выше для обозначения специфической ассоциации атома водорода одной молекулы с неподеленной парой электронов другой молекулы, как это имеет место во льду. Второй вириальный коэффициент пара (п. 2.1.3) не оставляет сомнения в том, что димеры присутствуют в водяном паре. Однако нет данных, подтверждающих, что эти димеры содержат водородные связи типа найденных во льду. Действительно, температурная зависимость второго вириального коэффициента может быть объяснена с помощью потенциальных функций, содержащих только члены, подобные рассмотренным выше. При этом любая потенциальная функция скорее будет связана с взаимной ориентацией двух молекул воды типа голова-к-хвосту (см. рис. 2.3 а), а не с взаимными ориентациями молекул, существующими во льду (см. рис. 2.3 е). Водородные связи между молекулами воды могут быть стабильными только в кластерах, где среднее число водородных связей больше, чем в димере. Из-за недостатка информации о водородных связях между молекулами в водяном паре отложим изучение потенциальных функций молекул воды, соединенных водородными связями, до главы, в которой рассматривается лед.

2.1.2. Вириальные коэффициенты. Вириальные коэффициенты водяного пара, являясь источником информации о потенциальной функции взаимодействий молекул воды, появляются в вириальном уравнении состояния, т. е. в выражении, которое описывает данные $P-V-T$ для водяного пара при умеренных давлениях и имеет вид:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots, \quad (2.14)$$

$B(T)$, $C(T)$, ... — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты. Эти коэффициенты являются функциями температуры и

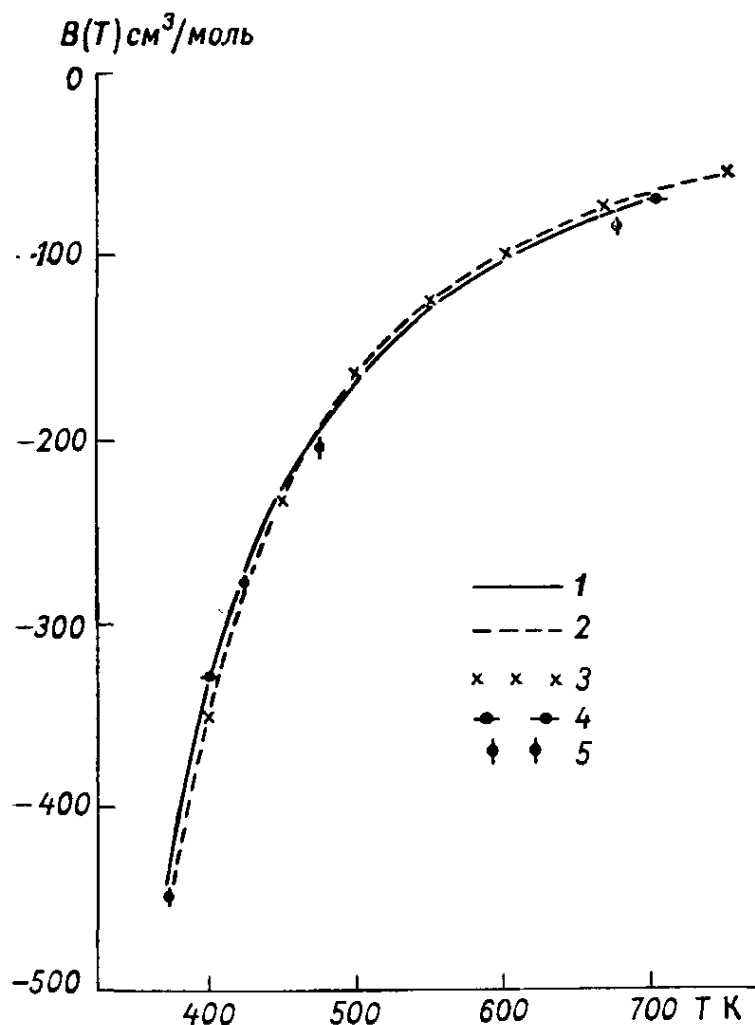


Рис. 2.4. Экспериментальные и расчетные значения второго вириального коэффициента пара.

Экспериментальные значения: 1 — по уравнению (2.15) [192], 2 — по эмпирическому уравнению $B(T) = 1,89 - (2,641 \cdot 10^3/T \times \exp(1,858 \cdot 10^5/T^2))$ см³/г. Расчетные значения: 3 — по уравнению (2.17) [339], 4 — по уравнению (2.18) [232], 5 — по уравнению (2.19) [306].

зависят от межмолекулярного потенциала. Для каждой температуры, при которой определяют $B(T)$, значение функции $\{(PV/RT) - 1\}V$ наносят на график, на оси абсцисс которого откладывают значения $1/V$. Тогда точка пересечения кривой с осью ординат дает величину $B(T)$. Согласно работе [192], второй вириальный коэффициент водяного пара может быть записан таким образом

$$B(T) = 2,062 - (2,9017 \cdot 10^3/T) \exp(1,7095 \cdot 10^5/T^2) \text{ см}^2/\text{г} \quad (2.15)$$

в области температур 323—733 К. По рис. 2.4 видно, что величина $B(T)$ имеет отрицательное значение во всей этой области, увеличиваясь с возрастанием температуры.

Объяснение второго вириального коэффициента на основе межмолекулярного потенциала. Второй вириальный коэффициент тесно связан с потенциальной функцией взаимодействия пары молекул. Используя методы классической статистической механики, можно найти [155] величину $B(T)$ с помощью такого выражения:

$$B(T) = \frac{1}{4} N \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \{1 - \exp(-U_{AB}/kT)\} \bar{R}^2 \sin \vartheta_A \sin \vartheta_B \times \\ \times d(\varphi_A - \varphi_B) d\vartheta_A d\vartheta_B d\bar{R}. \quad (2.16)$$

Здесь U_{AB} — функция потенциальной энергии пары стационарных молекул, а углы, входящие в это уравнение, показаны на рис. 2.1. Штокмайер [339] показал, что квантово-механическая поправка в этом уравнении изменяет величины $B(T)$ для H_2O приблизительно на 1% в области температуры от 400 до 750 К. Его аргументы строго применимы только к потенциальной функции, описанной уравнением (2.17). Однако другие авторы предположили, что квантово-механическая поправка пренебрежимо мала для подобных потенциальных функций.

Физический смысл уравнения (2.16) состоит в том, что большая отрицательная величина $B(T)$ свидетельствует о больших силах притяжения между молекулами. Это ясно, если вспомнить, что силы притяжения соответствуют отрицательным значениям U_{AB} , а когда U_{AB} отрицательна, $\exp(-U_{AB})/kT$ больше единицы и фактор $[1 - \exp(-U_{AB}/kT)]$ в интервале является отрицательной величиной. Следовательно, ориентации с отрицательным U_{AB} вносят отрицательные вклады в величину $B(T)$. В этом случае увеличенные значения $B(T)$ при более высоких температурах соответствуют уменьшенным отрицательным величинам U_{AB}/kT .

Уравнение (2.16) широко используется для получения информации о потенциальных функциях пар молекул. Обычно исходят из предполагаемой потенциальной функции U_{AB} , содержащей несколько неопределенных констант. Предполагаемые функции подставляются в уравнение (2.16). Неопределенные константы выбирают такими, чтобы получить наилучшее возможное соответствие вычисленных величин $B(T)$ с экспериментальными. Опыт показал, что почти любая функция разумного вида для U_{AB} будет давать величины $B(T)$, соответствующие экспериментальным данным. Это означает, что изменение значений температуры во втором вириальном коэффициенте не является строгой проверкой справедливости функции U_{AB} . Тем не менее, если функциональная форма предполагаемой функции U_{AB}

в основном корректна, этот прием приводит к довольно точной потенциальной функции.

Рассмотрим несколько случаев применения этого метода к потенциальным функциям пар молекулы воды. Штокмайер [339] выбрал потенциальную функцию вида

$$U_{AB} = -\frac{\mu^2}{R^3} f - \frac{c^*}{R^6} + \frac{c^* \sigma^{18}}{R^{24}}, \quad (2.17)$$

где c^* и σ — неопределенные константы, а f — выражение в скобках в уравнении (2.3), которое описывает зависимость дипольного взаимодействия от относительных молекулярных ориентаций. Первым членом в правой части уравнения (2.17) является $U_{\mu\mu}$. Другие вклады в величину $U_{\text{электрост}}$ [уравнение (2.2)] пренебрежимо малы. Второй член этого уравнения — сумма индукционной и дисперсионной энергий, по предположению, не зависит от молекулярных ориентаций. Последний член характеризует отталкивание молекул и также не зависит от ориентации молекул. Штокмайер получил очень хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин $B(T)$ при $c^* = 70,4 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶ и $\sigma = 2,76$ Å. Он нашел, что вклад дисперсионных сил в величину коэффициента c^* равен $47 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶ и хорошо отвечает формуле Лондона (см. табл. 2.3), но составляет меньше половины этого коэффициента при $\bar{R}^{-6}$ в уравнении Кирквуда—Мюллера. Величина σ называется диаметром столкновения молекулы и равна межмолекулярному расстоянию, при котором $U_{AB} = 0$, если $\mu = 0$. Заслуживает внимания тот факт, что величина σ , найденная Штокмайером, точно соответствует расстоянию между молекулами, соединенными водородной связью в обычном льду (см. раздел 3.1).

Степень соответствия теоретических величин $B(T)$ экспериментальным, по-видимому, не особенно чувствительна к природе члена, характеризующего отталкивание молекул. Хорошее соответствие может быть достигнуто для наиболее вероятных членов, характеризующих отталкивание, путем простого выбора коэффициента c^* перед членом $\bar{R}^{-6}$. Роулинсон [305] получил отчетливое сходство, используя потенциал, идентичный уравнению (2.17), за исключением того, что он выбрал член, характеризующий отталкивание, вида $c^* \sigma^6 / \bar{R}^{12}$, где $c^* = 72,8 \cdot 10^{-60}$ эрг × см⁶, а $\sigma = 2,65 \cdot 10^{-8}$ см. Штокмайер [339] при повторном расчете достиг превосходного приближения, представляя силы отталкивания как силы, действующие между бесконечно твердыми сферами с диаметром 3,16 Å. В этом случае $c^* = 110,3 \times 10^{-60}$ эрг·см⁶. Ниже будет видно, что силы отталкивания могут быть описаны и с помощью экспоненциальных функций.

Маргенау и Майерс [332] попытались извлечь информацию о силах отталкивания между молекулами воды с помощью вто-

рого вириального коэффициента (см. рис. 2.4). Их окончательная потенциальная функция может быть записана в виде:

$$\left. \begin{aligned} &\text{для } \bar{R} > 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см:} \\ &U_{AB} = \left(\frac{\mu^2}{\bar{R}^3} + \frac{e}{\bar{R}^5} \right) f - \frac{c^*}{\bar{R}^6} - \frac{d}{\bar{R}^8} + A^* \exp(-\rho \bar{R}), \\ &\text{для } \bar{R} < 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см:} \\ &U_{AB} = \frac{c^*}{\bar{R}^6} - \frac{d}{\bar{R}^8} + A^{*'} \exp(-\rho' \bar{R}), \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

где $\mu = 1,87 \cdot 10^{-18}$ эл. ед. · см, $e = 8,5 \cdot 10^{-52}$ эрг · см⁵, $c^* = 45 \times 10^{-60}$ эл. ед. · см⁶, $d = 95 \cdot 10^{-76}$ эрг · см⁸, $A^* = 3,25 \cdot 10^{-9}$ эрг, $\rho = 3,6 \cdot 10^8$ см⁻¹, $A^{*'} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ эрг, $\rho' = 6,7 \cdot 10^8$ см⁻¹ и f — то же, что в уравнении (2.17). В этой функции экспоненциальные члены описывают силы отталкивания, $e/\bar{R}^5$ — электростатические силы, отличные от диполь-дипольных сил, $c^*/\bar{R}^6$ — индукционные и дисперсионные силы, а $d/\bar{R}^8$ — дисперсионные силы более высокого порядка. В соответствии с изложенным в п. 2.1.1 функция Маргенау и Майерса верна только в том случае, если точно определены дальнодействующие силы. К сожалению, имеющаяся в настоящее время информация об этих силах вызывает сомнения в последнем. Так, например, член $e/\bar{R}^5$ получен на основе упрощенной модели молекулы воды [23] и не имеет корректной зависимости от молекулярных ориентаций. Более того, с точки зрения изложенного в п. 2.1.1 величина их коэффициента c^* , вероятно, слишком мала. Может быть, имеет смысл повторить расчет Маргенау и Майерса, учтя последнюю информацию о дальнодействующих силах.

Роулинсон [306] использовал потенциальную функцию, подобную функции Штокмайера [уравнение (2.17)], но с энергией отталкивания, пропорциональной $\bar{R}^{-12}$, и с дополнительным членом, описывающим диполь-квадрупольные силы,

$$U_{AB} = -\frac{\mu^2}{\bar{R}^3} f - \frac{e'}{\bar{R}^4} g - \frac{c^*}{\bar{R}^6} + \frac{c^* \sigma^6}{\bar{R}^{12}}, \quad (2.19)$$

где $c^* = 80,4 \cdot 10^{-60}$ эрг · см⁶, $\sigma = 2,725 \cdot 10^{-8}$ см, $e' = 4,97 \times 10^{-44}$ эрг · см⁴, а g — функция углов, описывающая зависимость энергии диполь-квадрупольного взаимодействия от молекулярных ориентаций. Роулинсон вычислил коэффициент у диполь-квадрупольного члена исходя из модели точечного заряда для воды и предположил, что молекулы пара вращаются вокруг их оси z (рис. 1.2 а) и могут рассматриваться как аксиально симметричные. Оба этих допущения ограничивают точность этого члена. Значения c^* и σ были найдены из соответствия

теоретических величин $B(T)$ с экспериментальными. Полученная величина σ на 1% меньше величины, найденной Штокмайером, но все же близка к значениям расстояния между молекулами во льду, соединенными водородными связями. Найденная величина c^* на 14% больше величины, установленной Штокмайером. Отсюда ясно, что влияние диполь-квадрупольного члена приводит к увеличению значений c^* . Эта величина c^* подобно величинам, вычисленным Штокмайером [339] и Маргенау и Майерсом [232], меньше величины, получаемой с помощью уравнения Кирквуда—Мюллера.

Интерпретация второго вириального коэффициента на основе димеризации. Интересное, хотя и менее строгое, объяснение второго вириального коэффициента пара было дано Роулинсоном [305]. Он первый предположил, что энергия электростатического взаимодействия двух молекул воды значительна в тех конфигурациях, в которых энергия неполярных взаимодействий пренебрежимо мала. (По-видимому, эти конфигурации подобны конфигурациям (рис. 2.3 а), в которых в энергии диполь-дипольных взаимодействий наиболее важная роль принадлежит силам притяжения.) Это позволило ему рассматривать второй вириальный коэффициент как сумму вкладов электростатических и неполярных сил. Затем он предположил, что вклад неполярных сил адекватно определяется с помощью уравнения состояния Бертелло, поскольку оно точно описывает вторые вириальные коэффициенты газов, состоящих из неполярных молекул. Таким образом, разность между наблюдаемой величиной второго вириального коэффициента и его теоретическим значением, полученным с помощью уравнения Бертелло, представляет вклад, обусловленный электростатическими силами и водородными связями. Роулинсон считал, что эти силы вызывают небольшую обратимую димеризацию. (Назовем продукты этой димеризации «прочными димерами», чтобы отличить их от спаренных молекул, образованных под действием неполярных сил.) Применяя закон действия масс к прочным димерам, Роулинсон получил соотношение

$$B(\text{экспериментальная}) - B(\text{Бертелло}) = -RT/K_p, \quad (2.20)$$

где K_p — константа диссоциации прочного димера $(\text{H}_2\text{O})_2$. Роулинсон вычислил эмпирические константы в уравнении Бертелло, основываясь на значениях критической температуры и давления пара, и нашел, что наблюдаемая температурная зависимость второго вириального коэффициента пара удовлетворительно описывается уравнением (2.20), когда K_p имеет вид

$$\log_{10} K_p = 5,650 - 1250/T. \quad (2.21)$$

Энтропия и энергия диссоциации прочного димера легко вычисляются с помощью уравнения (2.21) и при 373 К равны соответственно 25,8 эн. ед. и 4,98 ккал/моль. Близкое соответствие

последней с минимальным значением потенциала Штокмайера для двух молекул со взаимной ориентацией голова-к-хвосту (см. рис. 2.2) позволяет предположить, что в такой конфигурации могут существовать прочные димеры.

Можно также вычислить мольную долю прочных димеров $X_{\text{димер}}$, присутствующих в паре при любой температуре T и давлении P , комбинируя следующие соотношения с уравнением (2.21):

$$\frac{(X_{\text{мономер}})^2}{X_{\text{димер}}} = \frac{K_p}{P} \quad \text{и} \quad X_{\text{мономер}} + X_{\text{димер}} = 1. \quad (2.22)$$

При критической точке (647,3 К и 218,3 атм) мольная доля прочных димеров приблизительно равна 0,04 (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Расчетные мольные доли «прочных димеров», присутствующих в водяном паре [уравнения (2.21) и (2.22)]

P атм	T К							
	400	450	500	550	600	650	700	750
1,0	0,003	0,0013	0,0007	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001
5,0		0,007	0,004	0,002	0,001	0,0009	0,0007	0,0005
25,0			0,017	0,010	0,007	0,005	0,003	0,003
50,0				0,020	0,013	0,009	0,007	0,005
75,0					0,020	0,014	0,010	0,008
100,0					0,026	0,018	0,013	0,010
150,0						0,027	0,020	0,015
200,0						0,035	0,026	0,020
250,0						0,043	0,032	0,025

Отметим, что приведенное выше объяснение второго вириального коэффициента не является строгим и что не существует прямых данных о прочных димерах в водяном паре. Если же такие димеры действительно существуют, их очень трудно обнаружить, так как по данным табл. 2.4 видно, что мольная доля прочных димеров при 400 К и давлении 1 атм будет составлять приблизительно 0,003.

Третий вириальный коэффициент. Прежде, чем закончить обсуждение межмолекулярных сил, рассмотрим ограниченную информацию о третьем вириальном коэффициенте пара. Третий вириальный коэффициент $C(T)$ зависит от потенциальных функций взаимодействий как двух, так и трех молекул [155]. Приближенная величина $C(T)$ при температуре T может быть найдена с помощью построения графика зависимости функции $\{PV/RT - 1\}V$ от $1/V$. Как отмечалось выше, экстраполированное значение этой функции при $1/V=0$ равно величине $B(T)$. Кроме того, согласно уравнению (2.14), из наклона этой

экстраполированной функции при $1/V=0$ определяют величину $C(T)$. К. Штраке совместно с авторами настоящей книги нашел приближенные значения $C(T)$ пара (рис. 2.5), используя данные $P-V-T$, сообщенные Бэйном [9]. Из рис. 2.5 можно видеть, что неопределенность значений $C(T)$ довольно велика, осо-

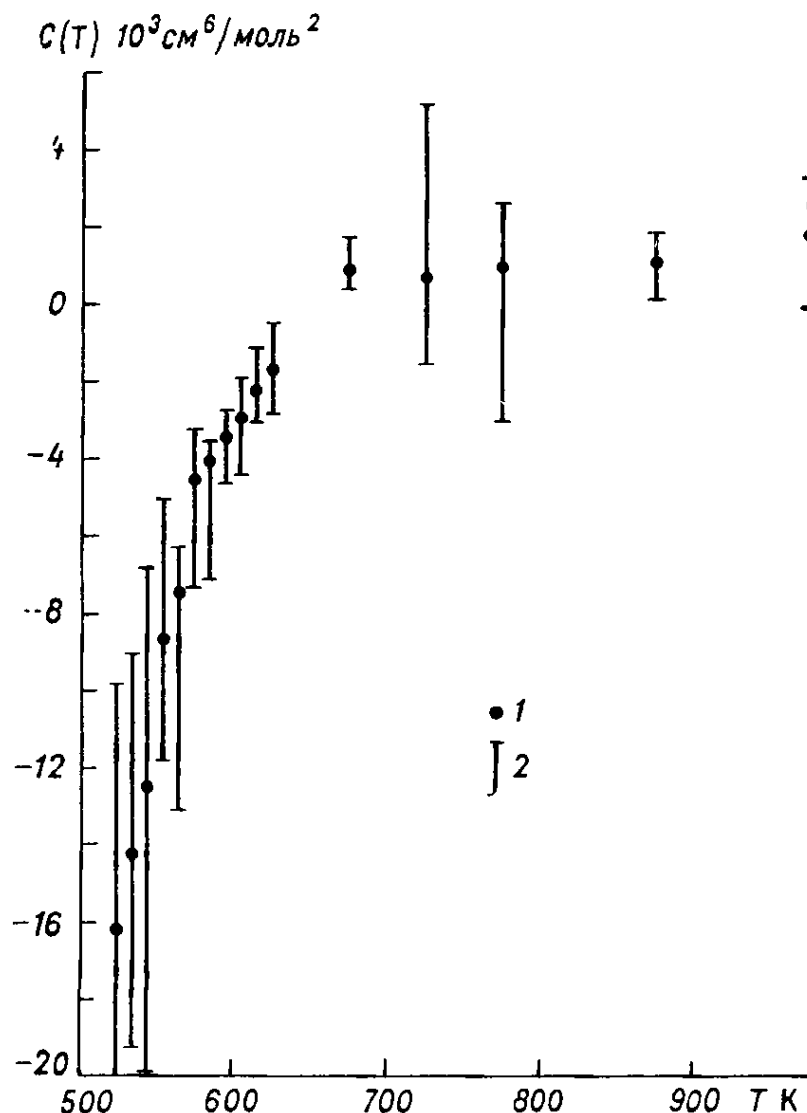


Рис. 2.5. Значения третьего вириального коэффициента пара, определенные К. Штарком и авторами настоящей книги на основе данных $P-V-T$, сообщенных Бэйном (1964).

1 — наиболее вероятные значения $C(T)$ при температуре T ,
2 — границы неопределенности $C(T)$.

бенно при более низких температурах. Тем не менее величина $C(T)$ отрицательна при температурах ниже 650 К и быстро уменьшается по мере уменьшения T , а при температуре 600 К коэффициент $C(T)$ приблизительно равен $-3 \cdot 10^3$ см⁶/моль². Эти значения согласуются со значениями, полученными Роулинсоном [307] с помощью уравнения состояния для пара.

Роулинсон [307] вычислил значения $C(T)$ с помощью только потенциальной функции. Он использовал потенциальную функцию, сходную с уравнением (2.17), но с энергией отталкивания,

пропорциональной $\bar{R}^{-12}$, и считал, что все силы попарно аддитивны. Полученные им величины вообще не согласуются с экспериментальными данными, так как расчетное значение $C(T)$ равно приблизительно $+3,4 \cdot 10^3 \text{ см}^6/\text{моль}^2$ при 650 К и увеличивается по мере уменьшения T . При значительно более низких температурах коэффициент $C(T)$ уменьшается и изменяет знак вблизи температуры 380 К. Таким образом, эти расчеты указывают на то, что коэффициент $C(T)$ положителен при температурах от 650 до 380 К, тогда как фактически он должен быть отрицателен, как и коэффициент $B(T)$. Согласно Роулинсону [308], физический смысл одновременного существования положительного значения $C(T)$ и отрицательного $B(T)$ состоит в том, что ассоциация димера АБ с третьей молекулой тормозится взаимным притяжением А и Б. Другими словами, шесть молекул не могут находиться в виде двух триплетов, имеющих такую же низкую общую энергию, как и энергия трех пар молекул. Следовательно, тот факт, что коэффициент $C(T)$ фактически отрицателен при температурах ниже 650 К, свидетельствует о том, что тенденция молекул воды объединяться в кластеры сильнее, чем это следует из расчетов.

Источником такого расхождения может являться либо одна из двух следующих причин, либо обе вместе.

1. Короткодействующие силы, может быть водородные связи, сходные с водородными связями во льду, могут влиять на взаимодействие молекул в водяном паре. Второй вириальный коэффициент может быть корректно вычислен, даже если эти силы не полностью описываются потенциальной функцией. Однако вычисление третьего вириального коэффициента сопряжено с более точной потенциальной функцией, следовательно, он не может быть вычислен без учета этих сил.

2. Предположение о попарной аддитивности сил, использованное Роулинсоном при вычислении $C(T)$, не является обоснованным. Другими словами, некоторая сила притяжения может действовать между тремя молекулами, которые не образуют пар с другими молекулами. Например, водородная связь между двумя молекулами может быть в значительной мере усилена присутствием третьей молекулы, поляризующей две другие молекулы.

2.1.3. Силы, действующие между молекулами воды: выводы. До сих пор наше представление о силах, действующих между молекулами воды было приблизительным. Почти во всех исследованиях по данному вопросу межмолекулярный потенциал представляли в виде суммы членов и каждый член соответствовал одной составляющей силе. Составляющие силы рассматривали либо как дальнодействующие, либо как короткодействующие в зависимости от того, можно или нельзя пренебречь обменом электронами между молекулами. Функциональные формы

дальнодействующих сил известны из теории, однако наше игнорирование констант, которые появляются в выражениях сил, препятствует точному расчету этих сил. Например, функциональная форма силы взаимодействия диполь—квадруполь известна, но точные значения квадрупольных моментов молекул воды неизвестны. Сходным образом индукционная сила взаимодействия диполь—индуцированный диполь зависит от неизвестной до сих пор степени анизотропии поляризуемости молекулы воды. Теоретические значения коэффициента у члена $\bar{R}^{-6}$ дисперсионной энергии варьируют в широких пределах, как и его значения, полученные с помощью второго вириального коэффициента. Это взаимодействие так же может быть определено только приближенно. Конечно, сила взаимодействия диполь—диполь может быть точно вычислена, поскольку дипольный момент молекулы воды известен. Эта сила является преобладающей силой на больших расстояниях. Поскольку сведения о короткодействующих силах более ограничены, выражения, приводимые нами для них выше, следует рассматривать как очень приближенные.

Второй и третий вириальные коэффициенты водяного пара, по-видимому, показывают, что молекулы воды группируются в малой степени при температурах ниже 650 К. Данные о вириальных коэффициентах мало говорят о структуре этих полимеров и, в частности, не позволяют установить, соединены ли молекулы воды друг с другом водородными связями, как во льду. Хотя второй вириальный коэффициент может быть вычислен с помощью потенциальной функции, которая не учитывает образования водородных связей (поскольку исключается, что электростатические, индукционные и дисперсионные силы вносят вклад в водородную связь), однако это не исключает существования водородных связей в димерах. Попытки получить информацию о потенциальной функции, изучая температурную зависимость второго вириального коэффициента, были не достаточно успешными, поскольку второй вириальный коэффициент относительно нечувствителен к форме предполагаемой межмолекулярной потенциальной функции и, как отмечалось выше, нам не известны точные значения некоторых членов в потенциальной функции. Третий вириальный коэффициент, вероятно, более чувствителен к форме межмолекулярного потенциала, однако до сих пор еще не определено точное экспериментальное значение коэффициента $C(T)$. Кроме того, учет сил, которые не являются попарно аддитивными, при вычислениях третьего вириального коэффициента затруднен.

2.2. Термодинамические свойства

Термодинамические свойства воды, вероятно, были исследованы более детально, чем термодинамические свойства любого другого вещества. Соотношения давление—объем—температура,

тепловая энергия, энтальпия, свободная энергия и энтропия измерялись и вычислялись в широких интервалах температуры и давления (от менее 2 до 1200 К и от нулевого давления до более чем 200 000 атм). В настоящем подразделе мы рассмотрим термодинамические свойства парообразной воды и фазовые переходы жидкость—пар и твердое тело—пар, а в подразделе 3,3—термодинамические свойства льда, в частности фазовые соотношения полиморфных льдов и применение третьего закона термодинамики. Термодинамические характеристики жидкой воды будут описаны в подразделе 4.3.

2.2.1. Соотношения давление—объем—температура. Важность знания свойств пара для получения энергии стимулировала ряд тщательных исследований соотношений давление—объем—температура. Обычный метод определения этих свойств состоял в измерении давления известного количества пара в контейнере с фиксированным объемом. Некоторые данные этих исследований представлены в виде таблиц пара [9], содержащих усредненные величины удельного объема (а также энтальпии и энтропии) жидкой воды и пара при температурах от 0 до 800°С и давлениях от 0 до 1000 бар (см. [86, 191, 192, 254, 255]).

Ясно, что удельный объем водяного пара уменьшается по мере возрастания давления или понижения температуры (рис. 2.6). Для любой изотермы выше 374,15°С, т. е. выше критической точки, объем является плавной функцией давления, однако ниже 374,15°С объем пара плавно уменьшается с увеличением давления вплоть до кривой насыщения пара. Незначительное увеличение давления вызывает конденсацию пара, а объем уменьшается до объема жидкости вдоль кривой насыщения жидкости. Так как жидкость сравнительно несжимаема, давление круто возрастает в области жидкого состояния.

Рассмотрим более внимательно ту область поверхности P — V — T , где лед, жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом. Более подробно эта область показана на диаграмме P — T (рис. 2.7), которая является проекцией поверхности P — V — T со значительно увеличенными масштабами для давления и температуры. Равновесие трех фаз существует только в тройной точке, где давление равно 4,58 мм рт. ст., а температура 0,01°С. Конечно, объем водяного пара в тройной точке несравненно больше, чем объемы жидкой воды или льда (удельные объемы жидкой воды, льда и водяного пара в тройной точке равны соответственно 1,00, 1,09 и 206 100 см³). При температурах ниже тройной точки лед может находиться в равновесии с паром, с чем связано, например, исчезновение льда в холодные дни. Давление, при котором существует равновесие при любой данной температуре, называется упругостью пара льда (давлением пара льда) и, согласно

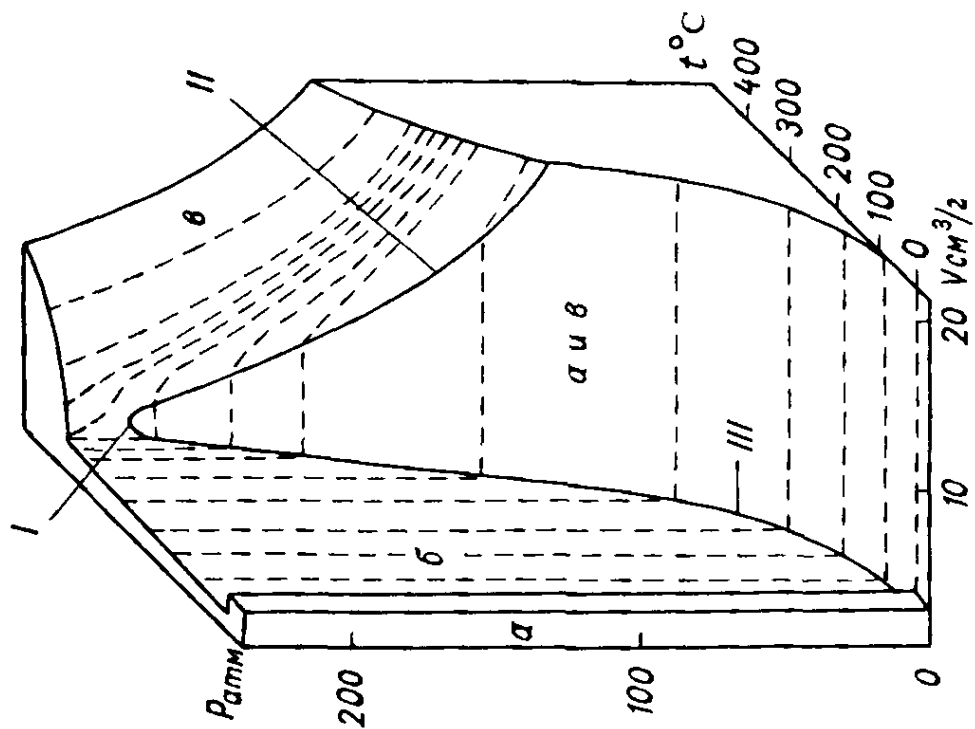


Рис. 2.6. Поверхность $P-V-T$ H_2O [329].

a — лед, $б$ — вода, $в$ — пар. I — критическая точка, II — кривая насыщения пара, III — кривая насыщения жидкости. Пунктирные линии — изотермы.

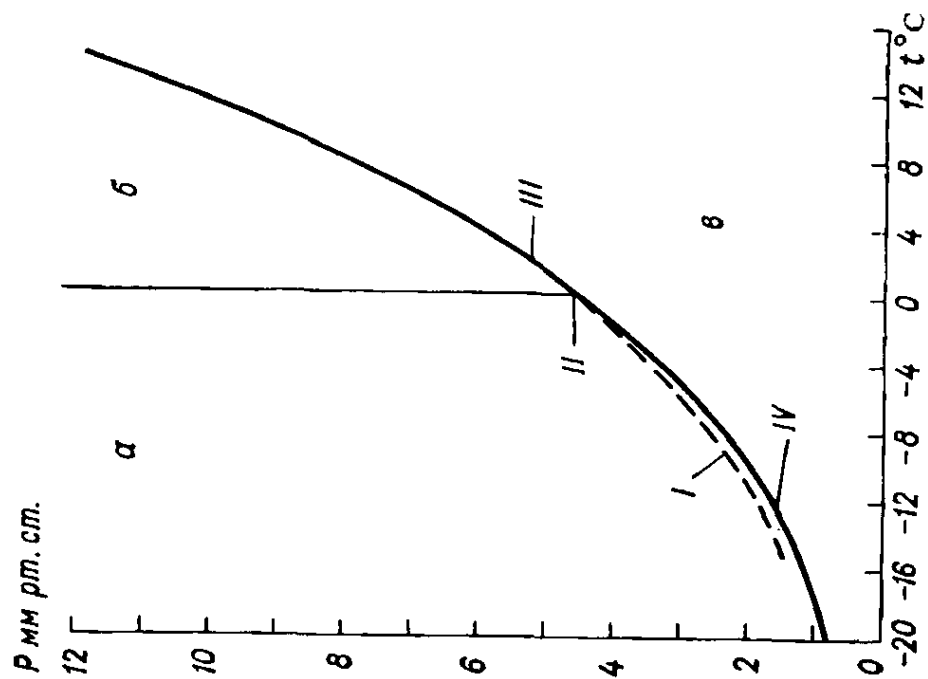


Рис. 2.7. Диаграмма $P-T$ H_2O в области тройной точки.

a — лед, $б$ — жидкая вода, $в$ — пар. I — давление пара пересохнувшей жидкости, II — тройная точка, III — давление пара жидкой воды, IV — давление пара льда I.

Уэшбурну [86] описывается следующим уравнением:

$$\log_{10} P = \frac{A}{T} + B \log_{10} T + CT + DT^2 + E, \quad (2.23)$$

где P — давление пара льда I при t °C в мм рт. ст., а $T = t + 273,1$, $A = -2445,5646$, $B = 8,2312$, $C = -1677,006 \cdot 10^{-5}$, $D = 120\,514 \cdot 10^{-10}$, $E = -6,757169$.

Давление пара переохлажденной воды несколько больше давления пара льда (рис. 2.7). Хотя на рис. 2.7 трудно видеть, что кривая пар—давление переохлажденной воды является плавным продолжением соответствующей кривой для жидкости в стабильном состоянии, однако о кривой пар—давление льда этого сказать нельзя. Кривая пар—давление жидкой воды между -5°C и тройной точкой может быть представлена формулой, предложенной Осборном и Майерсом [86],

$$\log_{10} P = A + \frac{B}{T} + \frac{Cx}{T} (10^{Dx^2} - 1) + E10^{Fy^{5/4}}, \quad (2.24)$$

где P — давление пара при t °C в атм, $T = t + 273,16$, $x = T^2 - K$, $y = 376,11 - t$, $A = +5,4266514$, $B = -2005,1$, $C = +1,3869 \cdot 10^{-4}$, $D = +1,1965 \cdot 10^{-11}$, $K = 293\,700$, $E = -0,0044$, $F = -0,0057148$. Величины, получаемые с помощью этой формулы, отличаются от экспериментальных значений менее чем на $5 \cdot 10^{-4}$. Безусловно, эта формула является уравнением проекции как кривой насыщения пара, так и кривой насыщения жидкости на плоскость P — T (рис. 2.6).

Другой областью поверхности P — V — T , представляющей особый интерес, является область критической точки (рис. 2.8, табл. 2.5). Кривая насыщения пара (рис. 2.8) пересекает кри-

Таблица 2.5

Критические константы H_2O [255] и D_2O [258]

T_K °C	P_K	V_K см ³ /моль
H_2O 374,15	218,3	$59,1 \pm 0,5$
D_2O 370,9	215,7	

вую насыщения жидкости в критической точке, где объемы двух фаз воды становятся равными друг другу. Отметим, что критический объем жидкой воды приблизительно только в три раза больше ее объема в тройной точке. Другими словами, плотность жидкости уменьшается только в три раза за время ее нагревания от 0 до 374°C . Наоборот, плотность пара увеличивается приблизительно в 62 000 раз при переходе от тройной точки

к критической точке. Достаточно неожиданно то обстоятельство, что критическая температура D_2O на $3,2^\circ C$ ниже, чем критическая температура H_2O , хотя точка плавления, точка кипения и все тройные точки на фазовой диаграмме D_2O на несколько гра-

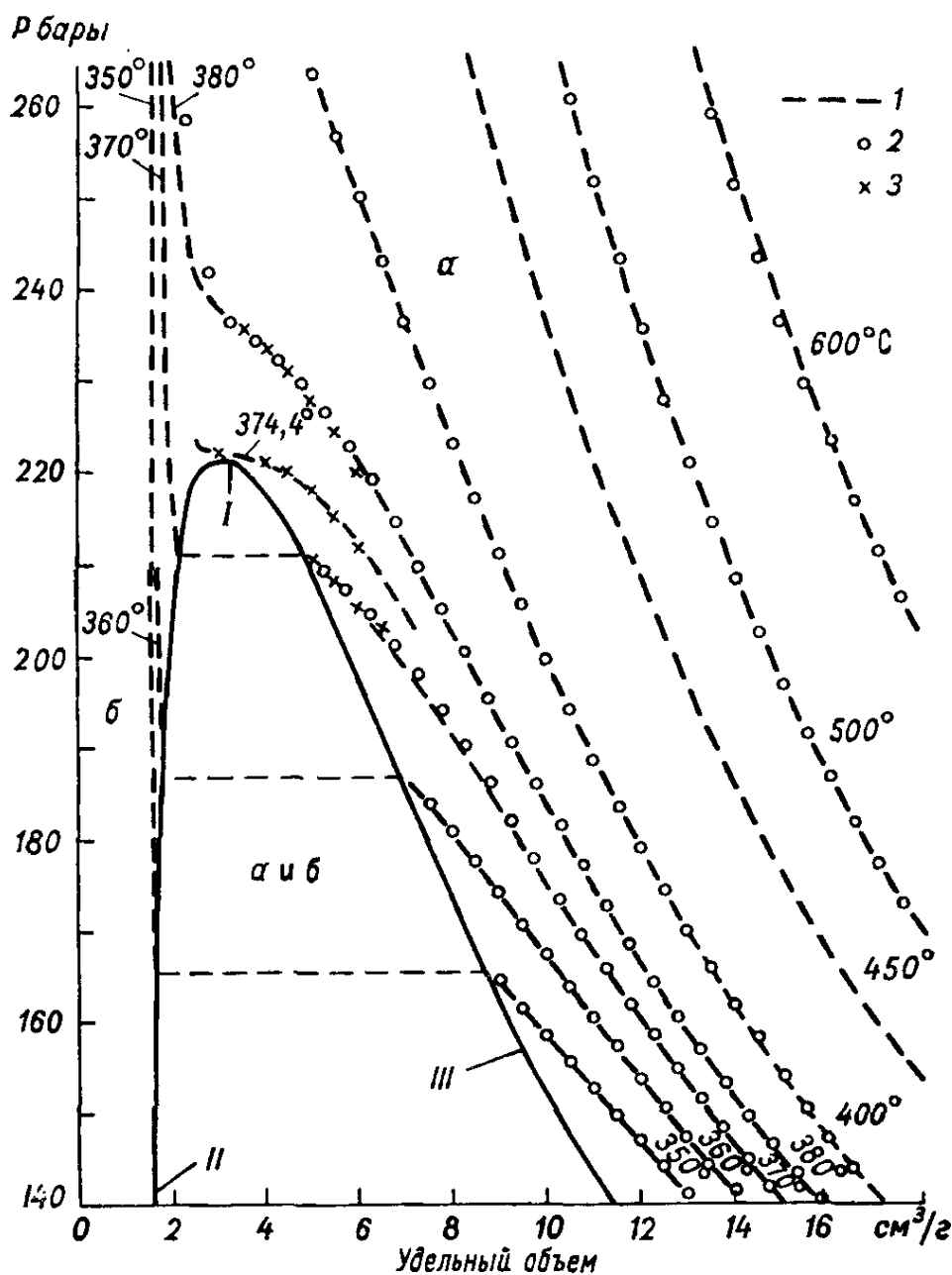


Рис. 2.8. Диаграмма $P-V$ H_2O в окрестности критической точки.

α — пар, δ — жидкость. 1 — экспериментальные изотермы [9, 255], 2 — по уравнению (2.26), 3 — по уравнению [2.27]. I — критическая точка, II — кривая насыщения жидкости, III — кривая насыщения пара.

дусов выше, чем соответствующие величины на диаграмме H_2O (см. табл. 3.5 и 3.7).

Ниже критической температуры и при малых объемах изотермы испытывают нарушение непрерывности при изменении объема с последующим крутым его ростом, а значительно выше критической температуры они начинают принимать, по-види-

мому, форму гипербол в соответствии с законом идеального газа (рис. 2.8). В непосредственной близости к критической точке картина изотерм является сложной и наблюдается сильная зависимость от температуры. Эксперименты показали, что в критической точке изотерма имеет нулевой наклон и нулевую кривизну:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_K} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_K} = 0. \quad (2.25)$$

Изучение изотермы при $374,4^\circ \text{C}$ (рис. 2.8) показывает, что она достаточно хорошо удовлетворяет этим условиям. Условие наличия изотерм — линий постоянной температуры, — устанавливаемое экспериментально и характерное для критической точки, имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T_K^2}\right)_{V_K} = 0. \quad (2.25a)$$

Анализ данных $P-V-T$ для пара показывает, что этому условию удовлетворяют все изотермы вплоть до 440°C . Иначе говоря, давление является линейной функцией температуры при постоянном объеме.

*Уравнение состояния*¹. Отклонение от первых принципов уравнений состояния газов является предметом активных исследований. Один из подходов в этих исследованиях состоял в том, чтобы с помощью методов статистической механики связать коэффициенты вириального уравнения состояния с молекулярными параметрами. Как мы уже видели выше (п. 2.1.2), в случае водяного пара был достигнут небольшой успех в этом направлении. Следовательно, наилучшие из имеющихся в настоящее время уравнений состояния пара являются в основном эмпирическими и содержат ряд параметров, выбранных с той целью, чтобы достичь хорошего соответствия с экспериментальными данными.

Удачное уравнение этого типа, выражающее давление как функцию температуры и удельного объема, было предложено Кейесом [191]. Для температур ниже T_K оно содержит пять констант, кроме газовой постоянной, а для более высоких температур — три дополнительные константы. Это уравнение имеет вид

$$\log_{10} \frac{RT}{Pv} = \log_{10} \left(\frac{\omega}{v} \right) + \frac{\omega\psi}{v^2}, \quad (2.26)$$

где v — удельный объем в $\text{см}^3/\text{г}$, $R=4,55465$, $\omega=v-\delta$, $\delta=2,062 \cdot \exp(-0,87498/v)$, $\psi_0=1260,17\tau \cdot \exp(17,09 \cdot 10^4 \tau^2)$, $\psi=$

¹ Область за пределами применимости эмпирических уравнений состояния рассматривалась Новаком и Грошем [254].

$=\psi_0(1+\psi_1/v+\psi_2/v^2)$, а для

$$T < T_k \quad \psi_1 = 305,6\psi_0\tau \cdot \exp(34,19 \cdot 10^4\tau^2), \quad \psi_2 = 0;$$

$$T > T_k \quad \psi_1 = (479,76 + 141,5 \cdot 10^3\tau)\psi_0\tau,$$

$$\psi_2 = (75,364 - 27,505\psi_0)/\psi_0^3,$$

где $\tau = 1/T$.

При больших объемах и высоких температурах уравнение (2.26) становится идентичным по форме с уравнением Диетеричи и основано на данных, относящихся к области вплоть до 460°C и 367 атм. Если учитываются наблюдаемые плотности пара, оно характеризует давление водяного пара в области температур от 0 до 360°C с точностью, превышающей величину 10^{-3} . Теоретические значения давлений пара при удельных объемах, превышающих $20\text{ см}^3/\text{г}$, находятся в пределах экспериментальной ошибки определяемых величин (рис. 2.8).

Быстрое изменение свойств P — V — T в непосредственной близости к критической точке делает их трудными для аналитического выражения. Поэтому нет ничего неожиданного в том, что уравнение (2.26) не является достаточно удовлетворительным в этой области. Критическая изотерма, вычисленная с помощью этого уравнения, при $T > T_k$ лежит на 1,5 атм выше критической изотермы, вычисленной при $T < T_k$. Эти расчетные кривые включают экспериментальную изотерму. Однако критическая изотерма не удовлетворяет условию $(\partial^2 P / \partial T^2) = 0$.

Эмпирическое уравнение состояния для критической области пара было найдено Новаком и Грошем [254]. Они считали, что их уравнение может характеризовать данные фактически в пределах экспериментальной ошибки измерения объемов в интервале от V_k до $2V_k$ и температур между кривой насыщения пара и 400°C (уравнение не применимо вне этой области). Это уравнение имеет вид

$$Pv - P_kv - R(T - T_k) = \sum_{n=3}^5 a_n (v - v_k)^n, \quad (2.27)$$

где P в барах (рис. 2.8), $R = 8,7045$, $a_3 = -4,2201$, $a_4 = 1,0828$, $a_5 = -0,17548$.

2.2.2. Тепловая энергия. Рассмотрим методы определения значений энтальпии и энтропии водяного пара и их общую зависимость от температуры и давления [9]¹.

Благодаря взаимосвязи термодинамических величин имеется ряд методов определения энтальпии, энтропии и свободной энергии пара. Два из них являются наиболее прямыми методами.

¹ Энтальпия, энтропия и свободная энергия вещества должны быть выражены относительно энтальпии, энтропии и свободной энергии вещества в некотором исходном состоянии. В различных таблицах для пара выбирают различные исходные состояния. В NEL-таблице пара [9] за исходное состояние выбрано состояние жидкой воды в тройной точке.

1. Сочетание термодинамических функций «идеального газа», используемых для пара, с эмпирическим уравнением состояния. Пар будет характеризоваться термодинамическими функциями идеального газа, т. е. энтальпией, энтропией и т. п., при отсутствии молекулярных взаимодействий. Как описывается ниже, они вычисляются по спектроскопическим данным. Молярные величины свободной энергии Гиббса $G(T, P)$, энтальпии $H(T, P)$ и энтропии $S(T, P)$ пара при температуре T и давлении P описываются выражениями

$$\left. \begin{aligned} G(T, P) &= G^0(T) + RT \ln P + \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P'} \right) dP', \\ H(T, P) &= H^0(T) - T^2 \int_0^P \frac{\partial}{\partial T} \frac{V}{T} dP', \\ S(T, P) &= S^0(T) - R \ln P + \int_0^P \left(\frac{R}{P'} - \frac{\partial V}{\partial T} \right) dP', \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

где $G^0(T)$, $H^0(T)$ и $S^0(T)$ — термодинамические функции идеального газа (табл. 2.6). Переменная интегрирования отличается от величины конечного давления P . Точные соотношения между P , V и T в интегралах находятся с помощью эмпирических уравнений состояния.

2. Измерение теплоемкости при постоянном давлении C_P с последующим числовым интегрированием (см. п. 3.3.2).

Кейес [191] анализировал термодинамические функции пара, полученные с помощью нескольких методов и выяснил, что соответствие результатов в общем довольно хорошее.

Изучение термодинамических функций идеального газа (см. метод 1) важно не только для определения свойств реального пара, но и для нахождения величин остаточной энтропии льда (п. 3.3.2) и энергии сублимации льда (см. табл. 3.8). Функции идеального газа вычисляют с помощью методов статистической механики, записывая статистическую сумму в виде моментов инерции, колебательных частот и других спектроскопических констант молекулы воды. Знания этих констант достаточно, чтобы вычислить термодинамические функции. Для случая пара наиболее тщательный расчет такого типа был выполнен Фридманом и Хааром [116]. Они представили статистическую сумму для воды как сумму факторов, описывающих трансляционные колебательные и вращательные вклады и вклад связывания. Их статистическая сумма учитывает центробежное растяжение вращающихся молекул, ангармоничность молекулярных колебаний и связь между вращательными и колебательными движениями. При этом необходимые спектроскопические константы были взяты из работы [18]. Фридман и Хаар вычислили термодинамические функции идеального газа для H_2O , HDO , D_2O , HTO , DTO

Таблица 2.6

Термодинамические функции идеального газа для H_2O [116]¹

T К	$\frac{C_P^0}{R}$	$\frac{(H^0 - E_0^0)}{RT}$	$-\frac{(G_0 - E_0^0)}{RT}$	$\frac{S^0}{R}$
50	4,00719	3,90579	11,63213	15,53793
60	4,00634	3,92262	12,34582	16,26844
70	4,00590	3,93454	12,95144	16,88599
80	4,00573	3,94345	13,47744	17,42089
90	4,00571	3,95037	13,94232	17,89269
100	4,00581	3,95591	14,35883	18,31474
110	4,00599	3,96045	14,73609	18,69655
120	4,00622	3,96425	15,08086	19,04512
130	4,00649	3,96749	15,39830	19,36580
140	4,00680	3,97029	15,69243	19,66273
150	4,00715	3,97273	15,96644	19,93918
160	4,00755	3,97490	16,22290	20,19781
170	4,00803	3,97683	16,46394	20,44078
180	4,00860	3,97858	16,69130	20,66989
190	4,00931	3,98018	16,90646	20,88664
200	4,01020	3,98166	17,11065	21,09231
210	4,01132	3,98304	17,30495	21,28800
220	4,01272	3,98436	17,49027	21,47463
230	4,01446	3,98563	17,66741	21,65304
240	4,01658	3,98687	17,83706	21,82394
250	4,01912	3,98811	17,99984	21,98796
260	4,02214	3,98936	18,15628	22,14565
270	4,02565	3,99063	18,30687	22,29751
280	4,02970	3,99196	18,45202	22,44398
290	4,03428	3,99334	18,59213	22,58547
300	4,03942	3,99478	18,72753	22,72232
310	4,04511	3,99631	18,85855	22,85486
320	4,05136	3,99794	18,98545	22,98339
330	4,05815	3,99966	19,10850	23,10816
340	4,06547	4,00148	19,22793	23,22941
350	4,07329	4,00342	19,34395	23,34737
360	4,08160	4,00548	19,45676	23,46224
370	4,09038	4,00765	19,56653	23,57419
380	4,09958	4,00995	19,67344	23,68339
390	4,10920	4,01237	19,77763	23,79000
400	4,11919	4,01491	19,87925	23,89417
450	4,17394	4,02948	20,35295	24,38243
500	4,23453	4,04691	20,77837	24,82529
550	4,29891	4,06687	21,16500	25,23188
600	4,36590	4,08898	21,51980	25,60879

¹ Все данные приведены в безразмерных единицах. Нулевой индекс — 0 К.

и T_2O в интервале температур от 50 до 5000 К (табл. 2.6). Они нашли очень незначительное различие между термодинамическими свойствами $XU^{16}O$, где X и Y —H, D или T, и смесями, встречающимися в природе ($XU^{16}O$, $XU^{17}O$ и $XU^{18}O$) (см. п. 1.1.1).

Рассмотрим зависимость термодинамических функций пара

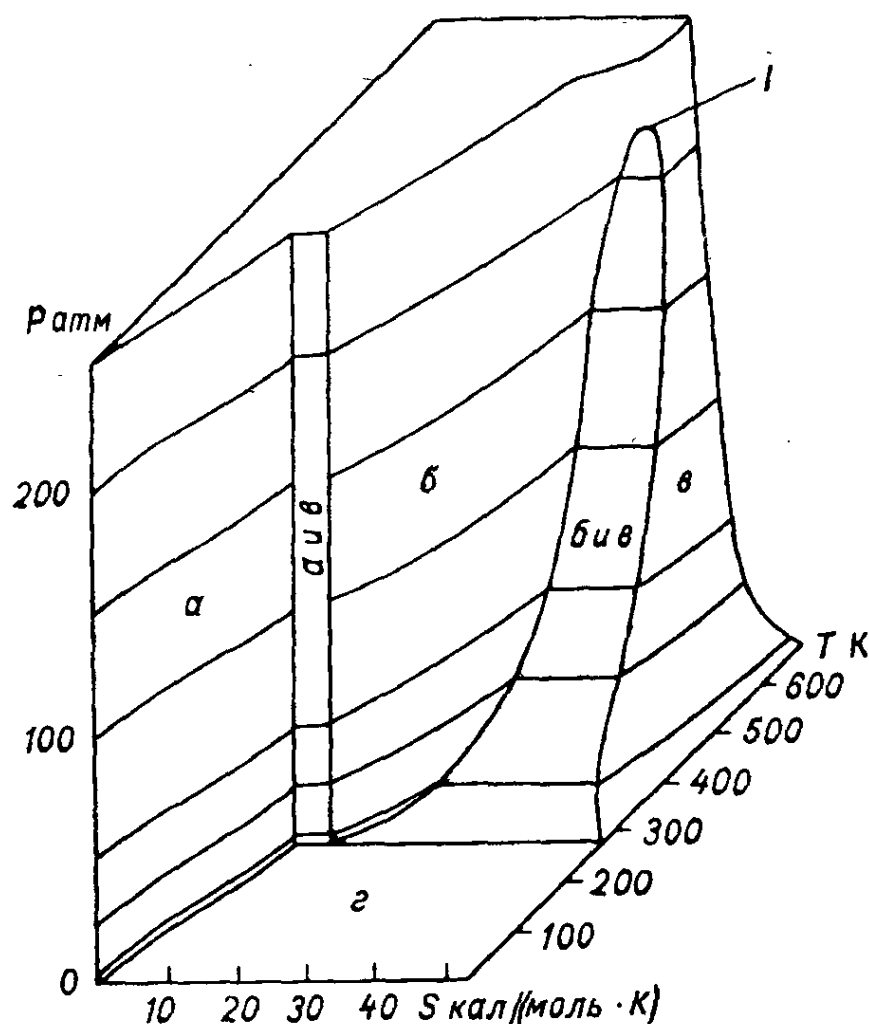


Рис. 2.9. Энтропия воды как функция температуры и давления [329]. Линии постоянного давления приведены на поверхности.

α — лед, β — жидкость, γ — пар, δ — твердое тело и газ, I — критическая точка.

от давления и температуры. Энтропия пара, подобно энтропии любого газа, увеличивается с повышением температуры и уменьшается при увеличении давления (рис. 2.9) (см. рис. 3.12).

Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры имеет такое выражение: $(\partial G/\partial T)_P = -S$. Поскольку энтропия пара положительна и увеличивается с повышением температуры, то, следовательно, свободная энергия Гиббса должна уменьшаться при повышении температуры и тем быстрее, чем выше температура (рис. 2.10). Зависимость свободной энергии Гиббса от давления описывается уравнением $(\partial G/\partial P)_T = V$. Таким образом, при низких давлениях, когда объем пара очень велик, эта

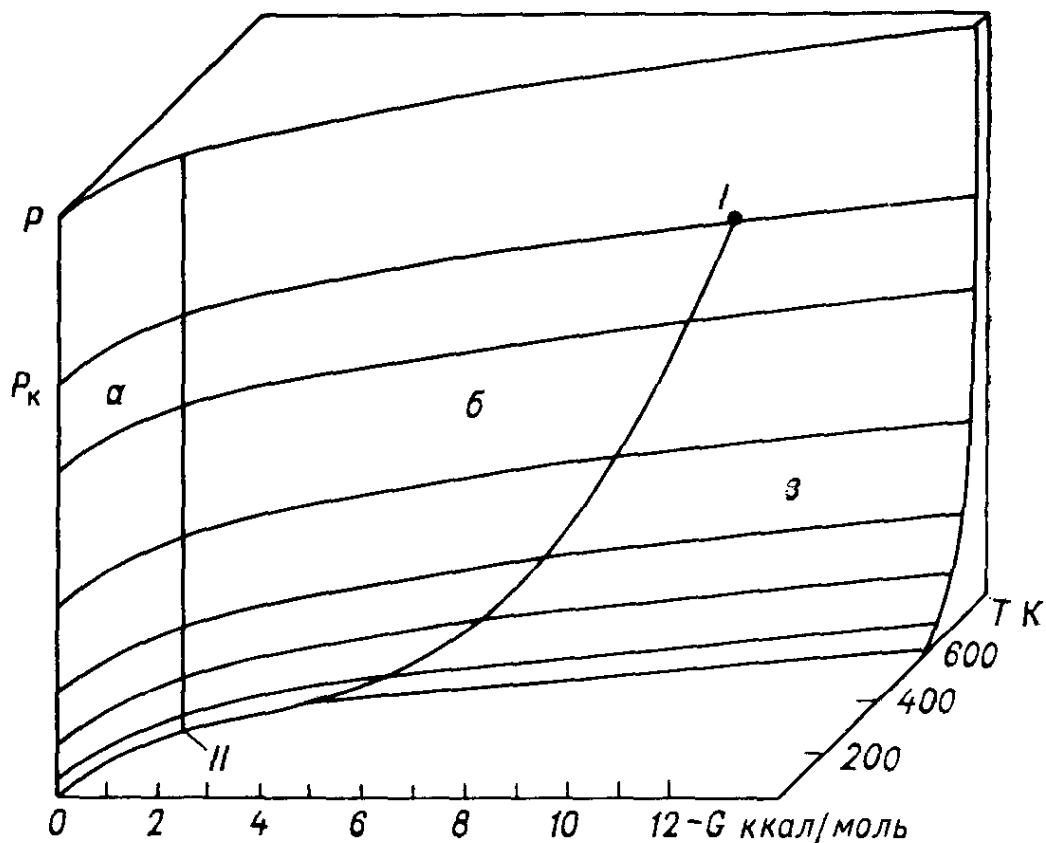


Рис. 2.10. Свободная энергия Гиббса H_2O как функция температуры и давления [329]. В качестве исходного состояния взято состояние льда при 0 К.

a — лед, $б$ — жидкость, $в$ — пар. I — критическая точка, II — тройная точка.

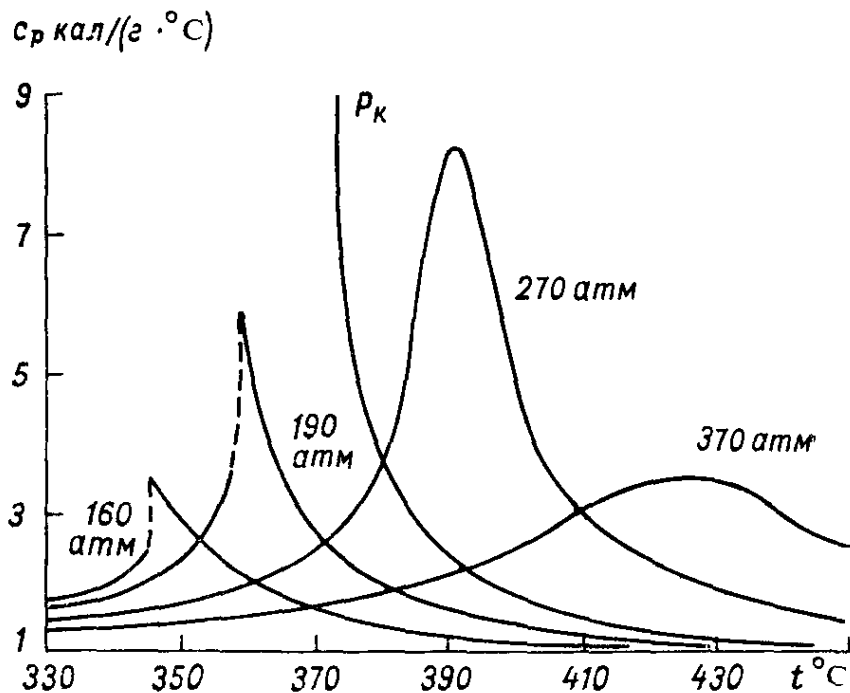


Рис. 2.11. Удельная теплота H_2O при атмосферном давлении [393]. Удельная теплота пара вместе с критической изобарой стремится к бесконечности по мере того, как температура понижается, приближаясь к критической.

функция увеличивается чрезвычайно быстро при увеличении давления. Однако при более высоких давлениях, когда объем пара значительно меньше, свободная энергия Гиббса увеличивается медленно при увеличении давления. Отметим, что свободная энергия Гиббса, в отличие от энтропии, энтальпии и объема, является непрерывной функцией T и P при фазовых переходах.

Поведение теплоемкости c_p отличается сложностью. Удельная теплота (теплоемкость на грамм) жидкой воды, равная вблизи точки кипения и при давлении 1 атм 1,01 кал/(г·К), при парообразовании резко уменьшается до 0,50 кал/(г·К). Если нагревание продолжается при давлении 1 атм, удельная теплота показывает слабый минимум вблизи 200° С, а затем постепенно увеличивается (см. рис. 3.12). При несколько больших давлениях ее поведение в общем сходно с указанным, за исключением того, что c_p имеет немного большую величину, а минимум наблюдается при более высоких температурах. Однако по мере того как давление приближается к критическому, появляются заметные аномалии на кривой зависимости c_p от температуры (рис. 2.11). Удельная теплота жидкой воды увеличивается вплоть до начала парообразования, а удельная теплота пара вблизи кривой насыщения пара имеет очень большую величину. Около критической точки величина c_p стремится к бесконечности. При еще более высоких давлениях кривая зависимости c_p от температуры показывает пик, который становится менее выраженным при увеличении давления.

3. ЛЕД

В противоположность жидкой воде, лед довольно хорошо изучен. Большинство его свойств было интерпретировано исходя из его кристаллической структуры, сил, действующих между составляющими его молекулами, и энергетических уровней самих молекул. В этом разделе мы рассмотрим структуру обычного льда и то, что известно о структурах полиморфных форм льда, затем термодинамические, электрические и спектроскопические свойства льда и, по возможности, свяжем их с кристаллической структурой и с характеристиками молекулы воды. Некоторые свойства льда обсуждаются весьма детально не столько потому, что они являются необычными или интригующими сами по себе, сколько вследствие того, что они будут полезными нам в разделах 4 и 5 при рассмотрении жидкой воды. Раздел заканчивается обсуждением водородной связи и ее роли в определении природы льда.

3.1. Структура льда I

3.1.1. Положения атомов кислорода. Основные структурные особенности обычного гексагонального льда (лед I) достаточно хорошо установлены. Известно, что каждый атом кислорода находится в центре тетраэдра, образуемого четырьмя атомами кислорода, отстоящими друг от друга на расстоянии 2,76 Å. Каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ее ближайшими соседями: две связи O—H направлены в сторону неподеленных пар электронов атома кислорода у двух соседних молекул, образуя две водородные связи O—H...O. Наоборот, каждая неподеленная пара электронов атома кислорода направлена к связям O—H двух других соседних молекул, образуя еще две водородные связи O...H—O. Такая укладка молекул приводит к открытой кристаллической решетке, в которой имеется значительное межмолекулярное притяжение. Решетка (рис. 3.1) состоит из слоев, перпендикулярных к оси с кристалла и содержащих гексагональные кольца из молекул воды, которые имеют конформацию типа «кресла» в циклогексане. Имеются также гексагональные кольца, образуемые тремя молекулами в одном слое и тремя молекулами из следующего слоя, но эти кольца имеют конформацию «лодки». Это расположение атомов кислорода является изоморфным по отношению к кристаллической решетке сульфида цинка и к положениям атома кремния в тридимитной форме двуокиси кремния. В соот-

ветствии с этим некоторые авторы относят лед I к вюрцитовой или тридимитовой форме льда.

Важной особенностью этой структуры является наличие «каналов», направленных как параллельно, так и перпендикулярно к оси c (рис. 3.2). Открытая структура, обусловленная наличием этих каналов, объясняет тот факт, что лед I течет при его плавлении. Это необычное свойство обнаруживается также у алмаза, кремния и германия, т. е. у трех твердых тел, которые имеют структурное сходство со льдом¹.

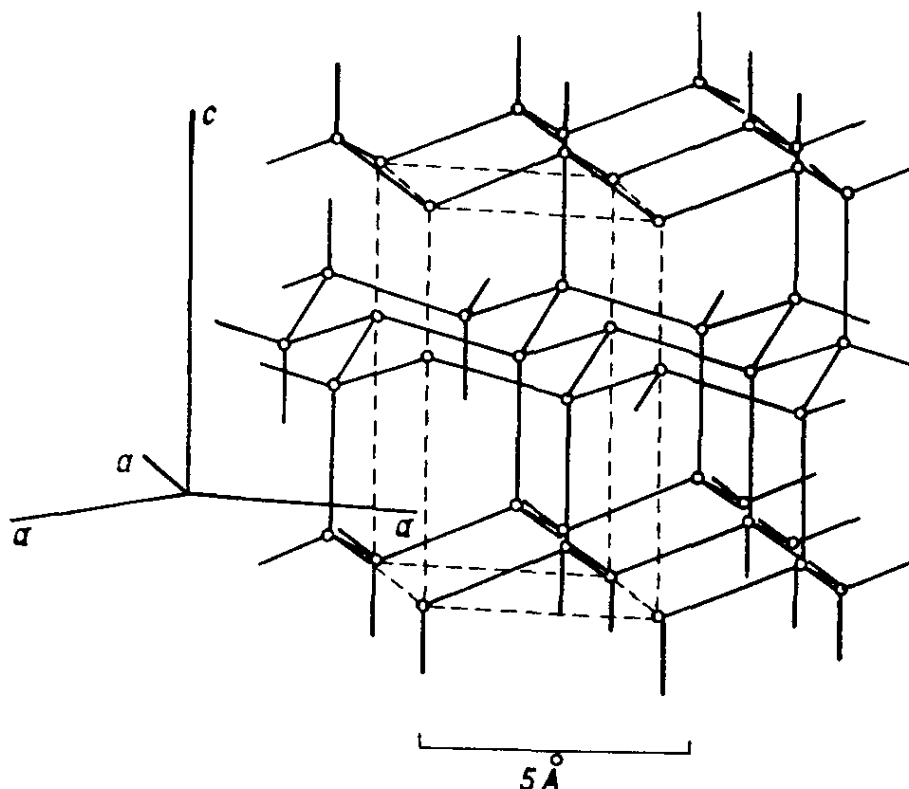


Рис. 3.1. Расположение атомов кислорода во льду I [269].
Единичная ячейка, которая обведена пунктирными линиями, содержит четыре молекулы.

После того как У. Н. Брэгг [39] предложил расположение атомов кислорода во льду, показанное на рис 3.1, лед I, состоящий из молекул H_2O и D_2O , широко изучали с помощью рентгенографии и методами дифракции электронов и нейтронов. Несомненно, что такое расположение атомов кислорода во льду I в основном корректно. Однако некоторые его детали остаются еще неопределенными. Принято, что единичная ячейка содержит четыре атома кислорода и имеет симметрию $R\bar{6}_3/mmk$. Неопределенности структуры связаны с точностью определения размеров единичной ячейки и их зависимостью от температуры.

Лонсдейл [223] отметила, что отношение размеров единичной ячейки c/a , по-видимому, должно быть приблизительно на 0,25 %

¹ Кристаллы этих веществ фактически изоморфны по отношению к упаковке атомов кислорода во льду Ic.

меньше, чем величина 1,633, характерная для кристалла, имеющего форму правильного тетраэдра. Это отклонение от идеального значения отношения осей ячейки показывает, что либо расстояние кислород—кислород между ближайшими соседями вдоль оси c несколько меньше расстояния кислород—кислород вдоль другой оси, либо углы $O...O...O$ в кристалле не точно равны тетраэдральному углу, либо оба этих нарушения имеют место во льду. Лонсдейл предложила первое из этих указанных

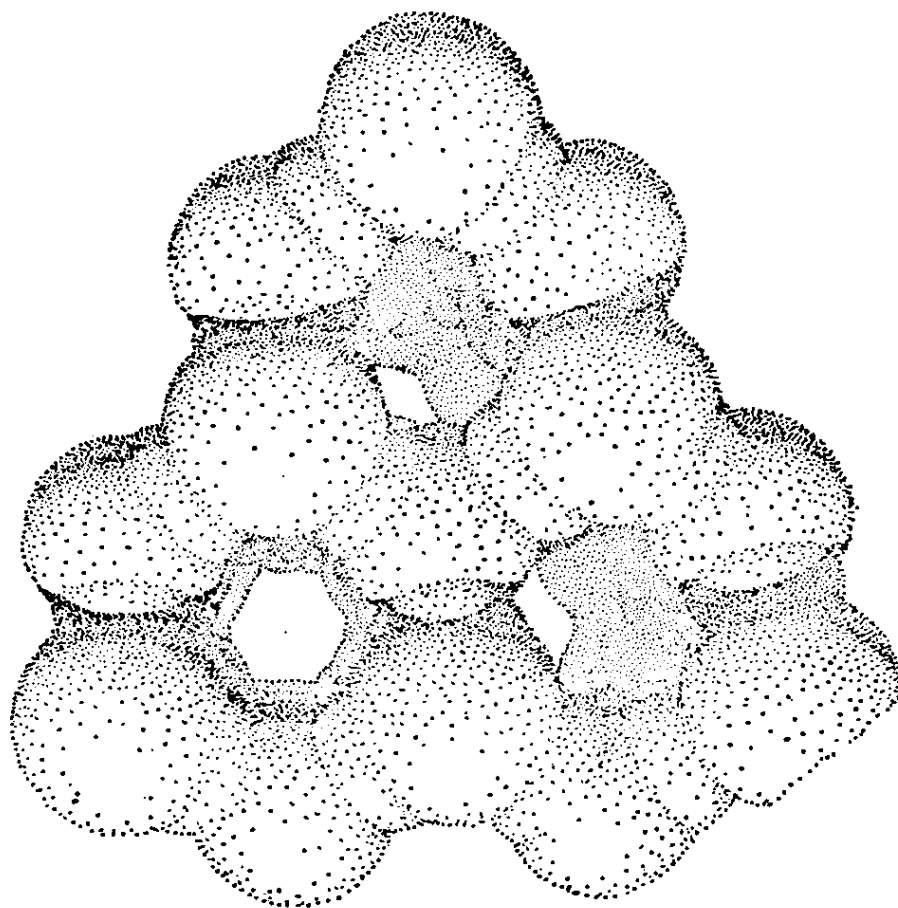


Рис. 3.2. Изображение кристалла льда I, показывающее вандерваальсовы радиусы атомов [280]. Вид снизу вдоль оси c , показывающий наличие открытых «каналов».

объяснений. Она вычислила расстояния кислород—кислород между ближайшими соседними молекулами во льду из H_2O и D_2O как функции температуры, используя усредненные параметры единичной ячейки, найденные с помощью рентгенографии и из данных по дифракции электронов. По результатам ее расчетов (табл. 3.1) видно, что расстояния кислород—кислород во льдах из H_2O и D_2O отличаются незначительно и что при $0^\circ C$ все расстояния $O—O$ между ближайшими соседними молекулами с точностью до $0,01 \text{ \AA}$ равны $2,77 \text{ \AA}$. Однако расстояния $O—O$ в направлении оси c в обоих видах льда короче приблизительно на $0,01 \text{ \AA}$, чем расстояния $O—O$ вдоль другой оси. Это различие уменьшается при более низких температурах (т. е. отношение осей c/a приближается к идеальному значению 1,633),

и при -180°C оба типа расстояний $\text{O}—\text{O}$ равны $2,74\text{ \AA}$. Выводы, сделанные Лонсдейл, не соответствуют результатам недавних рентгенографических исследований льда I, выполненных Ла Плэком и Постом [208], которые показали, что отклонение от идеального значения отношения осей c/a сохраняется вплоть до -180°C . Показателем того, что значение осевого отношения при низких температурах, найденное Ла Плэком и Постом, более надежно, чем величина отношения осей c/a , определенная Лонсдейл, является тот факт, что коэффициенты теплового расширения, вычисленные на основании их данных, находятся в лучшем соответствии с непосредственно измеренными значениями, чем соответствующие коэффициенты, найденные Лонсдейл.

Таблица 3.1

Расстояния ($\text{\AA}$) между ближайшими соседними атомами кислорода во льду I при атмосферном давлении, вычисленные на основании дифракционных данных [223]

$t^{\circ}\text{C}$	Лед из H_2O		Лед из D_2O	
	$\text{OH} \dots \text{O}'$	$\text{OH} \dots \text{O}''$	$\text{OD} \dots \text{O}'$	$\text{OD} \dots \text{O}''$
0	2,760	2,770	2,761	2,772
—30	2,758	2,767	2,758	2,768
—60	2,755	2,763	2,756	2,764
—90	2,752	2,759	2,754	2,760
—120	2,748	2,755	2,751	2,755
—150	2,745	2,750	2,748	2,750
—180	2,740	2,743	2,744	2,744

Примечание. Расстояния $\text{O}—\text{O}'$ имеют направление вдоль оси c , а расстояния $\text{O}—\text{O}''$ образуют тетраэдральные углы с осью c .

Как уже отмечалось, отклонение от идеального значения отношения осей в кристаллической решетке льда может быть обусловлено также углами $\text{O} \dots \text{O} \dots \text{O}$, которые не являются точно тетраэдральными. Согласно Брилли [45], отношение осей c/a , найденное Ла Плэком и Постом [208], соответствует отклонениям углов $\text{O} \dots \text{O} \dots \text{O}$ от тетраэдрального угла на $\pm 0,16^{\circ}$ ($\cos^{-1}(-1/3) \approx 109,47^{\circ}$). При этом отрицательный знак относится к углу $\text{O}' \dots \text{O} \dots \text{O}''$ на рис. 3.3, а положительный — к углу $\text{O}'' \dots \text{O} \dots \text{O}'''$.

3.1.2. Положения атомов водорода (см. [269]). Определение положений атомов водорода во льду — трудная проблема, поскольку атомы водорода менее эффективно рассеивают рентгеновские лучи и электроны, чем атомы кислорода. Еще до применения метода дифракции нейтронов для выяснения этой проблемы было использовано несколько не прямых методов, которые мы сейчас рассмотрим.

Бернал и Фаулер [23] и Полинг [273] пришли к заключению, что сходство многих физических свойств льда — особенно колебательного спектра — с соответствующими физическими свойствами парообразной воды является показателем неповрежденности молекулы H_2O во льду. Этот вывод исключает предположение, что молекулы воды во льду ионизированы или что атомы водорода располагаются в средней точке между двумя сосед-

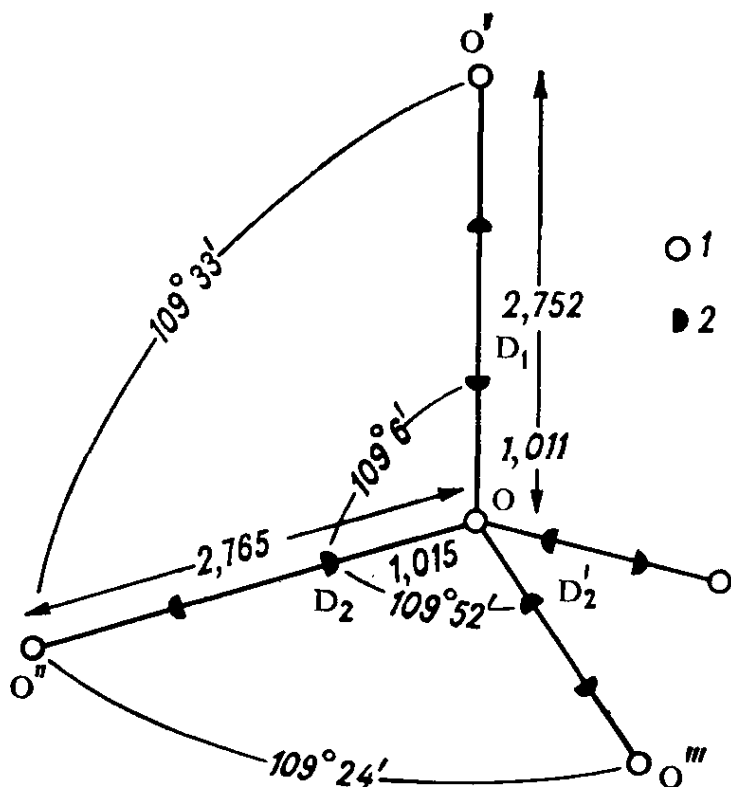


Рис. 3.3. Молекулярные параметры льда I из D_2O при -50°C , определенные Петерсоном и Левин [279]. В любой данный момент времени имеется только один дейтрон вдоль каждой линии $\text{O} \dots \text{O}$. Точность определения параметров, вероятно, ниже, чем точность, с которой приведены значения на рисунке (см. [223]). Воспроизведено из работы Оустона [269].

1 — атомы кислорода, 2 — атомы дейтерия.

ними атомами кислорода. Каждая молекула H_2O во льду может принимать шесть возможных ориентаций, и, следовательно, в кристалле льда имеется большой набор возможных положений атомов водорода, даже если предположить, что каждая молекула H_2O во льду остается неповрежденной, а каждая связь $\text{O}-\text{H}$ направлена к одной из четырех ближайших соседних молекул. Не очевиден тот факт, что только одно положение, а не целый набор положений атомов водорода является энергетически выгодным.

Полинг предположил, что при выполнении трех следующих условий, все положения атомов водорода являются равновероятными: 1) молекулы H_2O во льду не повреждены, если пренебречь небольшой ионизацией мо-

лекул; 2) каждая молекула H_2O ориентируется таким образом, что две ее связи $\text{O}-\text{H}$ направлены к двум из четырех ближайших соседних атомов кислорода; 3) ориентации соседних молекул воды таковы, что только один атом водорода лежит приблизительно вдоль линии между соседними атомами кислорода.

Полинг считал, что кристалл, удовлетворяющий только этим трем условиям, не полностью упорядочен даже при 0 K и, следовательно, имеет остаточную энтропию, а также показал, что величина энтропии, обусловленной этим беспорядком, может быть вычислена и такой расчет очень хорошо согласуется с экспериментальным значением остаточной энтропии при 0 K . Эта

величина сводится к следующему. В одном моле льда имеется N молекул и, следовательно, $2N$ атомов водорода. Если не учитывать условие 1, имеется 2^{2N} возможных расположений атомов водорода, поскольку каждый атом водорода (точнее, ядро атома водорода — протон) может находиться в двух положениях: одно вблизи одного атома кислорода, а другое вблизи соседнего атома кислорода. Выполнение условия 1 (все молекулы H_2O во льду не повреждены) исключает все расположения ядер водорода около атома кислорода, отличные от тех, которые реализуются в молекуле H_2O . Из 2^4 типов расположения четырех ядер водорода около данного атома кислорода в молекуле H_2O осуществляется только шесть. Другие типы приводят к появлению молекулы H_3O^+ и т. п. Таким образом, общее число возможных конфигураций кристалла составит

$$W = 2^{2N} \left(\frac{6}{16} \right)^N = \left(\frac{3}{2} \right)^N.$$

Энтропия S_0 , обусловленная этим беспорядком, выражается следующим образом:

$$S_0 = k \ln W = 0,805 \text{ эн. ед.}$$

Это значение довольно точно совпадает с экспериментальной величиной остаточной энтропии льда I, равной $0,82 \pm 0,15$ эн. ед. [120, 121]. Кроме того, экспериментальная величина остаточной энтропии льда I ($0,77 \pm 0,1$ эн. ед. [221]), состоящего из D_2O , равна с точностью экспериментальной ошибки измерению соответствующей величине для льда I, состоящего из H_2O . И этот факт подтверждает гипотезу Полинга.

Вычисленная Полингом величина остаточной энтропии не является ее точным значением. Это было отмечено Онзагером и Дюпуи [260], которые показали, что результат Полинга соответствует более слабым связям во льду по сравнению с их фактическим значением. Ди Марцио и Стиллинжер [85] применили методы статистики кристаллической решетки для решения этой проблемы. Их работа была продолжена Нэглем [249]. Нэгл нашел, что как для льда I, так для льда Ic корректно вычисленная величина S_0 равна $0,8145 \pm 0,0002$ эн. ед. Таким образом, величина S_0 , вычисленная Полингом, отличается от ее корректного значения в пределах 1,2%.

С помощью метода дифракции нейтронов [279] было показано, что тип неупорядоченности структуры льда I, из которой исходил Полинг, характерен в области температур от -50 до -150°C . Дифракционная картина льда из D_2O показывает, что каждый атом кислорода связан с четырьмя «полудейтеронами». Эти данные соответствуют неупорядоченной структуре Полинга. Петерсон и Леви [279] полагали, что их данные исключают такую структуру, в которой дейтероны упорядочены, например, вдоль оси c более чем на 20%. Их исследования дифракции

нейтронов позволили также установить размеры молекул D_2O во льду. Они нашли, что длина связи $O—D$ равна $1,01 \text{ \AA}$ (см. рис. 3.3) — несколько больше длины равновесной связи изолированной молекулы воды ($0,96 \text{ \AA}$), а также, что валентный угол $D—O—D$ приблизительно равен соответствующему углу $O \dots O \dots O$, а именно приблизительно на 5° больше, чем в изолированной молекуле.

Чидамбарам [57], взявший этот результат под сомнение, считал, что водородная связь $O—D \dots O$ более легко деформируется, чем валентный угол $D—O—D$, т. е. валентный угол $D—O—D$ во льду I не будет увеличиваться до $109,5^\circ$ в процессе конденсации. Он показал, что данные Петерсона и Леви согласуются со структурой льда из D_2O , в которой молекулы воды деформированы незначительно по сравнению с парообразным состоянием и валентный угол равен $104,5^\circ$, а связи $O—D \dots O$ слегка изогнуты. В этой структуре каждый дейтерон отстоит на $0,04 \text{ \AA}$ от линии $O \dots O$, или, другими словами, связи $O—D \dots O$ изгибаются в среднем на $6,8^\circ$. В подтверждение этой модели Чидамбарам ссылаясь на малое изменение частоты деформационной моды $H—O—H$ при переходе из парообразного состояния ко льду (от 1595 до 1640 см^{-1}) и на малые отклонения углов связи $H—O—H$ от угла в $104,5^\circ$ в молекулах воды, содержащихся в гидратированных кристаллах. Некоторые исследования ядерного магнитного резонанса льда (п. 3.3.3) свидетельствуют в пользу структуры, предложенной Чидамбарамом.

3.1.3. Амплитуды тепловых колебаний. Амплитуды тепловых колебаний атомов во льду I были определены как на основании рентгенографических данных и дифракции нейтронов, так и термодинамических свойств льда. Петерсон и Леви [279] на основании материалов по дифракции нейтронов вычислили значения квадратных корней из амплитуд колебаний атомов кислорода и дейтерия во льду из D_2O в интервале температур от -50 до -150°C (табл. 3.2) и нашли, что колебания атомов кислорода почти изотропны, в то время как колебания атомов дейтерия отчетливо анизотропны. Оустон [269], исходя из рентгенографических данных, установил, что корень квадратный из амплитуды колебания молекул H_2O во льду равен $0,25 \text{ \AA}$ при -10°C .

Леадбеттер [212] вычислил амплитуды колебаний атомов во льдах из H_2O и D_2O на основании термодинамических данных. Он рассчитал вклады в эти амплитуды, обусловленные как межмолекулярными колебательными модами ν_L и ν_T (см. п. 3.4.1), так и внутримолекулярными колебательными модами в нулевой точке (табл. 3.2). Отметим, что результаты Леадбеттера для льда из D_2O хорошо согласуются с результатами Петерсона и Леви.

3.1.4. Структура льда I: выводы. Несмотря на то что характерные особенности структуры льда I достаточно точно установлены, имеются еще некоторые детали, которые не нашли объяс-

Таблица 3.2

Средние значения квадратных корней из амплитуд тепловых колебаний во льду I, Å

Экспериментальные данные	$t^{\circ}\text{C}$	H_2O		D_2O	
		атом O	атом H	атом O	атом D
Дифракции нейтронов [279] Рентгенографии [269] Термодинамики [212]	—150			0,138	0,167
	—50			0,173	0,201
	—10	0,25			
	—273	0,092	0,150	0,090	0,129
	—173	0,132	0,178		
	—150			0,145	0,173
	—73	0,185	0,221		
	—50			0,195	0,217
	0	0,215	0,248	0,214	0,236

нения. По-видимому, не имеется больших различий между структурами льда I из H_2O и D_2O , поскольку расстояния между ближайшими соседними атомами кислорода в этих льдах при 0°C равны 2,76 Å. Существуют данные об отклонениях расположений атомов кислорода от тетраэдрической укладки при 0°C , но нет общего согласия по вопросу о температурной зависимости этого отклонения. Отклонения могут быть обусловлены либо водородными связями вдоль оси c , которые несколько короче, чем другие водородные связи, либо различием значений двух кристаллографически определенных углов $\text{O} \dots \text{O} \dots \text{O}$, либо комбинацией обоих этих эффектов. Во всяком случае, причина этих отклонений в терминах межмолекулярных сил неизвестна.

Размеры молекул воды во льду I незначительно отличаются от размеров изолированных молекул — расстояние $\text{O}-\text{H}$ равно 1,01 Å, а угол связи $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, вероятно, немногим больше, чем валентный угол в изолированной молекуле, равный $104,5^{\circ}$. Из возможных расположений ядер водорода в кристалле льда, соответствующих различным ориентациям молекул H_2O , все конфигурации (см. п. 3.1.2) имеют приблизительно равную энергию. Другие конфигурации, содержащие дефекты (см. п. 3.4.2), характеризуются более высокой энергией и редко реализуются. Если это так, то число возможных расположений атомов водорода в моле льда превышает $(3/2)^{6,02 \cdot 10^{23}}$. Высокая диэлектрическая константа льда (см. п. 3.4.1) означает, что при температурах, не очень низких по сравнению с температурой плавления, конфигурации кристалла непрерывно изменяются от одной к другой.

Вполне вероятно, что некоторое упорядоченное расположение атомов водорода имеет несколько более низкую внутреннюю энергию, чем менее упорядоченное, наблюдаемое при температурах вблизи точки плавления. При очень низких температурах

это упорядоченное расположение атомов приводит к термодинамически стабильной структуре. Однако при низких температурах изменение молекулярных ориентаций происходит настолько медленно, что термодинамическое равновесие не достигается за конечный период времени. Другими словами, по мере охлаждения льда I изменения молекулярных ориентаций становятся все более медленными и кристалл случайно может оказаться «замороженным» в форме неупорядоченной структуры, имеющей, вероятно, более высокую энергию, чем некоторая упорядоченная структура.

3.2. Структуры полиморфных льдов

Обычный лед I является по крайней мере одним из девяти полиморфных форм льда. Льды II и VII представляют кристаллические модификации льда I, образующиеся при высоких давлениях. Они были открыты Тамманом [342] и Бриджменом [41, 43, 44]. Лед VIII при низкой температуре является модификацией льда VII, отличие которой от льда VII было установлено лишь недавно.

Большинство этих полиморфных форм высокого давления существует в метастабильном состоянии при температуре жидкого азота и атмосферном давлении, и, следовательно, их структуры и свойства могут изучаться без особых трудностей. Эти низкотемпературные метастабильные льды следует называть закаленными.

Области устойчивости стабильных полиморфных льдов иллюстрируются с помощью поверхности $P-V-T$ на рис. 3.4. В дополнение к фазам, показанным на этой поверхности, имеются три модификации льда, которые находятся в метастабильном состоянии в пределах областей существования стабильных льдов. Среди них лед IV был открыт Бриджменом в пределах области существования льда V. Было найдено, что как лед Ic, часто называемый кубическим льдом, так и «стеклообразный лед» существуют в низкотемпературной области льда I. Стеклообразный лед не является, строго говоря, полиморфным. Фактически он представляет стекло, или, другими словами, сильно переохлажденную жидкую воду.

3.2.1. Льды II, III и V. Льды II, III и V занимают центральное положение на фазовой диаграмме Бриджмена. Их структуры, определенные Камбом и другими, имеют ряд сходных черт. Так, каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ее ближайшими соседями. Тетраэдр, образуемый четырьмя ближайшими соседними молекулами, является значительно менее правильным, чем тетраэдр во льду I, это указывает на то, что водородные связи в этих полиморфных формах искажены. Как и во льду I, ближайшие соседи у каждой молекулы при давлении 1 атм лежат на расстоянии $2,8 \pm 0,1$ Å. В противо-

положность льду I, в котором наименьшее расстояние между молекулами, не соединенными водородными связями, составляет 4,5 Å, молекулы в этих полиморфных льдах имеют соседей, с которыми они не соединены водородными связями, на расстояниях 3,2—3,5 Å. Таким образом, более выраженная компактность этих полиморфных льдов по сравнению со льдом I обусловлена не наличием более коротких водородных связей, а их искажением, которое способствует более тесному расположению

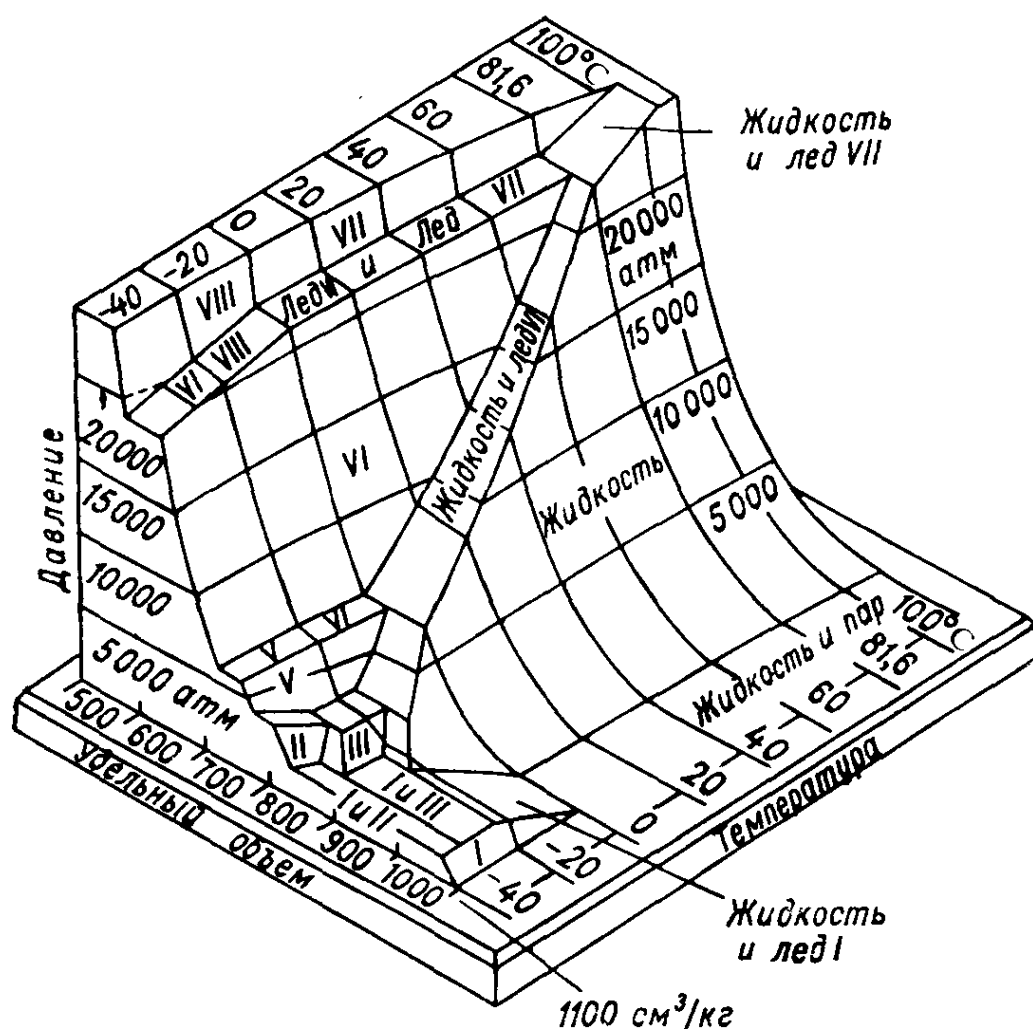


Рис. 3.4. Поверхность P — V — T H_2O [403].

неближайших соседних молекул. Наиболее значительное различие в структурах льдов II, III и V связано с упорядочением положений атомов водорода. Льды V и III в своих областях стабильности сходны со льдом I в том отношении, что их атомы водорода неупорядочены (т. е. ориентации молекул в них являются случайными и определяются тремя условиями, изложенными на стр. 78). Лед II и переохлажденный лед III, по-видимому, имеют упорядоченное расположение атомов водорода.

С помощью метода рентгенографии Камб [171] нашел, что единичная ячейка охлажденного льда II является ромбоэдрической и состоит из двенадцати молекул воды (табл. 3.3). Эта структура образована путем укладки гексагональных колец в виде

столбцов, напоминающих столбцы во льду I, но они связаны более компактно (рис. 3.5 а). Камб описал соотношение между льдами II и I таким образом «...столбцы из гексагональных ко-

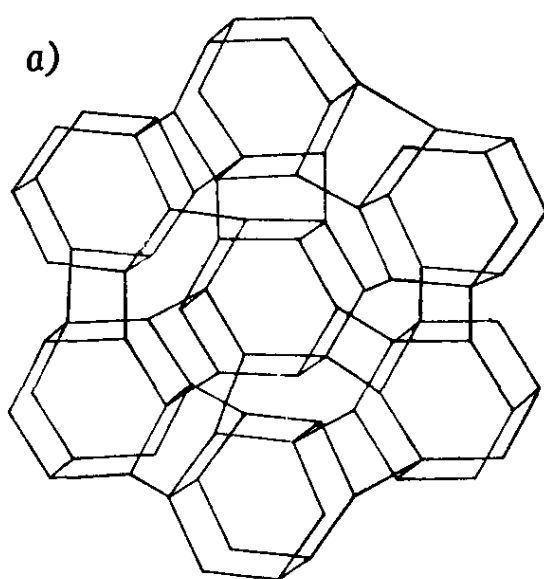
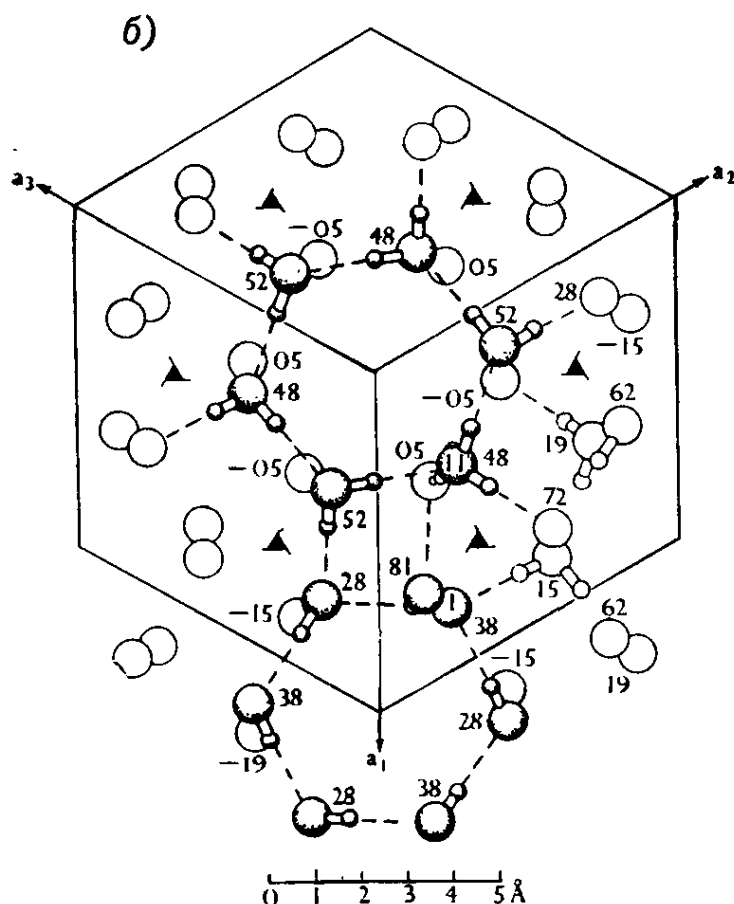


Рис. 3.5.

а — топология водородных связей во льду II. Каждая линия изображает связь $O-H \cdots O$, а точка соединения четырех линий — молекулу H_2O . Длины водородных связей и углы между ними показаны без учета масштаба. б — структура льда II [214]. В этой структуре может быть выделена либо ромбоэдрическая, либо гексагональная единичная ячейка. Здесь приведена ромбоэдрическая единичная ячейка и показан вид вдоль гексагональной оси с. Высоты расположения атомов кислорода над гексагональной плоскостью (0001)

даны в сотых долях длины оси с ($c=6,25 \text{ \AA}$). Упорядоченное расположение атомов водорода, предложенное Камбом, показано в виде двух колец. Водородные связи изображены пунктирными линиями. Связи, соединяющие гексагональные кольца с кольцами, расположенными выше и ниже для ясности картины, нанесены на рисунке. Расположение атомов кислорода O_I и O_{II} обсуждается в тексте. Рисунок сделан на основе данных Камба [171].



лец во льду I разделяются, двигаясь параллельно оси с вверх и вниз, вращаются приблизительно на 30° вокруг оси с и перестраиваются в более компактное расположение, показанное на рис. 3.5 а. Требования пространственной перестройки вынуждают гексагональные кольца в каждом столбце поворачиваться относительно друг друга на угол около 15° и делают кольца заметно более плоскими». Камб полагает, что упорядоченное расположение протонов вызывает эффект некоторого уплотнения колец, содержа-

щих атомы O_{II} на рис. 3.5 б, и более плотной укладки колец, содержащих атомы O_I , чем укладка колец во льду.

По данным табл. 3.4 видно, что расстояние кислород—кислород между ближайшими соседними молекулами во льду II варьирует от 2,75 до 2,84 ($\pm 0,01$) $\text{\AA}$. Оно немногим более расстояния

Таблица 3.3

Кристаллографические свойства полиморфных форм льда¹

	Лед							
	I	Ic	II	III	V	VI	VII	VIII
Кристаллическая система	Гексагональная	Кубическая	Ромбоэдральная	Тетрагональная	Моноклинная	Тетрагональная	Кубическая	Кубическая
Пространственная группа ²	$F6_3/mmc$	$F\bar{4}3m$	$R\bar{3}$	$P4_12_12$	$A2/a$	$P4_2/nmc$	$Im\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$
Размеры единичной ячейки ³ , Å	$a4,48$ $c7,31$	$a6,35$	$a7,78$ $a113,1^\circ$	$a6,73$ $c6,83$	$a9,22$ $b7,54$ $c10,35$ $\beta109,2^\circ$	$a6,27$ $c5,79$		$a3,41$
Число молекул в единичной ячейке	4	8	12	12	28	10	2	2
Плотность при -175°C и 1 атм, г/см ³	0,94		1,17	1,14	1,23	1,31		1,50
Плотность (г/см ³) при $t^\circ\text{C}$; P кбар) в области стабильности	0,92 (0°; 1)	0,93 (-130°; 1)	1,18 (-35°; 2,1)	1,15 (-22°; 2,0)	1,26 (-5°; 5,3)	1,34 (15°; 8)	1,65 (25°; 25)	1,66 (-50°; 25)

¹ Данные о льдах I и Ic взяты у Лонсдейл [223], а о полиморфных льдах высокого давления — из работ [172—174, 178].² Пространственные группы льдов VI, VII и VIII надежно не установлены.³ При давлении 1 атм и температуре -175°C , за исключением льда Ic, данные для которого относятся к температуре -130°C .

Таблица 3.4
Структурные характеристики полиморфных форм льда¹

		Лед							
		I	Ic	II	III	V	VI	VII	VIII
Число ближайших соседей		4	4	4	4	4	4	8*	8**
Расстояния между ближайшими соседними молекулами, Å		2,74	2,75**	2,75—2,84	2,76—2,80	2,76—2,87	2,81	2,86***	2,86***
Расстояния до ближайшей соседней молекулы, не соединенной водородной связью, Å		4,49	4,50**	3,24	3,47	3,28; 3,46	3,51	2,86***	2,86***
Углы O...O...O, °		109,5±0,2	109,5	80—128	87—141	84—135	76—128	109,5	109,5
Положения атомов водорода		Неупорядочены	Неупорядочены	Упорядочены	Неупорядочены выше —40° C	Неупорядочены	Неупорядочены	Неупорядочены	Упорядочены

¹ За исключением особо отмеченных случаев, все данные получены при температуре —175° C и давлении 1 атм. Данные для льдов I и Ic взяты у Лонсдейл [223], а для полиморфных форм высокого давления — из работ [172—174, 176, 178].

* Четыре соседние молекулы соединены водородными связями с центральной молекулой.

** При —130° C.

*** При 25 кбар. В охлажденном льду VII при атмосферном давлении расстояния до ближайшей соседней молекулы равно 2,95 Å [25].

между ближайшими соседними молекулами во льду I. Каждая молекула во льду II имеет соседа, с которым она не соединена водородной связью, на расстоянии 3,24 Å. Атомы кислорода I и II на рис. 3.5 б имеют следующие относительные положения: 18 различных углов O...O...O найдены во льду II и находятся в интервале от 80 до 128°. Вследствие упорядоченного расположения атомов водорода в этой полиморфной форме льда не все углы O...O...O являются углами H—O—H в группах водородных связей. Другими словами, не все углы O...O...O служат в качестве донорных углов. Действительно, Камб [171] показал, что только два угла O...O...O фактически являются донорными углами. Если согласиться с этим и предположить далее, что все углы H—O—H равны приблизительно 105°, то найдем, что водородные связи O—H...O изгибаются в среднем на угол ϕ , равный 8°.

Гипотеза упорядоченного расположения атомов водорода во льду II подтверждается нижеследующими данными.

1. Термодинамические данные. Лед II имеет величину энтропии приблизительно на $k \ln(3/2)^N$ эн. ед. меньше, чем энтропия соседних фаз. Камб отмечал, что это различие следовало ожидать, если бы лед II имел упорядоченное расположение атомов водорода, а соседние фазы не имели упорядоченных атомов водорода, но все фазы обладали одинаковой энтропией.

2. Спектроскопические данные. Инфракрасный спектр льда II (см. подраздел 3.5) свидетельствует об упорядоченном расположении атомов водорода в нем [27].

3. Диэлектрические данные. Малая величина диэлектрической постоянной и отсутствие диэлектрической релаксации во льду II (см. подраздел 3.4) соответствуют структуре, в которой атомы водорода фиксированы в строго определенных положениях.

Специфическое упорядоченное расположение атомов водорода, предложенное Камбом [171] и показанное на рис. 3.5 б, следует рассматривать как менее надежно установленное, чем наличие порядка по существу. Аргументы Камба в пользу этого конкретного расположения атомов водорода довольно сложны. Один из них состоит в том, что соответствующие донорные углы являются предпочтительными, а другие углы в некоторых возможных расположениях атомов водорода вычисляются из рентгенографических данных о структуре с целью получения наилучшего соответствия с рентгенографическими данными.

Камб и Датта [176] исследовали закаленный лед III рентгенографическим методом. Они установили, что единичная ячейка является тетрагональной и содержит двенадцать молекул. Структура этого льда (рис. 3.6) может быть описана с помощью двух типов атомов кислорода. Атомы O₁ находятся в спирали, образованной водородными связями и имеющей винтовую ось четвертого порядка. Эти спирали соединяются с помощью атомов O₂, каждый из которых образует водородные связи с атомами O₁

в четырех отделенных друг от друга спиральях. Расстояния между ближайшими соседними молекулами в этой полиморфной форме льда изменяются от 2,76 до 2,80 Å [174] (см. табл. 3.4).

Исследования диэлектрических свойств льда III вблизи температуры -30°C (см. подраздел 3.4) показывают, что ориентации молекул постоянно изменяются и, следовательно, кристаллическая регулярность нарушается. С другой стороны, спектро-

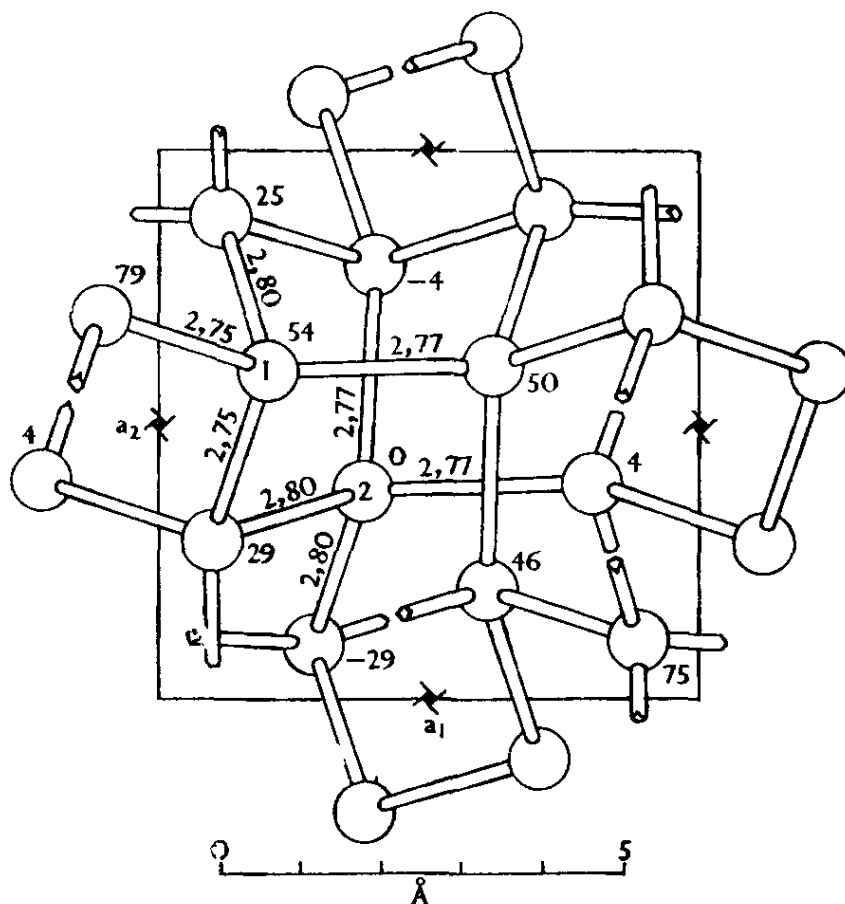
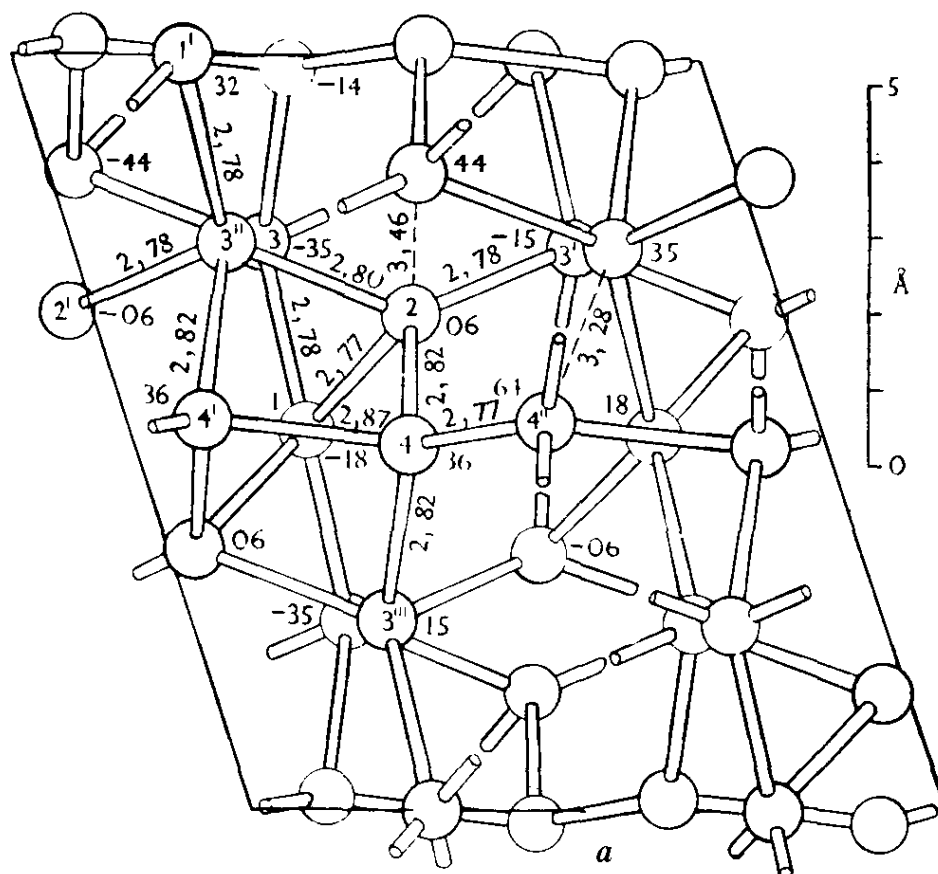


Рис. 3.6. Структура льда III, показанная вдоль оси c [174]. Атомы кислорода изображены в виде кружков, а связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ — в виде стержней; атомы водорода не показаны. Цифры, стоящие у атомов кислорода, дают их z -координаты в сотых долях длины оси c . Цифры около связей выражают их длины в Å. Атомы O_1 и O_2 рассматриваются в тексте.

скопические исследования (см. подраздел 3.5) свидетельствуют о том, что ориентации молекул приобретают упорядоченность при температуре жидкого азота. Очевидно, во льду III осуществляется переход беспорядок—порядок по мере его охлаждения до температур ниже -30°C . Действительно, Уэдлей и Дэвидсон [387] нашли обоснование такого перехода на фазовой диаграмме. В то же время нет достаточно надежных данных дифракционных исследований, подтверждающих упорядоченное расположение атомов водорода в охлажденном льду III. Что касается льда V, то он кристаллизуется в моноклинную единичную ячейку, со-

державшую двадцать восемь молекул. Камб и другие [178] описали его структуру следующим образом: два типа зигзагообразных цепей молекул, связанных водородными связями, выстраиваются параллельно оси a кристалла. Цепь одного типа формируется из чередующихся атомов O_2 и O_3 , а другого — целиком из молекул O_4 (рис. 3.7). Цепи O_2 — O_3 соединяются водородными связями в пары с цепями O_4 — O_4 , а цепи O_2 — O_3 соединяются с помощью атомов O_1 .



рентгенографических данных после уточнения положений атомов кислорода, дает максимумы, которые могут быть приписаны атомам водорода. Тринадцать из шестнадцати наблюдаемых максимумов приблизительно соответствуют положениям атомов водорода, ожидаемым в неупорядоченной структуре, в которой атомы водорода лежат вдоль линий О—О на расстоянии около 1 Å от атомов кислорода. Спектроскопические исследования (см. подраздел 3.5) подтверждают существование неупорядоченной структуры.

Лед IV является метастабильной фазой, которую нашел Бриджмен [43] в области стабильности льда V. Эта полиморфная форма наблюдалась только Бриджменом; она определена только на фазовой диаграмме молекулы D₂O. О структуре этой фазы ничего неизвестно.

3.2.2. Льды VI, VII и VIII. Льды VI, VII и VIII имеют наибольшую плотность из всех известных форм льда. Относительная компактность этих полиморфных форм является следствием наличия у них взаимнопроникающих структур: в каждом из этих льдов каркас, состоящий из водородных связей, образует полости, в которых находятся молекулы второго идентичного каркаса. Каркасы являются взаимнопроникающими, но не взаимосвязанными.

Камб [172] применил метод дифракции рентгеновских лучей для исследования льда VI и обнаружил в нем тетрагональную единичную ячейку, содержащую десять молекул. Как и во всех других льдах, каждая молекула соединена водородными связями с четырьмя ее ближайшими соседями. Молекулы образуют цепи, которые расположены параллельно оси *c*. Эти цепи соединены боковыми водородными связями с четырьмя соседними цепями; они образуют таким образом один законченный каркас (рис. 3.8). Каждая группа из четырех цепей окружает полость, которая занята цепью второго каркаса.

Все три типа расстояний между ближайшими соседними молекулами во льду VI равны 2,81 Å. Каждая молекула воды имеет восемь соседей, не соединенных водородными связями, на расстоянии 3,51 Å, являющихся членами другого каркаса. Углы О...О...О значительно отличаются от 109,5° — одни из них больше 128°, а другие меньше 76°.

Бриджмен [44] открыл лед VIII и установил его фазовые границы с жидкостью и со льдом VI (см. рис. 3.4). Тщательное изучение этой фазовой диаграммы привело Уэллея и Дэвидсона [387] к предположению, что лед VII испытывает переход беспорядок—порядок по мере его охлаждения ниже 5° С. Термодинамические и диэлектрические исследования (см. подразделы 3.3 и 3.4) подтверждают, что такой переход имеет место. Действительно, хотя ориентации молекул непрерывно изменяются при температуре выше 5° С, они остаются фиксированными при температуре ниже 5° С. Кроме того, энтропия, соответствующая этому переходу, составляет примерно $-k \ln (3/2)^w$. Таким обра-

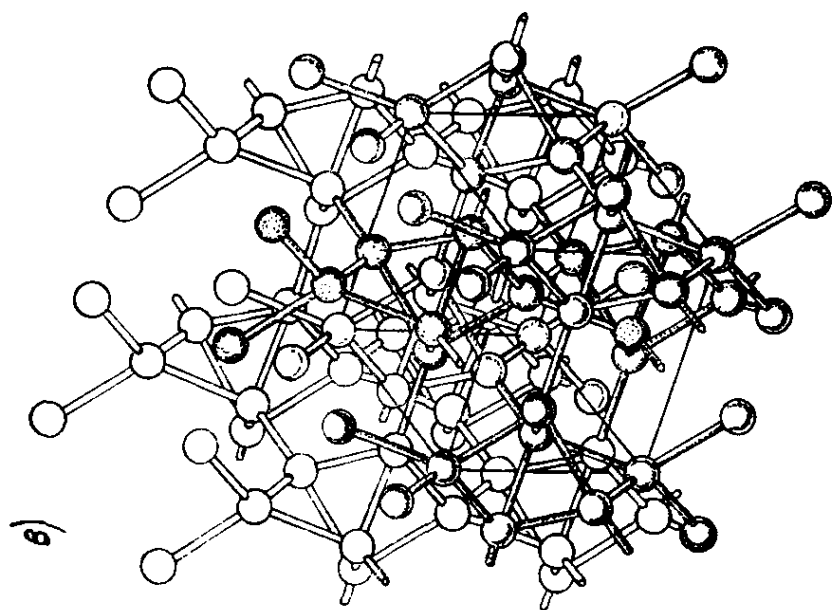
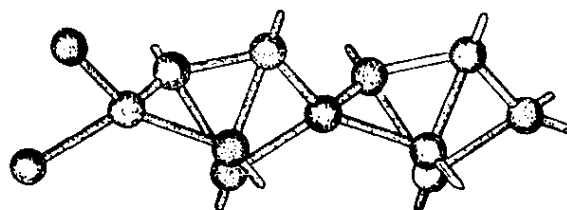
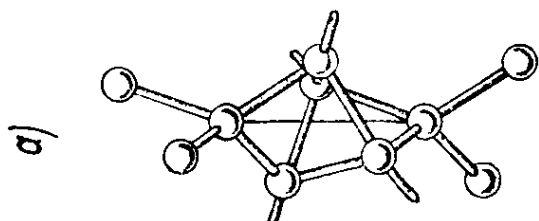
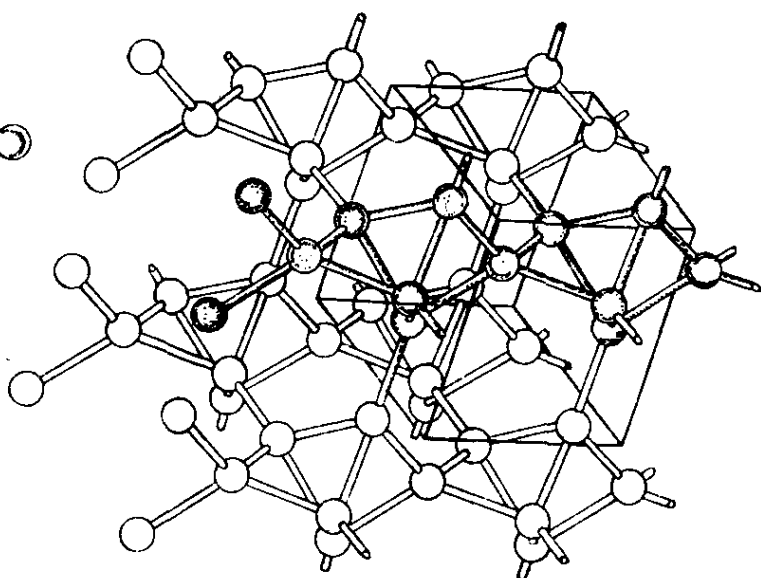
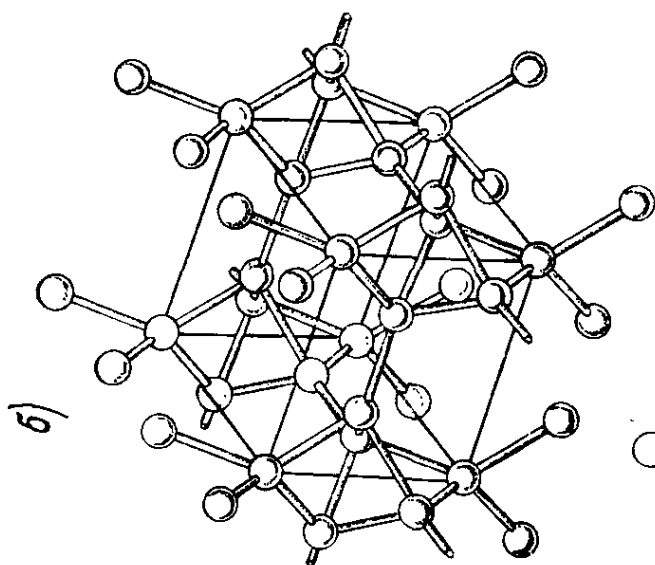


Рис. 3.8. Структура льда VI [172]. Молекулы воды изображены здесь таким же образом, как и на рис. 3.7.

а — цепи молекул воды, соединенных водородными связями, которые проходят параллельно оси с. Каждая цепь входит в одну из составляющих решеток. Отметим, что две цепи идентичны, за исключением того, что нижняя цепь вращается на 90° ; б — четыре цепи каждого типа, соединенные боковыми водородными связями для образования боковой решетки. Показаны положения цепей относительно единичной ячейки (выделена); в — две решетки, соединенные таким способом, чтобы изобразить лед VI.



зом, по-видимому, лед VII имеет неупорядоченное расположение атомов водорода и переходит при охлаждении до 5°C в фазу, имеющую упорядоченное расположение атомов водорода. Уэллей и др. [388] предположили, что низкотемпературная фаза представляет лед VIII.

Камб и Дэвис [177] исследовали лед при давлении 25 кбар и температуре -50°C (предположительно лед VIII) методом рентгенографии. Они нашли, что эта полиморфная форма имеет объемцентрированную кубическую структуру, каждый атом кислорода которой имеет восемь ближайших соседей на расстоянии 2,86 Å. Они предположили, что каждая молекула

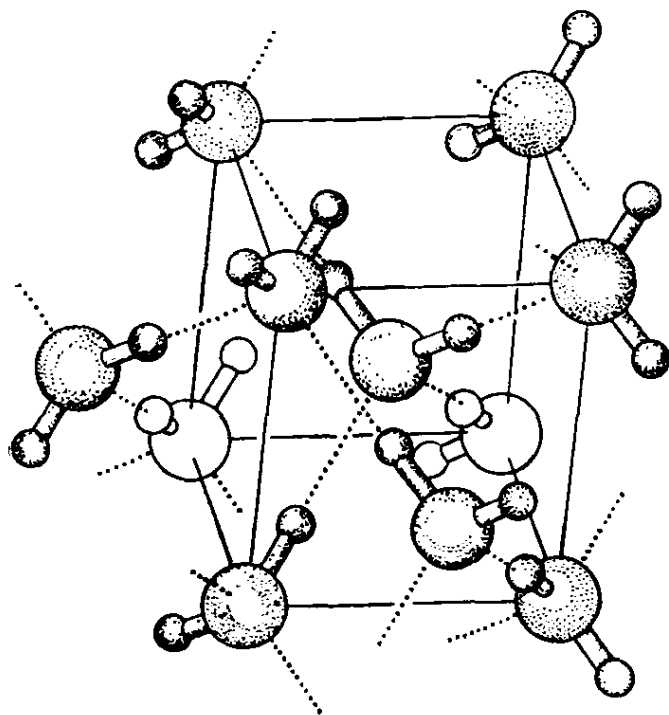


Рис. 3.9. Структура льдов VII и VIII [177]. Водородные связи показаны в виде точечных линий, а единичная ячейка изображена сплошными линиями. Молекулы воды показаны в одном из многих наборов ориентаций, которые они, по-видимому, имеют во льду VII. Во льду VIII их ориентации упорядочены, однако природа этой упорядоченности еще не известна. Вполне вероятно, что при упорядоченном расположении молекулы одной решетки имеют благоприятные условия для электростатических взаимодействий с молекулами другой решетки.

имеет тетраэдральные водородные связи с четырьмя из этих соседей. Эта структура, показанная на рис. 3.9, может рассматриваться как две взаимнопроникающие, но не взаимосвязанные кристаллические решетки типа льда Ic. Каждая молекула одной решетки занимает пустоты другой. Плотность льда VIII ($1,66\text{ г/см}^3$ при 25 кбар) не строго в два раза больше плотности льда Ic из-за более длинных расстояний кислород—кислород во льду VIII. Тот факт, что это расстояние больше, чем 2,75 Å во льду Ic, говорит о том, что во льду VIII имеются значительные силы отталкивания между каждой молекулой и ее четырьмя соседями, не соединенными водородными связями [173].

Уэйр и другие [379] сообщили о результатах исследования льда VII при давлении 25 кбар и 25°C с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. Они также обнаружили объемцентрированную кубическую структуру этого льда. Этот результат свидетельствует об идентичности структуры льдов VII и VIII, однако ориентации молекул во льду VIII упорядочены, а во льду VII неупорядочены.

3.2.3. Стеклообразный лед и лед Ic. Стеклообразный лед об-

разуется в тех случаях, когда водяной пар конденсируется на поверхности, температура которой поддерживается ниже -160°C . Картина дифракции рентгеновских лучей и электронов у этого вида льда размытая, поэтому он называется стеклообразным, или аморфным, льдом. Это вещество почти наверняка представляет собой стеклообразную форму воды, но практически ничего не известно о его структуре. По мере нагревания стеклообразный лед необратимо переходит в лед Ic. Этот переход сопровождается выделением тепла от 0,2 до 0,3 ккал/моль (Горилей, 1956, [87]). Макмиллан и Лоз [234] сообщили, что они наблюдали превращение стекла, когда нагревали стеклообразный лед до -139°C , и проследили его кристаллизацию в лед Ic при -129°C .

Лед Ic, часто называемый кубическим льдом, может быть получен либо нагреванием стеклообразного льда, либо конденсацией водяного пара на поверхности, имеющей температуру между -140 и -120°C [34], либо нагреванием какого-либо из закаленных льдов высокого давления [24, 25]. При любом из указанных методов лед Ic при дальнейшем нагревании необратимо переходит в лед I с небольшим изменением энтропии.

Блэкман и Лизгартен [34] сделали обзор работ по стеклообразному льду и льду Ic. Согласно этому обзору, по-видимому, не установлена строго определенная температура, при которой стеклообразный лед переходит в лед Ic. Так, например, некоторые исследователи наблюдали этот переход вблизи температур -160°C , в то время как другие авторы — при температурах выше -120°C . Переход льда Ic в лед I может также происходить в широком интервале температур (от -130 [87] до -70°C [14]). Берти и др. [24] нашли, что скорость этого перехода зависит как от температуры, так и тепловой истории образца.

Структура льда Ic была исследована методами дифракции рентгеновских лучей и электронов. При этом было установлено, что расположение атомов кислорода в молекуле этого льда сходно с их расположением в молекуле льда I и идентично с расположением атомов углерода в алмазе (рис. 3.10). Каждая молекула воды имеет тетраэдральные водородные связи с четырьмя ее ближайшими соседями. Расстояние между этими ближайшими соседями при -130°C равно 2,75 Å, т. е. почти такое же как и во льду I при этой же температуре. Как и во льду I, атомы кислорода уложены в слои, содержащие гексагональные кольца с конформацией «кресла». В отличие от льда I, укладка этих слоев является такой, что гексагональные кольца образуются из трех атомов кислорода одного слоя и из трех атомов кислорода соседнего слоя; таким образом это приводит к конформации «кресла».

Гонио и Шимаока [158] исходя из сравнения наблюдаемых интенсивностей дифракции электронов с интенсивностями, вычисленными с помощью различных моделей, пришли к заключе-

нию, что атомы водорода во льду Ic неупорядочены таким же образом, как и во льду I. Опираясь на данные своих исследований дифракции электронов, эти авторы нашли, что расстояние O—H во льду Ic приблизительно равно 0,97 Å. Различие между этой величиной и расстоянием O—D во льду I, равным 1,01 Å, не является, по-видимому, значительным.

3.2.4. Структурные характеристики полиморфных льдов: выводы. Ряд структурных характеристик полиморфных льдов приводится в табл. 3.4. Некоторые структурные особенности являются общими для всех полиморфных льдов, в то время как дру-

гие установлены только в фазах высокого давления. Особенности, которые являются общими для всех известных полиморфных льдов таковы:

1) неповрежденные молекулы воды имеют углы связей H—O—H и длины связей O—H, не очень сильно отличающиеся

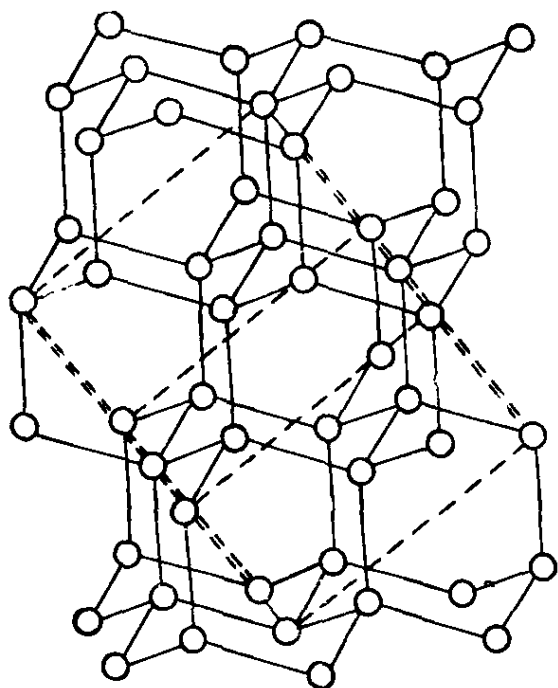


Рис. 3.10. Расположение атомов кислорода во льду Ic [45]. Это расположение изоморфно с расположением атомов в алмазе. Единичная ячейка изображена пунктирными линиями.

от соответствующих величин изолированной молекулы воды¹;

2) молекулы воды соединены водородными связями с четырьмя соседними молекулами;

3) имеется приблизительно тетраэдральная конфигурация четырех соседних молекул, соединенных водородными связями.

Структурные особенности, установленные только для полиморфных форм высокого давления, состоят в следующем:

1) молекулы, не соединенные водородными связями, находятся друг от друга ближе чем 4,5 Å;

2) углы равновесной водородной связи отличаются на несколько градусов от 180° (равновесные углы связей O...H—O во льдах I и Ic отклоняются от 180° максимум на 7°);

¹ Прямые данные о положениях атомов водорода в полиморфных льдах имеются только для льдов I, Ic, III и V. Тем не менее инфракрасные и рамановские спектры льдов III и VI являются достаточно сходными с теми же спектрами льдов I и Ic, чтобы показать, что молекулы воды в этих льдах неповреждены и что углы связей H—O—H довольно близки к соответствующим величинам во льдах I и Ic [27, 230, 344]. Кроме того, кристаллические структуры льдов VII и VIII свидетельствуют о том, что углы связей H—O—H в них не сильно отличаются от 105°.

3) равновесные расстояния О...О между ближайшими соседями значительно отличаются от 2,76 Å.

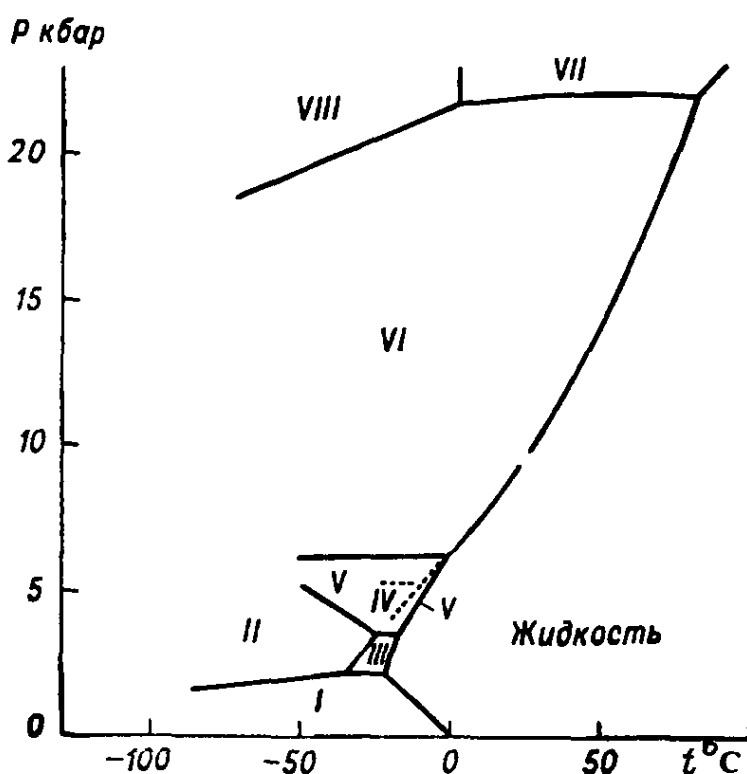
Одна структурная особенность найдена только в низкотемпературной области фаз или в фазах, которые существуют только при низких температурах: упорядоченные положения атомов водорода.

В следующем разделе мы будем рассматривать соотношение между структурными особенностями полиморфных форм льда и областями фазовой диаграммы, в которых они стабильны.

3.3. Термодинамические свойства

3.3.1. Фазовые соотношения. За исключением метастабильных полиморфных льдов, каждая форма льда стабильна в хорошо определенной области температуры и давления. Измерения Бриджмена соотношений давление—объем—температура для H_2O и D_2O позволили определить область стабильности каждой полиморфной формы льда. Результаты этих измерений, дополненные некоторыми более современными данными, представлены на рис. 3.11. Рассмотрим содержание этой фазовой диаграммы, а также поверхность P — V — T (рис. 3.4), проекцией которой является диаграмма.

Рис. 3.11 Фазовая диаграмма H_2O , основанная на данных Бриджмена [41, 43, 44] и Броуна и Уэллеса [47]. Область метастабильного льда IV показана пунктирными линиями. Следует отметить, что эта область была нанесена на диаграмму Бриджменом только для D_2O . Рисунок в измененном виде взят из работы Камба [172].



Точка на фазовой диаграмме, в которой встречаются три фазы, называется тройной точкой. Для воды известны восемь тройных точек (табл. 3.5). Семь из них показаны на рис. 3.11. Восьмая точка является тройной точкой фаз лед I—жидкость—пар, которая встречается при довольно низком давлении и поэтому не может быть показана на той же диаграмме. Пять тройных точек встречаются на границах жидкости с другими фазами,

Таблица 3.5

Тройные точки воды

Фаза в равновесии	H ₂ O			
	P кбар	t° С	P кбар	t° С
Лед I—жидкость—пар	6,1·10 ⁻⁶	0,01		
Лед I—жидкость—лед III	2,07	-22,0	2,20	-18,8
Лед I—лед II—лед III	2,13	-34,7	2,25	-31,0
Лед II—лед III—лед V	3,44	-24,3	3,47	-21,5
Лед III—жидкость—лед V	3,46	-17,0	3,49	-14,5
Лед V—жидкость—лед VI	6,26	0,16	6,28	2,6
Лед VI—жидкость—лед VII	22,0	81,6		
Лед VI—лед VII—лед VIII	21	5		

а три — на границах трех твердых фаз. Только льды II и VIII являются стабильными фазами, которые не могут быть в равновесии с жидкостью. Могут существовать еще другие фазы при более высоких давлениях, но Писториус и другие [281] проследили кривую плавления льда VII в область давлений 220 000 кбар, не встретив другую тройную точку. При таком давлении лед VII плавится при 442° С, т. е. на 68° С выше критической точки пара.

Для того чтобы определить изменения энтропии при переходах лед—лед из наклонов линий на фазовой диаграмме и из своих экспериментальных данных об изменениях объема при фазовых переходах, Бриджмен использовал уравнение Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3.1)$$

Тогда изменения энтальпии и внутренней энергии фазового перехода даются с помощью таких выражений

$$\Delta H = T \Delta S \quad \text{и} \quad \Delta E = \Delta H - P \Delta V.$$

При последующем обсуждении (табл. 3.6) мы будем часто ссылаться на результаты расчетов Бриджмена.

Теперь мы готовы к тому, чтобы рассмотреть соотношение между фазовой диаграммой и структурными особенностями полиморфных льдов (см. п. 3.2.4). Начнем с упорядоченного расположения атомов водорода, которое характерно для льдов II и VIII, т. е. фаз, нестабильных при высоких температурах.

Анализ значений ΔS (табл. 3.6) показывает, что переходы между льдом II и его соседними фазами, а также между льдом VIII и его соседними фазами сопровождаются изменениями энтропии от 0,8 до 1,2 эн. ед. Наоборот, все другие переходы лед—лед сопровождаются средними изменениями энтропии, меньшими на порядок по величине. Камб [171] и Уэллей, и Дэвидсон [387] объяснили эти значения ΔS исходя из упорядоченных положений атомов водорода во льдах II и VIII (см. подраздел 3.2). Их объ-

Таблица 3.6

Термодинамика переходов лед—лед [41, 43, 44]¹

Переход		$t^{\circ}\text{C}$	P кбар	ΔV см ³ /моль	ΔS эн. ед.	ΔH кал/моль	ΔE кал/моль ⁻¹	$P\Delta V$ кал/моль
ото льда	ко льду							
I	II	-35	2,13	-3,92	-0,76	-180	19	-199
I	III	-22	2,08	-3,27	0,4	94	256	-162
		-35	2,13	-3,53	0,16	40	219	-179
		(-60)	(2,08)	(-3,70)	(-0,46)	(-99)	(83)	(-182)
II	III	-24	3,44	0,26	1,22	304	283	21
II	V	-24	3,44	-0,72	1,16	288	347	-59
III	V	-17	3,46	-0,98	-0,07	-17	64	-81
		-24	3,44	-0,98	-0,06	-16	65	-81
V	VI	0,16	6,26	-0,70	-0,01	-4	101	-105
VI	VII	81,6	22	-0,05	0	0	550	-550
VI	VIII ²	≈ 5	≈ 21		$\approx -1,01$	-282		
VII	VIII ²	≈ 5	≈ 21	0,000 $\pm 0,0005$	$\approx -1,93$	-260	-260	

Примечание. Цифры в скобках относятся к переохлажденному льду III.

¹ Значения ΔH , ΔE и $P\Delta V$ вычислены авторами данной книги.

² Данные Броуна и Уэллса [47] и Уэллса и других [338].

яснение основывается на вычисленной Полингом величине энтропии льда I, связанной с неупорядоченным расположением атомов водорода. Напомним (см. п. 3.1.1), что эта энтропия равна 0,8 эн.ед. Так как атомы водорода во льдах III, V, VI и VII так же неупорядочены, эти фазы, подобно льду I, имеют большую энтропию (около 0,8 эн.ед.). Таким образом, вполне разумно приписать увеличение энтропии от 0,8 до 1,2 эн.ед. при переходе от льда II или льда VIII к другим фазам главным образом энтропии водородного беспорядка. Принимая это объяснение величины ΔS , ясно, что большая сложность фазовой диаграммы льда является следствием упорядоченного расположения атомов водорода во льдах II и VIII. Наклоны кривых на фазовой диаграмме, как упоминалось выше, описываются уравнением (3.1). По данным табл. 3.6 видно, что величины средних изменений энтропии при фазовых переходах, которые не включают льды II или VIII (т. е. фазовые переходы I—III, III—V, V—VI и VI—VII), очень малы. Следовательно, соответствующие значения dP/dT очень малы и линии между этими фазами на фазовой диаграмме почти горизонтальны. Наоборот, значения ΔS для фазовых переходов, включающих льды II и VIII, значительно больше. Следовательно, граничные линии между этими фазами и их соседями заметно отклоняются от горизонтали. Точное значение наклона каждой кривой опреде-

ляется отношением $\Delta S/\Delta V$. Когда значение ΔV отрицательно (как в случае фазового перехода лед II—лед V), наклон кривых отрицателен. Когда величина ΔV сравнительно велика (как в случае перехода лед I—лед II), наклон кривой более приближается к горизонтали, чем когда она очень мала (как в случае фазового перехода лед VII—лед VIII). Короче говоря, если бы не было упорядоченного расположения атомов водорода и если бы льды II и VIII не существовали, все линии на фазовой диаграмме льда проходили бы почти горизонтально.

Выше мы не учитывали одну важную особенность, а именно, несмотря на то, что величина ΔS для перехода ото льда I ко льду III мала, при усреднении по всем температурам она изменяется фактически от $-0,46$ эн.ед. при -60°C до $0,4$ эн.ед. при -22°C . Уэллей и Дэвидсон [387] отметили, что изменение ΔS при переходе от наиболее низких температур к наиболее высоким температурам составляет около $0,86$ эн.ед., т. е. приблизительно сходно с величиной энтропии, связанной с неупорядоченностью атомов водорода. Это обстоятельство привело их к предположению, что атомы водорода во льду III неупорядочены при -30°C , но постепенно становятся упорядоченными по мере охлаждения этой полиморфной фазы до -60°C . Спектроскопические данные для льда III (см. подраздел 3.5) согласуются с этим предположением.

Мы еще не объяснили тот факт, что упорядоченные положения атомов водорода найдены только в тех фазах, которые существуют при относительно низких температурах. Известно, что из всех возможных кристаллических структур вещества при данной температуре и давлении стабильной является структура с наименьшей свободной энергией. Разность свободных энергий Гиббса ΔG двух кристаллических структур дается выражением

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S, \quad (3.2)$$

где ΔE — разность внутренних энергий этих структур. Большая внутренняя энергия, большой объем или малая энтропия делают данную кристаллическую форму нестабильной. При более высоких температурах низкое значение энтропии вносит наибольший вклад в такую нестабильность структуры. Далее, изменение энтропии, связанное с переходом от неупорядоченной формы льда к упорядоченной, составляет приблизительно $-0,8$ эн.ед. и, следовательно, такой переход увеличивает свободную энергию Гиббса на величину $0,8 \cdot T$ кал/моль. При 300 K эта величина приблизительно равна 240 кал/моль, что сравнимо со значением ΔE переходов лед—лед (табл. 3.6). По мере охлаждения неупорядоченной полиморфной формы льда член $T\Delta S$ уравнения (3.2) уменьшается и кристалл может окончательно перейти в упорядоченную форму. Для того чтобы такой переход мог произойти, должна существовать некоторая упорядоченная кристаллическая структура с меньшим значением внутренней энергии (или объ-

ема), чем для неупорядоченной структуры. Тогда в процессе фазового перехода увеличение свободной энергии, обусловленное членом $T\Delta S$ в уравнении (3.2), компенсируется ее уменьшением, вызванным членом ΔE и, может быть, членом $P\Delta V$.

В п. 3.2.4 отмечалось, что определенные структурные особенности найдены только у льдов, существующих при высоких давлениях. Среди них фигурируют искаженные водородные связи и более тесное сближение соседних атомов, не соединенных водородными связями. Такие особенности допускают относительно высокие плотности без необходимости полного разрыва водородных связей. Причина этих особенностей, которые характерны для полиморфных форм высокого давления, очевидна из уравнения (3.2) — при высоких давлениях большой объем вносит определяющий вклад в нестабильность полиморфной формы. Например, относительно малая величина ΔV перехода лед VI—лед VII ($-1 \text{ см}^3/\text{моль}$) вызывают уменьшение значений $P\Delta V$ почти на 500 кал/моль, просто вследствие того что значение P очень велико в точке перехода. Таким образом структурные особенности, связанные с меньшими объемами, имеют место предпочтительно в полиморфных формах льда высокого давления.

Изучение данных табл. 3.6 показывает, что полиморфные формы высокого давления имеют более высокие значения внутренней энергии, чем лед I. Эти большие по величине значения внутренней энергии, несомненно, обусловлены искаженными водородными связями, а также близко расположенными соседними молекулами, не соединенными водородными связями, контакт которых друг с другом вызывает отталкивание между ними. Сильно искаженные водородные связи и близость соседних молекул, не соединенных водородными связями, не имеют места во льду I, поскольку уменьшение объема, определяемое этими особенностями, не компенсирует при низких давлениях увеличение внутренней энергии, которое они влекут за собой.

Кроме того, в п. 3.2.4 подчеркивалось, что некоторые структурные особенности являются общими для всех известных полиморфных форм льда. Например, во всех полиморфных формах льда каждая молекула соединяется водородными связями с четырьмя ближайшими соседями, и эти четыре соседа образуют тетраэдр (искаженный до некоторой степени во льдах II, III, V, VI) около центральной молекулы. Конечно, проявление этой особенности во всех полиморфных формах льда свидетельствует о том, что эта основная конфигурация молекул воды особенно эффективна в поддержании низкой свободной энергии Гиббса в широком интервале температур и давлений.

В заключение нашего обсуждения фазовой диаграммы льда следует напомнить, что не имеется достаточно удовлетворительного объяснения более высокой стабильности обычного льда I по отношению ко льду Ic. Бьеррум [31, 32] произвел расчеты, основанные на модели точечного заряда молекулы воды, которые

показали, что лед I является более стабильной структурой, чем лед Ic, благодаря электростатическим взаимодействиям молекул вдоль оси *c*. Однако его расчеты содержали, кроме того, допущение, что атомы водорода во льду I упорядочены до некоторой степени даже при температуре плавления. Последнее не согласуется с данными, рассмотренными в подразделе 3.1. Позднее Питцер и Полиссар [283] показали, что если учитывается большее число взаимодействий, модель Бьеррума не предусматривает высокоупорядоченного расположения атомов водорода. Они нашли, что даже если малая степень упорядоченности имеет место, лед I является более стабильной формой, чем лед Ic. Поскольку отсутствуют убедительные данные о существовании какой-либо упорядоченности атомов водорода во льду I, более высокую стабильность льда I относительно льда Ic следует рассматривать как необъясненный факт.

3.3.2. Тепловая энергия. Теплоемкость льда c_p измеряли калориметрическим методом от 2 К до точки плавления [108, 221]. При очень низких температурах теплоемкость стремится к нулю: например, при 2,144 К она равна 0,00042 кал/(моль·°С). По мере того как температура возрастает, значение c_p постепенно увеличивается (рис. 3.12), пока не достигнет около 9 кал/(моль·°С) в точке плавления. За время плавления величина c_p удваивается. Теплоемкость жидкости приблизительно постоянна (0—100°С), но обнаруживает небольшой минимум вблизи 35°С. При парообразовании c_p снова принимает значение 9 кал/(моль·°С).

Отметим, что Джиаку и Стоут [221] нашли, что лед медленно достигает теплового равновесия в области температур от 85 до 100 К. Причина этому неизвестна.

Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса H_2O при любой температуре T по отношению к энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса льда при 0 К может быть найдена с помощью численного интегрирования значений c_p . Разность энтальпии при T К и 0 К ($H_T - H_0$) дается таким выражением

$$H_T - H_0 = \int_0^T c_p dT + \Delta H_{\text{фп}}, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{\text{фп}}$ — сумма всех изменений энтальпии при фазовых переходах, происходящих между 0 и T К. Разность энтропии при T К и 0 К $S_T - S_0$ равна

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \Delta S_{\text{фп}}, \quad (3.4)$$

где $\Delta S_{\text{фп}}$ — сумма изменений энтропии при всех фазовых переходах, имеющих место между 0 и T К. Величина S_0 для полностью упорядоченного кристалла условно приравнивается нулю. Как обсуждалось в п. 3.1.2, лед I не является полностью упоря-

доченной системой при 0 К. Доказательство этого факта частично основывается на величине S_0 , которую мы теперь полу-

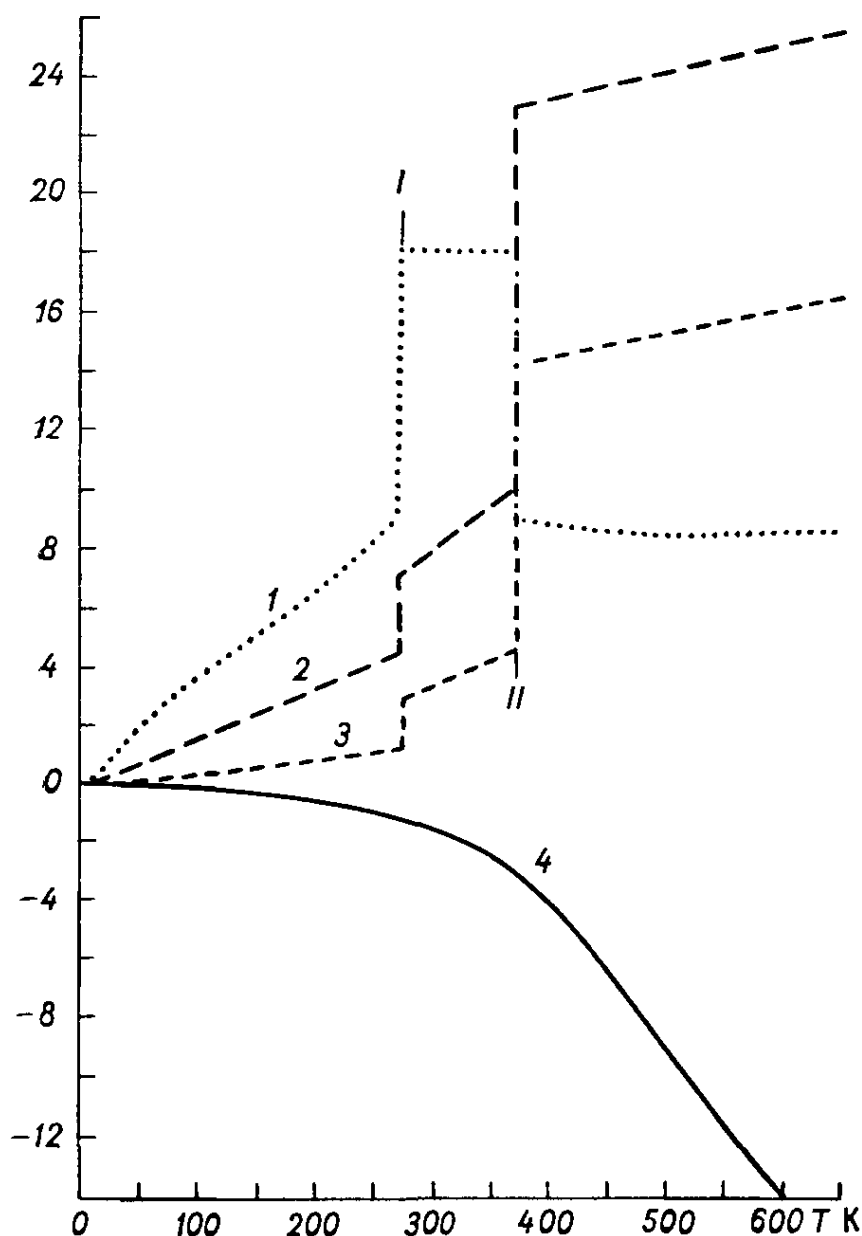


Рис. 3.12. Теплоемкость в кал/(моль·°С) (1), энтропия в кал/(моль·°С) (2), энтальпия в ккал/моль (3) и свободная энергия Гиббса в ккал/моль (4) H_2O при давлении 1 атм [86].

I — точка плавления, II — точка кипения.

чим. Разность свободной энергии Гиббса при T и 0 К $G_T - G_0$ дается с помощью выражения

$$G_T - G_0 = H_T - H_0 - TS_T. \quad (3.5)$$

Следует заметить, что поскольку $G = H - TS$, то G_0 равно H_0 .

Величины изменений термодинамических свойств льда I в точках плавления и кипения приведены в табл. 3.7, в которой содержатся и значения изменений энтальпии и внутренней энергии ΔE сублимации как в тройной точке лед I —жидкость—пар, так и при 0 К. Значения ΔH и ΔE сублимации при 0 К были

Таблица 3.7

Термодинамические постоянные фазовых переходов воды

	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
	плавление		парообразование	

Плавление и парообразование H₂O и D₂O при давлении 1 атм

T К	273,15	276,97 [323]	373,15	374,59 [323]
Δc_p (изменение изобарической теплоемкости) кал/(моль · °С)	8,11 [304]	9,48 [304]	—10,021	
ΔH (изменение энтальпии) ккал/моль . .	1,4363 [304]	1,501 [304]	9,7171 [306]	9,927 [323]
ΔS (изменение энтропии) кал/(моль · °С)	5,2581 [304]	5,419	26 0400 [304]	26,501
ΔV (изменение объема) см ³ /моль	—1,621 [86]		3,01 · 10 ⁴	
ΔE (изменение внутренней энергии) ккал/моль	1,4363		8,988 *	

	В тройной точке лед I — жидкость — пар	При 0 К к идеальному пару
--	---	---------------------------

Сублимация H₂O и D₂O

T К	273,16	276,98	0	0
ΔH (изменение энтальпии) ккал/моль . . .	12,203 [304]	12,63 [195]	11,32 **	11,92 **
ΔS (изменение энтропии) ккал/(моль · °С)	44,674	45,60	0	0
ΔE (изменение внутренней энергии) ккал/моль	11,661 *	12,08 [253]	11,3 **	

* Рассчитано по данным Дорсея [86].

** См. табл. 3.4.

получены сложением ряда величин энтальпий и внутренних энергий (табл. 3.8). Поскольку энтальпия сублимации при 0 К является прямой мерой межмолекулярной энергии во льду, то мы будем использовать эту величину в нашем обсуждении энергии водородной связи в п. 3.6.1.

Теперь рассмотрим происхождение теплоемкости льда.

Это свойство обусловлено возбуждением межмолекулярных колебаний молекул воды, поскольку внутримолекулярные колебания едва ли возбуждаются при комнатной температуре

Таблица 3.8

Энергия и энтальпия сублимации льда I при 0 К, ккал/моль

Вклад	H ₂ O	D ₂ O
Энтальпия сублимации		
$H_{298,16\text{K}}(\text{пар})^* - H_{298,16\text{K}}(\text{жидк.})$	$10,5196 \pm 0,0031 [304]$	$10,8505 \pm 0,0086 [304]$
$H_{298,16\text{K}}(\text{жидк.}) - H_{\text{T. плавл.}}(\text{жидк.})$	$0,4370 \pm 0,0002 [384]$	$0,4231 \pm 0,0007 [384]$
$H_{\text{T. плавл.}}(\text{жидк.}) - H_{\text{T. плавл.}}(\text{лед})$	$1,4363 \pm 0,0009 [304]$	$1,501 \pm 0,004 [384]$
$H_{\text{T. плавл.}}(\text{лед}) - H_0 \text{ К}(\text{лед})$	$1,290 \pm 0,001 [384]$	$1,530 \pm 0,003 [384]$
$- [H_{298,16\text{K}}(\text{пар})^* - H_0 \text{ К}(\text{пар})^*]$	$-2,3669 \pm 0,0007 [303]$	$-2,3795 \pm 0,0007 [303]$
$H_0 \text{ К}(\text{пар})^* - H_0 \text{ К}(\text{лед})$	$11,316 \pm 0,004$	$11,925 \pm 0,01$
Внутренняя энергия сублимации		
$E_{273,16\text{K}}(\text{пар}) - E_{273,16\text{K}}(\text{лед})$	$11,66^{**}$	
$E_{273,16\text{K}}(\text{лед}) - E_0 \text{ К}(\text{лед})$		
$H_{273,16\text{K}}(\text{пар}) - H_0 \text{ К}(\text{лед})$	$1,29 [384]$	
$- [E_{273,16\text{K}}(\text{пар}) - E_0 \text{ К}(\text{пар})]$	$-1,61 [23]$	
$E_0 \text{ К}(\text{пар}) - E_0 \text{ К}(\text{лед})$	$11,3$	

* Идеальный пар.

** См. табл. 3.7.

(см. п. 1.1.6), Спектроскопические исследования показывают (см. п. 3.4.1), что межмолекулярные колебания во льду представлены двумя различными типами: заторможенными трансляциями и заторможенными вращениями (обычно называемыми либрациями). Некоторые авторы (например, [34, 108, 212]) показали, что теплоемкость льда может быть объяснена на основании этих движений. А именно, по мере нагревания льда от 0 К заторможенные трансляции возбуждаются первыми, так как имеют более низкие характеристические частоты (в среднем около 200 см^{-1}), чем либрации ($500\text{—}800\text{ см}^{-1}$), и поэтому требуют меньше тепловой энергии для их возбуждения. В работе [212] было установлено, что ниже 80 К теплоемкость почти полностью обусловлена возбуждением заторможенных трансляций. При 150 К либрационные колебания также вносят значительный вклад в теплоемкость. Поскольку желательно было бы рассмотреть, как определяется это свойство, величина остаточной энтропии льда S_0 использовалась для установления положения атомов водорода во льду (п. 3.1.2). При этом остаточная энтропия льда может быть найдена сравнением значений энтропии одного моля идеального водяного пара при 298,1 К и давлении 1 атм (табл. 3.10), полученных двумя различными методами: 1) с помощью методов статистической механики на основании спектроскопических данных ($S_{\text{спектр}}$) и 2) на основании калориметрических данных с помощью уравнения (3.4) ($S_{\text{кал}}$) (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Остаточная энтропия льда I, эн. ед.

Спектроскопическая энтропия $S_{\text{спектр}}$ [310]	
$S_{\text{трансл}}$ из уравнения Сакур—Тетроде	34,61
$S_{\text{вращ}}$ с помощью классической статистической суммы	10,48
$S_{\text{колеб}}$ при γ , равной 3652, 1592, 3756 см^{-1}	0,00
Сумма 45,09	
Калориметрическая энтропия $S_{\text{кал}}$ [121]	
0—10 К: дебаевская экстраполяция при $h\nu/k=192\text{ К}$	0,022 *
10—273,1 К: графическое интегрирование c_p/T	9,081
Плавление при 273,1 К	5,257
273,1—298,1 К: графическое интегрирование c_p/T	1,580
Парообразование при 298,1 К	35,220
Поправка на неидеальность газа	0,002
Сжатие под давлением 1 атм	—6,886
Сумма $44,28 \pm 0,05$	
Остаточная энтропия льда	
$S_{\text{спектр}}$	45,09
$S_{\text{кал}}$	44,28
S_0	0,81 **

* Вклад в $S_{\text{кал}}$ ниже 10 К, вычисленный с помощью дебаевской экстраполяции, сходен в пределах точности этого расчета с непосредственно измеренной величиной [108].

** Эта величина на 0,01 кал/(моль·°С) меньше, чем величина, приведенная Джаку и Стоутом, благодаря различию величины $S_{\text{спектр}}$.

По данным табл. 3.9 видно, что значения $S_{\text{спектр}}$ больше значений $S_{\text{кал}}$ на величину, в несколько раз превышающую ошибку ее измерения. Поскольку величина $S_{\text{спектр}}$ равна разности между энтропией водяного пара при установившихся условиях и энтропией гипотетического идеально-упорядоченного кристалла льда при 0 К, различие между значениями $S_{\text{спектр}}$ и $S_{\text{кал}}$ подразумевает, что реальный лед I не является полностью упорядоченным при 0 К. Разность между $S_{\text{спектр}}$ и $S_{\text{кал}}$ называется остаточной энтропией и обозначается через S_0 .

3.3.3. Данные P — V — T льда I. Рассмотрим величины плотности, коэффициентов теплового расширения и коэффициента сжимаемости льда I.¹ Плотность и коэффициенты теплового расширения льда определяют как с помощью объемных измерений льда, так и рентгенографических исследований кристаллов льда. Их величины, полученные в результате дифракционных исследований, более важны, поскольку зависят только от размеров кристаллической решетки, в то время как величины, найденные при измерениях объемных свойств, могут зависеть и от текстуры образца.

Коэффициенты расширения, определенные Ла Плаком и Постом [208] по данным рентгенографического исследования, находятся в удовлетворительном согласии с результатами объемных измерений (табл. 3.10), осуществленных Леадбеттером [212] на основании данных Поуэлла [291] и Дантла [72]. Леадбеттер полагал, что при температуре выше -173°C эти величины имеют точность, превышающую 5%. Лонсдейл [223] получила ряд значений коэффициентов теплового расширения, сопоставляя результаты нескольких дифракционных исследований. По ее данным, значение β увеличивается с понижением температуры, что не соответствует результатам других исследований. Тем не менее отметим, что величина плотности льда I при 0°C (0,9164 г/мл), рассчитанная Лонсдейл, близка к точному значению объемной величины, найденной Гиннингсом и Корручини [122] (табл. 3.10).

Дилатометрическое исследование монокристаллов [75] показывает, что коэффициент β становится отрицательным по мере охлаждения льда ниже температуры 63 К, а затем проходит через минимум вблизи 35 К. Многие другие вещества с тетраэдральными структурами (например, алмаз, кремний, германий и InSb) также обладают отрицательным тепловым расширением

¹ Коэффициент линейного расширения α является мерой частичного изменения длины образца с изменением температуры. Он определяется выражением $\alpha = l_0^{-1}(\partial l / \partial T)_P$, где l_0 — длина образца. Линейное расширение льда I не обязательно совпадает как в направлении оси c , так и в направлениях, перпендикулярных этой оси. Коэффициент объемного расширения определяется как $\beta = V_0^{-1}(\partial V / \partial T)_P$, где V_0 — объем образца. Коэффициент адиабатической сжимаемости γ_a дается таким выражением: $\gamma_a = -V_0^{-1}(\partial V / \partial P)_S$.

Таблица 3.10

Данные $P-V-T$ льда I при атмосферном давлении

Объемные измерения льда

Характеристика	t °C	Величина
ρ_0 г/мл [122] $\beta \cdot 10^{-6}$ °C ⁻¹ [212]	0	0,91671 + 0,00005
	—13	152
	—53	125
	—93	96
	—133	69
	—173	39
	—213	—3
	—253	—9
$\gamma_a \cdot 10^{-12}$ см ² /дин [212]	—13	12,8
	—53	12,2
	—93	11,7
	—133	11,3
	—173	11,1
	—213	10,9
	—253	10,9

Рентгенографические измерения льда [208]¹

t °C	ρ_0 г/см ⁻³	$\alpha \cdot 10^{-6}$ °C ⁻¹		$\beta \cdot 10^{-6}$ °C ⁻¹
		I оси c	II оси c	
—10	0,9187	46	63	156
—20	0,9203	45	48	138
—40	0,9228	44	41	129
—60	0,9252	40	35	115
—80	0,9274	34	30	99
—100	0,9292	22	27	71
—120	0,9305	12	25	50
—140	0,9314	32	23	88
—160	0,9331	14	22	51
—180	0,9340			

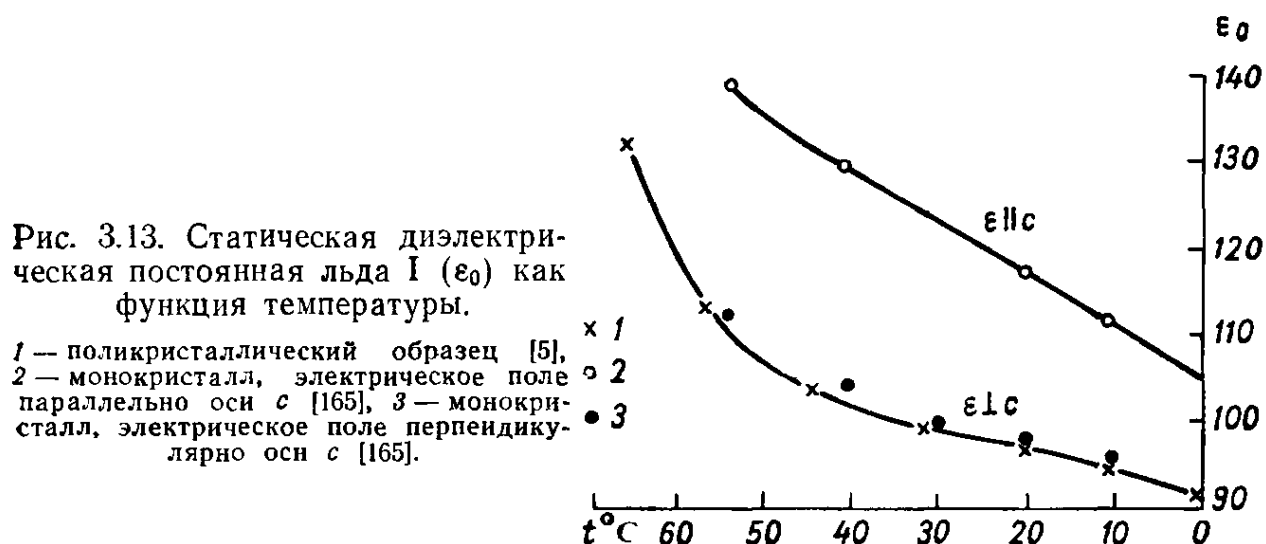
¹ Величины ρ_0 и β вычислены авторами настоящей книги на основании данных Ла Плэка и Поста. Молекулярный вес H₂O принят равным 18,01534, а число Авагадро $6,02380 \cdot 10^{23}$.

при низких температурах [61]. Это явление, вероятно, некоторым образом связано с возбуждением заторможенных трансляционных колебаний, наблюдающихся в этой температурной области. Дантл не смог обнаружить анизотропию теплового расширения льда и нашел, что тепловое расширение D₂O лишь незначительно отличается от теплового расширения H₂O.

Значения коэффициента адиабатической сжимаемости (табл. 3.10) были получены Леадбеттером [212] исходя из констант упругости. Он полагал, что погрешность определения величины этого коэффициента не превышает 10% (см. также [128, 334]).

3.4. Электрические свойства и самодиффузия

3.4.1. Диэлектрическая константа и дипольный момент. Статические диэлектрические постоянные ϵ_0 как поликристаллов, так и монокристаллов льда I тщательно определены [5, 165]. По данным рис. 3.13 видно, что ϵ_0 увеличивается при понижении температуры, а в направлении, параллельном оси c , ϵ_0 несколько больше, чем в направлении, перпендикулярном оси c . Диэлектрическая константа поликристаллического льда при 0° С больше, чем диэлектрическая константа воды, хотя уменьшение объема воды при плавлении должно было бы вызывать изменение в про-



тивоположном направлении. Как показано на рис. 3.14, под воздействием давления ϵ_0 льда I увеличивается.

Диэлектрические свойства полиморфных форм льда высокого давления были исследованы авторами работ [388, 395]. Уилсон и другие [395] измерили значения ϵ_0 для льдов II, III, V и VI в зависимости от температуры и давления (рис. 3.15). Они установили, что каждая из этих полиморфных форм, за исключением льда II, обладает бóльшим значением ϵ_0 , чем все полиморфные формы, стабильные при более низких давлениях. Лед II имеет низкую величину ϵ_0 (4,2), не зависящую от температуры и давления. Уэллей и другие [388] нашли, что величина ϵ_0 льда VII при 22° С и давлении 21 кбар приблизительно равна 150, что несколько меньше, чем величина ϵ_0 льда VI (185), экстраполированная к тем же значениям температуры и давления. Кроме того, они установили, что лед VIII, подобно льду II, имеет очень малую величину ϵ_0 .

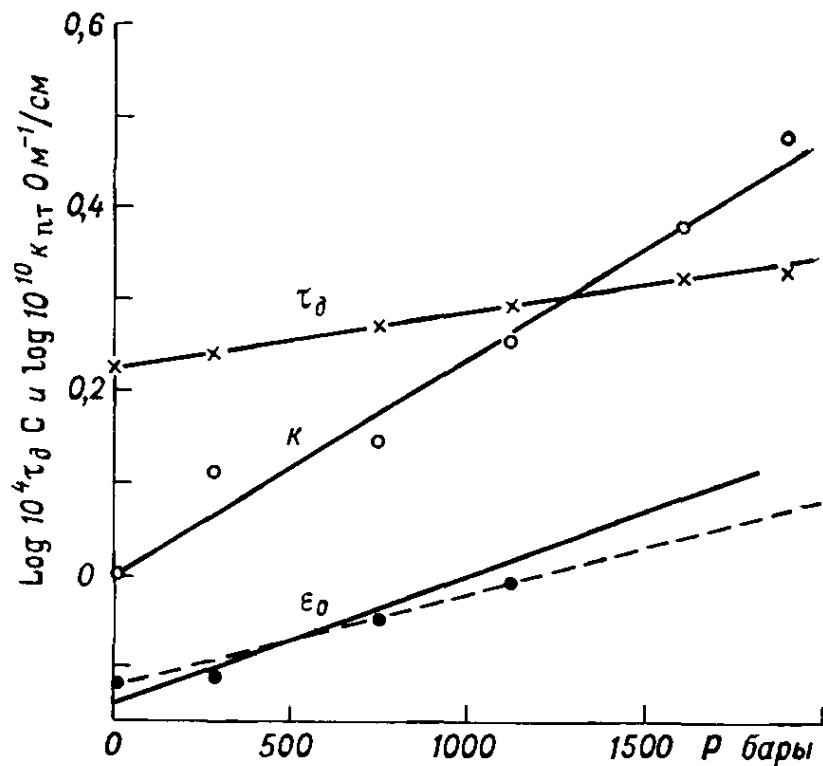


Рис. 3.14. Зависимость статической диэлектрической постоянной (ϵ_0), времени диэлектрической релаксации от давления (τ_d) и логарифма проводимости прямого тока ($\kappa_{пт}$) льда I от давления при $-23,4^\circ\text{C}$. Пунктирная линия обсуждается в тексте [56].

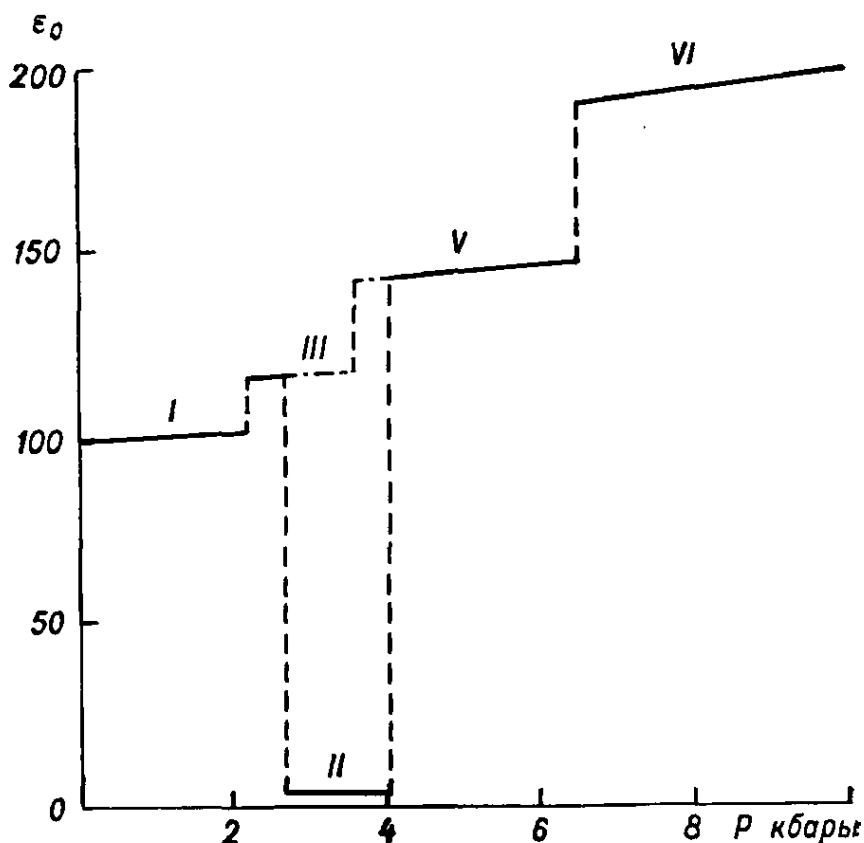


Рис. 3.15. Зависимость статической диэлектрической постоянной ϵ_0 льдов I, II, III, V и VI от давления при -30°C [395].

Большие величины диэлектрических постоянных льдов I, III, V, VI и VII говорят о том, что молекулы воды в этих полиморфных формах непрерывно изменяют свои ориентации в результате теплового возбуждения. Ниже мы рассмотрим скорость и механизм этих изменений. Здесь же воспользуемся теорией Кирквуда [194] для объяснения наблюдаемых значений ϵ_0 исходя из полярности и локальной корреляции молекул H_2O во льду. Хотя теория Кирквуда имеет строгое применение только к изотропным веществам, состоящим из неполяризованных диполей (например, [48]), она все же может быть использована для полуколичественного описания диэлектрических свойств льда. Для сильно полярных веществ уравнение Кирквуда имеет вид (см. также [93])

$$\epsilon_0 = 2\pi N^* \frac{m m^*}{kT}. \quad (3.6)$$

Здесь m и m^* — величины, связанные с молекулярным дипольным моментом следующим образом:

1) m равно среднему дипольному моменту молекулы H_2O , окруженной соседями. Его величина больше, чем величина дипольного момента изолированной молекулы μ , потому что во льду каждая молекула дополнительно поляризуется под действием электростатических полей ее сильно полярных соседей (рис. 3.16). Если F — однородное электростатическое поле, обусловленное соседними молекулами, а α — поляризуемость центральной молекулы, тогда $m = \mu + \alpha F$ (см. ниже);

2) m^* — векторная сумма дипольного момента произвольной «центральной» молекулы и дипольных моментов соседних молекул. Как видно по рис. 3.16, тетраэдральная сетка водородных связей во льду вынуждает соседние молекулы располагаться таким образом, что компоненты их дипольных моментов выстраиваются в направлении дипольного момента центральной молекулы. Ясно, что m^* зависит как от величины m , так и от относительных ориентаций соседних молекул. Функция m и m^* , зависящая только от относительной ориентации соседних молекул, называется корреляционным параметром Кирквуда g и имеет вид

$$g = \frac{m^* m}{m^2} = 1 + \sum_{i=1} N_i \langle \cos \gamma_i \rangle, \quad (3.7)$$

где $m = |m|$, N_i — число соседних молекул в i -той координационной оболочке, а $\langle \cos \gamma_i \rangle$ — среднее значение косинусов углов, образуемых дипольными моментами молекул в i -той оболочке с дипольным моментом центральной молекулы. (О вероятной величине и смысле параметра g смотри ниже.) Следует отметить, что как m , так и m^* относятся к веществу при отсутствии внешнего электрического поля.

Комбинируя уравнения (3.6) и (3.7), напомним уравнение Кирквуда так

$$\epsilon_0 = 2\pi N^* \frac{m^2 g}{kT}. \quad (3.7a)$$

Физическая сущность этого выражения в том, что диэлектрическая константа вещества зависит не только от величины постоянного дипольного момента его молекул и числа диполей в единице объема, но и от степени, с которой молекулы наводят

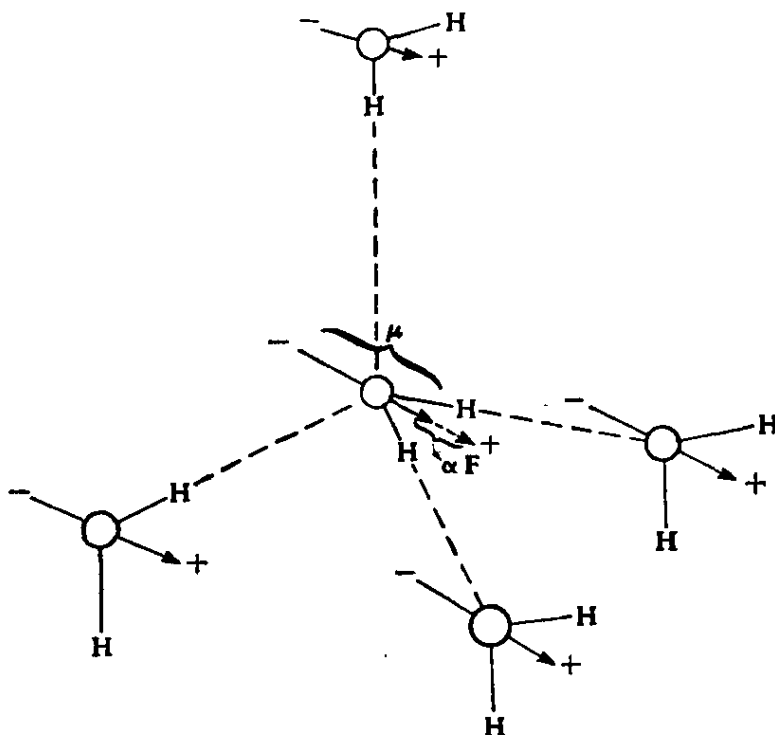


Рис. 3.16. Величина дипольного момента m молекулы H_2O во льду больше, чем соответствующая величина для изолированной молекулы воды μ , из-за электростатических полей, создаваемых дипольными моментами соседних молекул. Здесь показана произвольная центральная молекула с четырьмя ее ближайшими соседями. Электростатическое поле F , обусловленное соседями, наводит добавочный момент αF у центральной молекулы.

дополнительные моменты друг у друга, и от степени, с которой коррелируют направления их диполей. Сильная корреляция направлений диполей (т. е. большая величина g) означает, что когда одна молекула ориентируется по направлению внешнего поля, ее соседи также стремятся быть ориентированными. Лед имеет большую диэлектрическую постоянную вследствие того, что его тетраэдральная структура обуславливает как большой дипольный момент у каждой молекулы (большая величина m), так и сильную угловую корреляцию дипольных моментов его молекул (большая величина g). Обратно пропорциональная зависимость диэлектрической постоянной от температуры в урав-

нении (3.6а) вызвана, очевидно, противодействием теплового возбуждения ориентации дипольных моментов в направлении приложенного поля.

Величина m льда I в противоположность величинам μ , t недоступна для прямого измерения. Онзагер и другие авторы вычислили величину t исходя из диэлектрических свойств льда, а некоторые исследователи сделали прямые вычисления величины t . Согласно теории диэлектриков Онзагера [37, 259], величина m в сильно полярных диэлектриках связана с величиной μ таким соотношением:

$$m \approx \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \mu. \quad (3.8)$$

Для льда I это уравнение дает значение t , равное 2,3Д. Следует заметить, что теория Онзагера рассматривает центральную молекулу в виде точечного диполя в центре сферической полости величиной, равной размеру одной молекулы в непрерывной диэлектрической среде. Очевидно, что эта модель недостаточно корректна для открытой структуры льда, образованной водородными связями. Поэтому сомнительно, что уравнение (3.8) может дать точное значение t . Величины t (3,8Д) были рассчитаны [261] на основании температурной зависимости величин ϵ_0 . Эта величина более чем в два раза превышает величину μ (1,83Д) и показывает, что электростатическое поле, создаваемое соседними молекулами, является очень большим.

Прямой расчет m , основанный на модели мультипольного момента молекулы воды, дает величину 2,6Д [69]. В работе [69] было показано, что электрическое поле, действующее на центральную молекулу, равно приблизительно $0,52 \cdot 10^6$ эл.ед/см² (около 150 000 000 В/см) и имеет такое же направление, как и постоянный дипольный момент центральной молекулы. Это означает, что молекулы во льду ориентируются таким образом, что энергия взаимодействия их дипольных моментов с электрическим полем, создаваемым соседними молекулами, имеет минимум, а следовательно, энергия связи — максимум. Из общего поля, действующего на центральную молекулу, приблизительно 20% составляет поле, создаваемое квадрупольными и октупольными моментами соседних молекул, и около 20% обусловлено вторичными соседями и более далекими молекулами.

Рассмотрим теперь величину g для льда I. Из уравнения (3.7) видно, что g равно единице, если соседние молекулы случайно ориентируются по отношению к центральной молекуле. Однако благодаря характеру расположения водородных связей во льду соседние молекулы стремятся ориентировать свои дипольные моменты в том же направлении, что и центральная молекула (рис. 3.14). В результате член $\langle \cos \gamma_i \rangle$ в уравнении (3.7) имеет большую величину и является положительным, а величина g превышает единицу. Развитие методов вычисления

g , основанных на знании структуры льда I, привело к тому, что в первом приближении эта величина равна 3. Согласно Голлинзу [156], четыре ближайших молекулярных соседа вносят вклад в величину g , равный 1,333, следующие 12 ближайших соседей — равный 0,44, а вклад 25 последующих третичных молекулярных соседей составляет приблизительно 0,48.

Задавая величины m и g , можно рассчитать температурную зависимость величин ϵ_0 с помощью теории Кирквуда [(уравнение 3,6а)]. Взяв $m=2,6Д$, а $g=3$, получим $\epsilon_0 \approx 2,8 \cdot 10^4/T$. Голлинз [156] нашел, что наилучшее соответствие с данными Аути и Коле [5] наблюдаются при $\epsilon_0 = 2,50 \cdot 10^4/T$.

Теория Кирквуда полезна и для объяснения зависимости значений ϵ_0 от давления. Наблюдаемое увеличение величин ϵ_0 при повышении давления (см. рис. 3.14) может быть обусловлено увеличением плотности (большее число диполей в единице объема) и тем самым возрастанием величины m или g . Влияние повышения плотности на значения ϵ_0 приблизительно показано пунктирной линией на рис. 3.14. Исходя из характера этой зависимости установлено, что изотермическая сжимаемость льда I равна $11,1 \cdot 10^{-12}$ см²/дин. Диэлектрическая константа будет соответствовать этой зависимости, если увеличение числа диполей было следствием только приложенного давления. По-видимому, скорость возрастания значений ϵ_0 с повышением давления несколько больше скорости, соответствующей этой зависимости (пунктирная линия на рис. 3.14), так что величины m или g также могут увеличиваться в процессе сжатия. Возрастания величины m следовало ожидать, так как поле, действующее на молекулу, увеличивается по мере приближения к ней соседних молекул.

Количественное объяснение зависимости значений ϵ_0 от давления было дано Чаном и другими [56]. Они исходили из предположения, что m определяется из уравнения (3.8), а далее продифференцировали по давлению уравнение (3.6а) и упростили полученное выражение, допустив, что показатель преломления n связан с молекулярной поляризуемостью уравнением Лоренц—Лорентца. После этого зависимость величин ϵ_0 от давления можно было написать в виде¹

$$\left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial P}\right)_T = \frac{2n^2+1}{3} \gamma_T + \frac{2(n^2-1)}{3} \left(\frac{\partial \ln \bar{\alpha}}{\partial P}\right)_T + 2 \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln g}{\partial P}\right)_T. \quad (3.9)$$

Первый член в правой части этого уравнения характеризуется увеличением значений ϵ_0 с увеличением давления, которое обусловлено совместным влиянием большего числа диполей в еди-

¹ Предполагается [56], что последний член в этом уравнении равен нулю.

нице объема и бóльших величин наведенных дипольных моментов. Следующие три члена описывают влияние на величину ϵ_0 изменений значений α , μ и g с изменением давления.

По экспериментальным результатам [56] видно, что член уравнения $(\partial \ln \epsilon_0 / \partial P)_T = 14 \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ при $-23,4^\circ \text{C}$ в интервале давлений от 0 до 2000 бар. Далее, если взять $\gamma_T = 11,1 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ и $n^2 = 1,77$, получим, что первый член в правой части уравнения (3.9) равен $17 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$. Следовательно, другие три члена этого уравнения имеют малую величину и поэтому ими можно пренебречь.

Среди полиморфных форм льда высокого давления только льды II и VIII имеют малые величины ϵ_0 . По-видимому, молекулы H_2O в этих полиморфных формах являются «вмороженными», т. е. не имеют возможности изменять свои ориентации в присутствии приложенного поля. Этот вывод согласуется с другими данными, показывающими, что ориентации молекул в этих льдах упорядочены (см. подраздел 3.2).

Величины ϵ_0 других полиморфных форм льда высокого давления превышают значения ϵ_0 льда I. Более высокие плотности этих полиморфных форм соответствуют большему числу диполей в единице объема и бóльшим величинам m , что вызывает увеличение значений ϵ_0 . Авторы работ [388, 394] выдвинули предположение, что величины g этих полиморфных форм льда не очень отличаются от величины g льда I. Они вычислили значения g для каждой полиморфной формы льда с помощью уравнения (3.6а), получив сначала величину m из уравнения (3.8). Этот прием дает значения g в интервале от 2,4 до 3,4 для льдов I, III, V, VI и VII. Уилсон и другие [394] считали, что этот узкий интервал значений величины g свидетельствует о том, что льды III, V и VI, подобно льду I, имеют координационное число 4. Другие конфигурации соседних молекул влекут за собой различные степени корреляции между направлениями диполей и, следовательно, различные значения величин g .

3.4.2. Диэлектрическая поляризация и релаксация. Высокие значения диэлектрических констант у большинства полиморфных форм льда свидетельствуют о том, что молекулы в кристаллах этих полиморфных форм имеют возможность изменять свои ориентации. Исследования частотной зависимости диэлектрической постоянной ϵ дают информацию о скорости и механизме этих переориентаций. Поэтому рассмотрим общее поведение ϵ как функцию частоты приложенного электрического поля и данные о частотной зависимости ϵ льда, а затем вероятный механизм переориентации молекул.

Частотная зависимость ϵ льда I. При относительно низких частотах колебаний приложенного электрического поля более 95% величины диэлектрической постоянной ϵ обусловлено переориентациями молекул H_2O . По мере увеличения частоты колебаний приложенного поля молекулы не успевают

достаточно быстро изменять свои ориентации, чтобы прийти в равновесное состояние в присутствии поля, и диэлектрическая постоянная уменьшается до величины ϵ_∞ . Это явление, называемое диэлектрической дисперсией, описывается для многих веществ (в том числе для воды и льда I) с помощью простого уравнения (см. [333])

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_d)^2}, \quad (3.10)$$

где ω в 2π раз превышает частоту колебаний приложенного поля, выраженную в герцах. Величина τ_d характеризует время, в течение которого происходит нарушение макроскопической поляризации вещества после прекращения действия внешнего поля. Оно несколько больше, чем время молекулярной вращательной корреляции $\tau_{вд}$, равное среднему интервалу между переориентациями данной молекулы. Теоретические работы Глазума [124] и Поули [292] [(см. уравнение (4.21))] свидетельствуют о том, что для льда и воды $\tau_{вд} \approx 0,7\tau_d$. Величина τ_d для льда I при 0°C равна приблизительно $2 \cdot 10^{-5}$ с, т. е. молекула воды претерпевает в среднем около 10^5 переориентаций за одну секунду. Важно понять, что переориентация молекул вызывается тепловым возбуждением и имеет место независимо от того, действует или не действует на систему переменное электрическое поле. Действительно, приложенное электрическое поле оказывает на ориентацию молекул очень незначительное влияние, что было отмечено для случая льда Дебаем [81], исходившим при этом из фундаментального уравнения электрической поляризации

$$\epsilon_0 - 1 = \frac{4\pi P}{E}; \quad (3.11)$$

здесь P — электрический дипольный момент единицы объема вещества, наведенный приложенным полем E . Используя это уравнение, Дебай показал, что если лед I при 0°C помещают в электрическое поле 1 В/см, суммарная степень ориентации диполей воды эквивалентна вращению на 180° только одной молекулы из 10^6 молекул. Высокочастотная диэлектрическая постоянная ϵ_∞ зависит от температуры (см. ниже).

Частотная зависимость ϵ полиморфных форм льда. Времена диэлектрической релаксации полиморфных форм льда, в которых молекулы свободно вращаются, могут быть выражены уравнением

$$\tau_d = A \exp \left\{ \frac{E_a}{RT} + \frac{\Delta V^{**} (P - P_0)}{RT} \right\}, \quad (3.12)$$

где P_0 — начальное давление; A , E_a и ΔV^{**} — экспериментально определяемые параметры (табл. 3.11). Величины E_a и ΔV^{**} — энергия активации и объем активации диэлектрической релаксации.

Величина τ_d льда I при 0°C равна $2 \cdot 10^{-5}$ с. По мере понижения температуры она быстро увеличивается и при -65°C

Таблица 3.11

Параметры диэлектрической релаксации полиморфных льдов

Лед	P_0 кбар ¹	T_0 °C	ϵ_∞	E_a ккал/моль	A с	ΔS^{**} эн. ед. ²	ΔV^{**} см ³ /моль	α при —30° C	Различные места решетки	Автор
I (H ₂ O)	0	—23,4	3,1	13,25	5,3·10 ⁻¹⁶	9,8	2,9	0	1	Аути и Коле [5], Чан и другие [56]
I (D ₂ O)	0			13,4	7,7·10 ⁻¹⁶			0	1	Аути и Коле [5]
III	3	—30	3,5	11,6	9,5·10 ⁻¹⁷	13,1	4,5	0,04	2	Дэвидсон [66]
V [66, 395]	5	—30	4,6	11,5	2,5·10 ⁻¹⁶	11,3	4,8	0,015	4	Дэвидсон [66], Уилсон и другие [395]
VI	8	—30	5,1	11,0	7,0·10 ⁻¹⁶	9,2	4,4	0,05	2	То же
VI	19	22		13,6	4,0·10 ⁻¹⁷	15			2	Уэллей и другие [389]
VII	22	22		11,6	6,4·10 ⁻¹⁶	9,2	2,5	0	1	То же

Примечание. P_0 и T_0 — соответственно давление и температура в центре области, к которой относятся параметры.

¹ Эти величины используются в уравнении (3.12).

² Вычислены Уэллеем и другими [388] с помощью равенства $\Delta S^{**} = -R \ln(AekT/h)$.

составляет приблизительно $4 \cdot 10^{-2}$ с. Повышение давления вызывает увеличение значений τ_d (т. е. ΔV^{**} является положительной величиной) (см. рис. 3.14). Скорости релаксации во льдах III, V и VI почти в 100 раз больше, чем во льду I при -40°C [395]. Другими словами, молекулы H_2O в этих льдах изменяют свои ориентации в 100 раз быстрее, чем молекулы во льду I. При 22°C и давлении 21,4 кбар лед VII релаксирует почти в три раза быстрее, чем лед VI [388].

Уилсон и другие [394] нашли, что релаксации у льдов высокого давления не могут быть точно описаны с помощью одного времени релаксации для каждого вида льда. Параметр α (табл. 3.11) отражает отклонение частотной зависимости у каждого вида льда от зависимости, даваемой уравнением (3.10). Можно предположить, что этот параметр имеет величину, изменяющуюся от 0 (для одного τ_d) до 1. Наибольшая величина α среди всех видов льда равна 0,05 (для льда VI).

Что касается высокочастотной диэлектрической постоянной ϵ_∞ , то для льда I она равна 3,1 (табл. 3.7). Поскольку значение 1,7 величины ϵ_∞ соответствует электронной поляризации, разность 3,1—1,7 должна быть обусловлена атомными движениями и значительно превышать соответствующую величину, наблюдаемую для большинства веществ [333]. Такие различия обычно приписываются относительным перемещениям атомов в каждой молекуле под действием электрического поля. Но в случае льда эти смещения могут объяснить только некоторую часть указанной разности, в то время как большая ее часть обусловлена влиянием межмолекулярных колебаний молекул H_2O под действием внешнего электрического поля. Исходя из абсолютных величин интенсивностей инфракрасного поглощения Уэллей [386] нашел, что полоса ν_t , связанная с заторможенными трансляциями молекул (см. подраздел 3.5), объясняет большую часть указанной разности, а полоса ν_d , связанная с либрациями,— некоторую часть этой разности. Так как эти колебания очень быстры по сравнению с молекулярными переориентациями, поляризация, связанная с ними, сохраняется при частотах более высоких, чем частоты диэлектрической дисперсии.

Для полей с оптическими частотами диэлектрическая постоянная ϵ равна квадрату показателя преломления, т. е. приблизительно 1,7. Лед I, будучи одноосным кристаллом, обладает двулучепреломлением. Однако последнее очень мало — при -3°C показатель преломления на D-линии натрия для обыкновенного луча (направленного вдоль оси c) равен 1,3090, а показатель преломления для необыкновенного луча (направленного перпендикулярно оси c) составляет 1,3104 [238]. Дорсей [86] указывал на тот факт, что удельная рефракция

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho_0}$$

удивительно постоянна для всех трех фаз H_2O , стабильных при атмосферном давлении. Величины удельной рефракции для изучения на D -линии следующие:

	$t\text{ }^\circ\text{C}$	Луч	$\text{см}^3/\text{г}$
Лед I	—3	Обыкновенный	0,2097
		Необыкновенный	0,2105
Жидкость . . .	20		0,2061
Пар	110		0,2088

Малый разброс этих величин показывает, что значение электронной поляризуемости H_2O не изменяется при переходе из одной фазы в другую.

Механизм молекулярной переориентации во льду. Бьеррум в 1951 г. [31] ответил на вопрос, как молекулы H_2O изменяют ориентации во льду. Этот ответ в настоящее время пока является общепринятым. Бьеррум постулировал существование ма-

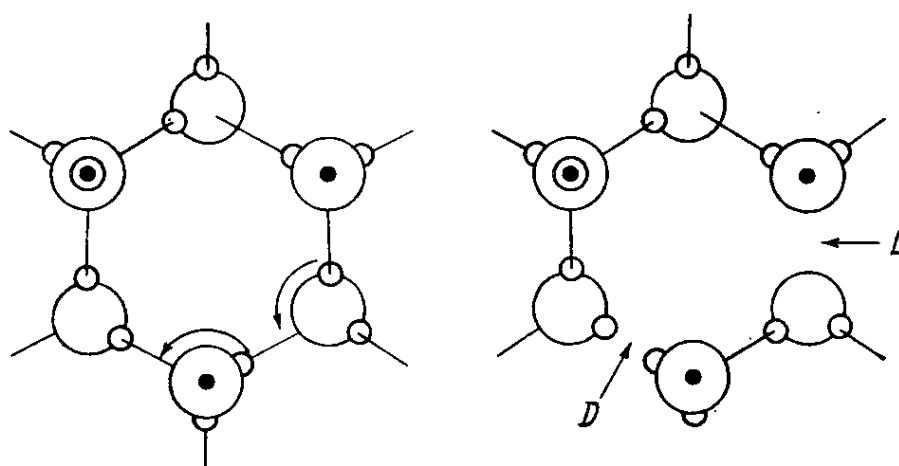


Рис. 3.17. Схематическое изображение образования пары D - и L -дефектов во льду I. Ось c перпендикулярна плоскости рисунка.

лой концентрации ориентационных дефектов во льду, чтобы объяснить переориентации. Согласно его идее, когда тепловое возбуждение заставляет молекулу H_2O вращаться на угол 120° вокруг одной из ее осей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, формируется пара D - и L -ориентационных дефектов. В результате появляются пара соседних атомов $\text{O}\dots\text{O}$ с отсутствующим между ними атомом водорода (L -дефект) и пара соседних связей $\text{O}-\text{H}\text{H}-\text{O}$ с двумя атомами водорода (D -дефект). Последующее сходное вращение одной из соседних молекул разделяет эти два дефекта (рис. 3.17). Предполагается, что должна происходить переориентация молекул H_2O в местах этих дефектов и каждая переориентация вынуждает дефект передвигаться на другое место в кристаллической решетке.

Фактическая молекулярная конфигурация в окрестности дефекта неизвестна, и поэтому рис. 3.17 не дает точного отображения такой конфигурации. Не связанные между собой атомы водорода, расположенные напротив друг друга в *D*-дефекте, должны расталкивать соответствующие молекулы H_2O в стороны. Простой расчет [98] показывает, что равновесие между отталкиванием этих атомов водорода и энергией растяжения изогнутых водородных связей в области двух молекул H_2O достигается при смещении каждой молекулы H_2O относительно другой молекулы приблизительно на 0,5 Å. Рассматривалась и такая возможность, когда одна [92] молекула или обе [58] молекулы, образующие *D*-дефект, вращается, как показано на рис. 3.17. Кроме того, имеются предположения, что ориентационные дефекты образуют ассоциаты с ионными дефектами [95, 261] (см. подраздел 3.4) или с молекулами в пустотах [138].

Прямые данные о *D*- и *L*-дефектах отсутствуют. Тем не менее имеется несколько фактов, подтверждающих существование этих дефектов.

1. *A posteriori* отмечается хорошее соответствие теории дефектов как с наблюдаемыми диэлектрическими свойствами и проводимостью льда, так и с теми же самыми свойствами растворов HF во льду. Разработка кинетической теории дефектов и объяснение результатов экспериментов на основании этой теории было осуществлено авторами работ [131, 167, 261 и др.].

2. Расчетные значения E_a [31] и ΔV^{**} [56] для диэлектрической релаксации, основанные на моделях дефектов, согласуются с экспериментальными величинами.

3. Не предложено пока другого приемлемого объяснения механизма переориентаций молекул во льду (см., например, [31, 129]). Механизм, учитывающий только ионные дефекты, позволяет объяснить поляризацию кристаллов льда в электрическом поле, однако приводит, как было показано Бьеррумом [31], к поляризации с неправильным знаком. Другой механизм, предложенный Франком [110], требующий локального «плавления» кристалла, дает отрицательную величину ΔV^{**} вместо фактически наблюдаемой положительной величины [56].

Ряд авторов [31, 166] рассмотрел некоторые свойства ориентационных дефектов во льду I. При этом Бьеррум [31] отметил, что величина n , характеризующая среднее число переориентаций, приходящееся на одну молекулу в течение одной секунды, приблизительно равна $1/\tau_d$ при -10°C , или около $2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Далее он представил n в таком виде

$$n = cn', \quad (3.13a)$$

где c — концентрация ориентационных дефектов (число дефектов, приходящееся на одну молекулу), а n' — число переориентаций, приходящееся на один дефект в течение одной секунды. При -10°C концентрация дефектов составляет только $2 \cdot 10^{-7}$

(табл. 3.12), так что скорость поворотов молекул на дефектах должна быть очень большой, порядка 10^{11} с^{-1} . Очевидно, молекула ждет относительно долгое время (около $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$), пока дефект придет к месту расположения этой молекулы в кристаллической решетке, а когда дефект приходит, молекула очень быстро изменяет ориентацию (за время порядка 10^{-11} с).

Таблица 3.12

Свойства, определяемые ориентационными и ионными дефектами во льду I при -10° С [130]

Свойство	Ориентационный дефект	Ионный дефект
Уравнение реакции . . .	$2N \rightleftharpoons D + L$	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Энергия образования, ккал/моль пар дефектов	$E_{DL} = 15,7 \pm 0,9$	$E_{\pm} = 22 \pm 3$
Концентрация дефектов, моль дефектов/моль льда	$c = 2 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3 \cdot 10^{-12}$
Энергия активации диффузии, ккал/моль . . .	$E' = 5,4 \pm 0,2$	~ 0
Подвижность, $\text{см}^3/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu^L = 2 \cdot 10^{-4}$	$\mu^+ = 8 \cdot 10^{-2}$
Отношение подвижностей	$\mu^L/\mu^D > 1$	$\mu^+/\mu^- \approx \text{от } 10 \text{ до } 100$

Бьеррум [31] указывал, что величина E_a связана как с энергией, необходимой для образования пары ориентационных дефектов E_{DL} , так и с энергией, которая необходима для создания переориентации в области дефекта E' . Поскольку как c , так и n' экспоненциально увеличиваются с увеличением температуры, значение E_a может быть выражено как

$$E_a = \frac{1}{2}E_{DL} + E'. \quad (3.136)$$

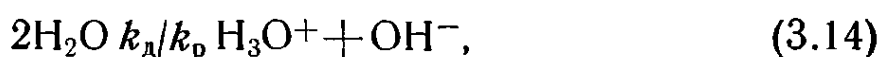
Джаккард [166] определил величины E_{DL} и E' из экспериментальных данных для льда и твердых растворов HF во льду (табл. 3.12). Кроме того, Бьеррум отмечал, что образование пары D - и L -дефектов соответствует реакции $2N \rightarrow D + L$, где N — нормальная водородная связь. Если положить, что E_N , E_D и E_L обозначают соответственно энергии образования водородной связи D -дефекта и L -дефекта, то можно записать

$$E_{DL} = E_D + E_L - 2E_N. \quad (3.13в)$$

Некоторые авторы [31, 58, 92, 98] вычисляли величины E_D и E_L исходя из моделей дефектов.

Механизм диэлектрической релаксации в полиморфных формах льда высокого давления, вероятно, сходен с аналогичным механизмом во льду I. Величины E_a , ΔS^{**} и ΔV^{**} для льдов III, V, VI и VII достаточно близки к соответствующим величинам льда I. Это означает, что ориентационные дефекты играют важную роль в процессах релаксации в этих льдах. Уилсон и другие [394] выдвинули предположение, что более низкие величины E_a льдов III, V и VI свидетельствуют о более слабых водородных связях в этих формах льдов, а более слабые водородные связи будут приводить к меньшим значениям E_{DL} либо E' , либо обеих вместе, и поэтому к меньшим величинам E_a . Дэвидсон [77] и Уилсон и другие [394] считали вероятным наличие корреляции между дисперсионным параметром α и числом различных кристаллических форм в полиморфных льдах (табл. 3.11) и пришли к заключению, что молекулы, имеющие различные окружения, возможно, должны иметь различные времена релаксации, а следовательно, характеризоваться диэлектрическими релаксациями, которые могут быть описаны только с помощью величины α , большей нуля.

3.4.3. Электропроводность. Лед I характеризуется независимой от времени проводимостью прямого тока k . Для льда I из H_2O при $-10^\circ C$ $k \approx 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, т. е. меньше на порядок, чем величина k жидкой воды при температуре плавления. По результатам экспериментов по электролизу [131, 399] видно, что ионы (вероятно, протоны) являются единственными переносчиками заряда, так как газообразный водород выделяется у отрицательного электрода, а газообразный кислород — у положительного электрода в количествах, определяемых законом Фарадея. Следовательно, проводимость тесно связана с ионной диссоциацией молекул H_2O , которая может быть представлена уравнением



где k_d — константа скорости диссоциации, k_p — константа скорости рекомбинации. Отношение этих констант $k_d/k_p = K_{H_2O}$ — константа равновесия реакции диссоциации.

Реакция диссоциации во льду исследовалась [95—97] с помощью ряда тонких экспериментов. Рассмотрим результаты этих экспериментов и используем их при обсуждении механизма переноса заряда во льду.

Эйген и другие [97] впервые отметили, что электрическая проводимость связана с концентрацией и подвижностью переносчиков заряда, и, следовательно, измерения только одной электропроводности не могут дать такие детальные характеристики реакции (3.14), какими являются k_d , k_p и K_{H_2O} . Кроме того, с помощью «тока насыщения» при высоких напряжениях поля они определили величину k_d . В этом эксперименте сильное электрическое поле прикладывали к тонкому слою льда, с тем

чтобы возникающий ток был обусловлен только диссоциацией молекул воды и, следовательно, прямо связан со значением k_d . Определив величину k_p с помощью релаксационных методов и комбинируя ее с величиной k_d , эти авторы нашли значение K_{H_2O} , а затем величину концентрации протонов, которые участвуют в переносе заряда во льду. Далее комбинируя данные из других своих исследований тока насыщения с результатами измерений электропроводности, они имели возможность определить подвижность протонов μ , участвующих в переносе заряда (табл. 3.12 и 3.13).

Таблица 3.13

Ионная диссоциация и миграция во льду I при -10°C , по работе [97]

Свойство	Лед I	
	H ₂ O	D ₂ O
Проводимость прямого тока $k \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Энергия активации проводимости, ккал/моль	11	13
$k_d \text{ с}^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$
$k_p \text{ моль}^{-1} \text{ л/с}$	$0,86 \cdot 10^{13}$	$0,13 \cdot 10^{13}$
$K_{H_2O} \text{ моль/л}$	$3,8 \cdot 10^{-22}$	$0,2 \cdot 10^{-22}$
$\mu \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\sim 0,08$	$\sim 0,01$

Молекулярный механизм проводимости льда I, вероятно, связан с ионными дефектами [31, 95] при диссоциации молекулы H₂O в кристаллической решетке и переносе одного из ее прото-

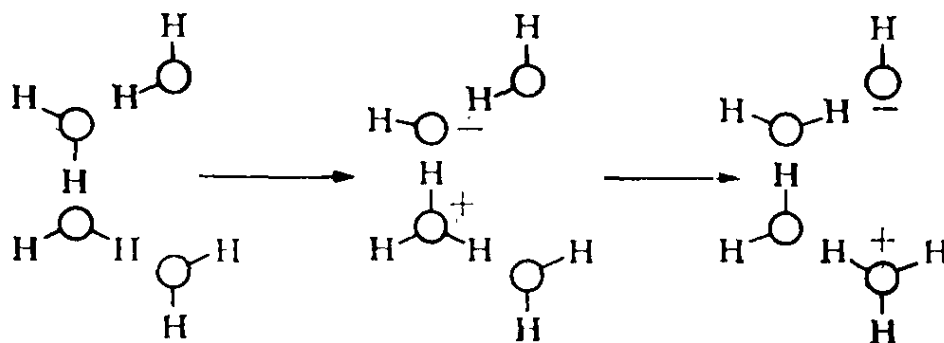


Рис. 3.18. Схематическое изображение образования и миграции ионных дефектов во льду I.

нов к соседней молекуле (рис. 3.18). Последующие протонные скачки приводят к миграции ионных дефектов через кристалл.

Из рис. 3.18 видно, что после того как один протон проходит по данному пути через кристалл по направлению к отрицательному электроду, никакой другой протон не может следовать по тому же самому пути до тех пор, пока молекулы H₂O вдоль пути не изменят ориентацию. Это не вызывает нарушения

проводимости, поскольку переориентации данной молекулы происходят значительно чаще, чем скачки протонов. В п. 3.4.2 отмечалось, что каждая молекула испытывает около $2 \cdot 10^4$ переориентаций за одну секунду при -10°C . Мы можем рассчитать число скачков протонов на данную молекулу в течение секунды исходя из расчета, сделанного Эйгеном [94] для среднего времени пребывания протона на данной молекуле H_2O во льду ($\approx 10^{-13}$ с), и концентрации ионных дефектов ($\approx 3 \cdot 10^{-12}$ молекул $^{-1}$ при -10°C) (см. табл. 3.12). Результат деления этих чисел (≈ 30) дает грубую оценку среднего числа переносимых протонов, которые достигают в течение одной секунды данную молекулу во льду при -10°C . Таким образом, хотя скорость скачков протонов очень велика, концентрация переносимых протонов настолько мала, что частота скачков на каждую молекулу незначительна. Прибытие мигрирующего протона на молекулу — редкое событие по сравнению с прибытием ориентационного дефекта.

Эйген и Де Майер [95] и Онзагер и Дупюи [261] отмечали, что некоторые ионные дефекты во льду могут быть «пойманы в ловушку» и, следовательно, не могут вносить вклад в проводимость. Примером захваченного иона H_3O^+ может служить случай, который возникает после появления L -дефекта. Взаимодействие неподеленной пары электронов молекулы H_2O при наличии в ней L -дефекта с положительным зарядом на соседнем ионе H_3O^+ будет лишать подвижности как ионный дефект, так и ориентационный дефект.

3.4.4. Самодиффузия¹. Кун и Тюркауф в 1958 г. [204] сообщили, что дейтерий (^2H) и ^{18}O диффундируют во льду I с одинаковой скоростью. Вскоре после этого Денжел и Риел [82] и Итагаки [166] показали, что тритий (^3H) диффундирует почти с такой же скоростью, как и указанные изотопы. Эти результаты показывают, что неповрежденные молекулы воды способны мигрировать через кристаллическую решетку льда несколькими способами. Поскольку самодиффузия связана с дефектами в кристаллической решетке, то удобно рассматривать это свойство вместе с диэлектрической релаксацией и проводимостью прямого тока, т. е. с теми явлениями, которые связаны с дефектами решетки. Коэффициенты самодиффузии, измеренные с помощью трех указанных изотопов водорода и кислорода, и энергия активации диффузии трития представлены в табл. 3.14.

В настоящее время молекулярный механизм самодиффузии во льду не известен с полной определенностью. Хаас [138] предположил, что самодиффузия имеет место благодаря участию в этом процессе молекул, находящихся в пустотах кристаллической решетки, которые взаимодействуют с D - и L -ориентационными дефектами (см. п. 3.4.2). Для подтверждения этого предпо-

¹ Данные о самодиффузии во льду были кратко рассмотрены в работе [198], где, кроме того, обсуждались вопросы диффузии HF во льду.

Таблица 3.14
Самодиффузия во льду I

Изотоп	t °C	Коэффициент самодиффузии, см ² /с	E_a ккал/моль	Автор
¹⁸ O, ² H	—2	$10 \cdot 10^{-11}$		Кун и Тюркауф [204]
³ H	От 0 до —33	$2 \cdot 10^{-11}$ при —7° C	$13,5 \pm 1$	Денжел и Риел [82]
³ H	От —10 до —35	$2,8 \cdot 10^{-11}$ при —10° C	$15,7 \pm 2$	Итагаки [166]

ложения Хаас ссылался на то, что энергии активации самодиффузии и диэлектрической релаксации почти равны. Основываясь на величинах коэффициента самодиффузии, он пришел к заключению, что если мигрирующие молекулы в пустотах двигаются посредством скачков на места в решетке, скорость их миграции будет приблизительно равна скорости миграции ориентационных дефектов. Онзагер и Руннелс [262] сделали более подробные расчеты, чем Хаас, и пришли к противоположному выводу — миграция диффундирующих молекул по величине быстрее на порядок, чем миграция ориентационных дефектов. Тем самым отвергалось предположение Хааса о совместном с ориентационными дефектами мигрировании большинства молекул в пустотах кристаллической решетки. Вместо этого они выдвинули предположение, что молекула воды диффундирует по некоторым местам кристаллической решетки («в пространстве пустот решетки»), а затем занимает нормальное место в ней. Это предположение обосновывалось исходя из времен спин-решеточной релаксации, определенных методом ядерного магнитного резонанса, без подробной аргументации. Эти авторы считали, что средняя длина диффузионного скачка составляет величину порядка трех постоянных решетки.

3.5. Спектроскопические свойства

3.5.1. Колебательный спектр льда I. Колебания кристаллов льда могут быть исследованы с помощью различных видов излучения или частиц, которые обмениваются энергией с кристаллом. Поэтому электромагнитное излучение в области инфракрасной и рамановской спектроскопии широко используется для этих целей. В последнее время другие методы, такие, как рассеяние холодных нейтронов и анализ кривых теплоемкости, позволили получить некоторую информацию о колебаниях во льду, но инфракрасная и рамановская спектроскопия остаются наиболее плодотворными методами.¹

¹ Окман [257] сделал исчерпывающий обзор данных инфракрасной и рамановской спектроскопии льда, имевшихся к октябрю 1957 г. С тех пор были

Таблица 3.15

Особенности колебательных спектров льда I и водяного пара

Область частот, см^{-1}	Водяной пар	Лед I	Полоса	Зарегистрировано с помощью:
50—1200	Спектральные линии обусловлены молекулярным вращением. Наиболее интенсивная полоса спектра расположена вблизи 200 см^{-1} при комнатной температуре	Интенсивная полоса² при $\approx 60 (\approx 60) \text{ см}^{-1}$ обусловлена заторможенными трансляциями Интенсивная широкая полоса при $229 (222) \text{ см}^{-1}$ обусловлена заторможенными трансляциями. Видна некоторая структура полосы	ν_{T_2} ν_T	Рамановских спектров, рассеяния нейтронов, теплоемкости Инфракрасных и рамановских спектров, рассеяния нейтронов, теплоемкости
1200—4000	Четыре колебательно-вращательных полосы обусловлены тремя фундаментальными модами и первым обертоном моды ν_2: $\nu_1 = 3657 (2671) \text{ см}^{-1}$ $\nu_2 = 1595 (1178) \text{ см}^{-1}$ $\nu_3 = 3756 (2788) \text{ см}^{-1}$ $2\nu_2 = 3151 \text{ см}^{-1}$	Интенсивная широкая полоса³ при $840 (640) \text{ см}^{-1}$ обусловлена либрациями. Видна структура Широкая слабая полоса при $1650 (1210) \text{ см}^{-1}$ связана, вероятно, с модой ν_2	ν_L ν_2	Инфракрасных и рамановских спектров, рассеяния нейтронов, теплоемкости Инфракрасных и рамановских спектров

Область частот, см^{-1}	Водяной пар	Лед I	Полоса	Зарегистрировано с помощью:
Выше 4000	Много колебательно-вращательных полос, обусловленных обертонами и комбинацией трех фундаментальных мод (см. табл. 1.3)	Широкая слабая полоса при $2270(1650) \text{ см}^{-1}$. Возможно, связана с обертонами ν_L и ν_T или их комбинацией с модой ν_2 . Называется «ассоциативной полосой»	ν_a	Инфракрасных и рамановских спектров
		Очень интенсивная широкая полоса вблизи $3220(2420) \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными модами O—H. Видна некоторая структура	ν_p	Инфракрасных и рамановских спектров
		Много относительно слабых полос, обусловленных обертонами и комбинациями трех фундаментальных мод друг с другом и с решеточными модами. Некоторые полосы имеют надежное отнесение		Инфракрасных и рамановских спектров

Примечание. Частоты колебательных спектров для D_2O даны в скобках.

¹ Детали инфракрасного и рамановского спектров приводятся в табл. 3.16. Результаты спектроскопии холодных нейтронов содержатся в работе Ларссона и Далберга [210], а анализ кривых теплоемкости — в работе Леадбеттер [212].

² Эта полоса не обнаруживается непосредственно в инфракрасном спектре, однако становится очевидной на графике оптической плотности ν^2 (см. [28]).

³ В спектре холодных нейтронов [210] двойник этой полосы имеет максимум при более низкой частоте. Это установлено также путем анализа кривых теплоемкости [212].

Большинство полос колебательного спектра льда (табл. 3.15) может быть идентифицировано в инфракрасном спектре (см. рис. 3.20). Имеются три широкие интенсивные полосы колебательного спектра льда в интервале частот от 50 до 1200 см^{-1} . В этой спектральной области водяной пар не имеет полос спектра поглощения, если не считать тонких линий, соответствующих переходам между вращательными уровнями. Следовательно, эти три полосы колебательного спектра льда должны быть обусловлены межмолекулярными колебаниями. Область частот 1200—4000 см^{-1} , содержащая фундаментальные моды водяного пара, имеет полосы спектра поглощения льда с максимумами около 1650 и 3220 см^{-1} . Первая полоса находится при несколько более высоких частотах, чем мода ν_2 пара, а вторая — при значительно более низких частотах, чем моды ν_1 и ν_3 пара. Кроме того, имеется полоса около 2270 см^{-1} , часто называемая «ассоциативной полосой», которая не соответствует ни одной из мод в спектре пара.

Колебательный спектр льда не легко объяснить, несмотря на простоту составляющих его молекул воды и изобилие информации об их относительных положениях в кристалле. Причина этого заключается в том, что нормальные моды колебаний в кристалле льда неизвестны. Поэтому не имеется возможности строго отнести каждую полосу спектра поглощения к конкретному виду атомных движений. Это можно сделать главным образом сравнением колебательных спектров льда и водяного пара. Но для этого сначала надо описать теорию колебаний молекулярных кристаллов. Эта теория на первый взгляд может показаться абстрактной, но когда мы применим ее для интерпретации спектра льда, ее физический смысл станет совершенно ясным.

Колебания молекулярных кристаллов. Спектры льда и водяного пара неидентичны вследствие того, что при одинаковых перемещениях молекулы H_2O в этих двух фазах претерпевают разные изменения потенциальной энергии. Эти различия могут быть выражены математически следующим образом. Обозначим через U_0 функцию потенциальной энергии, описывающую колебания изолированной молекулы воды (см. п. 1.1.4). Потенциальная энергия кристалла льда U не является просто суммой функций U_0 , но может быть описана как гармоническое приближение [161, 360]:

$$U = \sum_j (U_j^0 + U_j') + \sum_j \sum_k U_{jk} + U_p + U_{pj}. \quad (3.15)$$

Здесь U_j^0 — потенциальная функция j -той молекулы при отсутствии у нее соседей. Остальные члены описывают возмущения, создаваемые соседними молекулами, которые объясняют спектроскопические различия кристалла льда и пара.

выполнены важные исследования в дальней инфракрасной области спектра [28, 404], получены спектры смешанных кристаллов из H_2O — D_2O [26, 139, 163] и инфракрасные и рамановские спектры льдов высокого давления [27, 230, 344].

Член U'_j описывает изменение U^0_j , вызванное соседними молекулами, находящимися в их равновесных положениях, и зависит от равновесных положений и ориентаций соседних молекул, что объясняет сдвиги спектральных частот, обусловленные электростатическими силами, водородными связями и другими силами, которые действуют на j -тую молекулу, если атомы во всех других молекулах в кристалле неподвижны. По этой причине физический эффект, описываемый членом U'_j , называется эффектом статического поля. Во льду водородные связи между соседними молекулами в основном обуславливают эффект статического поля. Важным моментом является то, что возмущение U'_j не обязательно одинаково для каждой молекулы в кристалле. Так как оно зависит от окружения j -той молекулы, существование различных молекулярных окружений в кристалле может вызывать различные сдвиги частот колебаний молекул пара. Вследствие этого спектр кристалла может содержать информацию об изменчивости молекулярных окружений в кристалле.

Член U_p — потенциальная функция межмолекулярных, или решеточных, мод колебания, т. е. функция положений и ориентаций соседних молекул. В случае решеточной моды источником колебаний в первом приближении является жесткая молекула. Эта молекула может совершать заторможенную трансляцию, заторможенное вращение (обычно называемое либрацией) или некоторую комбинацию этих двух движений. Спектральная полоса, обусловленная заторможенным трансляционным движением, с помощью эффекта изотопического замещения может быть экспериментально отделена от полосы, обусловленной либрационным движением. В случае льда отношение частот заторможенной трансляционной полосы в спектре льдов из H_2O и D_2O составляет $\sqrt{20/18}=1,05$, в то время как то же самое отношение для либрационной полосы равно приблизительно $\sqrt{2}$.¹ Как во льду из H_2O , так и во льду из D_2O частоты решеточных мод значительно ниже, чем частоты мод, соответствующие внутренним движениям молекул воды. Причина этого в том, что атом, колеблющийся внутри молекулы, имеет меньшую массу, чем молекула, и испытывает воздействие большей возвращающей силы, чем сила, действующая на всю молекулу, колеблющуюся внутри кристаллической решетки. Оба этих фактора вносят вклад в относительно низкие частоты решеточных мод.

¹ Частота колебаний обратно пропорциональна квадратному корню из массы колеблющейся системы. Так как колебательная система состоит из атомов водорода, которые движутся в процессе либрации, отношение частот либрационных полос во льдах из H_2O и D_2O составляет $1/\sqrt{1/2} = \sqrt{2}$. Наоборот, в процессе заторможенной трансляции движутся целиком все молекулы воды, так что отношение частот заторможенных трансляционных мод для льдов из H_2O и D_2O будет равно $\sqrt{20/18}$.

Член U_{jk} в уравнении (3.15) описывает взаимодействие внутримолекулярных мод j -той молекулы с внутримолекулярными модами k -той молекулы. В то время как значение U_j^0 зависит только от смещения атомов в j -той молекуле от их равновесных положений, U_{jk} зависит от смещения атомов как в j -той, так и в k -той молекулах. Когда внутримолекулярная мода одной молекулы взаимодействует со сходной внутримолекулярной модой N соседних молекул, спектральная полоса, соответствующая этой моде, расщепляется на $N+1$ компонентов, затрудняя тем самым интерпретацию спектра. К счастью, это затруднение, как правило, преодолевается исследованием малых количеств дан-

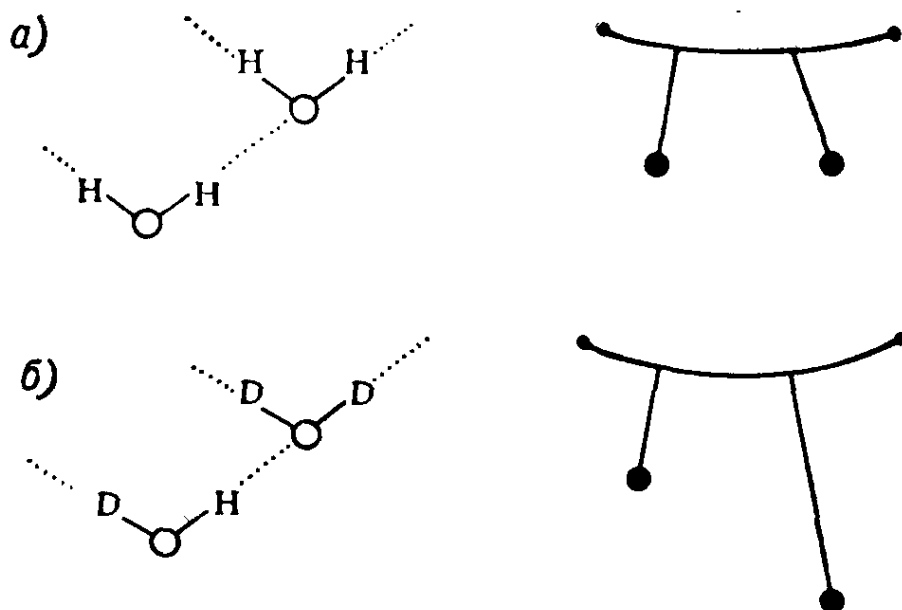


Рис. 3.19. Связанная (а) и несвязанная (б) колебательные системы.

ного соединения, растворенного в кристалле из изотопных молекул. Например, вскоре можно будет суммировать данные, показывающие, что во льду валентные колебания О—Н взаимодействуют с валентными колебаниями О—Н соседних молекул. Но в кристалле из D₂O, содержащем малые количества HDO, валентные колебания связи О—Н слабо взаимодействуют с другими колебаниями. Следовательно, эффект взаимодействия, т. е. влияние члена U_{jk} уравнения (3.15) на частоту внутримолекулярных колебаний, может быть в значительной мере устранено использованием разбавленного раствора в изотопном кристалле.

Физическая сущность связывания и несвязывания состоит в следующем. Колебания слабо связанных осцилляторов, имеющих почти одинаковую характеристическую частоту, называются связанными. Соседние молекулы в кристалле и два маятника, подвешенные на туго натянутых нитях, являются примерами такой связанной системы (рис. 3.19), поскольку движение одного вибратора оказывает влияние на движение другого. Если частоты несвязанных вибраторов почти равны, то установление фи-

зической связи между ними будет создавать значительно больший сдвиг частот системы, чем в том случае, когда частоты несвязанных вибраторов совершенно различны. Поэтому изменения частоты, вызываемые в результате соединения двух маятников совершенно различной длины, малы, и можно сказать, что два маятника могут быть несвязанными, когда один из маятников значительно длиннее другого. Аналогичным образом связь О—Н в данной молекуле воды должна быть сильно ассоциирована с другими связями О—Н в кристалле льда из обычной H_2O . Но если все протоны в кристалле, за исключением протона в данной связи О—Н, заменить дейтеронами (введя молекулы HDO в кристаллическую решетку из D_2O), то эта связь О—Н изолируется в решетке. На основании этого принципа движения растяжения связей О—Н и О—D в молекуле HDO не связаны внутримолекулярно. Итак, две валентные моды HDO соответствуют почти чистым растяжениям связей О—Н и О—D.

Последний член U_{pj} в уравнении (3.15) описывает взаимодействие движений кристаллической решетки с внутримолекулярными перемещениями. Во льду, где частоты колебаний решетки и внутримолекулярные моды значительно отличаются по величине, эта форма взаимодействия, вероятно, не является существенной и поэтому не будет нами рассматриваться.

Валентная полоса О—Н, ν_r . Теперь объясним наблюдаемый спектр льда на основе атомных движений. Начнем с широкой полосы спектра около 3220 см^{-1} . Она является сильной полосой поглощения только у льда где-то вблизи частот ν_1 и ν_3 валентных мод О—Н водяного пара (табл. 3.15), а поэтому соответствует движениям растяжения связи О—Н. Однако неясно, почему эта полоса имеет частоту максимума поглощения приблизительно на 10% меньше, чем соответствующие частоты валентных мод пара. Неясно также, почему имеется одна широкая полоса в спектре льда на месте двух узких полос в спектре пара (рис. 3.19).

В дальнейшем станет понятно, что уменьшение на 10% валентных частот связи О—Н обусловлено главным образом эффектом статического поля [член U'_j в уравнении (3.15)] водородных связей. Анализ результатов спектроскопических исследований водородной связи [280] показывает, что в процессе образования этой связи валентные частоты групп О—Н уменьшаются примерно на 10%. Уменьшение частот колебаний можно объяснить с помощью учета взаимодействия O_B с H_A в водородной связи $\text{O}_A\text{—H}_A\ldots\text{O}_B$. Это взаимодействие способствует растяжению $\text{O}_A\text{—H}_A$ и поэтому уменьшает валентные частоты. Количественное описание этого эффекта, основанное на теореме Геллмана—Фейнмана, было осуществлено Бадером [7].

Теперь необходимо объяснить существование одной очень широкой валентной полосы О—Н во льду вместо двух узких полос в спектре пара. Спектроскопические исследования разбавленных

растворов НДО во льдах из H_2O и D_2O [26, 27, 163] показывают, что наблюдаемая валентная полоса льда фактически является неразрешенной суперпозицией ряда этих полос. Эта мультиплетность валентной полосы вызвана, очевидно, двумя эффектами¹:

1) внутримолекулярные моды растяжения ν_1 и ν_3 одной молекулы связаны с соответствующими модами соседних молекул, согласно члену U_{jk} в уравнении (3.15). Надежно установленные валентные частоты колебаний изолированной молекулы заменяются вследствие этого широкими полосами связанных частот;

2) возмущение U'_j слабо варьирует от молекулы к молекуле, и, следовательно, валентные частоты являются различными для разных молекул. Другими словами, поскольку молекулы в кристалле льда не имеют идентичных окружений, они испытывают различные эффекты статического поля.

На рис. 3.20 (внизу) видно, что валентная полоса О—Н (3277 см^{-1}) разбавленного раствора НДО во льду из D_2O является очень узкой по сравнению с аналогичной полосой льда из чистой H_2O . Далее, растяжение связи О—Н в НДО в значительной мере не связано с колебаниями соседних молекул. Следовательно, относительная узость валентной полосы О—Н раствора НДО во льду из D_2O по сравнению с валентной полосой во льду из чистой H_2O свидетельствует о том, что ширина последней обусловлена частично связыванием колебаний [26, 163]. Подобным же образом относительно узкая валентная полоса О—D раствора НДО во льду из H_2O (при 2421 см^{-1} на кривой 2 рис. 3.20) по сравнению с валентной полосой льда из чистой D_2O свидетельствует о том, что последняя частично обязана своей шириной связыванию колебаний.

Необходимо еще объяснить ширины несвязанных валентных полос раствора НДО, которые больше, чем ширины узких валентных полос водяного пара. Вариации возмущения статического поля U'_j для различных молекул (второй эффект), вероятно, обуславливают большую часть дополнительной ширины несвязанных полос. Доказательство этого утверждения вытекает из различия валентных полос О—D разбавленных растворов НДО во льдах I и II [26, 27].

При разбавлении раствора НДО во льду I из H_2O было найдено, что валентная полоса О—D состоит из одной линии с полушириной 30 см^{-1} . Однако соответствующая полоса во льду II расщепляется на четыре узких пика, каждый с полушириной около 5 см^{-1} (табл. 3.16). Это различие не вызвано связыванием, так как последнее в этих разбавленных изотопных растворах в основном отсутствует. В самом деле, оно, вероятно, обусловлено вариациями члена U'_j уравнения (3.15), которые состоят в следующем: лед II имеет упорядоченное расположение атомов

¹ Третий эффект, резонанс Ферми, будет рассмотрен ниже.

водорода, которое приводит к четырем равновесным расстояниям кислород—кислород (см. п. 3.2.1). Каждое из этих четырех расстояний соответствует различному возмущению статического поля U'_j по отношению к колеблющейся группе O—D, что приводит к четырем узким валентным полосам. Наоборот, лед I характеризуется неупорядоченным расположением атомов водо-

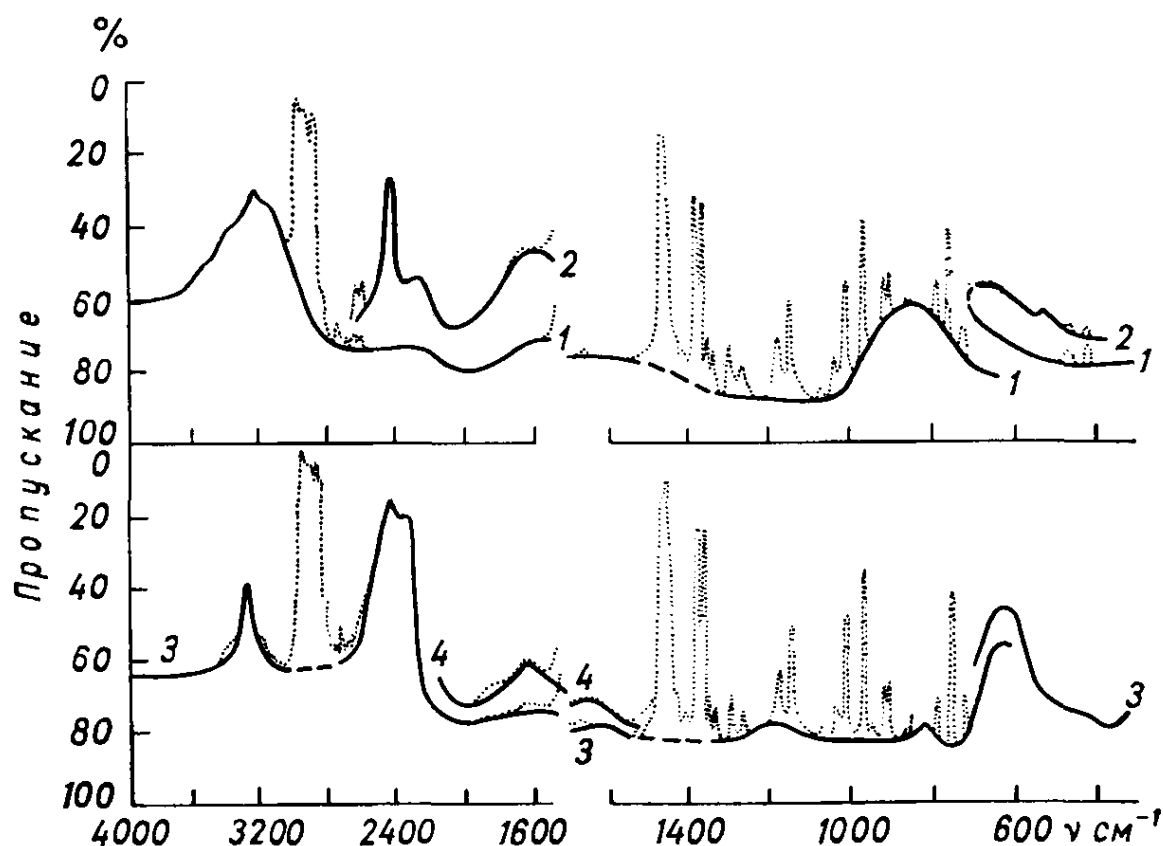


Рис. 3.20. Инфракрасный спектр льда I при температуре примерно 110 K, полученный Берти и Уэлеем [26]. Сплошные линии показывают поглощение льда, точечные линии — поглощение, вызванное примесями (изопентан), используемыми для склеивания порошкообразного льда, а штриховые линии — области, где поглощение льда неопределенно благодаря примесям. Некоторые из этих спектров получены фактически для льда Ic. Однако установлено, что спектр льда I при тех же самых условиях является идентичным.

1 — 100% H_2O ; 2 — 95% H_2O , 5% D_2O , образец имел большую толщину, чем образец, для которого измерена кривая 1; 3 — 5% H_2O , 95% D_2O *; 4 — 0,2% H_2O , 99,8% D_2O *.

* Исходная смесь. Скачки протонов приводят к смеси HDO и более распространенного изотопа воды, присутствовавшего вначале. Лишь небольшое количество менее распространенного изотопа находится в равновесной смеси.

рода, которое должно приводить к распределению равновесных расстояний кислород—кислород. Это, в свою очередь, обуславливает распределение функций U'_j , которое объясняет одиночную относительно широкую валентную полосу O—D.

Некоторые факты, приведенные выше, следует рассмотреть особо, поскольку они будут полезными при объяснении спектра жидкой воды (см. раздел 4.7). Эти факты следующие:

1) полуширина полосы поглощения, соответствующей одиночному валентному колебанию O—D, не более 5 см^{-1} .

Таблица 3.16

Сравнение колебательных спектров льдов в областях фундаментальных и решеточных мод (Все данные, за исключением цифр в скобках, обозначают частоты, соответствующие максимуму полосы поглощения в см^{-1} ; числа в скобках показывают ширину полосы в см^{-1} , соответствующую половине максимальной интенсивности полосы)

Колебательная полоса	Лед I				Лед II			
	H ₂ O	H-OD в D ₂ O	D ₂ O	D-OH в H ₂ O	H ₂ O	H-OD в D ₂ O	D ₂ O	D-OH в H ₂ O
Валентная полоса O—X ν_r	3220 ** (≈ 500)	3277 (≈ 50)	2425 ** (≈ 300)	2421 * (≈ 30)	3225 ** (≈ 500)	3373 3357	≈ 2380 **	2493 2481
Инфракрасный спектр						3323		2460 2455 (каждая ~ 5)
Рамановский спектр	3085 ** (≈ 40) 3210		2283 ** (≈ 25) 2416		3194 ** 3314		2353 ** 2489	
Ассоциативная полоса ν_a	2270		1650		2220		1620	
Деформационная полоса X—O—X' ν_2	1650	1490 [139]	1210		1690		1220	
Либрационная полоса ν_d	≈ 840 *	≈ 822	≈ 640 ** (~ 150)	≈ 515	≈ 800 ** ≈ 624 *	≈ 700	≈ 593 ** ≈ 507	≈ 464 *
Заторможенная транс- ляционная полоса ν_t								
Инфракрасный спектр	229 **		222 **					
Рамановский спектр	225		217		≈ 151 **		≈ 146	

* На главном максимуме заметны плечи.

** Видны два или более максимума.

Колебательная полоса	Лед III				Лед V				Лед VI		Лед VII	
	H ₂ O	H—OD в D ₂ O	D ₂ O	D—OH в H ₂ O	H ₂ O	H—OD в D ₂ O	D ₂ O	D—OH в H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
Валентная полоса O—X ν_p	3250 *	3318 *	≈ 2450 **	2461 * 2450	3250 *	3350	≈ 2390 **	2461 *			H ₂ O	D ₂ O
Инфракрасный спектр												
Рамановский спектр	3159 ** 3281		2327 ** 2457		3181 ** 3312		2344 ** 2485		3204 (≈ 50)	2370 (≈ 35)	3348 3440	2462 2563 2546
Ассоциативная полоса ν_a	2225 *		1615		2210		1610					
Деформационная полоса X—O—X' ν_2	1690		1240		1680		1225					
Либрационная полоса ν_l	≈ 812 ** ≈ 734	≈ 786	≈ 600 **	≈ 473	≈ 730		≈ 780	≈ 490	≈ 445			
Заторможенная транс- ляционная полоса ν_t												
Инфракрасный спектр												
Рамановский спектр			166		169		159					

П р и м е ч а н и е. Данные инфракрасной спектроскопии, за исключением особо отмеченных случаев, взяты из работ Бер-ти и Уэллеса [26, 27] и относятся к температурам образцов $-160 \pm 20^\circ \text{C}$. Данные рамановской спектроскопии льдов взяты из работ Тейлора и Уэллеса [344] (льды I, II, III, V) и Маркмана и Уэллеса [230] (льды VI и VII) и относятся к температуре образца -196°C . Все спектры сняты при атмосферном давлении.

* На главном максимуме заметны плечи.

** Видны два или более максимума.

Полуширина полосы поглощения, соответствующей одиночному валентному колебанию $O-H$, не более 18 см^{-1} и, вероятно, даже меньше [27];

2) когда в образце имеются различные молекулярные окружения, вариации членов статического поля U'_j приводят к нескольким валентным полосам. Эти полосы накладываются друг на друга и образуют одну более широкую полосу, как это имеет место во льду I, или они могут быть отделены друг от друга, как во льду II, в зависимости от распределения молекулярных окружений;

3) когда валентные колебания соседних молекул взаимодействуют друг с другом, наблюдаемая валентная полоса очень широкая.

Один эффект может затруднять объяснение валентной полосы льда. Первый обертона деформационного колебания $H-O-H$ (см. ниже) уменьшается до частоты, приблизительно равной частоте валентной полосы $O-H$. Интенсивность поглощения этого обертона пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью валентной моды $O-H$. Но так как эти полосы перекрываются, обертона изгиба связи может «заимствовать» интенсивность у валентной полосы и, следовательно, вносить существенный вклад в ширину наблюдаемой валентной полосы около 3200 см^{-1} . Заимствование интенсивности одной полосой у другой в результате перекрывания этих полос называется резонансом Ферми. Частоты обеих мод, участвующих в резонансе Ферми, сдвигаются по отношению к их частотам при отсутствии резонанса. Однако этот резонанс не усложняет объяснение валентных полос разбавленных растворов HDO , так как обертона деформационной моды не перекрывает эти моды.

Детальная форма валентной полосы льда еще не полностью понята. Было дано несколько ее интерпретаций. Хаас и Горниг [139] отнесли главный максимум валентной полосы к моде ν_3 молекул воды (которая является, вероятно, связанной). Они полагали, что две дополнительные валентные полосы локализованы при 3125 и 3360 см^{-1} и содержат приблизительно равные доли мод ν_1 и ν_2 в резонансе Ферми. Согласно Берти и Уэллею [26], связанные колебания моды ν_3 вносят большой вклад в главный максимум валентной полосы, но наблюдаемая полоса является суперпозицией более чем трех составляющих полос, которые появляются в результате сложного взаимодействия всех нормальных мод.

Деформационная полоса $H-O-H$ ν_2 (полоса изгиба связи) и ассоциативная полоса ν_a . Пар имеет деформационную моду $H-O-H$ ν_2 при 1595 см^{-1} . Широкая слабая полоса с максимумом около 1650 см^{-1} наблюдается в спектре льда. Поскольку образование водородных связей незначительно увеличивает деформационные частоты [280], эта полоса, вероятно, соответствует деформационным колебаниям $H-O-H$. Температурная

зависимость частоты колебаний, соответствующей максимуму рассматриваемой полосы, подтверждает это отнесение. Циммерманн и Пиментел [404] рассчитали, что частота максимума колебаний уменьшается при изменении температуры ($\approx 0,3 \text{ см}^{-10} \times \times \text{C}^{-1}$), тогда как частоты решеточных колебаний одновременно увеличиваются. Это, по-видимому, должно исключать предположение, что полоса частот 1650 см^{-1} обусловлена главным образом обертонами решеточных мод. Влияние связывания на полосу 1650 см^{-1} является неопределенным. Эти авторы не нашли данных о таком связывании, основываясь на спектрах разбавленных изотопных кристаллов, и пришли к заключению, что во льду деформационные колебания Н—О—Н молекул не являются связанными. Этот вывод не является общепринятым [26].

Полоса $\nu_a 2270 \text{ см}^{-1}$ не имеет двойника в спектре водяного пара. Температурная зависимость максимума этой полосы сходна с температурной зависимостью полос, соответствующих решеточным модам, и, следовательно, она является, вероятно, обертоном или комбинацией решеточных мод [404] и может быть отнесена [26] либо к $3\nu_{\text{л}}$, либо к $\nu_2 + \nu_{\text{л}}$ частотам.

Решеточные моды. Три отчетливые полосы в области спектра $50\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ обусловлены межмолекулярными модами колебаний. Отношение частот колебаний во льдах из H_2O и D_2O показывает, соответствует ли полоса заторможенным трансляциям или либрациям. По данным табл. 3.15 видно, что частотное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ полосы спектра около 800 см^{-1} составляет $840/640 = 1,3$. Поэтому эта полоса может быть отнесена к либрационным движениям (например, [257]). Поскольку частотное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ полосы спектра около 229 см^{-1} соответствует $229/222 = 1,03$, то она может быть отнесена к заторможенным трансляционным движениям. Полоса спектра около 60 см^{-1} , обнаруживаемая с помощью метода рассеяния нейтронов и в рамановском спектре, по-видимому, также обусловлена заторможенной трансляцией [209, 257]. Берти и Уэллей [28] детально исследовали область инфракрасного спектра от 50 до 360 см^{-1} , соответствующую заторможенным трансляциям. Кроме главного максимума при 229 см^{-1} , были установлены менее интенсивный максимум при 164 см^{-1} и плечо около 190 см^{-1} . Они отнесли пики при 229 и 164 см^{-1} к максимальным значениям плотности колебательных состояний, обязанных поперечному оптическому и продольному акустическому колебаниям соответственно, а плечо при 190 см^{-1} — к максимуму продольных оптических колебаний. Кроме того, эти авторы считали, что пик, который появляется около 65 см^{-1} в спектре оптическая плотность/ ν^2 , соответствует максимуму поперечных акустических колебаний.

Этими же авторами было установлено, что главный максимум полосы спектра около 229 см^{-1} сдвигается к более низким частотам и уменьшается по интенсивности по мере того, как лед нагревается от 100 до 168 К . Они приписали эти изменения

горячим полосам, которые соответствуют переходам с возбужденных колебательных уровней на четные более высокие уровни.

Некоторые авторы анализировали нормальные моды колебаний малых групп молекул воды, имеющих такое же расположение, как и во льду, и относили полосы в решеточной области наблюдаемого спектра к этим нормальным модам. Этот прием дает качественное представление о молекулярных движениях, которые соответствуют данным полосам в спектре и могут быть полезными при выборе приближенных функций потенциальной энергии системы (п. 3.7.2). В одном из таких исследований [404] рассмотрена система из пяти атомов, состоящая из центральной молекулы воды и двух соседних атомов кислорода, соединенных водородными связями с их атомами водорода. Кюгоку (1960) в более тщательном исследовании проанализировал систему из девяти атомов, содержащую центральный атом кислорода, четыре окружающих его атома водорода и четыре соседних атома кислорода. Уэлрафен [369] рассмотрел нормальные моды системы из пяти молекул (см. п. 4.7.3). В этих трех исследованиях полоса спектра ν_L была отнесена к заторможенным вращательным движениям, а полоса ν_T — к заторможенным трансляционным движениям.

Выводы. Представим себе инфракрасный спектр гипотетического кристалла льда, потенциальную энергию которого можно изменять по желанию. В исходном положении функция потенциальной энергии каждой молекулы равна U^0 и движение молекулярного центра масс запрещено. Тогда инфракрасное поглощение кристалла будет обусловлено только колебательными модами ν_1 , ν_2 и ν_3 отдельных молекул (плюс их обертоны и комбинации) и проявляться в виде узких линий, имеющих частоты, характерные для пара. Теперь учтем эффект статического поля, описываемый членом U'_j уравнения (3.15), но не эффект взаимодействия внутримолекулярных мод, описываемый членом U_{jk} этого же уравнения. Это означает, что мы позволяем равновесным электрическим полям соседних молекул воздействовать друг на друга, образуя таким образом водородные связи, но не даем возможности внутренним колебаниям одной молекулы влиять на колебания ее соседей. Предположим, что наш кристалл льда является идеально упорядоченным, имеющим только одно расстояние кислород—кислород и, следовательно, одну функцию U'_j . Учет этой функции сдвигает частоту каждой линии. Моды ν_1 и ν_3 , равные первоначально соответственно 3657 и 3756 см^{-1} , смещаются к 3200 см^{-1} . Деформационная мода ν_2 сдвигается от 1595 к 1650 см^{-1} . Если теперь считать расположение атомов водорода в кристалле неупорядоченным, то полосы спектра поглощения примут конечные ширины благодаря изменению функции U'_j при переходе от одной молекулы к другой. Тем не менее полуширины валентных полос О—Н еще не превышают 50 см^{-1} .

До сих пор мы считали, что молекулярный центр масс неподвижен. Теперь ослабим это ограничение, добавив потенциал решетки U_p . Тогда молекулы испытывают заторможенные трансляции и либрации и в результате этого появляются полосы спектра поглощения около 60, 229, 840 и 2270 см^{-1} . Наконец, учтем возмущение U_{jk} , а следовательно, взаимодействие мод ν_1 , ν_2 и ν_3 каждой молекулы с теми же самыми модами ее соседей. Этот шаг радикально изменяет спектр в области 3200 см^{-1} . Моды ν_1 и ν_3 расщепляются на множество колебаний. Они могут взаимодействовать с первым обертоном моды ν_2 , и все возникшие полосы спектра объединяются, образуя полосу, подобную полосе, которая фактически наблюдается.

3.5.2. Колебательный спектр полиморфных льдов. Инфракрасный и рамановский спектры льда Ic и охлажденных льдов высокого давления были измерены в последние годы (табл. 3.16). Наиболее поразительной особенностью этих спектров является их сходство друг с другом и со спектром льда I, заключающееся в следующем:

1) сильные полосы в инфракрасном спектре льдов I, Ic, II, III и V вблизи 3200 см^{-1} (2400 см^{-1} у льда из D_2O), несомненно, обусловлены валентными колебаниями O—H. Ни одна из полиморфных форм льда не показывает узких полос поглощения вблизи частот водяного пара. Отсюда можно сделать вывод, что все молекулы полностью соединены водородными связями. Инфракрасный спектр льдов VI и VII не был зарегистрирован в этой области, несмотря на то что имеется их рамановский спектр. Молекулы в обеих этих полиморфных формах, по-видимому, полностью соединены водородными связями, хотя сдвиг полосы поглощения льда VII по направлению к частотам пара показывает, что водородные связи в этих формах льда могут быть более слабыми, чем в других [320]. Эти выводы находятся в согласии с имеющимися кристаллографическими данными (см. подраздел 3.2). Установлено, что молекулы воды во всех полиморфных льдах полностью соединены водородными связями, но длины водородных связей во льду VII при атмосферном давлении ($\approx 2,95 \text{ \AA}$) значительно больше, чем длины водородных связей в других полиморфных льдах;

2) имеются интенсивные широкие полосы около 800 см^{-1} (600 см^{-1} у льдов из D_2O) в инфракрасном спектре льдов Ic, II, III и V. Они могут быть отнесены, как и в случае льда I, к молекулярным либрациям. Кроме того, рамановские спектры льдов Ic, II, III и V показывают широкую полосу около 200 см^{-1} , сходную с полосой льда I, которая обусловлена заторможенными трансляциями молекул. Сходство полос спектра льдов II, III и V с соответствующими полосами льда I показывает, что силы, действующие между соседними молекулами воды в этих полиморфных льдах, приблизительно равны силам во льду I. Другими

словами, водородные связи в этих полиморфных льдах качественно не отличаются от водородных связей во льду I;

3) найдены полосы с максимумами в интервале $1650\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ ($1200\text{—}1250\text{ см}^{-1}$ у D_2O) в инфракрасном спектре льдов Ic, II, III и V, которые, вероятно, соответствуют моде ν_2 молекул воды. Во льдах II, III и V эта полоса более интенсивна относительно валентной полосы, чем соответствующая полоса во льду I. Берти и Уэллей [27] предположили, что эти более высокие интенсивности могут быть обязаны более сильному изгибу водородных связей в этих льдах;

4) инфракрасные спектры льдов I и Ic фактически идентичны [26, 163], что объясняется большим сходством их структур.

Имеется ряд небольших различий в спектрах полиморфных льдов. Может быть, наиболее интересным отличием являются валентные полосы разбавленного раствора HDO в кристаллах из D_2O и H_2O . Короче говоря, молекулы HDO могут быть использованы в качестве «зондов» для изучения изменения молекулярных окружений в кристаллах из H_2O и D_2O . Их валентные моды O—D (или O—H) слабо связаны [только посредством члена U_{jk} в уравнении (3.15)] с валентными модами окружающих молекул H_2O (или D_2O). В результате этого любые изменения валентных частот O—D (или O—H) различных молекул HDO определяются в основном изменениями статических возмущений U'_j , которые испытывают эти молекулы. Следовательно, наблюдаемые формы валентных полос O—D (или O—H) разбавленного раствора HDO в кристаллах из H_2O (или D_2O) содержат информацию об окружениях молекул HDO.

Уже упоминалось, что валентная полоса O—D разбавленного раствора HDO во льду II из H_2O имеет четыре отчетливых узких пика. Сходная полоса льда III имеет два пика, тогда как соответствующие полосы льдов I и V являются относительно широкими и совсем не имеют тонкой структуры (табл. 3.16). [26, 27]. Мы также упоминали, что, согласно этим данным, представляется вероятным, что каждая группа O—D во льду II испытывает одно из четырех различных статических возмущений U'_j , которые приписываются [27] существованию четырех равновесных расстояний кислород—кислород во льду II. Чтобы объяснить различие расстояний кислород—кислород, Берти и Уэллей [27] предположили, что атомы водорода во льду II имеют фиксированные упорядоченные положения. Это предположение было подтверждено кристаллографическими, термодинамическими и диэлектрическими данными (см. подраздел 3.2 и п. 3.3.1 и 3.4.1). Аналогично два пика соответствующей полосы спектра во льду III могут быть объяснены существованием, по крайней мере, двух расстояний кислород—кислород в кристаллической решетке охлажденного льда III. Соответствующие полосы спектра льдов I и V имеют ширину, сравнимую с общим разбросом

пиков во льдах II и III, но без тонкой структуры, что указывает на существование нескольких различных статических возмущений U'_j . Незначительные вариации значений U'_j во льдах I и V, вероятно, обусловлены распределением расстояний кислород—кислород. Полуширины полос согласуются с распределением расстояний O...O с точностью до нескольких сотен ангстрема [26, 27]. Такое распределение расстояний может быть вызвано неупорядоченным расположением атомов водорода, которое, как известно, имеет место в этих полиморфных льдах. Об инфракрасном спектре разбавленных изотопных кристаллов льдов VI и VII ничего не сообщалось.

Вторым отличием спектров полиморфных льдов является характер тонкой структуры полосы $\nu_{\text{д}}$ около 800 см^{-1} , соответствующей молекулярным либрациям. Полоса $\nu_{\text{д}}$ как льда II, так и льда III содержит много подробностей, однако во льду V и особенно во льду I тонкая структура не установлена. Берти и Уэллей [24] приписали тонкую структуру этой полосы во льдах II и III строгим правилам отбора, которые являются следствием упорядоченного расположения атомов водорода в этих полиморфных льдах. Малые различия частот этой полосы у ряда форм льда свидетельствуют, что водородные связи в полиморфных льдах высокого давления легче изгибаются и растягиваются и, вероятно, они слабее, чем водородные связи во льду I. Например, инфракрасные частоты O—H валентных колебаний HDO в полиморфных льдах увеличиваются в таком порядке (см. табл. 3.16):

Полиморфные формы . . .	I	III	V	II
ν (растяжение связи O—H), см^{-1}	3277	3318	3350	3350

Рамановские частоты растяжения связи O—H во льдах из чистой H_2O показывают сходную тенденцию:

Полиморфные формы . . .	I	III	V	II	VI	VII
ν (растяжение связи O—H), см^{-1}	3085	3159	3181	3194	3204	3350

Известно, что относительно высокие валентные частоты групп O—H в водородных связях являются показателем относительной слабости последних [280]. Таким образом, более высокие валентные частоты полиморфных льдов в правой части этого ряда показывают, что водородные связи в них слабее, чем водородные связи в полиморфных льдах, расположенных слева.

Относительное сопротивление изгибу и растяжению водородных связей в этих полиморфных льдах может быть определено из последовательности частот межмолекулярных мод. Инфракрасные частоты полос ν_L раствора HDO в полиморфных льдах уменьшаются следующим образом:

Полиморфные формы	I	III	V	II
ν_L (HDO в D ₂ O), см ⁻¹	822	786	780	770

Рамановские частоты моды ν_T в полиморфных льдах из D₂O уменьшаются так:

Полиморфные формы	I	III	V	II
ν_T см ⁻¹	217	166	159	146

Поскольку понижение частоты мод ν_L и ν_T предполагает, что водородные связи легче изгибаются и растягиваются, то водородные связи полиморфных льдов высокого давления должны легче изменять их равновесные углы и длины, чем водородные связи во льду I.

3.5.3. Ядерный магнитный резонанс. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из основных методов исследования локализации протонов в кристаллах льда. Он связан с тем фактом, что степень уширения линии протонного резонанса обратно пропорциональна кубу равновесного расстояния протон—протон двух протонов в молекуле льда. Конечно, знания одного расстояния протон—протон недостаточно для определения размеров молекулы H₂O в кристалле льда. Однако когда известна равновесная длина связи, может быть определен равновесный угол связи Н—О—Н, и наоборот (рис. 3.21). Ширина полосы спектра является показателем экспериментальной ошибки измерения расстояния протон—протон. Во льду молекула имеет длину связи О—Н, равную 1,01 Å, и угол связи Н—О—Н, равный 109,5° [279]. Эти параметры молекулы не соответствуют данным ЯМР. С другой стороны, длина связи О—Н в молекуле, составляющая 1,0 Å, и угол связи, близкий к углу связи в изолированной молекуле H₂O, согласуются как с данными по дифракции нейтронов [57], так и с данными ЯМР.

Исследования ЯМР дают также некоторую информацию о перераспределении заряда в процессе образования водородной связи. Компоненты градиентов электростатического поля на дейтеронах во льду из D₂O могут быть вычислены с помощью данных по расщеплениям спектра ЯМР, обусловленных взаимодействием квадрупольных моментов дейтеронов с градиентами поля в кристалле льда. Установлено, что компоненты градиента поля

во льду I на 30% меньше [367], чем в изолированной молекуле (см. табл. 1.5).

Рассмотрим случай наибольшего компонента градиента поля, который лежит приблизительно вдоль оси O—D. Если обозначить эту ось через z' , а электростатический потенциал на дейтероне через V , тогда компонент градиента поля на дейтероне равен $\partial^2 V / \partial z'^2$. Эксперименты говорят, что отношение $\partial^2 V / \partial z'^2$ является положительной величиной как на дейтероне во льду [367], так и в изолированной молекуле воды [290] и что вклад в эту

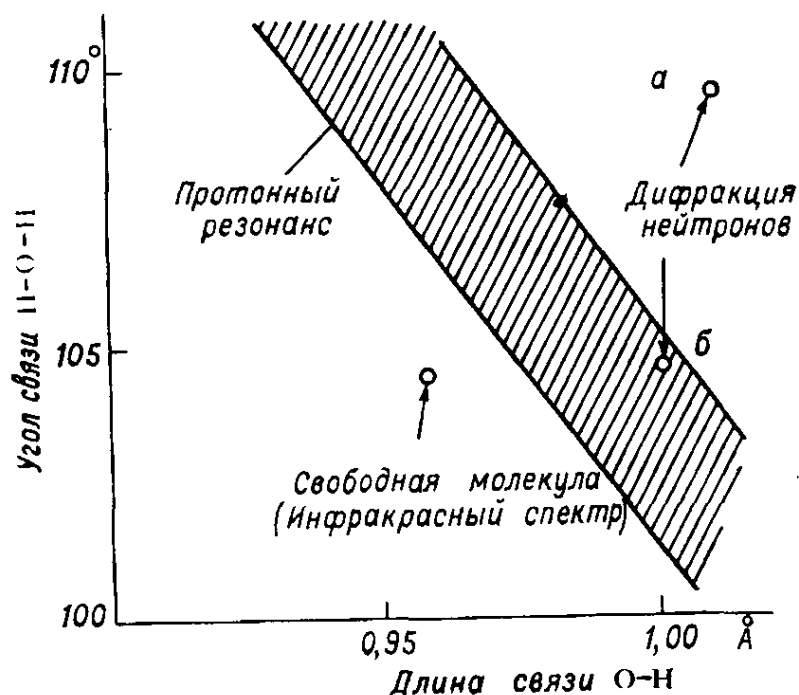


Рис. 3.21. Равновесные размеры молекулы воды во льду I [206]. Заштрихованная полоса показывает значения, согласующиеся со спектром ЯМР льда I, полученным Куме [206]. Значения a и b предложены соответственно Петерсоном и Леви [279] и Чидамбарамом [57] на основании исследований фракции нейтронов льда I из D_2O .

величину положительного ядра кислорода O_A превосходит отрицательный вклад электроном связи $O_A—D$. Далее, наблюдаемое в процессе образования водородной связи $O_A—D \dots O_B$ уменьшение на 30% величины $\partial^2 V / \partial z'^2$ возникло как результат воздействия 1) большого расстояния $O_A—D$ во льду и, следовательно, меньшего положительного градиента поля на дейтероне, вызванного ядром O_A , или 2) градиента электрического поля, создаваемого атомом O_B на дейтероне, или обоих эффектов вместе.

Квантовомеханические расчеты [360] показывают, что если длина связи O—D остается равной 0,96 Å, т. е. соответствует длине водородной связи, характерной для парообразного состояния, приближение атома O_B к D будет уменьшать величину $\partial^2 V / \partial z'^2$ только на 10%. Очевидно, это соответствует эффекту 1,

т. е. увеличению длины связи O_D-D в процессе образования водородной связи, которое является главным фактором уменьшения градиента поля на дейтероне. Расчеты величины d^2V/dz'^2 , выполненные Вейссманом [360] как для изолированной молекулы, так и для льда I, замечательно согласуются с экспериментальными данными, несмотря на то, что использованные волновые функции ССП—МО были приближенными, а трехцентровые интегралы, появляющиеся при расчетах, вычисляли приблизительно.

3.6. Водородные связи

3.6.1. Экспериментальная величина энергии водородной связи. Экспериментальная величина энергии водородной связи во льду часто является полезной величиной при сравнении ее с теоретическими значениями или при интерпретации экспериментальных данных. Изучение литературы по этой теме показывает, что имеется широкий интервал значений этой величины. Каждое из них соответствует одному из нескольких возможных определений «энергия водородной связи», а выбор определения зависит от того, в экспериментальной или теоретической работе оно используется. Давайте рассмотрим некоторые определения ее и значения энергии водородной связи $E_{в.с.}$, к которым приводят эти определения.

Экспериментальная энергия кристаллической решетки льда равна энергии, соответствующей результату строгого квантовомеханического расчета межмолекулярной энергии. Ее можно определить как разность между энергией одного моля изолированных молекул воды с неподвижными атомами при 0 К и энергией моля льда с неподвижными атомами при 0 К (в нулевой точке). Выражение «неподвижные атомы» означает, что энергия изолированных молекул воды в нулевой точке равна нулю ($Z_{внутр. пар}=0$) и что как внутримолекулярная, так и межмолекулярная энергии молекул воды во льду в нулевой точке равны нулю ($Z_{внутр. лед}=Z_{меж}=0$). Внутримолекулярная энергия в нулевой точке равна энергии в нулевой точке, соответствующей внутренним модам колебания. Ее величина для изолированной молекулы отличается от величины для молекулы во льду вследствие того, что частоты внутренних мод различны. Межмолекулярная энергия в нулевой точке связана с межмолекулярными модами колебания во льду. По данным рис. 3.22 видно, что определенная таким образом энергия решетки L равна

$$L = \Delta H_{суб} + Z_{меж} + Z_{внутр. лед} - Z_{внутр. пар}, \quad (3.16)$$

где $\Delta H_{суб}$ — энтальпия сублимации льда при 0 К.

Величину L можно определить с помощью экспериментального значения энтальпии сублимации льда при 0 К (11,3 ккал/моль; см. табл. 3.7) и величин энергий в нулевой точке, определенных по спектроскопическим данным. Согласно

работам Уэллеса [384, 385], $Z_{\text{меж}} = 3,5$ ккал/моль, а $Z_{\text{внутр. лед}} = -Z_{\text{внутр. пар}} = -1,4$ ккал/моль. Следовательно, общая энергия решетки льда при 0 К равна

$$11,3 + 3,5 - 1,4 = 13,4 \text{ ккал/моль.}$$

Определение 1. Первое определение энергии водородной связи формулируется в терминах энергии решетки, т. е. величина

Энергия

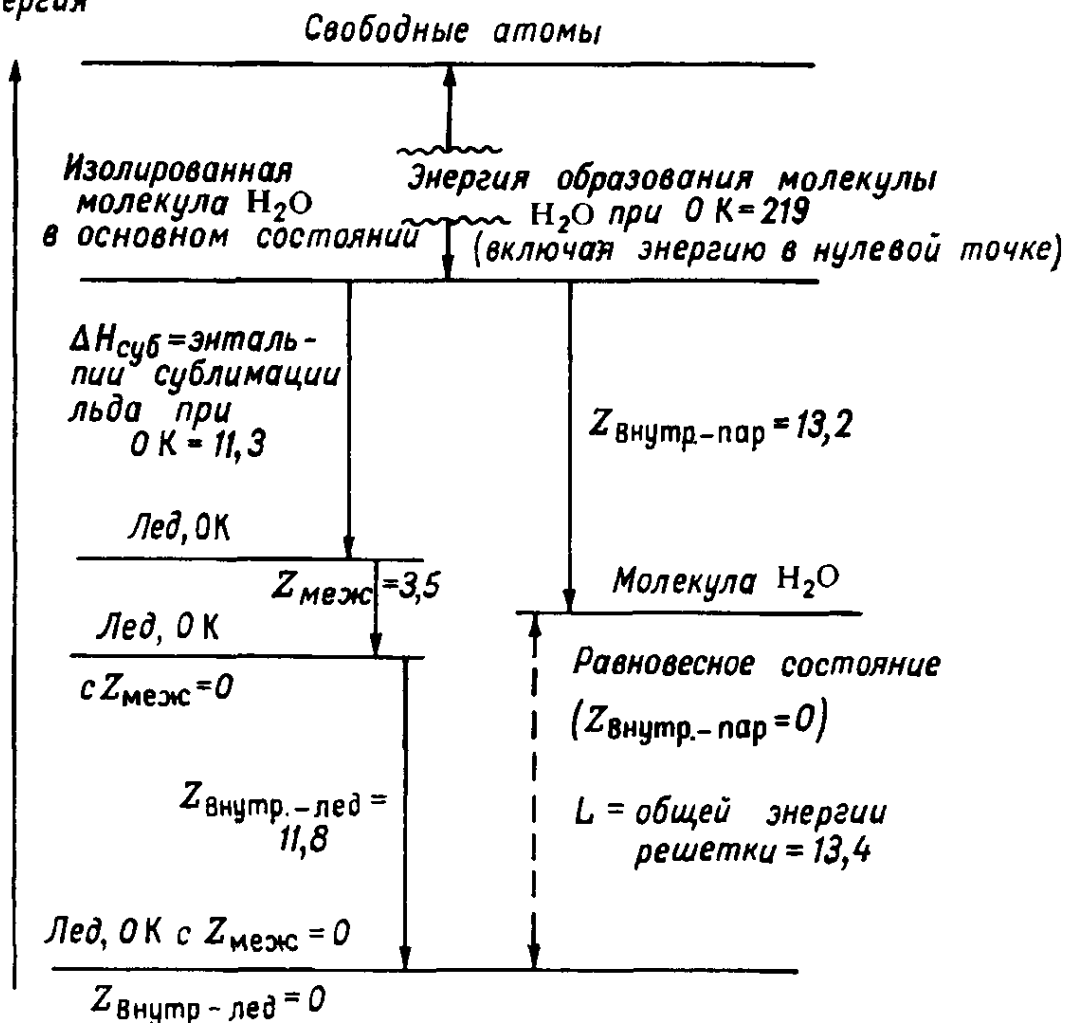


Рис. 3.22. Диаграмма, показывающая соотношение между общей энергией решетки льда, энтальпией сублимации и энергией в нулевой точке. Горизонтальные линии определяют состояние H_2O ; вертикальные стрелки характеризуют энергии перехода между состояниями. Все энергии приведены в ккал·моль⁻¹.

$E_{\text{в.с}}$ равна энергии решетки одного моля льда, деленной на число водородных связей в одном моле. Так как каждый моль молекул воды содержит два моля атомов водорода и каждый атом водорода участвует только в одной водородной связи (исключая малую долю на поверхности кристалла), то

$$E_{\text{в.с}} = L/2 = \frac{13,4}{2} = 6,7 \text{ ккал/моль водородных связей.} \quad (3.16a)$$

Строгий квантовомеханический расчет энергии водородной связи во льду будет давать, вероятно, эту величину.

Определение 2. Сходное определение $E_{в.с}$ может быть дано на основе энтальпии сублимации $\Delta H_{суб}$:

$$E_{в.с} = \frac{\Delta H_{суб}}{2} = \frac{11,32}{2} = 5,66 \text{ ккал/моль водородных связей}$$

при 0 К. (3.17)

Так как параметр $\Delta H_{суб}$ является функцией температуры, то величина $E_{в.с}$, определенная таким образом, также зависит от температуры. Это определение дает несколько бóльшую величину энергии дейтериевой связи в D_2O при 0 К, равную 5,96 ккал/моль дейтериевых связей.

Ясно, что энергия водородной связи, рассчитанная с помощью уравнения (3.17), более пригодна, чем энергия, определенная с помощью уравнения (3.16а), при рассмотрении такого свойства льда, как давление пара.

Определение 3. Если принимается какое-либо из данных выше определений, то приписываем всю межмолекулярную энергию водородным связям. При этом включаем в величину $E_{в.с}$ дисперсионные силы и силы отталкивания не только во льду, но и в кристаллах веществ, не содержащих водородных связей. Определение может быть основано на той предпосылке, что вклады в величину $\Delta H_{суб}$ водородных связей и других сил различны:

$$E_{в.с} = \frac{\Delta H_{суб} - E_{др}}{2}, \quad (3.18)$$

где $E_{др}$ — межмолекулярная энергия, соответствующая другим силам.

Это определение страдает неоднозначностью оценки значений $E_{др}$. Этот член не соответствует экспериментально определяемой величине и не поддается в настоящее время точному вычислению. Каждый метод оценки значений $E_{др}$ (см. ниже) строится на операционном определении $E_{в.с}$. Таким образом, определение 3 включает в себя фактически целый класс различных определений.

Так, Полинг [276] и Тафт и Сислер [342] предположили, что величина $E_{др}$ соответствовала бы энтальпии сублимации льда, если бы в первой не учитывались водородные связи. Они нашли величину $E_{др}$ исходя из термодинамических свойств родственных соединений. Полинг установил, что величина $E_{в.с}$ равна приблизительно 5 ккал/моль водородных связей, а Тафт и Сислер пришли к заключению, что она составляет 4,25 ккал/моль водородных связей. Сearси [319] видоизменил эти расчеты, учтя повышенную плотность, которую имел бы гипотетический лед, не содержащий водородных связей, по сравнению с реальным льдом, и пришел к выводу, что $E_{в.с} = 6,4$ ккал/моль водородных связей. Последнее значение больше, чем отношение $\Delta H_{суб}/2$, поскольку этот автор предполагал, что энергия отталкивания

между молекулами во льду, не имеющем водородных связей, превосходит дисперсионную энергию притяжения, а следовательно, значение $E_{\text{др}}$ является отрицательной величиной. Харрис и О'Конски [145] предложили даже более высокое значение для энергии отталкивания и пришли к заключению, что величина $E_{\text{в.с}}$ равна приблизительно 7,7 ккал/моль водородных связей. Очевидно, что различные методы оценки значений $E_{\text{др}}$ приводят к совершенно различным величинам $E_{\text{в.с}}$. Какие из этих величин соответствуют изменениям энергии, связанным с данным физическим процессом непосредственно (таким, как диэлектрическая релаксация или самодиффузия), неясно.

Определение 4. Ряд интересных и важных процессов имеют место во льдах и в жидкой воде, молекулярное описание которых основано на концепции разрыва водородных связей между соседними молекулами H_2O , которые остаются близко расположенными друг от друга после разрыва связи (например, образование D - и L -дефектов во льду и изменение структуры жидкой воды при изменении давления и температуры). Энергии водородных связей, получаемые согласно вышерассмотренным определениям, в таких случаях не корректны. Например, взаимодействие несоседних молекул вносит вклад $E_{\text{несоседн}}$ в энергии кристаллической решетки и сублимации льда, которые учитываются членом $E_{\text{др}}$ в уравнении (3.18) (величина $E_{\text{несоседн}}$ несколько больше 0,8 ккал/моль льда; см. п. 3.6.3). Этот вклад будет незначительно изменяться при разрыве водородных связей между соседними молекулами. Более того, электростатическая и дисперсионная энергии и энергия отталкивания между соседними молекулами H_2O во льду или в жидкой воде несомненно будут изменяться, когда водородная связь между ними разорвется, хотя бы вследствие того, что расстояние между молекулами изменяется. Учитывая все это, энергия водородной связи между двумя молекулами H_2O может быть определена как

$$E_{\text{в.с}} = \frac{\Delta H_{\text{суб}} - E_{\text{др}}}{2} + \Delta E_{\text{др}}, \quad (3.19)$$

где $\Delta E_{\text{др}}$ — изменение электростатической и дисперсионной энергий и энергии отталкивания, включая малое изменение значений $E_{\text{несоседн}}$, при разрыве водородной связи между соседними молекулами. К сожалению, величина $\Delta E_{\text{др}}$ не только не поддается какому-либо прямому измерению, но и ее расчет зависит в очень большой степени от точности выражения «разорванная водородная связь во льду или в жидкой воде». Действительно, ее величина будет, вероятно, неодинакова для различных физических процессов. Следовательно, вычисление энергии водородной связи на основании этого определения — трудная проблема. Наконец, выражение «экспериментальное значение энергии водородной связи во льду» не является достаточно точным. Данная величина $E_{\text{в.с}}$ будет зависеть от контекста, в котором она

используется. Фактически же для интерпретации таких физических процессов, как диэлектрическая релаксация и самодиффузия, она будет, вероятно, неопределенной до тех пор, пока сам процесс и потенциальная энергия поверхности взаимодействия молекул воды не будут лучше поняты.

3.6.2. Потенциальные функции молекул, соединенных водородными связями. Хотя потенциальные функции молекул часто фигурировали в подразделе 3.5, не было еще дано точных выражений потенциальной энергии льда с помощью значений межъядерных расстояний. Такие выражения пытались получать из предположения о потенциальной функции разумного вида, содержащей одну или более неопределенных констант силы. При этом константы силы выбирали такими, чтобы они соответствовали спектральным частотам или другим экспериментальным данным. Хотя маловероятно, что эти функции точно описывают межмолекулярные силы во льду, они дают некоторый путь для подхода к спектроскопическим результатам и могут быть использованы для приближенных расчетов.

Циммерманн и Пиментел [404] приближенно определили константы силы молекул воды, соединенных водородными связями, основываясь на данных анализа колебаний пятиатомной системы $O \dots H-O-H \dots O$. Величины констант силы для растяжения связи $O-H \dots O$ k_R^- , изгибов связей $O-H \dots O$ k_ϕ и изгибов $H-O-H$ k_α были найдены с помощью частот ν_T^- , ν_L^- и ν_2 -полос спектра (табл. 3.17). Константа k_ϕ приблизительно равна половине константы k_R^- , и обе они в свою очередь уменьшаются с повышением температуры. Эти уменьшения констант были приписаны ослаблению водородных связей вследствие увеличения расстояния $O-H \dots O$ в процессе теплового расширения кристалла льда. Величины k_R^- , рассчитанные с помощью спектроскопических частот и с помощью констант упругости [137] (табл. 3.17), находятся в хорошем согласии с величинами, полученными Циммерманном и Пиментелем. Константа k_R^- составляет только 2% величины константы k_r^- растяжения связи $O-H$ (см. п. 1.1.4).

Величина k_α [404] превышает величину k_ϕ более чем в пять раз и незначительно увеличивается с повышением температуры. Заметим, что это значение величины k_α при 0°С на 25% меньше величины k_α изолированной молекулы воды ($0,75 \cdot 10^5$ дин/см; см. п. 1.1.4). Хотя изгиб валентного угла $H-O-H$ во льду требует меньше энергии, чем в изолированной молекуле, эта энергия значительно больше энергии изгиба водородной связи $O-H \dots O$. Предполагая, что мы имеем точные величины констант силы, можно выразить изменение потенциальной энергии при среднем растяжении водородной связи в виде

$$\Delta U = \frac{1}{2} k_R^- (\Delta \bar{R})^2, \quad (3.20)$$

а изменение потенциальной энергии для среднего изгиба водородной связи в виде

$$\Delta U = \frac{1}{2} k_{\vartheta} (\bar{R} - \bar{r}) \bar{r} (\Delta \vartheta)^2. \quad (3.21)$$

Здесь $\Delta \bar{R}$ и $\Delta \vartheta$ — отклонения расстояния О...О и угла связи О—Н...О от их равновесных значений, $\bar{r}$ — длина связи О—Н. При том же самом предположении изменение потенциальной энергии при среднем искажении угла связи Н—О—Н по отношению к его равновесной величине 2α дается уравнением

$$\Delta U = \frac{1}{2} k_{\alpha} \bar{r}^2 \{\Delta (2\alpha)\}^2. \quad (3.22)$$

Величина ΔU в этих уравнениях выражается через эрг/молекулу, если расстояния выражаются в сантиметрах, а углы — в радианах при использовании величин констант, приведенных в табл. 3.17.

Таблица 3.17

Константы силы для колебаний во льду I, в ед. $\cdot 10^5$ дин/см

Экспериментальные данные	t °C	$k_{\bar{R}}$	k_{α}	k_{ϑ}	Автор
Константы упругости		0,17			Хаас [137]
Спектроскопические частоты		0,19			Киогоку [207]
Далекie ИК-частоты	0	0,155 *	0,56 *	0,085 *	Циммерманн и Пиментел [404]
	—20	0,158	0,545	0,088	
	—50	0,162	0,525	0,090	
	—95	0,168	0,505	0,092	
	—130	0,173	0,495	0,094	
	—180	0,178	0,49	0,095	
	—173	0,17—0,19			Берти и Уэллей [28]
Рамановские частоты		0,18			Тсубой [352]

* Определены экстраполяцией.

Отметим, что уравнения (3.20) — (3.22), вероятно, являются неточными для всех отклонений, кроме малых отклонений длин связи и углов связи от их равновесных значений, поскольку эти выражения не учитывают ангармоничность потенциальной энергии. Уравнение, которое может дать более точное описание растяжения водородной связи при более значительных отклонениях ее параметров от положения равновесия, было получено Камбом [133] с помощью данных о сжимаемости и коэффициенте теплового расширения льда I:

$$\Delta U = 3,0 \left(\frac{\Delta \bar{R}}{2,76} \right) + 162 \left(\frac{\Delta \bar{R}}{2,76} \right)^2 - 195 \left(\frac{\Delta \bar{R}}{2,76} \right)^3, \quad (3.23)$$

где ΔU — в ккал/моль, а $\Delta \bar{R}$ — изменение длины водородной связи в Å.

Некоторые авторы предлагали полуэмпирические потенциальные функции для описания валентного колебания $O-H$ в водородной связи $O-H \dots O$. Главное достоинство таких функций в том, что с их помощью можно сопоставлять спектроскопические данные о различных системах связей $O-H \dots O$ (см. [216, 297]).

3.6.3. Теоретическое описание водородной связи во льду. Строгий расчет энергии и других свойств водородной связи во льду из первых принципов связан с большими трудностями. Например, вычисление энергии должно быть действительно очень точным, так как образование водородной связи изменяет общую энергию молекулы воды только на $1/7000$ часть. Более того, строгое описание одиночной водородной связи во льду должно учитывать эффекты воздействий по крайней мере нескольких соседних молекул, которые несомненно влияют на электронное распределение водородной связи.

Большинство авторов обходило эти трудности, рассматривая энергии водородной связи как суммы нескольких составляющих энергий с последующим вычислением каждой из них приближенными методами. В общем, считается, что имеется четыре типа составляющих энергии (см. [64, 66]).

1. *Электростатика.* Коулсон [66] определил электростатическую энергию как энергию, которая «проявляется, если с помощью некоторого гипотетического приема мы сможем сблизить взаимодействующие частицы вместе без какой-либо деформации их облаков заряда или без обмена электронами». Это определение соответствует представлению о водородной связи как о классическом электростатическом взаимодействии между одной из неподеленных пар электронов на одной молекуле H_2O и одним из атомов водорода или одной из связей $O-H$ на соседней молекуле. Тенденция многих водородных связей быть линейными, приводящая к конфигурации с максимальной электростатической энергией связи, предполагает, что электростатический вклад в водородную связь большой.

2. *Делокализация (или искажение).* Увеличение энергии связи, обусловленное деформацией облаков заряда и обменом электронами, которые имеют место, когда группы O_A-H_A и O_B сближаются, называется энергией делокализации. Делокализация электронов в ходе этого процесса, вероятно, выражается во взаимной поляризации групп O_A-H_A и O_B , а также в миграции электростатического заряда из области атома O_B в область атомов O_A и H_A .

3. *Отталкивание.* Силы отталкивания обусловлены перекрытием облаков заряда у нековалентно-связанных атомов. Несомненно, имеется значительное отталкивание между атомами H_A и O_B в водородной связи $O_A-H_A \dots O_B$ во льду. Оно возникает потому, что сумма вандерваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода равна $2,6 \text{ \AA}$ [279], тогда как атомы H_A и O_B отстоят друг от друга только на расстоянии $1,8 \text{ \AA}$. Более

того, атомы O_A и O_B , разделенные во льду I расстоянием $2,76 \text{ \AA}$, также находятся ближе друг к другу, чем сумма их вандерваальсовых радиусов. Следовательно, взаимодействия атомов O_B как с атомом H_A , так и с атомом O_A приводят к силам отталкивания. Вклад отталкивания в энергию связи вызывает противодействие связыванию, тогда как другие три вклада способствуют ему.

4. *Дисперсия.* Энергия, обусловленная дисперсионными силами между молекулами H_2O , вносит малый, но существенный вклад в общую энергию водородной связи.

Вероятно, расчет энергии водородной связи во льду на основе составляющих энергий впервые был сделан Берналом и Фаулером [23]. Они нашли, что электростатический вклад равен $7,1 \text{ ккал/моль}$ водородных связей, используя при расчете модель точечного заряда для молекулы H_2O , сходную с моделью, описанной в п. 1.2.1. Вклад дисперсионных сил они вычислили с помощью модифицированной формулы Лондона, а энергию отталкивания — из условия, что суммарная сила на молекуле должна быть равна нулю. Величина полной энергии водородной связи, полученная ими, равна $5,7 \text{ ккал/моль}$ (табл. 3.18). Энергии водородной связи, найденные с помощью расчетов ряда авторов [31, 306, 362], оказались близкими к экспериментальной величине, несмотря на простоту моделей молекулы воды.

Модель протяженного мультиполя молекулы воды (п. 1.2.1) также была использована для вычисления электростатической энергии [70]. В результате было установлено, что электростатическая энергия взаимодействия между молекулой воды и несоседними молекулами прибавляется к средней электростатической энергии на одну водородную связь. 12 вторичных соседей молекулы H_2O во льду I, т. е. 12 молекулярных соседей, смежных с четырьмя ближайшими, добавляют $0,28 \text{ ккал/моль}$ водородных связей к электростатической энергии, а 25 третичных соседних молекул и 16 ближайших четвертичных соседних молекул — еще $0,14 \text{ ккал/моль}$ водородных связей.

Кемпбелл и другие [64], выполнив обширные расчеты электростатической энергии с использованием различных моделей мультипольных моментов молекулы воды, получили величины электростатической энергии в интервале от 4 до $4,5 \text{ ккал/моль}$ водородных связей.

Большинство расчетов энергии водородной связи, основанных на моделях точечного заряда, не содержали какой-либо оценки искажения, или делокализации. Однако как эксперименты, так и расчеты показывают, что вклад последнего значителен. Например, прямые расчеты и анализ диэлектрической константы льда свидетельствуют о том, что дипольный момент молекулы H_2O во льду по крайней мере на 40% больше, чем дипольный момент изолированной молекулы воды (см. п. 3.4.1).

Таблица 3.18

Результаты некоторых вычислений энергии водородной связи во льду I (ккал/моль водородных связей)

Модель H ₂ O	Электростатика	Делокализация	Отталкивание	Дисперсия	Общая энергия	Автор
1	2	3	4	5	6	7
Точечного заряда ¹	7,1		-3,4	2,0	5,7	Бернал и Фаулер [23]
Точечного заряда ²	6,2		-4,2	2,7	4,7	Веруэй [362]
Точечного заряда ³	7,2		3,4	2,0	5,8	Бьеррум [31]
Точечного заряда и протяженного мультipo- ля ^{1, 4}	4,7	0,2		0,9	5,8	Роулинсон [306]
Термодинамические данные				1,2 1,8 1,3		Полинг [276] Тафт и Сислер [342] Сearси [319]
Квантовомеханическая			-2,2			Коулсон и Даниэльсон [68], Тсубокура [353] Вейссман и Коэн [382] Коулсон и Эйзенберг [70]
Квантовомеханическая ⁵	10,6	8,0			8,2	
Протяженного мультipo- поля ⁶	3,3	9,6 1,0				
То же						
Экспериментальная ве- личина ⁷	4—4,5				6,7	Кэмпбелл и другие [54]

¹ Графа 1. Учитываются вторичные соседние молекулы. Расчеты [23, 362] не учитывают искаженную структуру протона.² Графа 1. Учтено некоторое искажение.³ Графы 4 и 5. Взято у Бернала и Фаулера [23].⁴ Учтены первичные, вторичные и шесть третичных соседних молекул.⁵ Графы 1 и 6. Расчет методом ССП учитывает только четыре электрона и три ядра. Некоторые интегралы аппроксимированы.⁶ Берутся в расчет первичные, вторичные и третичные и 16 четвертичных соседних молекул, учитывается искаженная структура протона. Можно полностью не учитывать делокализацию.⁷ См. определение 1 в п. 3.6.1.

Такое большое увеличение дипольного момента требует значительного искажения зарядового облака молекулы воды. Наблюдаемое изменение градиента электростатического поля на дейтероне D_2O в процессе образования водородной связи (см. п. 3.5.3) является другим указанием на то, что электронный заряд в окрестности атома водорода искажен. Результаты определения увеличения энергии водородной связи во льду (табл. 3.18), вызванного делокализацией, вероятно, являются достаточно точными.

Расчеты с помощью модели мультипольного момента показывают, что несмежные соседние молекулы также вносят вклад в эффект искажения водородной связи [70]. Это означает, что присутствие несмежных соседних молекул увеличивает притяжение между данной молекулой и соседними молекулами или, наоборот, удаление несмежных соседних молекул уменьшает это притяжение. Другими словами, разрыв одних водородных связей может ослаблять другие водородные связи.

Вклад дисперсионной энергии в энергию водородной связи был вычислен с помощью формул типа формул Лондона (см. [23, 362]). Он был определен и на основании термодинамических свойств молекул, не соединенных водородными связями, Полингом [276], Тафтом и Сислером [342] и Сеарси [319]. Оба метода дают приблизительно одинаковую величину этого энергетического вклада, равную примерно 1,5 ккал/моль водородных связей. Энергия отталкивания не известна с такой точностью. Как отмечалось [66], величины энергии делокализации и энергии отталкивания, вычисленные с помощью данной модели, внутренне связаны друг с другом, поскольку делокализация, характеризующаяся миграцией электронного заряда от атома кислорода к соседней молекуле воды, также будет приводить к отталкиванию между делокализованным зарядом и электронами соседней молекулы.

Шаг в направлении расчетов *abinitio* энергии водородной связи во льду был сделан Вейсманом и Коэном [382]. Они вычислили энергию системы $O_A-H...O_B$, используя метод ССП-молекулярных орбиталей. Несмотря на то что их модель включает только четыре электрона и едва ли может быть строгим описанием льда, вычисленная ими энергия водородной связи очень близка к экспериментальной величине (табл. 3.18). Найденная этими авторами величина электростатической энергии, подобно величине, вычисленной с помощью большинства моделей точечного заряда, больше, чем расчетная общая энергия водородной связи. Трехцентровые интегралы в их расчете были вычислены приближенными методами.

Резюмируя, можно сказать, что качественное теоретическое описание водородной связи во льду было развито исходя из четырех составляющих эффектов, но описание, базирующееся на первых принципах, еще не выполнено. Только дисперсионная

энергия и, может быть, электростатическая энергия определены достаточно надежно. Поскольку электростатическое притяжение, по-видимому, больше по величине, чем общая энергия водородной связи, совместный эффект электронного обмена и искажения облаков заряда в процессе образования водородной связи должен противодействовать связыванию. Дисперсионная и делокализационная энергии, подобно электростатической энергии, способствуют образованию водородной связи, а следовательно, энергия отталкивания может быть большой. Таким образом, картина водородной связи, которая возникает на основе приближения составляющих эффектов, характеризуется малой результирующей энергией притяжения, являющейся суммой нескольких больших по величине энергий притяжения и отталкивания.

3.6.4. Свойства льда, определяемые водородными связями: выводы. В заключение этой главы полезно рассмотреть свойства льда по отношению к двум характеристикам водородных связей: 1) энергии диссоциации этих связей, которая по порядку величины имеет промежуточное значение между энергиями типичных ковалентных связей и дисперсионными притяжениями молекул, и 2) тенденции этих связей быть линейными.

Относительные величины энергии водородной связи и дисперсионной энергии объясняют большую величину энергии сублимации и более высокую точку плавления льда по сравнению с соединениями, подобными метану, в которых когезионные силы обладают в основном дисперсионным характером. С другой стороны, лед имеет меньшую энергию сублимации и более низкую точку плавления, чем ковалентные кристаллы, такие, как алмаз. Относительные значения прочности водородных связей и дисперсионных сил помогают также объяснить открытую структуру льда. Существование двух водородных связей в одной молекуле энергетически более выгодно, чем увеличение дисперсионных взаимодействий, которое могло бы иметь место, если бы лед не имел водородных связей и характеризовался более плотной упаковкой молекул.

В процессе конденсации частоты внутренних колебательных мод H_2O изменяются более значительно, чем частоты внутренних колебательных мод молекул, не соединенных водородными связями. Эти большие сдвиги частот, а также сильное связывание колебаний одной молекулы с колебаниями ее соседей вызваны относительно большими силами притяжения между молекулами воды. В самом деле, если бы эти силы были много больше, чем в действительности, было бы невозможно рассматривать колебательные моды льда как образованные из колебательных мод изолированных молекул воды.

Вблизи точки плавления тепловое возбуждение становится достаточно сильным, чтобы разорвать небольшое число водородных связей, и, следовательно, молекулы воды могут изме-

нять ориентации и двигаться в кристаллической решетке с увеличивающейся скоростью по мере повышения температуры. Эти движения приводят к явлениям диэлектрической релаксации и самодиффузии.

Водородные связи во льду стремятся быть линейными. Эта тенденция, обусловленная тетраэдральным характером молекулы воды, объясняет структуры льдов I, Ic, VII и VIII. В этих полиморфных формах льда каждая молекула воды тетраэдрально связана с четырьмя молекулами и образует почти линейные водородные связи с каждой из них. Таким образом, открытая кристаллическая решетка и низкая плотность льдов I и Ic и более плотные взаимопроникающие структуры льдов VII и VIII могут рассматриваться как следствия линейности водородных связей. Тенденция водородных связей быть линейными вносит существенные вклады в значения диэлектрических констант льдов. Так, например, она ответственна за сильную угловую корреляцию между соседними молекулами H_2O и тем самым за величину диэлектрической константы. Возрастание плотности и понижение диэлектрической константы, которые сопровождают плавление льда I, являются показателями увеличенной деформации водородных связей и, может быть, разрыва их в жидкой воде.

Тенденция к образованию линейных водородных связей не настолько сильна, чтобы она при определенных условиях не могла быть нарушена другими силами. Например, льды II, III, V и VI содержат явно изогнутые водородные связи. Уменьшение свободной энергии Гиббса, обусловленное уменьшением объема вследствие изгиба водородных связей при тех давлениях, при которых эти полиморфные формы льда являются стабильными, превышает увеличение энергии изгиба. Даже во льдах I и Ic водородные связи, вероятно, не строго линейны. Это не является неожиданным, потому что если бы они были линейными, углы равновесной связи индивидуальных молекул H_2O должны бы были быть равны $109,5^\circ$, т. е. на несколько градусов больше, чем валентные углы изолированных молекул. Поскольку изгиб углов связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ требует значительно меньше энергии, чем изгиб углов связей $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, первый тип изгиба является, вероятно, преобладающим.

Соппротивление водородных связей деформации недостаточно велико, чтобы предотвратить их изгиб, вызываемый тепловым возбуждением. Вклад либрационных мод в теплоемкость льда показывает, что колебания вызывают изменения углов водородных связей при температурах выше 80 K . Анализ инфракрасных частот либрационных мод полиморфных форм льда говорит о том, что сопротивление изгибу водородной связи в полиморфных формах льда высокого давления меньше, чем во льду I, и становится слабее во льду I по мере повышения температуры.

4. СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ВОДЫ

4.1. Введение

Эта и последующая главы посвящены систематическому описанию воды на молекулярном уровне, в частности относительным положениям и движениям молекул, обычно называемым «структурой» жидкости, и силам, действующим между молекулами.

По крайней мере со времен Рентгена [301] выдвигались гипотезы о структуре жидкой воды. Попытки проверить или отвергнуть эти гипотезы затруднялись отсутствием общей теории жидкого состояния воды. По этой же причине теории о структуре воды основывались на двух подходах, ни один из которых не был достаточно строгим. Первый подход состоял в формулировке модели жидкой воды, трактовке модели некоторым способом, обычно требовавшим большого количества допущений, с помощью методов статистической механики, и сравнении теоретических значений микроскопических свойств с экспериментальными величинами. Совпадение теоретических величин с опытными данными рассматривалось как показатель соответствия модели действительности (см. раздел 5). Второй подход, принятый в этой главе, состоит в установлении аспектов структуры жидкости на основе макроскопических свойств воды. Свойства воды исследованы настолько широко и детально, что даже если какое-либо из них и может быть связано только качественным или полуколичественным образом с некоторой особенностью жидкой структуры, приемлемая картина воды создается только при рассмотрении многих ее свойств.

4.1.1. Значение термина «структура», применяемого к жидкой воде.¹ Прежде чем приступить к детальному рассмотрению структуры жидкой воды, опираясь на ее макроскопические свойства, необходимо иметь четкое представление о том, что означает термин «структура». Это особенно необходимо, чтобы определить, какие микроскопические детали жидкости отражаются в данном макроскопическом свойстве. Начнем с относительно простого вопроса, что подразумевается под понятием «структура» кристаллического твердого тела, такого, как лед.

Молекулы в кристалле осциллируют около средних положений, и размещение этих средних положений образует решетку, имеющую геометрический дальнодействующий порядок. Если

¹ Излагаемое ниже частично основано на теориях Френкеля [115] и Фишера [106].

обозначить среднюю частоту колебания через $1/\tau_k$, тогда характеристическое время τ_k может рассматриваться как средний период колебания молекулы около ее среднего положения. В случае льда (см. подраздел 3.5) фактически имеется много мод колебаний молекул около их равновесных положений. Согласно целям настоящего обсуждения, будем рассматривать τ_k как средний период моды ν_t , являющейся заторможенной трансляционной модой, соответствующей полосе поглощения около 200 см^{-1} . Отсюда характеристическое время τ_k во льду приблизительно равно $2 \cdot 10^{-13}\text{ с}$.

Молекулы в кристалле претерпевают, кроме того, вращательные и трансляционные перемещения, которые, однако, осуществляются со значительно меньшей частотой, чем осцилляции. Как обсуждалось в подразделе 3.4, во льду I каждая молекула испытывает около 10^5 переориентаций в секунду при 0°C и, вероятно, несколько большее число трансляционных перемещений. Обозначим среднее время между двумя перемещениями через τ_{π} . Тогда для льда I при 0°C $\tau_{\pi} \approx 10^{-5}\text{ с}$ и, следовательно, $\tau_{\pi} \gg \tau_k$.

Из разделения тепловых движений на быстрые осцилляции и более медленные перемещения следует, что термин «структура» может иметь три различных значения применительно к описанию такого кристалла, как лед. Эти значения зависят от того, рассматривается ли временной интервал, короткий по сравнению с периодом колебания τ_k , или этот интервал больше, чем период колебания, но меньше, чем время перемещения τ_{π} , или он значительно больше, чем время перемещения. Проиллюстрируем сказанное следующим образом. Предположим, что сделан моментальный фотоснимок кристалла, при этом использована фотокамера с линзой, способной разрешать отдельные молекулы, и с затвором, позволяющим выбирать любой желаемый период экспозиции. Время экспозиции, короткое по сравнению с τ_k , позволит зафиксировать молекулы в течение одного колебания, и в случае льда I возникнет картина, подобная рис. 4,1 а. Изображения молекул будут относительно резкими, а кристаллическая решетка будет казаться несколько неупорядоченной вследствие того, что молекулы не обязательно будут находиться в их средних положениях. Так как равновесное расстояние между двумя ближайшими соседними молекулами во льду составляет примерно $2,8\text{ \AA}$, а квадратный корень из амплитуд колебаний молекул льда вблизи точки плавления равен приблизительно $0,2\text{ \AA}$, любое данное расстояние между ближайшими соседними молекулами на моментальном снимке может отличаться от равновесного расстояния более чем на 15%. Назовем структуру, показываемую с помощью этого моментального снимка, мгновенной структурой или I-структурой кристалла.

Предположим, что сделан второй моментальный фотоснимок со временем экспозиции, бóльшим по сравнению с τ_k , но малым

по сравнению с $\tau_{\text{п}}$. На этом снимке будут размытые изображения молекул, расположенных в узлах регулярной решетки, поскольку каждая молекула совершает много колебаний за время, пока открыт затвор фотокамеры. Однако ориентации молекул не будут усредненными из-за того, что время экспозиции меньше, чем $\tau_{\text{п}}$. Назовем структуру, зафиксированную на этом моментальном снимке, колебательно-усредненной структурой или V-структурой (рис. 4.1 б).

Третий моментальный фотоснимок со временем экспозиции, достаточно большим по сравнению с $\tau_{\text{п}}$, зафиксирует усредненные положения всех молекулярных ориентаций, так как каждая молекула испытывает много переориентаций за то время, пока затвор открыт. Эта структура может быть названа диф-

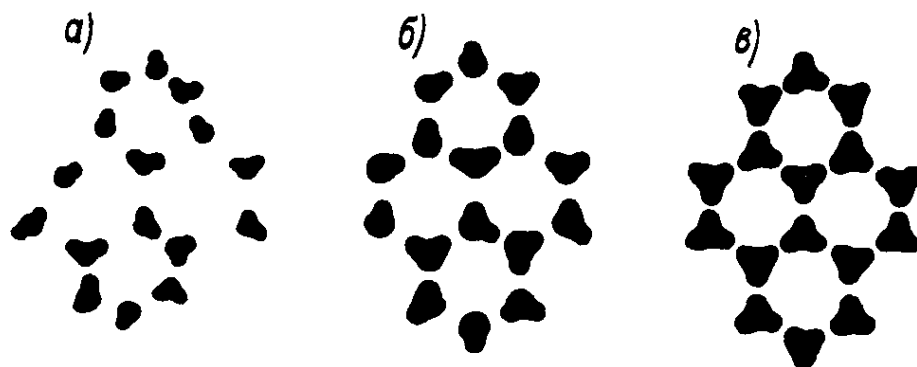


Рис. 4.1. Схематические изображения I-структуры (а), V-структуры (б) и D-структуры (в) льда I в малых областях кристалла.

фузионно-усредненной структурой или D-структурой (рис. 4.1 в). Она обнаруживается с помощью дифракции нейтронов.

Теперь рассмотрим значение слова «структура» в применении к жидкой воде. В воде, так же как и во льду, молекулярные движения могут быть разделены на быстрые осцилляции и более медленные диффузионные движения. Данные об этом (см. ниже) просуммируем следующим образом.

1. Спектроскопические исследования (подраздел 4.7) показывают, что молекулы в жидкой воде осциллируют около временных положений равновесия. Частоты осцилляции приблизительно одинаковы с частотами осцилляций молекул во льду. Если рассматривать средний период времени осцилляции $\tau_{\text{к}}$ как средний период моды $\nu_{\text{т}}$, то найдем, что $\tau_{\text{к}}$ для воды несколько меньше, чем $\tau_{\text{к}}$ для льда ($2 \cdot 10^{-13}$ с).

2. Данные о самодиффузии, вязкости, диэлектрической релаксации и релаксации ядерного магнитного резонанса воды (см. подраздел 4.6) свидетельствуют о том, что равновесные положения и ориентации молекул воды претерпевают частые изменения. Время диэлектрической релаксации воды показывает, что молекула испытывает перемещение в среднем около одного

раза в 10^{-11} с вблизи точки плавления; в соответствии с этим τ_n для жидкости вблизи 0°C приблизительно равно 10^{-11} с.

Таким образом, тепловые движения в жидкости могут быть подразделены на два типа — быстрые осцилляции около временных положений равновесия и более медленные перемещения положений равновесия. Это деление снова приводит к представлению о трех значениях термина «структура». Моментальный фотоснимок жидкости со временем экспозиции, меньшим, чем τ_n , будет фиксировать молекулы в процессе осцилляций и, таким образом, показывать I-структуру жидкости. Второй моментальный фотоснимок со временем экспозиции между τ_k и τ_n будет размытым из-за осцилляций молекул, но влияние перемещений молекул не отразится на снимке. Это V-структура. Третья картина со временем экспозиции, большим по сравнению с τ_n , полученная с помощью фотокамеры, установленной в точке пространства внутри жидкости, будет полностью размытой. Более информативное изображение могло бы получиться с помощью фотокамеры, расположенной на данной молекуле воды и регистрирующей окружающее пространство в процессе движения молекулы. Эта картина не будет размытой, поскольку имеется некоторая упорядоченность во взаимном расположении молекул в жидкости даже в течение более продолжительного периода времени. Назовем относительные молекулярные положения, обнаруживаемые на этой картине, D-структурой жидкости.

Следует сделать некоторые замечания о различиях между I-, V- и D-структурами. Еще не имеется ни одного экспериментального метода, дающего информацию о I-структуре жидкости. Таким образом, концепция I-структуры, хотя и полезная как эвристическая точка зрения, не является плодотворной при интерпретации экспериментальных данных, и мы не будем ее рассматривать в дальнейшем.

Второе замечание относится ко времени жизни V-структуры. Величина τ_n , а следовательно, и средняя продолжительность существования V-структуры в сильной степени зависят от температуры. При более низких температурах τ_n имеет большую величину и V-структура существует дольше. При очень низких температурах τ_n имеет порядок нескольких дней или недель, и в таком случае мы называем вещество стеклом. Структура аморфного льда (см. п. 3.2.3) несомненно подобна V-структуре жидкой воды. При более высоких температурах молекулярные перемещения становятся более быстрыми и приближаются в конечном счете к частоте осцилляций. При этом положении различие между D- и V-структурами исчезает.

Другая важная точка зрения состоит в том, что можно представлять D-структуру либо как усреднение по времени, либо как усреднение по пространству различных V-структур. Рассмотрим кристалл льда в равновесии. D-структура, найденная в одной локальной области кристалла, идентична D-структуре

в любой другой локальной области. Но V-структура в окрестности данной молекулы в общем отлична от V-структуры около любой другой молекулы (см. рис. 4.1). Теперь можно трактовать D-структуру двумя способами: либо как усредненный по времени набор V-структур, образующихся вокруг данной молекулы благодаря перемещениям соседних молекул, либо, наоборот, как усреднение по пространству всех V-структур, одновре-

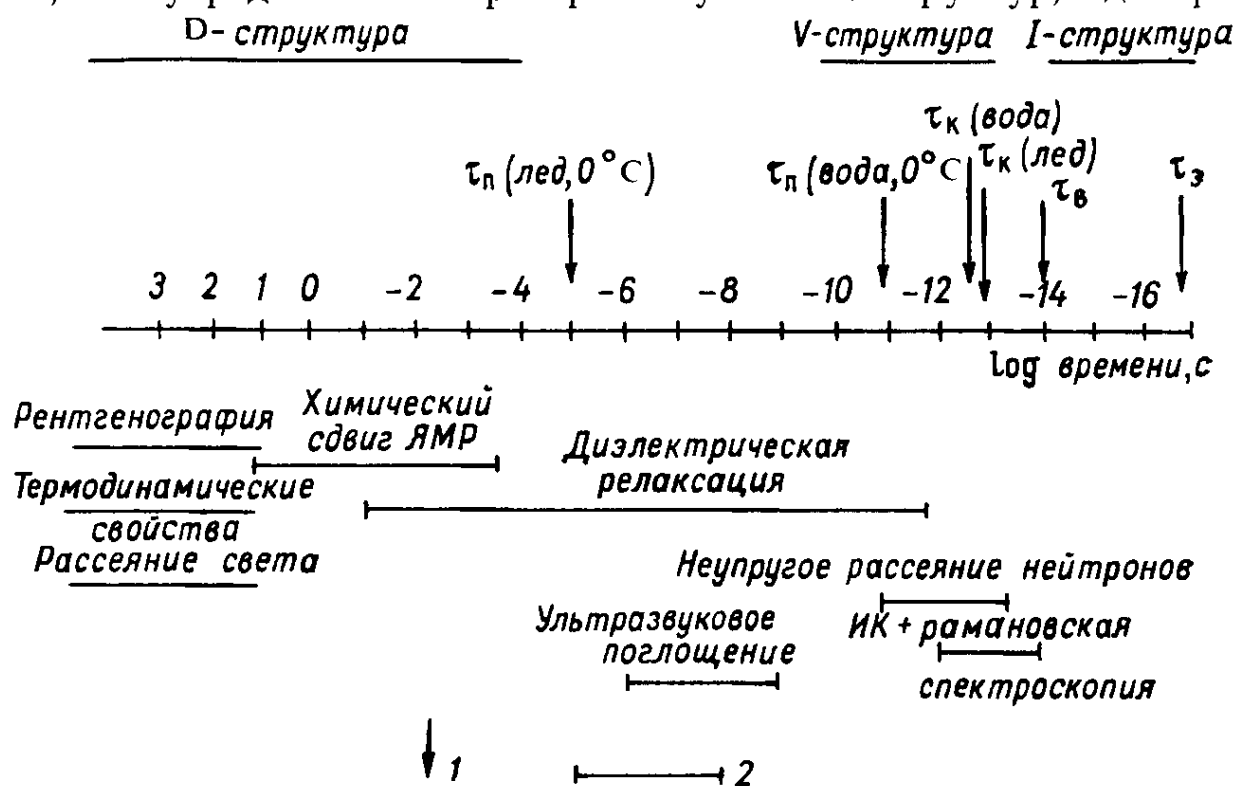


Рис. 4.2. Временной масштаб молекулярных процессов во льду и жидкой воде.

1 — периоды, соответствующие различным молекулярным процессам: молекулярные перемещения (τ_n) и осцилляции (τ_k); период валентного колебания O—H (τ_v) и время, необходимое для того, чтобы электрон совершил один оборот на первой боровской орбите (τ_z). 2 — интервалы времени, о которых дают информацию различные экспериментальные методы.

менно существующих в различных областях кристалла. Эквивалентность этих двух точек зрения составляет сущность эргодической теоремы в статистической механике.

4.1.2. Структура жидкости и экспериментальные методы.

На основании макроскопических свойств воды сделаем попытку получить подробные сведения о структуре воды и природе сил, ответственных за эту структуру. Информацию о V-структуре жидкости можно получить с помощью исследований некоторых ее свойств, но не тех, которые содержат информацию только о D-структуре. Например, термодинамические свойства воды — ее объем, удельная теплоемкость, сжимаемость и т. д. — являются характеристиками D-структуры жидкости. Взятые сами по себе, эти свойства не могут дать информацию о V-структуре. То же самое справедливо для статической диэлектрической константы, дифракционной рентгенографической картины, углового распределения рассеянного света, показателя

преломления и химического сдвига ядерного магнитного резонанса жидкости.

Методы, которые дают информацию о V-структуре, — это методы, использующие излучение или частицы, которые взаимодействуют с жидкостью только в течение короткого периода времени и обмениваются регистрируемой долей своей энергии с молекулами в жидкости. Инфракрасная и рамановская спектроскопия так же, как и неупругое рассеяние нейтронов, удовлетворяет этим требованиям и является главным источником информации о V-структуре жидкости (рис. 4.2). Рассеяние нейтронов дает информацию о промежутках времени продолжительностью 10^{-11} с. Поскольку это время совпадает с периодом τ_D , рассеяние нейтронов является полезным методом исследования природы перемещения временных положений равновесия. Исследования релаксации диэлектрической поляризации и ядерного магнитного резонанса применяются для определения среднего времени между перемещениями. Порядок, в котором ниже рассматриваются свойства воды, основан на временном масштабе, о котором дают информацию указанные методы.

4.2. Дифракция рентгеновских лучей

4.2.1. Радиальные функции распределения. Дифракционная картина, образованная пучком рентгеновских лучей, проходящих через образец жидкой воды, содержит детальную информацию о D-структуре жидкости. Чтобы получить эту информацию, измеряется интенсивность рассеянных рентгеновских лучей как функция угла между рассеянной радиацией и падающим пучком. Затем модифицированный интеграл Фурье интенсивности дает $\rho(\bar{R})$, т. е. среднее число молекул воды в элементарном объеме на расстоянии $\bar{R}$ от любой молекулы (см. [243]). Назвав произвольную молекулу, от которой измеряется значение $\bar{R}$, центральной молекулой, можно представить функцию $\rho(\bar{R})$ как характеристику локальной плотности молекул, усредненную за очень большой период времени, в любой точке на расстоянии $\bar{R}$ от центральной молекулы, т. е. как плотность молекул, которая обнаруживается за время экспозиции фотокамеры, расположенной на центральной молекуле. Среднее распределение молекул в жидкости обычно представляют одной из двух функций $\rho(\bar{R})$, каждая из которых называется радиальной функцией распределения. Охарактеризуем эти функции, прежде чем обсуждать их поведение для случая воды.

1. Функция $g(\bar{R})$ может быть определена как

$$g(\bar{R}) = \rho(\bar{R}) / \rho_0, \quad (4.1)$$

где ρ_0 — объемная плотность жидкости, выраженная числом молекул в единице объема.

Таким образом, $g(\bar{R})$ может рассматриваться как фактор, величина которого показывает, насколько средняя локальная плотность $\rho(\bar{R})$ на расстоянии $\bar{R}$ отличается от объемной плотности жидкости. При больших расстояниях от центральной молекулы значение $g(\bar{R})$ равно единице, так как при больших величинах $\bar{R}$ средняя локальная плотность эквивалентна объемной плотности. Однако в окрестности центральной молекулы локальная плотность отличается от объемной плотности, потому что силы, действующие между центральной молекулой и ее соседями, оказывают влияние на их относительные положения. На графике зависимости функции $g(\bar{R})$ от расстояния $\bar{R}$ (рис. 4.3) величина $g(\bar{R})$ становится больше единицы там, где локальная плотность превышает объемную. Осцилляции $g(\bar{R})$ вблизи центральной молекулы являются показателем короткодействующего порядка в жидкости, а постоянное значение $g(\bar{R})$, равное единице при больших $\bar{R}$, — показателем дальнедействующего беспорядка.

2. Величина функции $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})d\bar{R}$ равна среднему числу молекул в сферической оболочке толщиной $d\bar{R}$ на расстоянии R от центральной молекулы. Когда значения $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})$ наносят на график как функцию от расстояния $\bar{R}$ (рис. 4.4), относительные максимумы появляются при тех значениях $\bar{R}$, когда соседние молекулы находятся с наибольшей вероятностью. Эти максимумы имеют место при несколько больших значениях $\bar{R}$, чем максимумы значений $g(\bar{R})$. График функции $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})$, в частности, содержит большую информацию, поскольку площадь под кривой между любыми двумя значениями $\bar{R}$ равна числу соседних молекул в пределах данного расстояния.

Дифракционные картины и функции распределения. При исследовании дифракционных картин рентгеновских лучей в воде Бернал и Фаулер [23] установили, что тетраэдральные группировки молекул часто имеют место в этой жидкости. (Это фундаментальное открытие, однако, было сделано без определения функций распределения. Бернал и Фаулер [23] рассчитали дифракционные картины, ожидаемые для различных моделей D-структуры воды, и сравнили результаты с наблюдаемой картиной.)

Исходя из структуры льда и плотности воды, Бернал и Фаулер предположили, что жидкая вода имеет более открытую структуру, чем плотно упакованные простые жидкости, такие, как аргон и неон. Действительно, они нашли, что расчетная картина дифракции рентгеновских лучей для неупорядоченного, плотно упакованного расположения молекул очень отличается от наблюдаемой дифракционной картины воды. Расчетные кар-

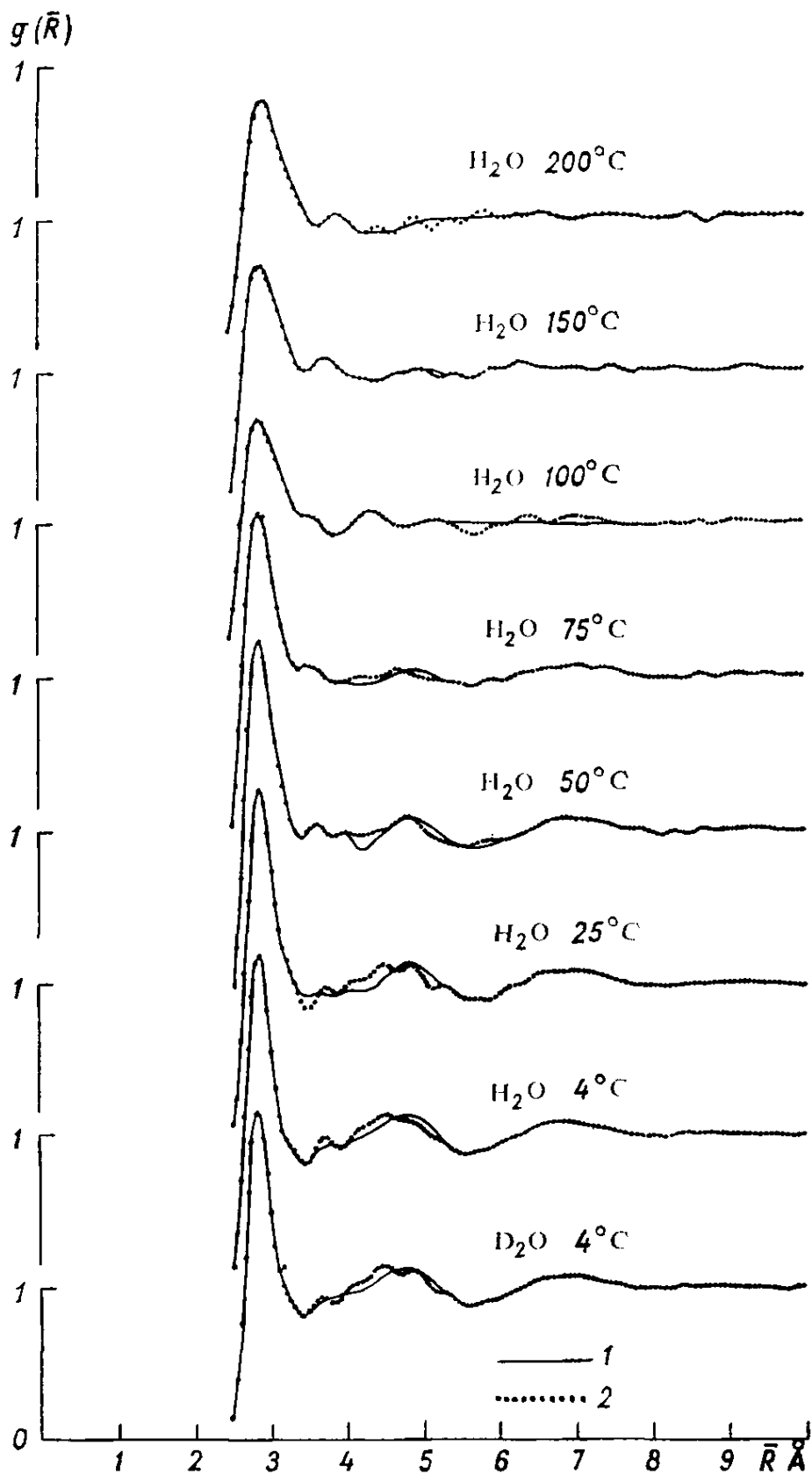


Рис. 4.3. Радиальные функции распределения $g(\bar{R})$ жидкой H_2O при различных температурах и жидкой D_2O при 4°C [251]. Отметим, что базисная линия каждой кривой на одну единицу выше базисной линии кривой, расположенной ниже. Сплошные кривые были вычислены с помощью модели, которая описана в п. 4.2.2. Эксперименты при 100°C и ниже выполнены при атмосферном давлении, эксперименты при температурах выше 100°C проводились при давлении пара образца.

1 — расчетная, 2 — наблюдаемая.

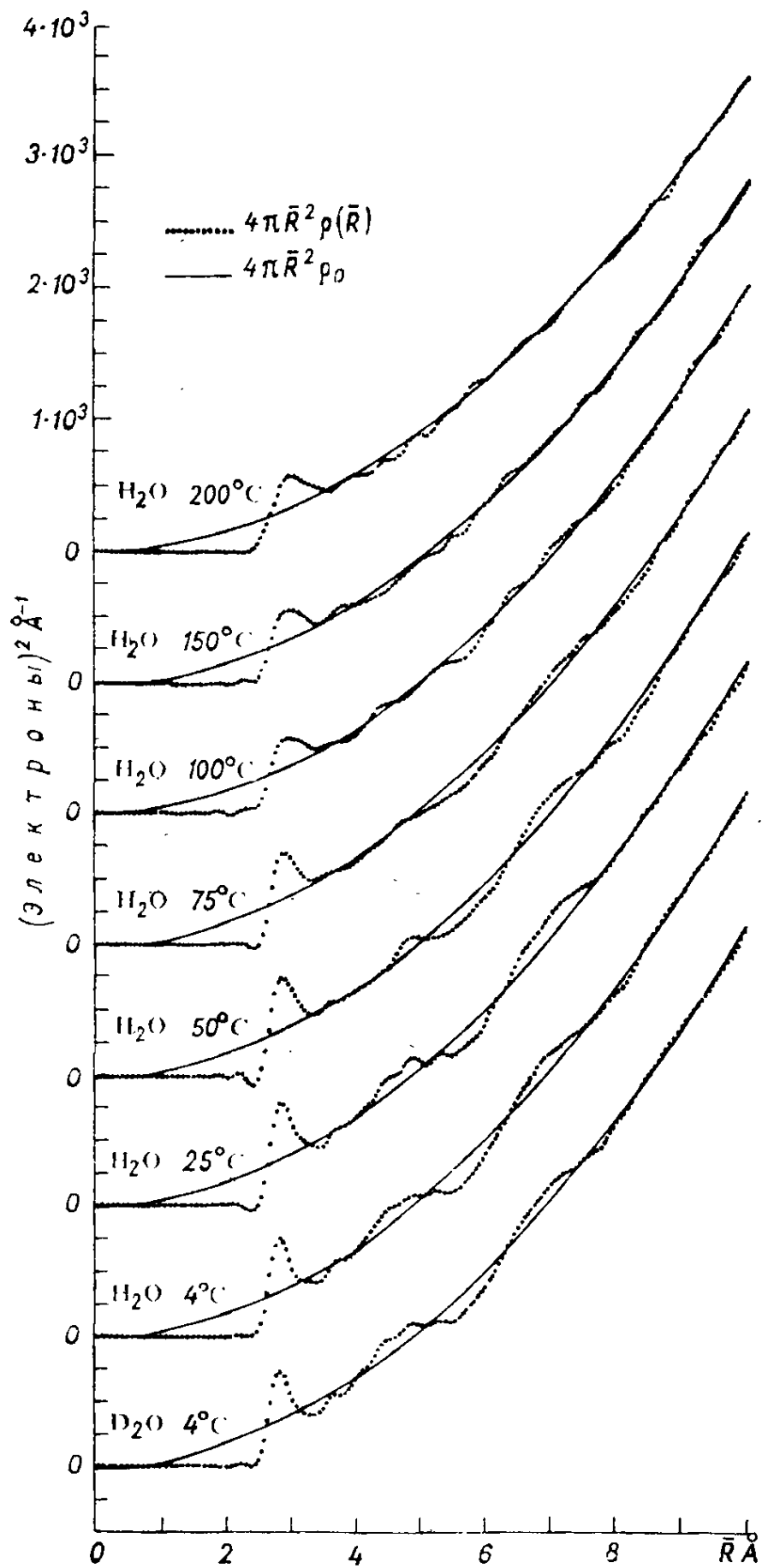


Рис. 4.4. Радиальные функции распределения $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})$ жидкой H_2O при различных температурах и жидкой D_2O при 4°C [250].

тины для различных тетраэдральных расположений молекул воды (расположений, изоморфных со льдом I и с атомами кремния в кварце) имеют более близкое сходство с экспериментальной картиной воды вблизи точки плавления. На основании экспериментальной дифракционной картины воды при 2°С эти авторы предположили, что тетраэдральная конфигурация может указывать на некоторое сходство воды со льдом I и что сжатие воды в процессе нагревания до 4°С может представлять завершение перехода к более компактной форме тетраэдральной конфигурации. При более высоких температурах расчетные картины для смеси кварца и плотно упакованных структур соответствуют экспериментальной картине. Их общее заключение состояло в том, что молекулы воды преимущественно соединяются с четырьмя соседними молекулами при комнатной температуре и ниже, образуя, таким образом, протяженную трехмерную сетку молекул, и что эта четверная координация разрушается по мере того, как температура возрастает.

Как уже говорилось (п. 1.2.3), Бернал и Фаулер приписали тенденцию молекул воды к четверной координации тетраэдральному характеру молекулы воды. Они отметили, что распределение заряда в молекуле воды сходно по форме с тетраэдром, имеющим два положительных и два отрицательных угла, и подчеркнули, что в каждой молекуле экстенсивная четверная координация является следствием как притяжения положительного угла (атома водорода) к отрицательному углу (неподеленная пара электронов), так и наличия двух положительных и двух отрицательных углов.

Экспериментальные радиальные функции распределения воды подтверждают выводы Бернала и Фаулера о четверной координации молекул воды и дают подробные сведения о среднем расстоянии между молекулами в жидкости (см. [250, 251]). Радиальные функции распределения, полученные с помощью этих измерений (рис. 4.3 и 4.4), находятся в превосходном согласии с ранее опубликованными данными [243]. Нартен и другие [250] полагали, что различия между их результатами и результатами других авторов [38, 150, 179, 243] возникли главным образом из-за пренебрежения в ранних работах данными для больших углов рассеяния.

Подчеркнем, что функция $g(R)$ равна нулю при всех значениях R менее 2,5 Å, что указывает тем самым на то, что молекулы воды не приближаются ближе чем на 2,5 Å к центральной молекуле (рис. 4.3). Такой результат можно было ожидать при быстром увеличении перекрывания сил отталкивания на межмолекулярных расстояниях менее 2,8 Å (см. п. 2.1.1). При 4°С значение $g(\bar{R})$ приблизительно равно единице для всех величин $\bar{R}$ более 8 Å, следовательно, средняя плотность соседних молекул на этих расстояниях равна объемной плотности.

Естественно, это означает, что регулярность, наведенная центральной молекулой на средние положения ее соседей, не распространяется за пределы 8 Å. По мере нагревания воды этот короткодействующий порядок распространяется на более малые расстояния, но при 200°С эта упорядоченность не распространяется за пределы 6 Å. Хорошо разрешенный пик вблизи 2,9 Å обусловлен главным образом ближайшими соседями центральной молекулы, а положение максимума пика дает приблизительную величину среднего расстояния между ближайшими соседями в жидкости.

В функциях $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})$, полученных Нартеном и его сотрудниками (рис. 4.4), максимум первого пика постепенно сдвигается от 2,82 до 2,94 Å по мере того, как температура повышается от 4 до 200°С. При 4°С эти пики обнаруживаются вблизи 4,5 и 7 Å и становятся менее отчетливыми по мере повышения температуры. Относительный максимум вблизи 3,5 Å существует при 4°С и сохраняется по крайней мере до 50°С. По-видимому, все изменения радиальной функции распределения при изменении температуры происходят постепенно. Радиальные функции распределения H₂O и D₂O при 4°С почти идентичны.

Как Морган и Уэррен [243], так и Нартен и другие [250] вычислили среднее число ближайших соседей молекулы жидкой воды исходя из величины площади под первым пиком их радиальных кривых распределения. Такие расчеты имеют некоторую неоднозначность, так как правая часть пика не полностью разрешается. Было найдено [250], что среднее число ближайших соседних молекул равно приблизительно 4,4 в области температур от 4 до 200°С. Это число увеличивается от 4,4 при 1,5°С до 4,9 при 83°С [243]. По этим данным видно, что молекулы в жидкой воде имеют в среднем приблизительно четыре ближайших соседа. Сходные методы дают очень различные значения числа ближайших соседних молекул в простых жидкостях. Молекулы неона и аргона, например, имеют в среднем соответственно 8,6 и 10,5 ближайших соседей [106].

Дальнейшие данные о четверной конфигурации молекул в жидкой воде получаются как следствие положений пиков и впадин на радиальной функции распределения. Во льду I, где каждая молекула воды окружена четырьмя другими молекулами и где все углы H₂O...H₂O...H₂O почти точно тетраэдральные [т. е. равны $\cos^{-1}(-1/3)$] (см. п. 3.1.1), каждая молекула имеет высокую концентрацию соседей на расстояниях 2,76, 4,5—5,3 и 6,4—7,8 Å, но не имеет соседей между 2,76 и 4,5 или между 5,3 и 6,4 Å (табл. 4.1). Далее, пики радиальных функций распределения воды (рис. 4.3 и 4.4) приблизительно совпадают с расстояниями высокой концентрации молекул во льду I. Более того, наблюдается впадина на радиальной кривой распределения в области 5,3—6,4 Å, где не существует соседних

Таблица 4.1

**Результаты рентгенографических исследований жидкой воды
и межмолекулярных расстояний в полиморфных льдах**

t °C	Число соседних молекул в первой координационной оболочке	Положение максимума функции $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})$ от расстояния $\bar{R}$ Å				Автор
4	4,4	2,82	3,7 *	4,5 *	7 *	Нартен и другие [250]
200	4,4	2,94				Морган и Уэррен [243]
1,5	4,4	2,90		4,5 *	6,9 *	
83	4,9	3,05				
Число соседних молекул и расстояние до них от произвольной центральной молекулы во льдах I и II **						
лед I		При 2,76		2,2 при 4,51—5,28	41 при 6,44—7,80	
лед II		4 при 2,75—2,84	8 при 3,24—3,89	9 при 4,22—5,05		

* Становятся менее четкими при повышении температуры.

** Значения для льда II вычислены Левин [214] по данным Камба [17].

молекул во льду I. Следовательно, большинство особенностей радиальной функции распределения воды согласуется с тетраэдральной конфигурацией ее молекул. Постепенное исчезновение с повышением температуры пика вблизи 4,5 Å в радиальных функциях распределения рассматривалось [243] как указание на то, что тетраэдральная конфигурация в воде менее четко выражена или менее часто встречается при более высоких температурах.

Одной из особенностей радиальных функций распределения (рис. 4.3), не согласующейся со строгой тетраэдральной конфигурацией, является отчетливый пик вблизи 3,5 Å (см. раздел 5).

Информация о структуре воды, полученная с помощью рентгенографических исследований, может быть суммирована следующим образом.

1. Усредненное по большим промежуткам времени (скажем, 10^{-8} с или более) распределение расстояний до соседних молекул от любой данной молекулы в жидкости не является случайным. Вблизи точки плавления распределение расстояний

существенно не случайно на расстоянии около 3 Å от данной молекулы, более случайно в области от 3 до 8 Å от молекулы и совершенно случайно за пределами 8 Å. Другими словами, за пределами 8 Å от данной молекулы другие молекулы могут находиться на любых расстояниях с равной вероятностью. При 200°С распределение расстояний случайно за пределами 6 Å.

2. Усредненные по большим промежуткам времени относительно большие концентрации молекул существуют на расстояниях приблизительно 2,9, 4,5—5,3 и 6,4—7,8 Å от каждой молекулы. Этот вывод согласуется с тетраэдральной конфигурацией молекул в жидкости. Реальная концентрация молекул вблизи 3,5 Å не может быть объяснена на основании строгой тетраэдральной конфигурации.

3. При усреднении по большим интервалам времени каждая молекула имеет четыре или, может быть, несколько большее число ближайших соседей.

4.2.2. Интерпретация радиальной функции распределения на основе V-структур. Радиальная функция распределения дает среднюю локальную плотность молекул на расстоянии $\bar{R}$ от центральной молекулы и является, таким образом, характеристикой D-структуры жидкости. Мы не можем знать структуры жидкой воды, имея только эту информацию. Прежде всего, радиальная функция распределения сама по себе ничего не говорит нам об угловом распределении соседних молекул. К счастью это обстоятельство не является решающим, потому что дополнение радиальной функции распределения сведениями о структуре льда и плотности воды свидетельствует о том, что тетраэдральная конфигурация является распространенной конфигурацией в жидкой воде. Более серьезное ограничение радиальной функции распределения состоит в том, что она не несет никакой информации о распределениях молекул вокруг центральной молекулы в течение коротких промежутков времени (т. е. ничего не говорит о V-структурах), кроме общих осредненных сведений.

Так как D-структура является пространственным усреднением всех локальных V-структур, которые одновременно присутствуют в жидкости (п. 4.1.1), многие авторы пытались объяснить радиальные функции распределения воды как усредненные радиальные функции распределения нескольких V-структур.

Рассмотрим четыре схемы разложения наблюдаемой радиальной функции распределения на компоненты локальных V-структур. Каждая из этих схем соответствует одной из моделей жидкой воды, рассматриваемых ниже, и поэтому излагаемое здесь будет также служить введением в наиболее известные модели воды. Следует подчеркнуть, что все четыре модели (и многие другие) в целом согласуются с рентгенографической картиной воды. Другие экспериментальные данные, типа дан-

ных, представленных в этом разделе, должны быть использованы для того, чтобы решить, какие из этих моделей соответствуют структуре реальной жидкости.

Смешанные модели. «Смешанная модель» описывает структуру воды в любой данный момент как смесь малого числа различных типов структур молекул воды. Тип структуры по терминологии, используемой нами, означает локальную V-структуру. В одной из смешанных моделей предполагается, что в любой данный момент присутствуют два вида молекул воды: молекулы в «кластерах» и мономерные, не соединенные водород-

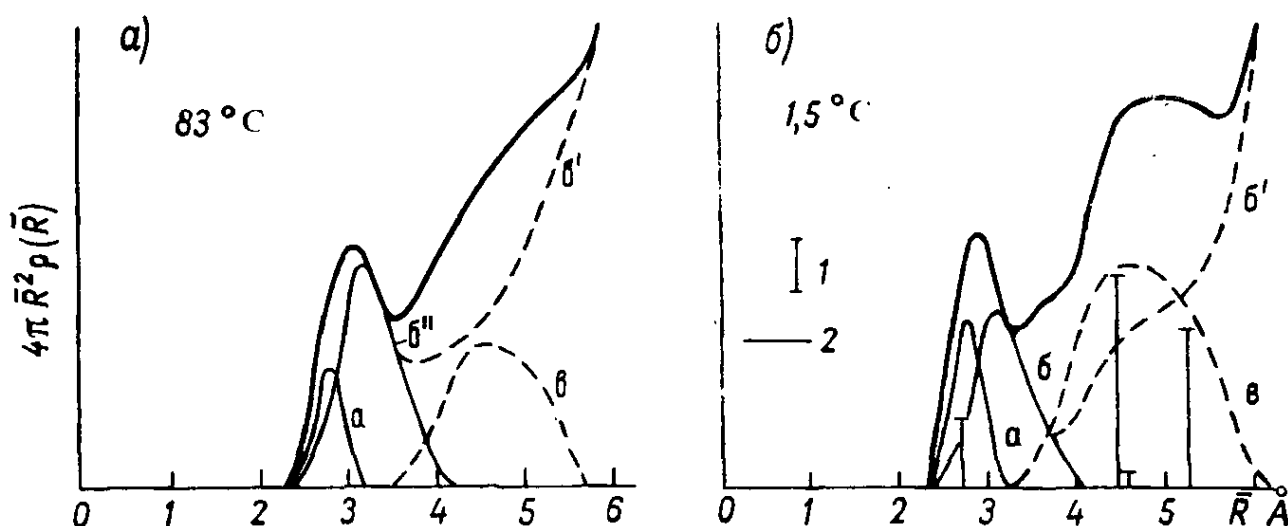


Рис. 4.5. Интерпретация радиальных кривых распределения воды на основе смешанной модели Немети и Шерага [252].

1 — положение и относительное число соседей во льду 1, 2 — экспериментальная кривая, заимствованная из работы [243].

ными связями молекулы. Молекулы в кластерах соединены водородными связями с четырьмя соседними молекулами. Кластеры непрерывно распадаются и образуются вновь, так что за длительный промежуток времени любая молекула воды имеет одинаковое среднее окружение.

Немети и Шерага [252] объяснили радиальные кривые распределения, полученные Морганом и Уэрреном [243], на основе смешанной модели. Они предположили, что первый пик экспериментальных кривых является суммой двух пиков (рис. 4.5): один пик (а), расположенный вблизи 2,76 Å, — вклад ближайших соседних молекул, соединенных водородными связями, другой пик (б), расположенный вблизи 3,2 Å, — вклад ближайших соседних молекул, не соединенных водородными связями. Кроме того, был выявлен пик в вблизи 5 Å, отнесенный ко вкладу вторичных соседних молекул, соединенных водородными связями. Остаточная площадь (кривая б'), получаемая вычитанием кривых а, б, в из экспериментальных кривых, была приписана вторичным соседям, не соединенным водородными связями. Площадь над пиком а была найдена на основании концентрации молекул, соединенных водородными связями,

предсказываемой теорией этих авторов. Пик *a* расположен на расстоянии, равном расстоянию между ближайшими соседними молекулами во льду I. Пик *b* был определен вычитанием пика *a* из первого пика экспериментальной кривой. Площадь под пиком *b* определена исходя из концентрации молекул, не соединенных водородными связями, предсказываемой теорией. Результаты применения двух методов были в хорошем согласии. Пик *b* имеет качественный характер.

Повышение температуры, согласно представлениям Немети и Шерага, увеличивает концентрацию молекул, не соединенных водородными связями. Это вызывает уширение первого пика экспериментальной кривой распределения и исчезновение V-структуры при больших значениях $\bar{R}$ (рис. 4.5). Применяя свою теорию к D_2O , Немети и Шерага [253] предсказали, что радиальная функция распределения D_2O будет почти идентична соответствующей функции H_2O . Это предсказание впоследствии получило подтверждение (см. рис. 4.4).

Модели пустот. Модели пустот являются специальным классом смешанных моделей, где предполагается, что молекулы одного типа должны образовывать сетки водородных связей, содержащие пустоты, в которых находятся молекулы другого типа, одиночные молекулы воды, не соединенные водородными связями.

Самойлов [313] объяснил радиальную функцию распределения на основе модели пустот. Его обоснование преимущества модели пустот по отношению к другим моделям включает сравнение (рис. 4.6) наблюдаемой радиальной функции распределения для «размягченного» кристалла льда. По данным рис. 4.6 видно, что вода имеет более высокую плотность соседних молекул, чем лед, на расстоянии около 3,5 Å. Самойлов также отметил, что каждая молекула во льду I находится на расстоянии 3,47 Å от шести «центров пустот» (см. рис. 3.1), соединяющихся друг с другом вдоль оси *c* и образующих открытые каналы (см. рис. 3.2). Существование как полостей во льду на расстоянии 3,5 Å от каждой молекулы, так и более высокой плотности молекул в воде, чем во льду, на расстоянии около 3,5 Å по предположению Самойлова означает, что жидкая вода сходна со льдом, но имеет молекулы в пустотах. По мере плавления льда [313] некоторые молекулы разрывают свои водородные связи с кристаллической решеткой и двигаются к соседним полостям. С помощью этих молекул, находящихся в пустотах, можно объяснить повышенную радиальную плотность вблизи 3,5 Å. Так как центры полостей находятся на расстоянии 2,94 Å от шести молекул решетки, пустотные молекулы вносят существенный вклад в первый пик кривой радиального распределения. Самойлов считает, что эта модель объясняет данные Моргана и Уэррена о том, что фактическое число ближайших

соседних молекул превышает четыре, даже если тетраэдральная конфигурация в жидкости частично нарушена.

Дэнфорд и Леви [74] и Нартен и другие [251] сделали многочисленные расчеты радиальных функций распределения с помощью модели пустот, сходной в некоторых отношениях с моделью Самойлова. Каркас в этой модели является кристаллической решеткой льда I, которая допускает анизотропное расширение с повышением температуры. Пустотные молекулы располагаются в полостях, но, в противоположность модели Самойлова, они ограничиваются осью третьего порядка. Отношение числа пустотных молекул к числу молекул в решетке выбирается таким, чтобы воспроизвести экспериментальную плотность. Используя три расстояния в модели, средние значения квадратных корней из изменений модельных расстояний и заселенности мест в каркасе и в полости как переменные параметры, авторы работ [74, 251] имели возможность вычислить радиальные функции распределения, которые оказались в хорошем согласии с экспериментом (рис. 4.3). При этом выяснилось, что заселенность мест в полости возрастает от 45% при 4°С до 57% при 200°С.

Модель пустот, очевидно, не согласуется с радиальным распределением для воды в модели «гидратной воды» (см. п. 5.2.1), предложенной Полингом [275].

Дэнфорд и Леви [74] показали, что радиальная плотность, предсказываемая этой моделью, несколько меньше, чем экспериментальная плотность в интервале $\bar{R}=2,8\div3,6$ Å, и значительно больше, чем в интервале $\bar{R}=3,6\div4,9$ Å. По-видимому, это

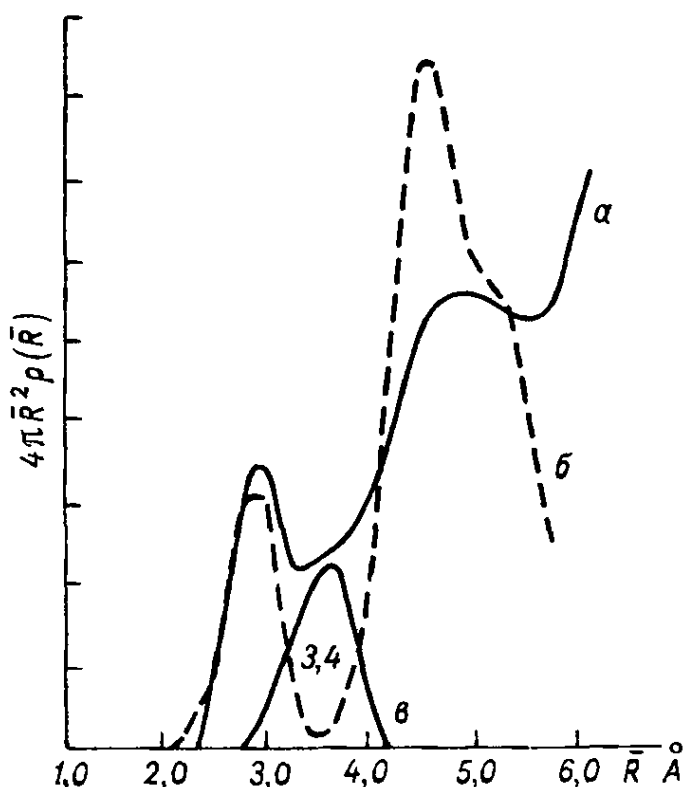


Рис. 4.6. Сравнение экспериментальной радиальной кривой распределения $4\pi\bar{R}^2\rho(\bar{R})$ воды при 1,5°С (а) с расчетным радиальным распределением «льдоподобного» расположения (б) [74].

Кривая *в* — разность кривых *а* и *б*. Кривая *б* относится к случаю четырех соседних молекул, расположенных в среднем на расстоянии 2,85 Å, 13 молекул, расположенных на расстоянии 4,50 Å, и 9 молекул, расположенных на расстоянии 5,3 Å. Это распределение соседей сходно с распределением их во льду I (см. табл. 4.1), за исключением расстояния до ближайших соседей, равного 2,85 Å, а не 2,76 Å. Каждая группа соседних молекул распределяется около ее среднего расстояния в гауссовой полосе, что соответствует колебаниям молекул около их средних положений.

только одна из тех работ, в которой предлагаемая модель воды обосновывается с помощью количественных методов и не согласуется с экспериментальной радиальной функцией распределения. Отметим, что хотя расчет и показывает, что модель Полинга не строго соответствует D-структуре воды, она может все же характеризовать одну из некоторых локальных V-структур, которые существуют в жидкости.

Модель искаженных водородных связей. Попл [288] разработал модель жидкой воды, в которой большинство водородных связей рассматриваются как искаженные, а не разорванные. Для того чтобы облегчить объяснение наблюдаемого радиального распределения на основе изгиба водородных связей, он предположил, что все молекулы в жидкой воде соединены водородными связями с четырьмя соседями и каждый из них находится на фиксированном расстоянии $\bar{R}_0$. В соответствии

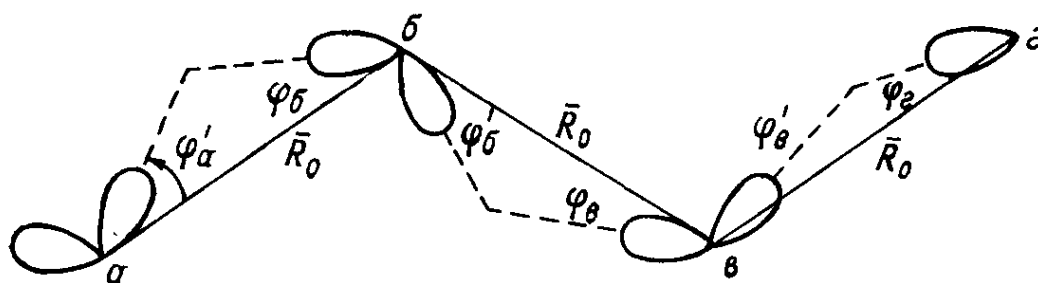


Рис. 4.7. Изгиб водородных связей в воде, согласно Поплу [288].

a — центральная молекула, b — ближайшая соседняя молекула, $в$ — вторичная соседняя молекула, $г$ — третичная соседняя молекула. Каждая доля изображает либо связь О—Н, либо неподеленную пару электронов, а углы φ_i характеризуют степень изгиба связи. Расстояние до ближайших соседей $\bar{R}_0$ постоянно.

с этим ближайшие соседи должны располагаться на расстоянии $\bar{R}_0$ от центральной молекулы. Но расстояния от центральной молекулы до вторичных (т. е. следующих за ближайшими соседями), третичных и еще более дальних соседей будут зависеть от степени изгиба водородной связи (рис. 4.7). В дальнейшем Попл предположил, что каждая молекула воды является строго тетраэдральной, так что все углы между направлениями связей О—Н и направлениями неподеленных пар равны $\cos^{-1}\left(-\frac{1}{3}\right)$. Водородная связь в модели Попла рассматривается неискаженной в том случае, если группа О—Н донорной молекулы воды и неподеленная пара, участвующая в образовании водородной связи, лежат вдоль линии кислород—кислород двух молекул. Другими словами, энергия изгиба водородной связи равна нулю, когда все углы $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ являются тетраэдральными, как в случае льда I. Когда направление неподеленной пары либо направление связи О—Н отклоняется от линии кислород—кислород на угол φ , водородная

связь искажается и энергия системы увеличивается на величину

$$\Delta U = k_{\varphi} (1 - \cos \varphi). \quad (4.2)$$

Величина k_{φ} в этом уравнении названа Поплом константой силы изгиба водородной связи (см. подраздел 5.3).

Попл рассматривал наблюдаемую радиальную функцию распределения в интервале $\bar{R} = 0 \div 6$ Å как сумму вкладов от ближайших, вторичных и третичных соседних молекул и получил выражения для этих вкладов, а затем нашел соответствие суммы вкладов с экспериментальными кривыми распределения [243]. При этом предполагалось, что четыре ближайшие соседние молекулы распределяются в гауссовой полосе при $R = R_0$ и выражение для их вклада содержит два параметра, определяющих положение и ширину распределения. Попл применил классическую статистическую механику и в некоторой степени аналитическую геометрию, чтобы получить выражения для вкладов от вторичных и третичных соседних молекул. Эти вклады зависят от отношения константы силы изгиба водородной связи к температуре и от числа вторичных и третичных соседних молекул в дополнение к положениям ближайших соседних молекул. Варьируя число соседних молекул, константы силы изгиба водородной связи и параметры гауссова распределения первичных соседей, Попл достиг хорошего соответствия с экспериментальными функциями распределения [243]. Наилучшее соответствие было получено со следующими значениями параметров: константа силы изгиба водородной связи $3,78 \cdot 10^{-13}$ эрг/рад², 11 вторичных и 22 третичные соседние молекулы, а среднее расстояние между ближайшими соседями равно 2,80 Å при 1,5° С и 2,95 Å при 83° С.

Из рис. 4.8 видно, что изгиб водородных связей приводит к тому, что вклады от вторичных и третичных соседних молекул более размыты, чем вклады от ближайших. Это означает, что различия возможных локальных V-структур в жидкой воде значительно больше, чем во льду. Отметим, что изгиб водородных связей позволяет некоторым вторичным и третичным соседним молекулам внедряться в области около центральной молекулы. В некоторых локальных V-структурах вторичные или третичные соседние молекулы расположены в пределах 3,0 Å от центральной молекулы. Этот факт объясняет две особенности наблюдаемых радиальных функций распределения.

1. Очевидно, число ближайших соседних молекул более четырех (см. табл. 4.1) может быть обусловлено суперпозицией хвостов распределений вторичных и третичных соседних молекул с распределением ближайших соседних молекул. При более высоких температурах (рис. 4.8 б) хвосты становятся более четко выраженными и кажущееся число ближайших соседей возрастает.

2. Более высокая плотность молекул в воде вблизи 3,5 Å

относительно плотности во льду (см. рис. 4.6) также обусловлена внедрением ближайших соседних молекул в области, отстоящие на расстояниях менее 4 Å от центральной молекулы.

Наконец, отметим, что модель Попла не объясняет малый пик, который имеется при 3,5 Å в радиальных функциях распределения [250]. Этот пик может быть объяснен с помощью модели, которая рассматривается ниже.

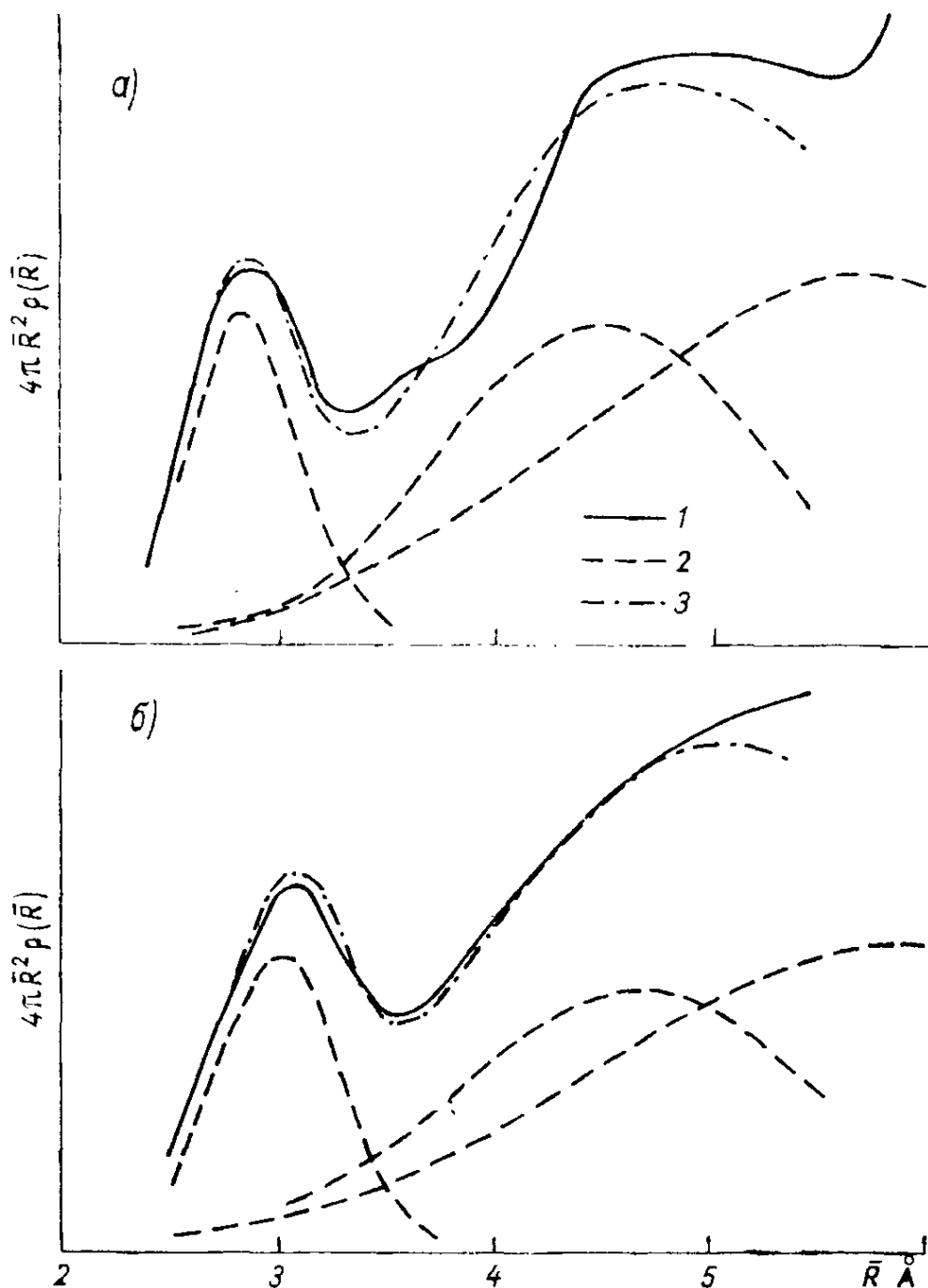


Рис. 4.8. Вклады в радиальную функцию распределения воды, вычисленные Поплом [288].

a — 1,5° С, *б* — 83° С. 1 — экспериментальные результаты Моргана и Уэзрена, 2 — расчетные вклады отдельных слоев соседних молекул, 3 — общий расчетный вклад.

Модель случайной сетки. Модель V-структуры воды, предложенная Берналом [22], может рассматриваться как обобщение модели искаженных водородных связей, где каждая молекула

воды соединена водородными связями с четырьмя другими молекулами, хотя связи могут быть в значительной мере искажены. Сцепленные четырьмя связями молекулы образуют вместо упорядоченной кристаллической решетки, характерной для льдов, нерегулярную сетку, состоящую из колец. Многие кольца содержат пять молекул, потому что угол связи Н—О—Н молекулы воды равен приблизительно 108° , т. е. углу пятичленного кольца. Однако другие кольца содержат 4, 6, 7 молекул и более. Радиальная функция распределения для случайной сетки колец в общем сходна с соответствующей функцией в модели изогнутых водородных связей, предложенной Поплом, но отличается тем, что случайная сетка будет приводить к появлению одного или, возможно, нескольких малых пиков у функции в промежутке между большими пиками около 2,9 и 4,5 Å. Эти малые пики будут обусловлены по крайней мере двумя типами конфигураций.

1. Четырехчленные кольца — кольца, формируемые молекулами воды, соединенными четырьмя водородными связями, найдены во льду VI (см. рис. 3.8). Расстояние кислород—кислород в молекулах, связанных водородными связями, в этих кольцах равно 2,8 Å. Это же расстояние в молекулах, не соединенных водородными связями, составляет 3,5 Å.

2. Совмещение двух шестичленных колец осуществляется таким изгибом водородных связей, чтобы молекулы, не соединенные водородными связями, удерживались в тесном контакте друг с другом. Такая конфигурация найдена во льду II, где каждая молекула имеет соседа, не соединенного водородной связью, на расстоянии 3,24 Å. Кроме того, каждая молекула имеет семь других соседей в интервале от 3,52 до 3,89 Å (табл. 4.1).

Бернал [22] сообщил, что грубое вычисление радиальной функции распределения для случайной сетки колец находится, в общем, в согласии с экспериментальными данными. Но он не привел сведений о расчетах, которые позволили бы установить, способна ли эта модель объяснить пик вблизи 3,50 Å на экспериментальных функциях распределения.

4.3. Термодинамические свойства¹

Рассмотрим некоторые наиболее важные термодинамические свойства жидкой воды и молекулярные движения и взаимо-

¹ Дорсей [86] составил обширную сводку термодинамических данных о воде. Позднее Стимсон [338] собрал точные данные о величинах c_p при атмосферном давлении. Оуэн и другие [268], Кеннеди и другие [188] и Келл и Уэллей [186] сообщили о дополнительных измерениях свойств P — V — T . Шарп [322] табулировал данные о свойствах P — V — T и функциях тепловой энергии в интервале температур 10—1000°С и давлений 1—250 000 бар, а Келл [185] дал выражения для точного определения свойств P — V — T при атмосферном давлении.

действия, объясняющие эти свойства, в том числе тепловую энергию и свойства $P-V-T$. В последнем случае приведем объяснение экспериментальных данных на основе моделей, которые были предложены для воды.

Конечно, невозможно получить сведения о V -структуре жидкости только с помощью одних термодинамических измерений. Это вызвано тем, что время, необходимое для типичного термодинамического измерения, значительно больше, чем интервал между диффузионными движениями молекул. Ранее уже была предложена структурная модель на основании других данных. Однако термодинамические свойства, связанные с этой моделью, могут быть вычислены методами статистической механики. Если же модель адекватно описывает жидкость и если расчеты выполняются строго, тогда вычисленные свойства должны согласоваться с экспериментальными данными. К сожалению, действительно строгие расчеты для молекулы воды еще невозможны, и поэтому ее термодинамические свойства в настоящее время не могут быть использованы для подтверждения какой-либо конкретной модели жидкой структуры (см. раздел 5).

4.3.1. Тепловая энергия. Температурные зависимости теплоемкости, энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса воды при давлении 1 атм показаны на рис. 3.12. При этом теплоемкость была определена прямым измерением, а другие величины — интегрированием соответствующих функций теплоемкости. Поскольку величина PV жидкой воды при давлении 1 атм меньше 0,0005 ккал/моль, внутренняя энергия и свободная энергия Гельмгольца этой фазы фактически равны соответственно энтальпии и свободной энергии Гиббса. Теплоемкость жидкой воды (см. п. 3.2.1) приблизительно в два раза больше, чем теплоемкость льда в точке плавления, и более чем в два раза превышает теплоемкость пара в точке кипения. Теплоемкость воды при постоянном объеме уменьшается приблизительно на 11% по мере нагревания от 0 до 100°С, в то время как теплоемкость воды при постоянном давлении изменяется менее чем на 1% в том же интервале температур, проходя через минимум вблизи 35°С (рис. 4.9).

Резкое увеличение энтальпии в точках плавления и кипения характеризует скрытую теплоту плавления и парообразования (см. табл. 3.7). Отметим, что внутренняя энергия плавления почти точно равна энтальпии плавления, но внутренняя энергия парообразования на 0,7 ккал/моль меньше, чем энтальпия парообразования, благодаря большому изменению объема при парообразовании.

Молекулярные основы тепловой энергии. Сравнение термодинамических свойств воды с соответствующими свойствами других жидкостей свидетельствует о том, что водородные связи оказывают большое влияние на свойства воды. Рассмотрим в каче-

стве примера теплоту парообразования. Молярные теплоты парообразования ряда родственных соединений H_2Te , H_2Se , H_2S уменьшаются с уменьшением молекулярного веса. Следовало бы ожидать, что H_2O , являющаяся следующим соединением в этом ряду, будет иметь даже меньшую теплоту парообразования, чем H_2S . Однако H_2O имеет теплоту парообразования, превышающую более чем в два раза теплоту парообра-

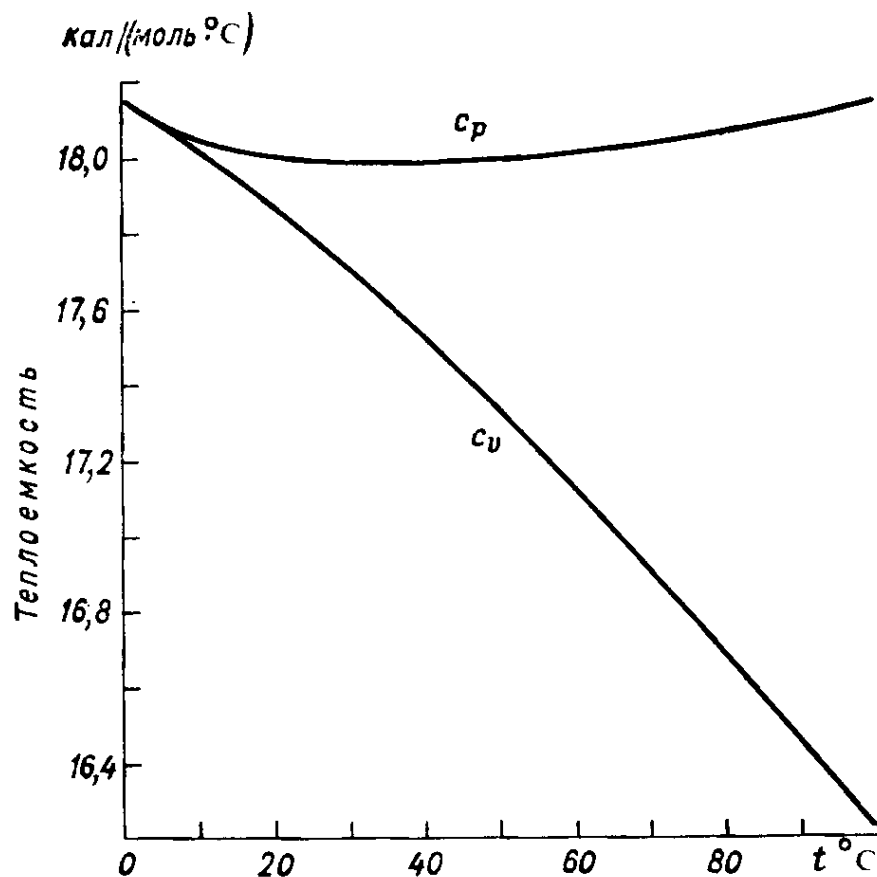


Рис. 4.9. Зависимость теплоемкости при постоянном объеме c_v и постоянном давлении c_p воды при давлении 1 атм. Значения c_p были пересчитаны исходя из значений, приведенных Стимсом (1955), с учетом того, что молекулярный вес воды равен 18,01534, а 1 джоуль = 0,23895 кал. Значения c_v вычислялись с помощью термодинамического соотношения $c_v = c_p - TV\beta^2/\gamma_T$ с использованием значений c_p на этом графике вместе с данными рис. 4.13—4.15.

зования H_2S . Естественно, это показывает, что силы сцепления между молекулами воды довольно большие. Наиболее вероятной причиной повышенной энергии связи воды являются водородные связи между молекулами в жидкости. Наличие в воде водородных связей позволяет также качественно объяснить необычные значения других термодинамических свойств, включая точки плавления и кипения и теплоемкость (см. также [93, 276]).

Некоторый прогресс в направлении количественного объяснения термодинамических свойств воды, в частности теплоемкости и связанных с ней функций тепловой энергии, наметился

в последние годы. Основой для этого служит концепция конфигурационных вкладов в термодинамические свойства¹. Эти вклады появляются, когда структура фазы изменяется в зависимости от температуры или давления. Например, каждая молекула в фазе может существовать с двумя координационными числами, одно из которых является преобладающим при низкой температуре, другое — при высокой температуре. Такие структурные изменения сопровождаются изменениями энергии, вносящими вклады в теплоемкость и сжимаемость. Так как кристаллическая структура льда не зависит от температуры, конфигурационный вклад в его теплоемкость отсутствует (в смысле, определенном здесь). Повышение температуры льда увеличивает его энергию через возбуждение межмолекулярных колебаний. Когда жидкая вода нагревается, имеет место сходное возбуждение колебаний, но оно может объяснить только примерно половину теплоемкости воды. Остальная часть тепловой энергии, необходимая для нагревания воды, должна быть восполнена за счет изменения структуры жидкости, т. е. путем разрыва и деформации водородных связей, изменения координационных чисел и т. д. Действительно, из радиальной функции распределения (п. 4.2.1) известно, что такие изменения наблюдаются, когда вода нагревается. Эта функция зависит от температуры, указывая на то, что средние относительные положения молекул воды изменяются в процессе нагревания. Конечно, это означает, что потенциальная энергия, связанная с взаимодействиями молекул воды, зависит от температуры. Назовем вклад в теплоемкость, обусловленный этим процессом, конфигурационной теплоемкостью. Если вклад, происходящий от возбуждения механических степеней свободы, считать колебательной теплоемкостью, то наблюдаемую теплоемкость можно выразить в виде

$$C_{v \text{ набл}} = C_{v \text{ кол}} + C_{v \text{ конфиг}} \quad (4.3)$$

Точно так же внутренняя энергия, коэффициент расширения и сжимаемость жидкости могут быть выражены как сумма колебательного и конфигурационного вкладов.

В данном контексте термин «колебательный» может ввести в заблуждение, так как степени свободы, которые вносят вклад в величину $C_{v \text{ кол}}$, могут быть как вращательными и трансляционными, так и колебательными. Например, в паре при температуре около 100°C увеличение кинетической энергии молекулярного вращения и трансляции дает вклад по $\frac{3}{2} R$ в теплоемкость, а их общий вклад $3R = 5,95 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ \text{C})$. Эта величина лишь

¹ Концепция конфигурационных вкладов в термодинамические свойства обсуждалась Берналом [21], Кауцманом [181] и рядом других авторов. Дэвис и Литовитц [80] рассмотрели возможные величины конфигурационных вкладов (названные ими релаксационными вкладами) в термодинамические свойства воды.

незначительно меньше, чем наблюдаемая величина c_v пара при 100°C , равная $6,2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$ (рис. 4.10). Таким образом, изменения потенциальной энергии молекул в зависимости от температуры вносят очень небольшой вклад в значения c_v . Во вся-

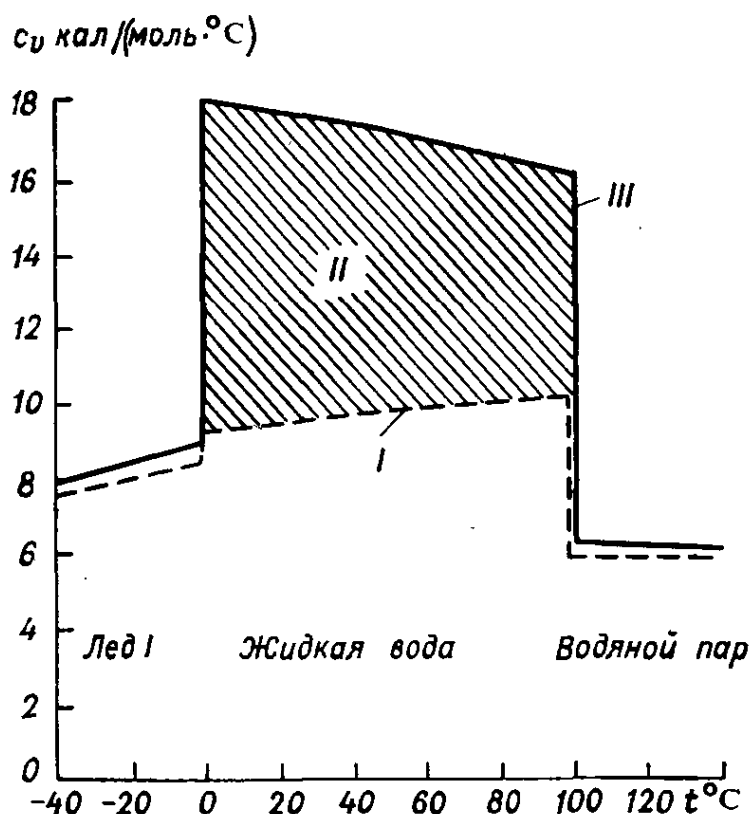


Рис. 4.10. Разделение экспериментальной теплоемкости H_2O на колебательный (I) и конфигурационный (II) вклады. Колебательный вклад вычисляется согласно описанию в тексте; конфигурационный вклад является разностью между экспериментальным значением теплоемкости (III) и колебательным вкладом. Расчет колебательного вклада для жидкой фазы приводится на стр. 176. Для температур в интервале $100\text{—}140^\circ\text{C}$ данные взяты у Дорсея [86], для температур в интервале $0\text{—}100^\circ\text{C}$ — из рис. 4.9, а для температур от -40 до 0°C — работы Джэаку и Стоута. Экспериментальная кривая от -40 до 0°C соответствует фактической величине c_p , которая, вероятно, на несколько десятых $\text{кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$ больше, чем величина c_v .

ком случае, если расширить наше понимание термина «колебательный» настолько, чтобы учесть вращательные и трансляционные степени свободы, тогда теплоемкость пара, подобно теплоемкости льда, станет колебательной.

Простой расчет подтверждает, что теплоемкость льда имеет в основном колебательный характер. Предположим, что один моль льда испытывает $6N$ мод межмолекулярных колебаний

($3N$ заторможенных трансляций и $3N$ либраций). Если далее принять, что частоты обоих типов мод распределены в спектре, имеющем характеристические дебаевские частоты ν_T и ν_L , температурная зависимость c_v может быть легко вычислена из таблиц, например [282]). Допустим, что $\nu_T = 200 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_L = 800 \text{ см}^{-1}$, т. е. возьмем частоты вблизи максимумов ν_T и ν_L полос поглощения во льду (см. п. 3.5.1 и рис. 4.10). Ясно, что хотя эта модель является слишком упрощенной, чтобы характеризовать колебания решетки льда достаточно точно, вычисленная по ней теплоемкость согласуется довольно хорошо с экспериментом, указывая на то, что наибольшая часть теплоемкости льда имеет колебательную природу.

В противоположность теплоемкостям льда и пара, теплоемкость жидкой воды слишком большая, чтобы быть обусловленной целиком тепловым возбуждением механических степеней свободы. Это видно из следующего простого расчета. Хорошо известно, что каждая полностью возбужденная мода колебания вносит вклад R в теплоемкость (см., например, [183]). Если каждая молекула в жидкой воде участвует в шести модах решеточных колебаний (три заторможенных трансляции и три либрации) (см. п. 4.7.3), тогда максимум теплоемкости жидкости, обусловленной колебаниями, составит $6R = 11,9 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$, или только $2/3$ наблюдаемой теплоемкости. Действительно, теплоемкость, обусловленная колебаниями, определенно меньше $6R$, так как либрационные моды не полностью возбуждаются при комнатной температуре. Более того, если некоторые молекулы претерпевают свободное вращение и трансляцию вместо либраций и заторможенных трансляций, максимальная теплоемкость будет меньше, так как вращательные и трансляционные движения вместе могут внести максимальный вклад $3R$ в теплоемкость.

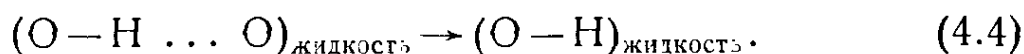
Ясно, что конфигурационный вклад в теплоемкость жидкой воды имеет тот же порядок величины, что и колебательный вклад, и обуславливает заметное увеличение теплоемкости в точке плавления. Он, несомненно, связан с искажением и, может быть, с разрывом водородных связей. Имея это в виду, рассмотрим теперь, как различные модели структуры воды объясняют наблюдаемую теплоемкость и связанные с ней свойства.

Интерпретация в терминах разрыва водородных связей. Одно из объяснений тепловой энергии воды основывается на предположении, что нагревание разрывает водородные связи. Модели, использующие эту интерпретацию, — это те модели, которые относятся к смешанным или пустотным моделям воды (см. [113, 134, 229, 252, 253]). Хотя эти исследования отличаются по специфике моделей, предложенных для жидкой структуры, все они предполагают, что тепловая энергия определяется равновесием типа $\text{O}—\text{H} \dots \text{O} \rightleftharpoons \text{O}—\text{H} + \text{O}$, для которого ΔH_0 является положительной величиной. Таким образом, по мере того как температура повышается, это равновесие сдвигается направо и кон-

фигурационная потенциальная энергия системы увеличивается.

Два параметра являются общими для большинства этих исследований — энергия, необходимая для разрыва водородной связи, и доля разорванных водородных связей в жидкости при данной температуре. Прокомментируем эти параметры и рассмотрим их значения (см. раздел 5). Мы найдем, что соответствующая интерпретация тепловой энергии воды может быть дана на основе разорванных водородных связей при условии, что математическая модель является достаточно гибкой в способе согласования параметров.

Обычный смысл выражения «энергия водородной связи в жидкой воде» подразумевает энергию, необходимую для того, чтобы превратить группу $O-H$, соединенную водородной связью в жидкости, в группу, не соединенную водородной связью в жидкости:



Обозначим эту энергию через $E_{\text{в.с.}-\text{ж}}$. Проблема определения $E_{\text{в.с.}-\text{ж}}$ сходна с проблемой расчета энергии водородной связи во льду в соответствии с определением 4 (п. 3.6.1). Основная трудность состоит в том, что группа $O-H$, не соединенная водородной связью в жидкости, еще взаимодействует с соседними молекулами с помощью дисперсионных и других сил и энергия этих взаимодействий не может быть вычислена каким-либо прямым способом. В самом деле, вероятно, что энергия этой реакции зависит от температуры и давления, так как энергия водородной связи чувствительна к окружению связи (см. п. 3.6.3). Различные методы были использованы для вычисления $E_{\text{в.с.}-\text{ж}}$, и полученные величины находились в широком интервале значений (табл. 4.2). Каждый метод строился на операционном определении $E_{\text{в.с.}-\text{ж}}$. Поэтому нет ничего неожиданного в том, что получены различные значения искомых величин (табл. 4.2) и не ясно, соответствует ли какая-либо из них энергии реакции, выражаемой уравнением (4.4).

При каждой температуре доля разорванных водородных связей является вторым параметром, общим для некоторых интерпретаций тепловой энергии, основанных на смешанной модели и на модели пустот. Вычисления этого параметра также приводят к широкому интервалу его значений. Например, сводка его величин для 0°C (Фалк и Форд [104]) включает восемнадцать значений, которые изменяются от 0,02 до 0,72 (рис. 4.11). Вычисления Немети, Шерага, Гаггиса и других основаны на термодинамических данных, вычисления Грьётгейма и Круг-Мое — на данных о молярном объеме, а Уэлрафена [370] — на интенсивности ν_T -полосы (см. п. 4.7.1) в рамановском спектре. Гаггис и другие приравнивали почти всю энергию парообразования энергии разрыва водородных связей. Таким образом, они нашли меньшее количество разорванных связей в жидкости по сравнению

Таблица 4.2

Расчетные значения энергии водородной связи в жидкой воде $E_{в. с. — ж}$

$E_{в. с. — ж}$ ккал/моль водородных связей	Метод вычисления	Автор
1,3	Соответствие термодинамических функций, полученных с помощью модели, с экспериментальными величинами	Немети и Шерага [252]
1,5	То же	Немети и Шерага [253] для жидкой D_2O
1,3—2,6	По зависимости молярного объема от температуры и с помощью модели жидкости	Грьётгейм и Круг-Мое [134]
2,4	По температурной зависимости обертонов в области ИК-спектра	Уорлей и Клотц [400]
2,5	По температурной зависимости несвязанной валентной полосы $O—D$ в рамановском спектре (п. 4.7.2)	Уэлрафен [374]
2,8	По температурной зависимости интенсивности ν_T -полосы в рамановском спектре (см. п. 4.7.1)	Уэлрафен [370]
3,4	По термодинамическим свойствам смесей перекись водорода—вода и с помощью вспомогательных предположений	Скэтчард и другие [315]
4,5	На основании определения 3 п. 3.6.1	Гаггис и другие [140], Полинг [274]

с другими авторами, которые объясняли большую часть энергии парообразования нарушением других взаимодействий.

Даже спектроскопические расчеты доли разорванных водородных связей дают широкий интервал значений этой величины. Уэлрафен [370] по интенсивности ν_T -полосы подсчитал, что свыше 80% водородных связей разрываются при 65°C, в то время как Уэлл и Горниг [368] оценили по интенсивности ν_r -полосы, что менее 5% водородных связей разрываются при той же температуре. Эти и другие спектроскопические исследования обсуждаются в подразделе 4.7.

Различия в результатах вычислений как $E_{в. с. — ж}$, так и доли разорванных связей в жидкости могут иметь отношение к природе потенциальной энергии поверхности взаимодействия молекул воды. Форма этой поверхности может быть такой, что понятие «разорванная водородная связь» не является полезным для описания взаимодействий молекул воды в чистой жидкости (см. п. 4.8.1).

Объяснение в терминах искажений водородной связи. Поскольку были предложены различные модели, представляющие воду как нерегулярную сетку молекул, соединенных искажен-

ными водородными связями, важно выяснить, может ли какая-либо из этих моделей объяснить тепловую энергию жидкости. Простой расчет свидетельствует о том, что имеются модели, которые позволяют это сделать. На первом этапе этого расчета вычисляются колебательная теплоемкость и внутренняя колебательная энергия воды. Вычитанием внутренней колебательной энергии из экспериментальной тепловой энергии получаем конфигурационный вклад в энергию. Далее, если частота валент-

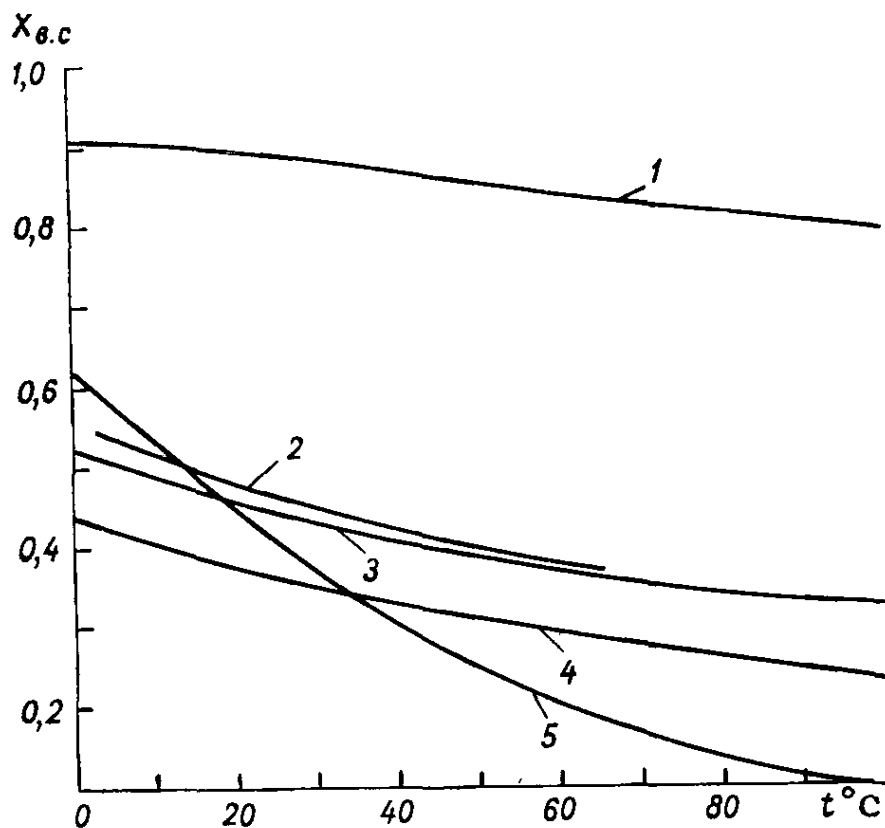


Рис. 4.11. Некоторые расчеты доли неповрежденных водородных связей в воде $X_{в.с}$ как функции температуры.

1 — Гаггис и другие [140], 2 — D_2O , Немети и Шерага [253], 3 — H_2O , Немети и Шерага [252], 4 — Грьётгейм и Круг-Мое [134], 5 — Уэлафен [370].

ного колебания O—H молекул воды используется как показатель энергии водородной связи, то искажения водородных связей будут объяснять конфигурационную энергию.

Колебательная теплоемкость жидкой воды вычисляется точно так же, как льда. Мы снова предполагаем, что сетка молекул воды, соединенных водородными связями, испытывает $6N$ мод колебаний и что эти моды распределяются в двух дебаевских спектрах, имеющих характеристические частоты 654 и 168 $см^{-1}$. Частота 654 $см^{-1}$ получается умножением частоты, используемой в расчете для льда, на отношение экспериментальных частот ИК-поглощения ν_d -полосы в воде и во льду I (см. подразделы 3.5 и 4.7). Частота 168 $см^{-1}$ появляется в результате умножения частоты 200 $см^{-1}$, используемой в расчете для

льда, на наблюдаемые ИК-частоты ν_T -полосы. Используя эти частоты, находим колебательный вклад в величину c_v жидкости (см. рис. 4.10). Отметим, что значение $c_{v \text{ кол}}$ для жидкой воды несколько больше, чем для льда. Водородные связи легче искажаются в жидкости, и, следовательно, колеблющиеся молекулы поглощают больше тепловой энергии, чем молекулы H_2O во льду.

Разность между наблюдаемой и колебательной теплоемкостью есть конфигурационная теплоемкость, которая в рассматриваемой нами модели обусловлена увеличением искажения во-

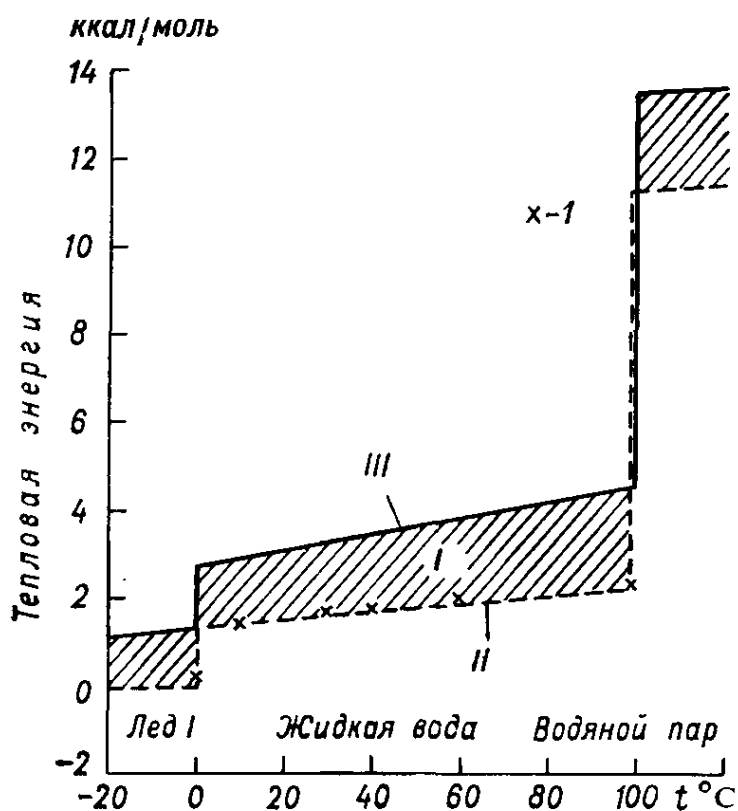


Рис. 4.12. Разделение наблюдаемой тепловой энергии воды на колебательный (I) и конфигурационный (II) вклады. Колебательный вклад был вычислен согласно описанию в тексте, а конфигурационный вклад — вычитанием колебательной энергии из наблюдаемой тепловой энергии. Спектроскопические данные для льда и жидкой воды получены Фалком и Фордом [104] и Бенедиктом и другими [19]. III — экспериментальная энергия. I — конфигурационная энергия, вычисленная с помощью уравнения (4.5) и экспериментальной валентной частоты связи О—Н. Валентная частота О—Н жидкой воды при 0°С вычислена путем экстраполяции данных Фалка и Форда.

дородных связей по мере того, как вода нагревается. Например, при 0°С величина $c_{v \text{ конфиг}}$ составляет приблизительно 50% $c_{v \text{ набл}}$ и уменьшается почти до 35% при 100°С. Эти значения приблизительно сходны со значениями конфигурационной теплоемкости, найденными с помощью смешанной модели воды [80].

Вычисленные колебательные вклады в тепловую энергию льда и жидкой воды, основанные на дебаевском спектре с такими же характеристическими частотами, которые использовались при вычислениях теплоемкости, показаны на рис. 4.12. Колебательный вклад в энергию водяного пара равен вычисленной кинетической энергии молекулярного вращения и трансляции, т. е. $3RT$. Как и в случае теплоемкости, конфигурационный вклад получается вычитанием колебательного вклада из экспериментального значения этой величины. На основании этого расчета конфигурационная энергия составляет приблизительно 50% наблюдаемой энергии в интервале температур от 0 до 100°С.

Вопрос, который необходимо теперь рассмотреть, заключается в том, могут ли искажения водородных связей объяснить конфигурационную энергию. При наличии точной потенциальной функции искажения водородных связей можно было бы ответить на этот вопрос прямо, а при ее отсутствии можно получить лишь предварительный ответ, используя частоты валентного колебания О—Н как показатель силы водородной связи. По данным спектроскопических исследований известно, что, когда группа О—Н образует водородную связь, ее валентная частота уменьшается и что более сильным водородным связям соответствуют более значительные уменьшения частоты. Соотношения типа

$$-\Delta H^0 \text{ (ккал/моль)} = C \Delta \nu_{\text{O-H}} \text{ (см}^{-1}\text{)} + K \quad (4.5)$$

(где C и K константы) были предложены для объяснения сдвига валентной частоты $\Delta \nu_{\text{O-H}}$ при образовании водородной связи с энергией ΔH^0 . Синг и другие [326] нашли, например, что уравнение (4.5) с $C=0,010$ и $K=2,37$ разумно согласуется с данными для 97 производных фенола, соединенных водородными связями.

Для жидкой воды Уэлл и Горниг [368] предположили, что частота максимума несвязанной¹ валентной полосы группы ОН является характеристикой средней энергии водородной связи, так как более искаженные водородные связи имеют более высокие частоты. Если это предположение корректно и если конфигурационная энергия обусловлена искажениями водородных связей, появляется возможность связать частоту максимума несвязанной валентной полосы О—Н с конфигурационной энергией. Такая корреляция возможна при использовании уравнения (4.5). Величина $\Delta \nu_{\text{O-H}}$ в уравнении (4.5) определяется как разность частоты валентных колебаний группы О—Н пареообразного раствора НДО (3707 см^{-1}) и частоты, соответствующей максимуму несвязанной валентной полосы О—Н в жидкой воде или во льду. Величина ΔH^0 находится как разность конфигурационных энергий (на моль водородных связей) водяного пара при 100°C и жидкой воды или льда при более низкой температуре. При значении $C=0,007$ и $K=2,70$ конфигурационная энергия, вычисленная с помощью уравнения (4.5), хорошо согласуется с конфигурационной энергией, найденной выше для всех трех фаз воды (рис. 4.12). Это соответствие свидетельствует о том, что конфигурационная энергия воды может быть объяснена исходя из увеличения искажения водородных связей по мере нагревания жидкости. Таким образом, по-видимому, модель, описывающая воду как сетку искаженных водородных связей, не находится в противоречии с наблюдаемой величиной тепловой энергии воды.

¹ Этот термин был определен в п. 3.5.1. Работа Уэлла и Горнига будет обсуждена в п. 4.7.2.

4.3.2. Соотношения давление—объем—температура. Молярный объем H_2O как функция температуры при атмосферном давлении вместе с молярными объемами некоторых других изо-

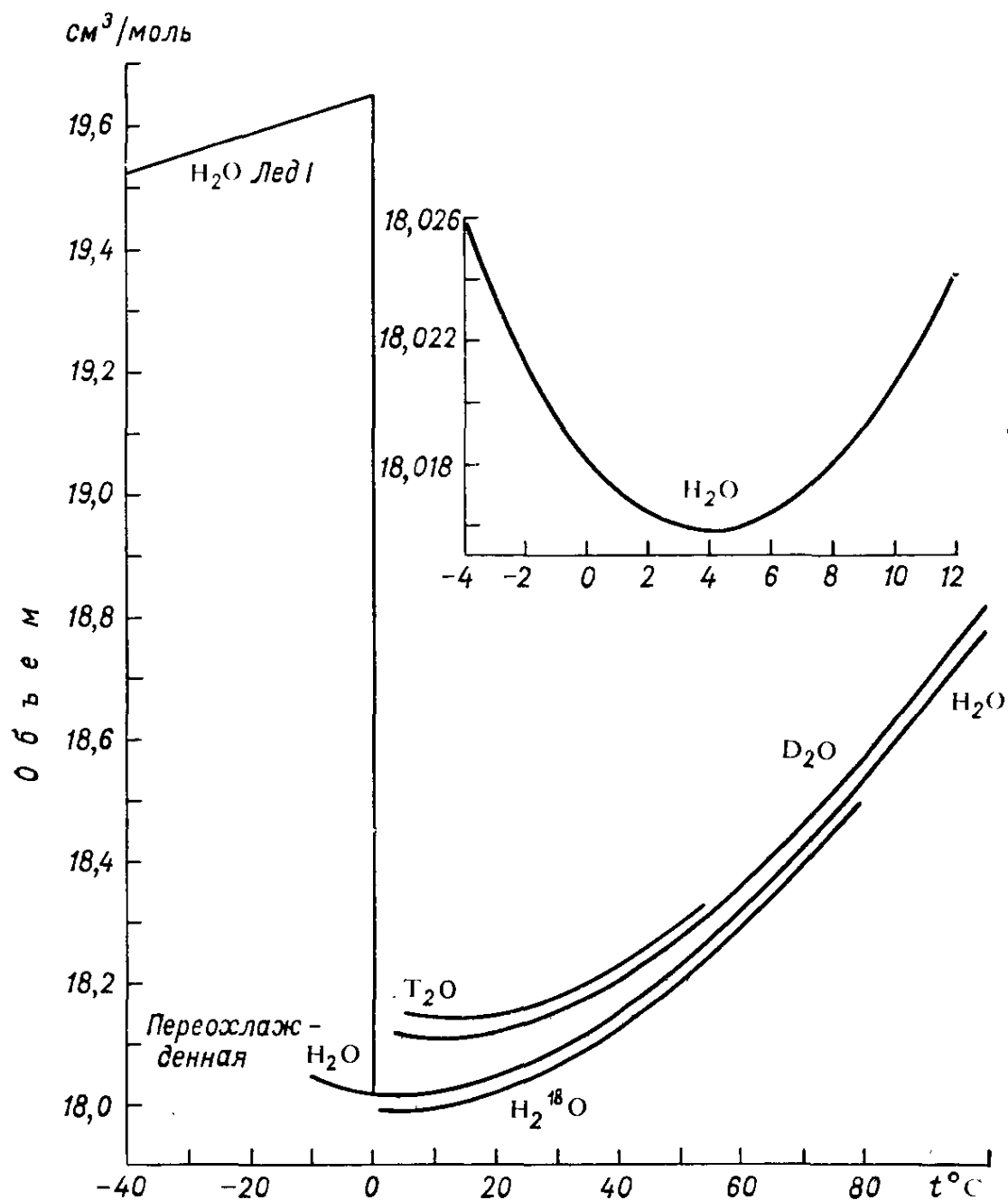


Рис. 4.13. Молярные объемы льда I из H_2O и четырех изотопов жидкой воды при давлении 1 атм. Вставка — увеличенное изображение кривой для жидкой H_2O в интервале температур от -4 до 12°C . Данные для льда I взяты из табл. 3.10. Кривые для жидкости вычислялись с помощью уравнения (4.6). Использовались следующие значения молекулярного веса: H_2O 18,0153, D_2O 20,028, H_2^{18}O 20,015, T_2O 22,04.

топов воды показан на рис. 4.13. При плавлении молярный объем льда из H_2O уменьшается на 8,3% (до $18,0182 \text{ см}^3$). По мере возрастания температуры молярный объем жидкости продолжает падать, достигая $10,0158 \text{ см}^3$ при 4°C , а затем постепенно увеличивается до $18,798 \text{ см}^3$ в точке кипения. Отметим, что

уменьшение этого объема между температурами 0 и 4°С составляет только 0,013% объема при 4°С и лишь 0,31% при увеличении температуры от 4 до 100°С. Молярный объем жидкой D₂O проходит через минимальное значение 18,1082 см³ при температуре около 11,2°С.

Некоторые авторы сообщали, что температурная зависимость молярного объема воды показывает резкие изменения наклона или «петли». Например, Лаверне и Дрост-Хансен [211] провели статистический анализ точных измерений плотности, выполненных Чаппиусом, и пришли к выводу [89], «что данные, рассмат-

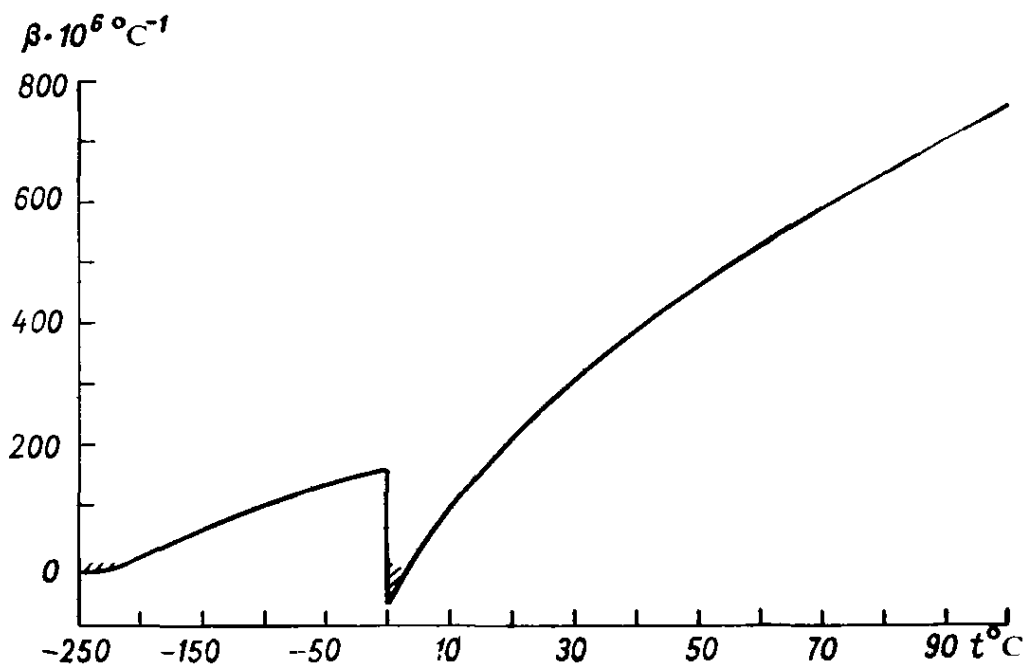


Рис. 4.14. Коэффициент теплового расширения при постоянном давлении β льда I и жидкой воды при давлении 1 атм. Заштрихован участок отрицательных значений β . Ось температуры сокращена ниже 0°С. Данные для льда I взяты из табл. 3.10 и из работы [75], а для жидкой воды — из обзора [185].

риваемые в интервале приблизительно от 5 до 41°С, могут быть, по-видимому, лучше представлены тремя отчетливо различными сегментами кривых», чем одной кривой. О другой петле при 50,5°С было сообщено Антоноффом и Конаном [2]. Они измерили удельный объем воды через каждые 0,25°С в интервале температур 47,5—52,0°С. Оказалось, что он имеет гладкий ход вплоть до 1% на моль. Фалк и Келл [105] изучили несколько установленных «петель», включая и упомянутые здесь петли, и пришли к выводу, что размеры известных петель были во всех случаях сравнимы с ошибкой измерений.

Производные молярного объема по температуре и давлению входят в выражения коэффициентов теплового расширения и сжимаемости. Изобарный коэффициент теплового расширения $\beta = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (рис. 4.14) имеет отрицательное значение в интервале температур 0—4°С, где вода сжимается с повышением

температуры, и положителен при температуре выше 4° С. Кроме того, наблюдается область отрицательного теплового расширения льда ниже 63 К. Изотермический коэффициент сжимаемости $\gamma_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (рис. 4.15) уменьшается по мере нагревания воды от 0° С и проходит через минимум при температуре 46° С, а затем возрастает.

Келл [185] нашел соответствие между математическими функциями и наилучшими имеющимися данными $P - V - T$

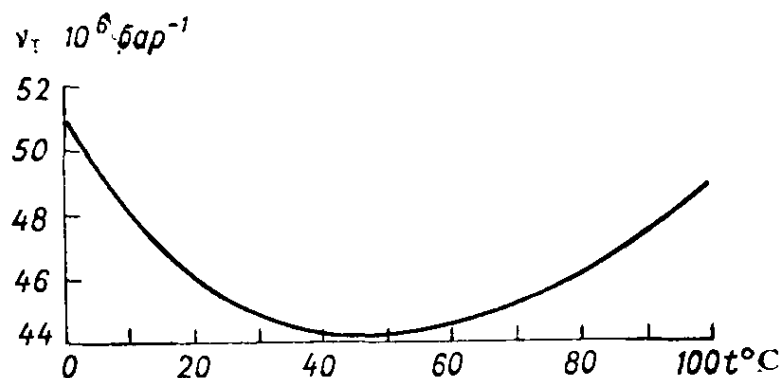


Рис. 4.15. Коэффициент изотермической сжимаемости γ_T жидкой воды при давлении 1 атм [185].

для воды при давлении 1 атм. Для выражения зависимости плотности от температуры он использовал уравнение

$$\rho_0 = \frac{\sum_{n=0}^5 a_n t^n}{1 + b_1 t}. \quad (4.6)$$

Коэффициенты, дающие оптимальное соответствие с данными для H_2O , D_2O , $H_2^{18}O$, $D_2^{18}O$ и T_2O , приведены в табл. 4.3. Стандартная ошибка уравнения (4.6) меньше точности вычисления самих данных.

Для изотермической сжимаемости при атмосферном давлении Келл [185] и Келл и Уэллей [186] использовали степенной ряд

$$\gamma_T = \left(\sum_{n=0}^5 c_n t^n \right) \cdot 10^{-6}, \quad (4.7)$$

где

$$c_0 = 50,9804, \quad c_1 = -0,374957, \quad c_2 = 7,21324 \cdot 10^{-3}, \\ c_3 = -64,1785 \cdot 10^{-6}, \quad c_4 = 0,34302 \cdot 10^{-6}, \quad c_5 = -0,684212 \cdot 10^{-9}.$$

Это выражение характеризует данные при температурах от 0 до 150° С с точностью $0,04 \cdot 10^{-6}$ бар $^{-1}$.

Отрицательное тепловое расширение воды в интервале температур от 0 до 4° С и уменьшение сжимаемости в интервале температур от 0 до 46° С являются аномалиями, так как

Таблица 4.3

Коэффициенты, характеризующие плотность воды в соответствии с уравнением (4.6), и свойства членов, составляющих это уравнение [185]

Коэффициент, г/см ⁻³	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ ¹⁸ O	T ₂ O
a_0	0,9998396	1,104690	1,112333	1,215371	1,21293
$10^3 a_1$	18,224944	20,09315	13,92547	18,61961	11,7499
$10^6 a_2$	-7,922210	-9,24227	-8,81358	-10,70052	-11,612
$10^9 a_3$	-55,44846	-55,9509	-22,8730	-35,1257	
$10^{12} a_4$	149,7562	79,9512			
$10^{15} a_5$	-393,2952				
$10^3 b_1$	18,159725	17,96190	12,44953	15,08867	9,4144
Область изменения функции, °C	0—150	3,5—100	1—79	3,5—72	5—54
Точность вычисленных данных, %/моль	0,5—20	10	50	100	200
Температура, соответствующая максимуму плотности, °C	3,984	11,185	4,211	11,438	13,403
Максимум плотности, г/см ⁻³	0,999972	1,10600	1,11249	1,21688	1,21501

сжимаемости и объемы других жидкостей увеличиваются монотонно по мере их нагревания. Бриджмен [41, 42] показал, что эти аномалии исчезают при сжатии воды. Минимум сжимаемости вблизи температур 50°C становится менее выраженным при прикладывании давления и исчезает совсем примерно при 3000 атм. Поведение объема воды при температуре около 0°C является более сложным (рис. 4.16 а). Самый верхний график зависимости объема воды от температуры соответствует давлению, близкому к атмосферному, и показывает хорошо известный минимум при 4°C . При увеличении давления до 1000 кг/см^2 минимум сжимаемости смещается к более низким температурам. При давлении 1500 кг/см^2 дополнительно к минимуму при -4°C появляется максимум вблизи -10°C . При давлении 2500 кг/см^2 минимум и максимум сжимаемости совмещаются в точке перегиба, а при еще более высоких давлениях объем увеличивается плавно с изменением температуры. Таким образом, при высоком давлении молярный объем воды ведет себя подобно молярному объему большинства жидкостей.

Зависимость теплового расширения воды от давления также является сложной (рис. 4.16 б). При 0°C коэффициент теплового расширения увеличивается по мере сжатия воды до 4000 кг/см^2 , но при дальнейшем сжатии уменьшается. Тепловое расширение почти не зависит от давления при температуре 40°C . При более высоких температурах оно уменьшается с повышением давления, как и тепловое расширение большинства веществ. Бриджмен, резюмируя влияние сжатия на термодинамические свойства воды, сказал, что вода становится «нормальной жидкостью» при высоком давлении.

Молекулярные основы свойств P — V — T . Основываясь на данных о плотности воды и о структуре льда I, Бернал и Фаулер [23] предположили, что вода должна иметь более открытую структуру, чем неупорядоченные, плотно упакованные структуры простых жидкостей, таких, как аргон и неон. Они отметили, что межмолекулярное расстояние молекул воды во льду I составляет около $2,8\text{ \AA}$, что соответствует «молекулярному радиусу» приблизительно $1,4\text{ \AA}$. Неупорядоченный, плотно упакованный ансамбль молекул с радиусом $1,4\text{ \AA}$ будет иметь плотность $1,84\text{ г/мл}$. Следовательно, для объяснения наблюдаемой плотности воды, равной $1,0\text{ г/мл}$, надо исходить из предположений, что либо жидкая вода является плотно упакованной жидкостью, в которой эффективный молекулярный радиус увеличивается от $1,4\text{ \AA}$ во льду до $1,72\text{ \AA}$ в воде, либо укладка молекул имеет значительно более открытый характер в воде, чем в плотно упакованных жидкостях. Бернал и Фаулер исходя из рентгенографической картины воды вынуждены были отказаться от первого предположения (см. п. 4.2.1). Как отмечалось выше, они приписали относительно открытую структуру воды наличию широко распространенной четверной координации молекул в жидкости.

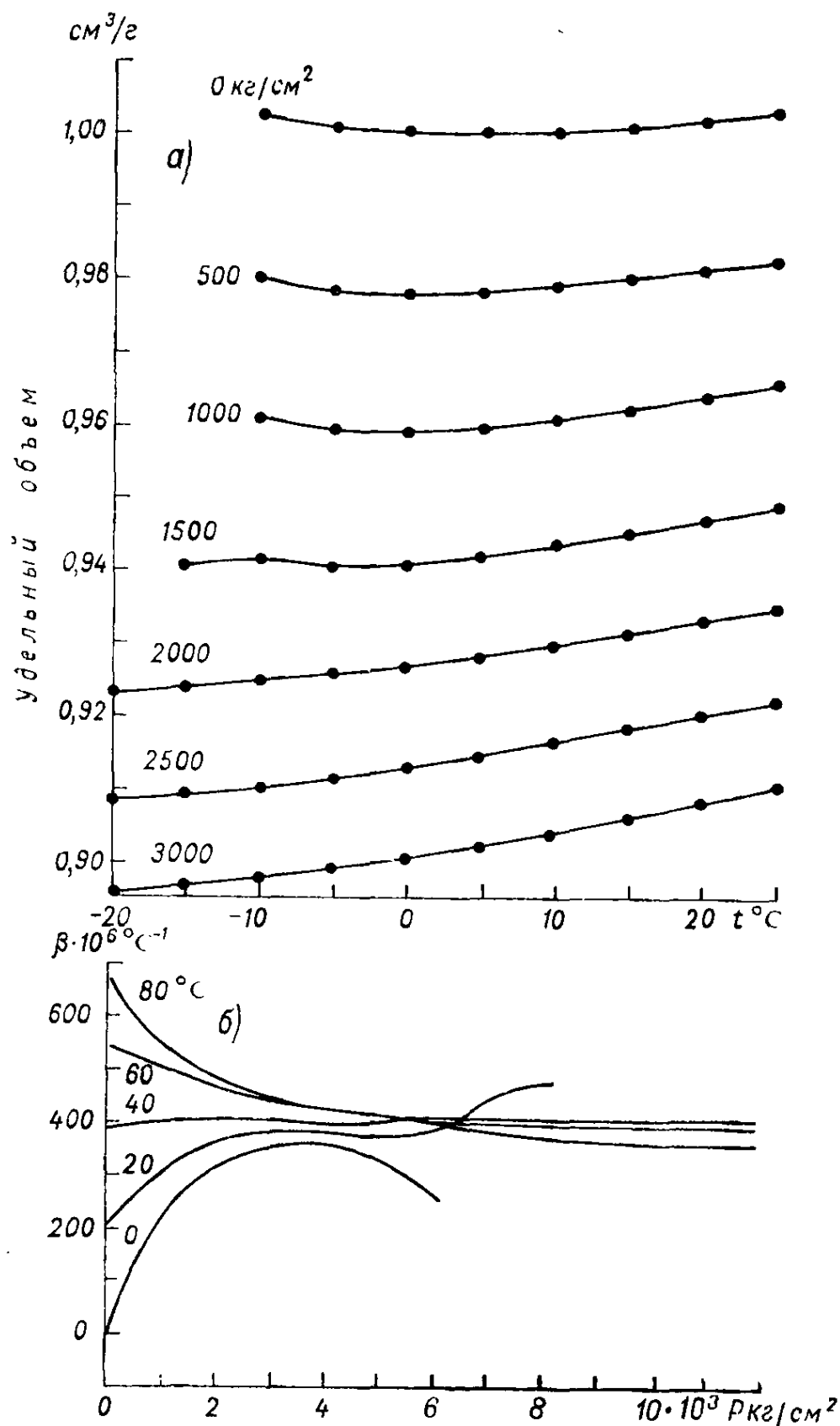


Рис. 4.16. P — V — T свойства воды при высоких давлениях.

a — удельный объем воды как функция температуры при некоторых постоянных давлениях. Давление, выраженное в kg/cm^2 , показано над кривыми ($1 \text{ kg}/\text{cm}^2 = 0,968 \text{ атм}$). График получен по данным Бриджмена [41]; b — коэффициент теплового расширения воды β как функция давления при некоторых постоянных температурах [42].

Объяснение температурной зависимости молярного объема воды обычно основывается на предположении, что при нагревании воды наблюдаются два конкурирующих эффекта.

1. Открытая структура, обусловленная четверной координацией молекул, ослабляется или разрушается, вследствие чего объем уменьшается. Этот процесс может рассматриваться как продолжение плавления.

2. Амплитуды ангармонических межмолекулярных колебаний увеличиваются, и поэтому объем возрастает.

Эффект 1 является преобладающим при температуре ниже 4°C , где тепловое расширение отрицательно, а эффект 2 преобладает при температуре выше 4°C .

Можно рассматривать эти два эффекта как конфигурационный и колебательный вклады в коэффициент теплового расширения. Эффект 1 соответствует конфигурационному вкладу, так как он связан с изменениями средней конфигурации молекул при нагревании воды. Этот вклад в величину β является отрицательным. Эффект 2 соответствует колебательному вкладу в величину β и имеет положительный знак, а при температуре выше 4°C больше по величине, чем конфигурационный вклад.

Рассмотрим, как эти эффекты трактуются в исследованиях, основанных на различных моделях структуры воды (см. п. 4.2.2 и раздел 5).

Смешанные модели (например, Грьётгейм и Крог-Мое [134] и Немети и Шерага [252]). Предполагается, что кластеры, образованные при помощи водородных связей, имеют больший молярный объем, чем вода, не содержащая водородных связей. Следовательно, превращение кластеров в молекулы, не соединенные водородными связями, по мере нагревания воды приводит к отрицательному значению величины ΔV и соответствует эффекту 1. Колебательное тепловое расширение как кластеров, так и молекул, не соединенных водородными связями, объясняет эффект 2.

Бриджмен [42] утверждал, что смешанная модель может полностью объяснить температурную зависимость молярного объема при высоком давлении (рис. 4.16 *a*). При этом предполагается, что кластеры являются более сжимаемыми, чем остальная жидкость. По мере увеличения давления молярный объем кластеров приближается к объему остальной жидкости, и эффект 1 становится менее выраженным. В результате объемы двух компонентов могут быть одинаковыми, и тогда жидкость показывает нормальное тепловое расширение.

Другое объяснение данных, относящихся к высокому давлению, сводится к следующему. Благодаря меньшему объему воды, состоящей из молекул, не соединенных водородными связями, давление сдвигает равновесие между кластерами и молекулами, не соединенными водородными связями, по направлению к последним. При высоких давлениях меньшее количество молекул оста-

ется в кластерах, и эффект 1 становится менее значительным, чем эффект 2. В соответствии с этой точкой зрения, часть сжимаемости жидкости, которая обуславливает сдвиг равновесия, может рассматриваться как конфигурационный вклад, а часть сжимаемости, которая обуславливает сжатие индивидуальных компонентов, — как колебательный вклад. Если бы можно было измерить сжимаемость жидкости в течение очень короткого времени (скажем, в пределах 10^{-11} с), тогда мог бы быть найден только колебательный вклад, так как диффузионные перемещения молекул, которые приводят к конфигурационному вкладу, не могли бы иметь места. Быстрые измерения сжимаемости могут быть сделаны с помощью ультразвуковых методов.

Слие и другие [330] вычислили на основании ультразвуковых измерений смеси глицерин—вода, что конфигурационный вклад в γ_t чистой воды составляет около 64% наблюдаемого γ_t при 0°C . Дэвис и Литовитц [80] вычислили сходную величину конфигурационного вклада с помощью смешанной модели воды.

Модели пустот (например, Самойлов [313], Дэнфорд и Леви [74]). В процессе разрыва водородных связей молекулы движутся из кристаллической решетки в полости. Это сопровождается отрицательным значением ΔV и объясняет эффект 1. При этом эффект 2 обусловлен увеличенной колебательной амплитудой решетки при более высокой температуре.

Модель искаженных водородных связей [288]. Изгиб водородных связей в жидкой воде приводит в среднем к значительному сближению ближайших соседей молекулы по сравнению с тем, как они находятся во льду I (см. п. 4.2.2). Поппл [288] показал, что величина ΔV плавления может быть приписана этому процессу. Нагретые молекулы способствуют такому сближению, и это обстоятельство объясняет эффект 1. Эффект 2 приписывается, как и в других моделях, увеличенным колебательным амплитудам.

4.4. Статическая диэлектрическая постоянная и химический сдвиг ядерного магнитного резонанса

Статическая диэлектрическая константа и химический сдвиг ЯМР воды являются характерными свойствами D-структуры жидкости. Оба свойства измеряются с помощью электромагнитных волн, имеющих частоты в интервале 10^3 — 10^8 Гц. В течение одиночной осцилляции электромагнитного поля с частотой 100 МГц молекула испытывает в среднем по крайней мере 1000 диффузионных скачков, так что эти свойства не дают прямой информации о расположениях молекул в течение очень коротких интервалов времени (10^{-11} с).

4.4.1. Статическая диэлектрическая постоянная (см. [148]). Измерение статической диэлектрической постоянной воды ϵ_0 , сделанное Малмбергом и Мариоттом [228], является одним из

наиболее точных определений этой величины. Эти исследователи измеряли значения ϵ_0 через каждые 5°C в интервале температур $0-100^\circ \text{C}$ при атмосферном давлении и полагали, что их результат имеет максимальную ошибку $\pm 0,05$ единицы. Результаты этих определений (рис. 4.17) выражаются уравнением

$$\epsilon_0 = 87,740 - 0,40008t + 9,398 \cdot 10^{-4}t^2 - 1,410 \cdot 10^{-6}t^3 \quad (4.8)$$

и показывают почти такую же температурную зависимость, как и результаты более ранних измерений, проведенных Уайманом и

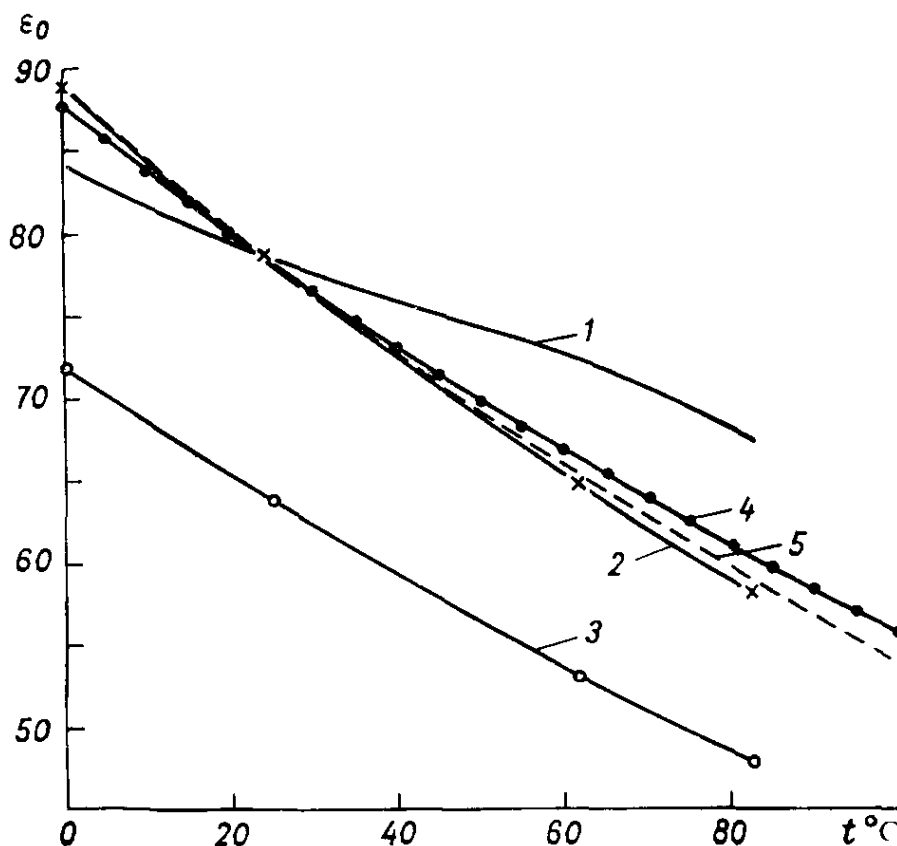


Рис. 4.17. Экспериментальные и расчетные значения статической диэлектрической постоянной жидкой воды как функции температуры.

1 — Остер и Кирквуд [266], 2 — Попл (см. текст), 3 — Попл [288], 4 — экспериментальная [228], 5 — Гаггис и другие [140].

Ингэллсом [401]. Численные значения первых меньше вторых приблизительно на 0,25 единицы. Они также меньше на 0,17 единицы более поздних измерений значений ϵ_0 в интервале температур $0-40^\circ \text{C}$, сделанных Видуличем и другими [363]. Температурный коэффициент $(\partial \ln \epsilon_0 / \partial T)_P$, полученный из уравнения (4.8), является приблизительно постоянным и равным $-4,55 (\pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ в интервале температур от 0 до 100°C . Оуэн и другие [267] измерили коэффициент зависимости ϵ_0 от давления и нашли, что значение $(\partial \ln \epsilon_0 / \partial P)_T$ увеличивается от $45,1 \times 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ при 0°C до $52,4 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ при 70°C .

Исследование Руше и Гуда [309] петли, которая имела место вблизи 15°C на температурной зависимости ϵ_0 [89], дало отрицательные результаты.

Статическая диэлектрическая постоянная воды в равновесии с ее паром была измерена Акерлофом и Ошри [1] в области температур от точки кипения до критической точки. При этом было установлено, что диэлектрическая постоянная непрерывно уменьшается до значения 9,74 при 370° С. В этом температурном интервале такое поведение константы ϵ_0 описывается с помощью уравнения

$$\epsilon_0 = 5321 T^{-1} + 233,76 - 0,9297 T + 0,1417 \cdot 10^{-2} T^2 - 0,8292 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (4.9)$$

Малмберг [227] определил значения ϵ_0 жидкой D₂O в температурном интервале от 4 до 100° С и нашел, что полученные данные соответствуют уравнению

$$\epsilon_0 = 87,482 - 0,40509t + 9,638 \cdot 10^{-4}t^2 - 1,333 \cdot 10^{-6}t^3. \quad (4.10)$$

Диэлектрическая константа D₂O несколько меньше, чем эта же константа H₂O при той же температуре. Причем различие составляет не более 0,5 единицы во всем интервале температур от 4 до 100° С.

Расчеты диэлектрической константы на основе моделей. Некоторые расчеты диэлектрической постоянной воды были основаны на теории Кирквуда для полярных диэлектриков. По данным п. 3.4.1 известно, что уравнение Кирквуда [уравнение (3.6а)] выражает диэлектрическую константу вещества через два свойства, которые могут быть вычислены с помощью модели, т. е. через m — среднюю величину дипольного момента m молекулы в веществе и g — корреляционный параметр [уравнение (3.7)], характеризующий степень угловой корреляции дипольных моментов соседних молекул с дипольным моментом произвольной центральной молекулы.

Остер и Кирквуд [266] вычислили диэлектрическую постоянную воды, предположив, что молекулы в жидкости имеют приблизительно тетраэдральное расположение и что соседние молекулы соединены жесткими водородными связями; однако возможно свободное вращение вокруг связей. Они полагали, что площадь под первым пиком радиальных кривых распределения Моргана и Уэррена (см. табл. 4.1) равна числу ближайших соседей, и отмечали, что эти неинтегральные координационные числа, превышающие число 4 (между 4,4 и 4,9), не полностью согласуются с их простой моделью. Этот метод привел их к значению величины m , равному приблизительно 2,35 Д. При вычислении значений g эти авторы предполагали, что направления только ближайших соседних молекул коррелируют с направлением центральной молекулы, т. е.

$$g = 1 + N_1 \langle \cos \gamma_1 \rangle,$$

где N_1 — число ближайших соседних молекул, определяемое с помощью радиальной функции распределения при данной

температуре, а $\langle \cos \gamma_1 \rangle$ — средний косинус углов между дипольными моментами соседей и центральной молекулой.

Полученные значения g колеблются в интервале от 2,63 при 0°С до 2,82 при 83°С. Наряду с величиной m была вычислена диэлектрическая константа (рис. 4.17). Полученные при этом значения согласуются с экспериментальной величиной при 25°С, но слишком медленно уменьшаются с повышением температуры. Как отметили Остер и Кирквуд, это расхождение связано с их спорным утверждением, что величина g увеличивается с возрастанием температуры. Следовало ожидать, что сильное тепловое возбуждение при более высоких температурах должно искажать или разрушать тетраэдральную структуру молекулы и тем самым уменьшать угловую корреляцию молекул.

Попл [288] использовал уравнение Кирквуда в своей модели искаженных водородных связей (см. п. 4.2.2) и нашел, что значение g в этой модели дается выражением

$$g = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} N_i 3^{1-i} \cos^{2i} \alpha \left\{ 1 - \left(\frac{kT}{k\varphi} \right) \right\}^{2i},$$

где i — i -тая координационная оболочка соседних молекул, соединенных водородными связями; 2α — угол связи Н—О—Н; $k\varphi$ — константа силы изгиба водородной связи (см. п. 4.2.2).

Попл привлек значения $k\varphi$ и N_i , определив их с помощью радиальной функции распределения, для того чтобы вычислить величину g по этой формуле, и нашел, что первая, вторая и третья оболочки вносят вклады в величину g при 0°С, равные соответственно 1,20, 0,33 и 0,07. Таким образом, значение g приблизительно равно 2,60 при 0°С и уменьшается до 2,46 при 83°С. Определяя значение m , Попл предположил, что эта величина отличается от значений μ из-за наличия поля, создаваемого диполями четырех ближайших соседних молекул. Его результат (2,15Д при 0°С и уменьшающийся до 2,08Д при 83°С), по-видимому, слишком мал, потому что поле, обусловленное более дальними соседними молекулами, так же как и более высокими электростатическими моментами всех соседних молекул, не учитывалось.

Температурная зависимость диэлектрической константы, вычисленной Поплом (рис. 4.17), является корректной. Но абсолютная величина диэлектрической константы приблизительно на 20% меньше ее экспериментального значения. Попл [288] предположил, что это расхождение вызвано малым значением величины m . Более точные вычисления значений m могут быть сделаны с учетом влияния соседних молекул, помимо четырех ближайших. Однако при вычислении значения m Попл рассматривал только четыре ближайшие соседние молекулы. Простой метод получения более точного результата состоит в вычислении величины m для льда I. При этом сначала берется в расчет электростатическое поле, обусловленное тремя оболочками соседних молекул, а затем вычисляется поле, связанное только с диполь-

ными моментами четырех ближайших молекул. Авторы настоящей книги сделали такой расчет, используя величину электрического поля из работы Коулсона и Эйзенберга [68]. Затем отношение этих двух величин m (1,14) умножалось на моменты, вычисленные Поплом, чтобы получить исправленные значения m для жидкой воды. Это новое значение m равно 2,45Д при 0°С и уменьшается до 2,37Д при 83°С. Когда эти величины m комбинируются с параметрами g , определенными Поплом, расчетное значение диэлектрической константы хорошо согласуется с ее экспериментальной величиной (кривая 2 на рис. 4.17).

Гаггис и другие [140] рассчитали диэлектрическую константу воды на основе смешанной модели. Они предположили, что определенная доля $(1 - X_{в.с})$ водородных связей разрывается при данной температуре T и что жидкость является смесью молекул, образующих 0, 1, 2, 3 и 4 водородных связи. Они приняли $1 - X_{в.с} = 0,09$ при 0°С, чтобы получить соответствие с данными о диэлектрических свойствах, и определили температурную зависимость $X_{в.с}$ (см. рис. 4.11), основываясь на термодинамических соображениях. Приняв значение энергии, необходимой для разрыва водородной связи, равным 4,5 ккал/моль, эти авторы вычислили мольную долю каждого из пяти типов молекул в смеси как функцию температуры. Исходя из тетраэдральной структуры молекул с четырьмя водородными связями, которые имеют три координационные оболочки при 0°С и одну координационную оболочку в критической точке, они нашли, что величина g для этого типа молекул уменьшается от 2,81 при 0°С до 2,34 при 370°С. Параметр g был взят равным единице для молекул, не имеющих водородных связей. Для остальных типов молекул он был определен интерполяцией. Авторы предположили, что $m = 2,45Д$ при 0°С для молекул с четырьмя связями и уменьшается с повышением температуры. Для молекул, не соединенных водородными связями, они выбрали $m = 1,88Д$ и интерполировали его, чтобы найти значения m для других типов молекул. Когда полученные значения m и g , умноженные на их относительные мольные доли, подставляют в уравнение Кирквуда, достигается очень хорошее соответствие с экспериментальными результатами (рис. 4.17).

Заключение. Теория Кирквуда показывает, что большая диэлектрическая константа жидкой воды обусловлена не только полярностью индивидуальных молекул, но и коррелируемыми взаимными ориентациями молекул. Во льду тетраэдральное расположение молекул вызывает частичное выстраивание дипольных моментов соседних молекул в соответствии с моментом произвольной центральной молекулы (см. п. 3.3.1). Это приводит к большим величинам g и m . В последнем случае электрическое поле соседних молекул наводит заметный дополнительный момент у центральной молекулы. Сходные эффекты имеют место в жидкой воде, но в меньшей степени.

Представим D-структуру воды как усреднение по пространству многих локальных V-структур. Предположим, что вокруг некоторых молекул соседние молекулы имеют достаточно упорядоченное тетраэдральное расположение. Этим областям соответствуют относительно большие величины g и m , может быть, почти столь же большие, как и соответствующие величины для льда I. Вокруг других молекул водородные связи более искажены или разорваны и величины g и m имеют меньшие значения. Поэтому средние значения g и m для жидкости в целом несколько меньше, чем для льда I. По мере того как температура возрастает и водородные связи у все большего числа молекул становятся искаженными или разорванными, средние значения g и m продолжают уменьшаться. Это вызывает уменьшение диэлектрической постоянной, и оно значительнее, чем уменьшение, обусловленное тепловым возбуждением, которое препятствует выстраиванию диполей во внешнем электрическом поле.

Как модель искаженных водородных связей Попла [288], так и смешанная модель Гаггиса и других [140] позволяет объяснить высокую диэлектрическую постоянную воды. Эти модели сходны в предположении, что очень мало водородных связей разрывается в жидкости при температуре ниже 100°C . Например, Попл предполагал, что водородные связи не разрываются. Гаггис и другие получили наилучшее согласие с экспериментом, считая, что только 9% водородных связей разрываются при 0°C . Их теория предсказывает, что лишь 20,2% водородных связей разрываются при 100°C . Действительно, как отмечалось Поплом [288], высокое значение диэлектрической постоянной воды является веским доказательством присутствия широко распространенной тетраэдральной конфигурации в жидкости при температурах вплоть до 100°C .

4.4.2. Химический сдвиг ЯМР. Когда протон помещают в магнитное поле, он занимает один из двух энергетических уровней в зависимости от того, ориентирован ли компонент его магнитного момента в направлении поля или в противоположном направлении. Если затем прикладывают переменное электромагнитное поле с соответствующей частотой, оно вызывает переходы протона между двумя энергетическими уровнями, и протон, как говорят, находится в резонансе с полем. Для магнитного поля напряженностью 10 000 Гс резонанс протона имеет место в переменном поле с частотой около $4 \cdot 10^7$ Гц. Точное значение напряженности магнитного поля для создания резонанса зависит от локального окружения протона. Например, когда группа О—Н молекулы воды образует водородную связь, напряженность магнитного поля, необходимая для возникновения резонанса протона, уменьшается, и это называется «сдвигом сигнала в сторону меньших полей». Таким образом, при изменении температуры и других параметров изменение напряженности магнитного поля, необходимое для появления резонанса протона,

может быть использовано как показатель изменения среднего локального окружения всех протонов в образце.

Химический сдвиг δ является мерой изменения напряженности магнитного поля H , необходимого для возникновения резонанса протона при изменении его окружения. Химический сдвиг, соответствующий переходу водяного пара в жидкую воду (называемый иногда ассоциативным сдвигом), дается с помощью выражения [247, 317]

$$\delta = \frac{H(\text{жидкая вода, } t^\circ \text{С, 1 атм}) - H(\text{водяной пар, } 180^\circ \text{С, 10 атм})}{H(\text{водяной пар, } 180^\circ \text{С, 10 атм})} =$$

$$= -4,58 + 9,5 \cdot 10^{-3}t \quad (4.11)$$

в долях на миллион, где t изменяется между 25 и 100°С .

Таким образом, сигнал ЯМР сдвигается в сторону меньших полей по мере конденсации пара и продолжает сдвигаться к еще меньшим полям при охлаждении воды. Сходные сдвиги наблюдаются у других веществ, образующих водородные связи, причем сдвиги обычно больше для тех молекул, которые образуют более сильные водородные связи. Кроме того, величина химического сдвига при конденсации приблизительно пропорциональна изменению валентной частоты $X-H$ в процессе конденсации [317]. Последняя величина часто рассматривается как показатель силы водородной связи.

Теоретическое обоснование. Рассмотрим, почему образование водородной связи вызывает большой химический сдвиг, а затем рассмотрим, почему химический сдвиг жидкой воды зависит от температуры.

Напряженность приложенного магнитного поля H , которое вызывает резонанс, в общем, не равна напряженности локального магнитного поля $H_{\text{лок}}$, действующего на протон. Эти величины различны, потому что приложенное поле индуцирует токи электронов, окружающих протон, а они в свою очередь создают вторичное магнитное поле напряженностью σH , которое противодействует H . Отсюда следует, что суммарное магнитное поле, действующее на протон,

$$H_{\text{лок}} = H(1 - \sigma), \quad (4.12)$$

где σ — константа, называемая константой экранирования, которая зависит от электронного окружения протона.

Далее, когда группа $O-H$ образует водородную связь, электронное окружение протона изменяется таким образом, что значение σ уменьшается. Следовательно, в соответствии с уравнением (4.12) величина магнитного поля, действующего на протон, входящий в водородную связь, должна быть больше при данном приложенном поле и резонансный сигнал протона наблюдается при величине приложенного поля, меньшей, чем поле, действующее до изменения в окружении протона. Таким образом, сдвиг

в сторону меньших полей при формировании водородной связи коррелирует с уменьшением σ .

Попл и другие [289] объяснили уменьшение значений σ в процессе образования водородной связи с помощью двух эффектов:

1) участие O_B в образовании водородной связи $O_A-H \dots O_B$ изменяет распределение электронного заряда в связи O_A-H и далее величину σ системы $O-H$. Рассматривая водородную связь как электростатическое взаимодействие между O_B и O_A-H , эти авторы отмечали, что электрическое поле O_B стремится оттянуть протон от электронов в связи O_A-H и тем самым уменьшить электронную плотность около протона. Это вызывает эффект уменьшения значений σ , что приводит к химическому сдвигу в сторону меньших полей;

2) наведенные электронные токи на O_B будут создавать магнитное поле около протона. Этот эффект значителен только при анизотропии магнитной чувствительности O_B . Он может либо увеличивать, либо уменьшать значение σ , но в любом случае этот эффект, вероятно, менее важен, чем эффект 1.

Зависимость химического сдвига жидкой воды от температуры была объяснена на основании как разрыва водородных связей, так и искажения водородных связей. Интерпретации в терминах разрыва водородных связей (например, см. [154, 246]) основывались на предположении, что наблюдаемый химический сдвиг $\delta(T)$ при температуре T является усреднением химических сдвигов протонов, как участвующих, так и не участвующих в образовании водородных связей в жидкости (обозначаемых $\delta_{в.с}$ и $\delta_{нв.с}$ соответственно). В этом приближении наблюдаемый химический сдвиг может быть представлен так:

$$\delta(T) = X_{в.с}(T) \delta_{в.с} + \{1 - X_{в.с}(T)\} \delta_{нв.с}, \quad (4.13)$$

где $X_{в.с}$ — мольная доля неповрежденных водородных связей при температуре T .

Резонансный сигнал протона, соединенного водородной связью, как упоминалось выше, значительно сдвигается в сторону меньших полей по сравнению с резонансным сигналом протона в водяном паре, в то время как химический сдвиг протона, не соединенного водородной связью в жидкости, вероятно, очень мал. Таким образом, если предположить, что $X_{в.с}$ уменьшается по мере нагревания воды, то из уравнения (4.13) следует, что значение $\delta(T)$ становится менее отрицательным с повышением температуры.

Чтобы получить численные значения $X_{в.с}$ из уравнения (4.13), необходимо вычислить величины $\delta_{в.с}$ и $\delta_{нв.с}$. Это было сделано Гиндманом [154], который использовал ряд предположений о характере водородной связи в жидкости и установил,

что доля молекул воды, не соединенных водородными связями, увеличивается от 0,155 при 0°С до 0,35 при 100°С.

Мюллер применил уравнение (4.13) для несколько другого случая: он оценил величины $X_{в.с}$ на основе различных моделей воды подстановкой этих величин в уравнение (4.13) и сравнением полученных значений $\delta_{в.с}$ и $\delta_{нв.с}$ со значениями, которые считал корректными. Он сделал вывод, что расчет Дэвиса и Литовитца [80] ($X_{в.с}=0,82$ при 0°С и уменьшается до 0,69 при 70°С) является наиболее удовлетворительным из всех расчетов, проверенных им.

Мюллер и Рейтер [247] показали, что температурная зависимость химического сдвига веществ, образующих водородные связи, вероятно, частично обусловлена растяжением водородных связей. Согласно этим авторам, повышение температуры возбуждает моду, соответствующую растяжению водородных связей, на более высокие колебательные уровни. Благодаря ангармоничности колебания среднее расстояние между протоном и O_B в водородной связи $O_A-H \dots O_B$ увеличивается с повышением температуры, что усиливает экранирование вокруг протона и вызывает химический сдвиг в сторону более высокого поля вследствие эффекта 1, рассмотренного выше. При вычислении величины $d\delta(T)/dT$ для водородной связи $O_A-H \dots O_B$ Мюллер и Рейтер использовали несколько потенциальных функций для описания валентного колебания и несколько функций, чтобы связать величины δ с расстоянием $H \dots O_B$. Различные комбинации этих функций дают значения $d\delta(T)/dT$ в интервале между $2 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ долями на миллион. Экспериментальная величина $d\delta(T)/dT$ для жидкой воды [уравнение (4.11)] равна $9,5 \cdot 10^{-3}$ долей на миллион.

Гиндман [154] подчеркивал, что растяжение и изгиб водородных связей, вероятно, вносят вклад в величину δ воды, и нашел, что как вычисленный химический сдвиг для случая плавления льда, так и наблюдаемый сдвиг при нагревании воды от 0 до 100°С могут быть объяснены на основании данных о растяжении и изгибе водородных связей. При этом он отмечал, что если известна степень разорванных и растянутых связей в жидкости, то данные о химическом сдвиге позволяют определить количество изогнутых связей, которые могут иметь место в жидкости.

4.5. Оптические свойства

4.5.1. Показатель преломления. Тилтон и Тэйлор [347] определили показатель преломления воды в видимой области спектра с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ в интервале температур от 0 до 60°С. Наиболее короткая длина волны, которая использовалась в этих измерениях, соответствовала линии ртути при 4046,6 Å, а наибольшая длина волны — линия гелия при 7065,2 Å. Выяснилось,

что для всех использованных длин волн показатель преломления увеличивается с понижением температуры, а при больших длинах волн он проходит через максимум между 0 и 1°С. Они определили, например, что показатель преломления на *D*-линии натрия (5892,6 Å) увеличивается от 1,3272488 при 60°С до 1,3339493 при 0°С. При данной температуре показатель преломления несколько меньше для более длинных волн света. Следует отметить, что значения показателя преломления, данные Тилтоном и Тэйлором, определены относительно воздуха, но они могут быть пересчитаны к значениям относительно вакуума [346].

Показатель преломления H₂O несколько больше показателя преломления D₂O при той же самой температуре и при той же самой длине волны света [323]. Для *D*-линии натрия эта разность равна 0,004687 при 20°С. Максимум значений показателя преломления D₂O наблюдается при температуре около 6,7°С [298]. Таким образом, максимумы значений показателя преломления как H₂O, так и D₂O имеют место при температуре примерно на 4—5°С ниже температуры, соответствующей максимальной плотности.

Значительные усилия были предприняты для нахождения простого выражения, связывающего показатель преломления с термодинамическими переменными. Показатель преломления *n* как функция плотности ρ_0 и одной константы дается формулой Лоренц—Лорентца

$$P(\lambda) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho_0}. \quad (4.14)$$

Величина $P(\lambda)$ называется удельной рефракцией; она связана с молекулярной поляризуемостью и является функцией длины волны света, используемой при измерении показателя преломления. Если бы окружение каждой молекулы воды было либо случайным, либо имело кубическую симметрию (в этом случае поле, действующее на молекулу, было бы полем Лорентца

$$\{(n^2 + 2)/3\} E,$$

где E — внешнее поле), тогда

$$P(\lambda) = \frac{4\pi N \bar{\alpha}}{3M},$$

где N — число Авогадро, M — молекулярный вес. Естественно, что поляризуемость является молекулярным свойством, и поэтому $P(\lambda)$ не будет зависеть от температуры и давления. Для воды значение $P(\lambda)$ слабо зависит от обоих этих параметров: оно уменьшается по мере роста температуры (от 0,206254 при 0°С до 0,205919 при 60°С на *D*-линии натрия [347]) и с увеличением давления (на 0,5% при возрастании давления до 1100 бар [378]). Это изменение величин $P(\lambda)$, вероятно, отражает отсутствие ус-

ловий, приводящих к полю Лорентца в воде, и, возможно, также изменение поляризуемости молекулы воды в зависимости от плотности и температуры.

Эйзенберг [100] получил несколько более сложное выражение, описывающее с большой точностью зависимость показателя преломления воды от температуры и давления:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = a \rho_0^b \exp(-cT), \quad (4.15)$$

где a , b и c — эмпирические константы, независимые от температуры и давления. Дифференцированием этого уравнения было найдено, что константы b и c связаны с производными $f(n)$ и $P - V - T$ свойствами:

$$b = \frac{1}{\gamma_T} \left(\frac{\partial \ln f(n)}{\partial P} \right)_T, \quad (4.15a)$$

$$c = - \left(\frac{\partial \ln f(n)}{\partial T} \right)_P - b\beta. \quad (4.15b)$$

Уравнение (4.15) корректно описывает экспериментальные значения показателя преломления, полученные Тилтоном и Тэйлором [347]), с точностью до нескольких цифр в седьмом десятичном знаке с учетом только величин a , b и c для каждой длины волны света, а также зависимость параметра n от давления, которая наблюдалась Уэкслером и другими [378] (их наблюдения относились только к области давлений до 1100 бар). Константа b , дающая наилучшее соответствие уравнения (4.15) с экспериментальными данными по измерению показателя преломления, равна значению b , вычисленному непосредственно из уравнения (4.15a) с использованием экспериментальных значений величин $(\partial n / \partial P)_T$, γ_T и β . Для D-линии натрия $a = 0,2064709$, $b = 0,88538$ и $c = 6,2037 \cdot 10^{-5}$.

Физический смысл константы c обсуждался Рейслером и Эйзенбергом [298] и Эйзенбергом [100]. Они нашли, что показатели преломления метанола и бензола адекватно описываются уравнением (4.15), когда величина c полагается равной нулю. При этом был сделан вывод, что константа c «выражает отклонение поведения таких жидкостей, как H_2O и D_2O , от «нормального» поведения». Эти авторы предположили, что величина c , отличная от нуля, может отражать зависимость либо концентрации «льдоподобных» структур, либо средней поляризуемости молекул воды от температуры.

Показатель преломления на инфракрасных частотах. Жидкая вода имеет несколько сильных полос поглощения в инфракрасной области спектра (см. подраздел 4.7). Хорошо известно (например, [37, 182]), что показатель преломления вещества в окрестности полосы поглощения сильно зависит от частоты падающего излучения. По мере уменьшения этой частоты при проходе

ее через область полосы поглощения показатель преломления сначала уменьшается, затем резко увеличивается, а далее снова уменьшается (рис. 4.18). Установлено, что показатель преломления воды для инфракрасного излучения дает ряд таких дисперсий, однако о них еще очень мало известно.

Кисловский [196] вычислил показатель преломления воды как функцию частоты в инфракрасной области спектра в случае слабого поглощения и отражения, опираясь на дисперсионные данные, имевшиеся к 1959 г., и с помощью модели поглощающей системы. Эта модель рассматривает поглощение как вынужден-

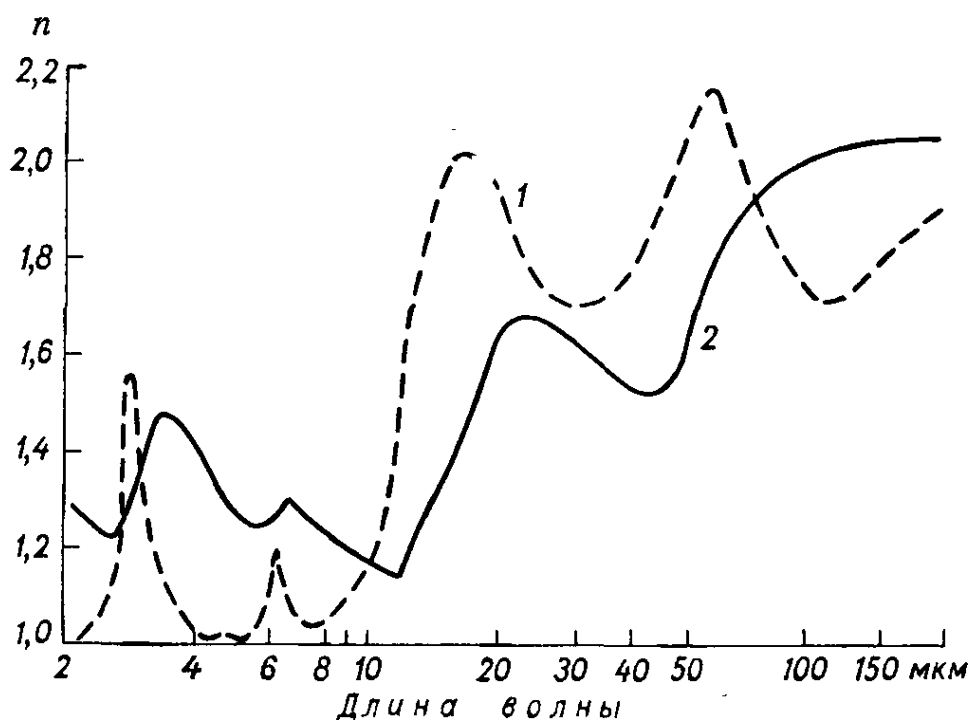


Рис. 4.18. Показатель преломления n жидкой воды в инфракрасной области спектра [196].

1 — спектр поглощения, 2 — показатель преломления.

ное колебание затухающего гармонического осциллятора (рис. 4.18). Четыре четких полосы поглощения соответствуют приблизительно ν_p -, ν_2 -, ν_l - и ν_T -полосам поглощения (см. подраздел 4.7). Видимая область спектра расположена в левой части рис. 4.18. Можно видеть, что показатель преломления для самой короткой из приведенных длин волн равен приблизительно 1,33. Представлена одна дисперсионная область для каждой из четырех полос поглощения. Для наибольшей длины волны показатель преломления равен 2,04, т. е. приблизительно квадратному корню из высокочастотной диэлектрической постоянной (см. п. 4.6.1).

4.5.2. Рассеяние света. Когда слой чистой воды облучается монохроматическим пучком видимой области спектра, большая часть света либо проходит через слой, либо отражается от его поверхностей. Однако некоторая часть света рассеивается в раз-

личных направлениях. Обычно мерой света, рассеянного в направлении, которое образует угол ϑ с падающим лучом, является отношение Рэлея в виде

$$R_n(\vartheta) = \frac{I_\vartheta d^2}{I_0}, \quad (4.16)$$

где I_ϑ — интенсивность света, рассеянного единицей объема образца под углом ϑ ; I_0 — интенсивность падающего пучка света, проходящего через образец; d — расстояние между образцом и точкой, в которой измеряется I_ϑ ; индекс «н» обозначает, что падающий свет является неполяризованным. Отметим, что очень малая доля рассеянного света отличается по частоте колебаний от падающего света. Это — явление рамановского рассеяния, рассматриваемое в подразделе 4.7. Здесь же нас интересует только рэлеевское рассеяние, т. е. рассеянный свет, имеющий такую же частоту колебаний, как и падающий свет.¹

Рассеяние света жидкостями обусловлено двумя эффектами.

1. Падающий луч наводит осциллирующие дипольные моменты в молекулах, а осциллирующие диполи действуют как источники вторичных световых волн. Эти рассеянные волны имеют такую же частоту колебаний, как и падающий свет. Если бы молекулы были регулярно расположены, как в кристалле, рассеянные волны от различных молекул интерферировали бы, погашая друг друга, и рассеянный свет был бы виден только при некоторых углах наблюдения. Однако благодаря флуктуациям плотности в жидкости, которые сопровождают тепловые движения, различные количества молекул одновременно присутствуют в соседних элементах объема жидкости, и поэтому гасящая интерференция не исчезает. Смолуховский и Эйнштейн рассмотрели влияние этих неоднородностей на рассеяние света и нашли, что они приводят к дополнительному множителю в отношении Рэлея:

$$R_n^{\text{изо}}(90) = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4} \frac{kT}{\gamma_T} \left[\frac{\partial n}{\partial P} \right]_T^2, \quad (4.17)^2$$

где λ — длина волны падающего света, n — показатель преломления для длины волны λ . Величина $R_n^{\text{изо}}(90)$ иногда называется

¹ Когда с помощью спектроскопа с высоким разрешением исследуют пучок рассеянного рэлеевского света, обнаруживается, что он состоит из трех линий. Одна линия точно совпадает с частотой падающего света, а две более сильных линии симметрично смещены по обе стороны от падающего пучка. Для воды при 20°С это смещение равно только 0,147 см⁻¹ [73]. Это малое смещение обусловлено доплеровским сдвигом рассеянного света, который отражается от звуковых волн в жидкости (см., например, [73, 265]).

² Отклонения от этого уравнения рассмотрены Кауцманом [182].

изотропическим отношением Рэлея. Конечно, оно относится к свету, рассеянному под углом 90° по отношению к падающему лучу.

2. Анизотропия поляризуемости молекул вызывает некоторое дополнительное рассеяние. Кабаннес показал, что этот вклад может быть экспериментально определен из отношения деполяризации ρ_n . Эта величина представляет собой отношение интенсивности горизонтального поляризованного компонента к интенсивности вертикально поляризованного компонента в пучке, который рассеивается под углом 90° . Фактор Кабаннеса f , который описывает добавочное рассеяние, дается выражением

$$f = \frac{6 + 6\rho_n}{6 - 7\rho_n}. \quad (4.18)$$

Таким образом, общее отношение Рэлея для света, рассеянного под углом 90° к падающему пучку, имеет вид

$$R_n(90) = R_n^{\text{изо}}(90) f. \quad (4.19)$$

Несколько авторов осуществили прямые измерения параметров $R_n(90)$ и ρ_n для воды (табл. 4.4). Точные измерения $R_n(90)$ затруднены. Незначительное количество пыли или флюоресцентного материала в образце или рассеянный свет в приборе могут привести к значительному завышению величин $R_n(90)$ (см., [59, 199]). Поэтому меньшие значения величин $R_n(90)$ в табл. 4.4, вероятно, более точны. Величины $R_n(90)$ и ρ_n для D_2O при $25^\circ C$ были определены Коэном и Эйзенбергом, которые, кроме того, измерили параметр $R_n(\vartheta)$ как функцию ϑ и температуры для H_2O и D_2O .

Отношение Рэлея может быть вычислено с помощью уравнения (4.19) с использованием экспериментальных значений как ρ_n , так и величин, фигурирующих в уравнении (4.17) (табл. 4.4). Отметим, что вычисленные значения Коэна и Эйзенберга [59] совпадают с точностью 4% с экспериментальными.

Объяснение результатов измерений рассеянного света. Большинство исследователей в настоящее время согласны с тем, что отношение Рэлея не содержит прямой информации о V-структуре жидкой воды. Противоположная точка зрения была выдвинута Мизелсом [249], который утверждал, что различие между экспериментальным и расчетным отношением Рэлея отражает степень структурных неоднородностей V-структуры жидкости. Рассмотрим это предположение, а затем сделаем некоторый критический анализ его.

Согласно Мизелсу, наблюдаемое отношение Рэлея имеет два аддитивных вклада. С его точки зрения «один из этих вкладов вносится флуктуациями плотности, вызванными изменениями давления, которые обусловлены тепловым возбуждением, другой —

Таблица 4.4

Световое рассеяние воды (значения отношения Рэлея $R_H(90)$ и деполаризационного отношения ρ_H)¹

$R_H(90)$ экспериментальное, 10^{-6} см^{-1}	$R_H(90)$ расчетное ² , 10^{-6} см^{-1}		ρ_H экспериментальное		Автор; характеристика
	$\lambda = 546 \text{ мкм}$	$\lambda = 436 \text{ мкм}$	$\lambda = 546 \text{ мкм}$	$\lambda = 436 \text{ мкм}$	
2,89	1,05	0,932	0,083	0,083	Краут и Дандлиker [200] Мизелс [249]
2,45	1,08		0,100	0,116	Кратохвил и другие [199]
$< 2,6$	$< 1,0$	2,59 *		$\approx 0,108$	«Метод» С Наилучшая оценка
2,32	0,865	2,42 **	0,087	0,076	Коэн и Эйзенберг [59]
2,30	0,843	2,32 **	0,090	0,079	H ₂ O D ₂ O

¹ Все величины относятся к температуре 25°С и неполяризованному падающему свету.² Вычислено с помощью уравнений (4.17) — (4.19) с использованием соответствующей экспериментальной величины ρ_H в последнем столбце. Мизелс [249] взял $\rho_H = 0,083$.* Авторы отметили, что если значение ρ_H взять равным 0,06, тогда $R_H(90)$ составит 2,33 и 0,885 при $\lambda = 436 \text{ мкм}$ и $\lambda = 546 \text{ мкм}$ соответственно.

** Получено авторами данной книги с использованием результатов из оригинальной работы.

локальными различиями в структуре, которые имеют место независимо от изменений давления». Мизелс утверждал, что только первый вклад описывается уравнением (4.19). Следовательно, разность между наблюдаемым отношением Рэлея и отношением Рэлея, вычисленным с помощью уравнения (4.19), является вкладом, обусловленным локальными различиями в структуре. Применительно к случаю воды Мизелс воспользовался экспериментальной величиной Краута и Дандликера [200] для $R_n(90) = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ при 546 мкм и вычислил, что $R_n(90) = 0,932 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Затем он сравнил разность этих двух величин с отношением Рэлея, которое можно было ожидать из предположения о структурных неоднородностях, соответствующих различным моделям V-структуры воды. Мизелс нашел, что структурные неоднородности в модели пустот Франка и Квиста [113] довольно малы, чтобы соответствовать этой разности. Однако структурные неоднородности в смешанной модели Немети и Шераги [252] заметно выражены и соответствуют этой разности. Отсюда он сделал вывод, что модели, включающие «компактные айсберги многих молекул воды или большое количество случайно распределенных дырок молекулярных размеров», вероятно, не согласуются с данными измерений рассеяния света.

Кратохвил и другие [199] и Коэн и Эйзенберг [59] критически рассмотрели предложенную Мизелсом [249] интерпретацию данных по рассеянию света. Они отметили, что такие объемные свойства, как γ_T и $(\partial n / \partial P)_T$, которые фигурируют в выражении Смолуховского—Эйнштейна для изотропного отношения Рэлея [уравнение (4.17)], являются характеристиками жидкости в целом. Эти объемные свойства отражают все флуктуации микроскопической плотности в жидкости. Таким образом, если выражение Смолуховского—Эйнштейна применимо к воде, уравнение (4.19) полностью объясняет рассеяние света водой. Это означает, что измерения светорассеяния не могут дать прямой информации о V-структуре жидкости таким путем, как это предполагал Мизелс. Конечно, используя подходящую теорему статистической механики, можно вычислить изотропное отношение Рэлея, соответствующее данной модели V-структуры жидкости. Однако такой расчет будет эквивалентным вычислению значений γ_T и других объемных свойств, содержащихся в уравнении (4.17). Поэтому кажется, что измерения углового распределения рассеянного света не дают иной информации о структуре воды, кроме той, которая получается при исследовании таких объемных свойств, как γ_T .

Кратохвил и другие [108] и Коэн и Эйзенберг [59] отмечали также, что наиболее точные экспериментальные определения $R_n(90)$ воды находятся в хорошем соответствии с величинами, вычисленными с помощью уравнения (4.19) (табл. 4.4). Это означает, что выражение Смолуховского—Эйнштейна действительно применимо к воде.

4.6. Свойства воды, зависящие от скорости молекулярных движений

Свойства воды, значительно отличающиеся от свойств льда, связаны со скоростями молекулярных движений. В то время как величины объема, энтропии, сжимаемости, теплоемкости, статической диэлектрической постоянной и колебательных частот воды отличаются максимум в два раза от соответствующих величин льда при 0°С, вязкость воды составляет примерно 10^{-14} вязкости льда, а время диэлектрической релаксации — приблизительно 10^{-6} этой величины льда. Вязкость и время диэлектрической релаксации, подобно поглощению ультразвука, времени релаксации ядерного намагничивания и скорости самодиффузии, являются свойствами, которые определяются скоростями молекулярных переориентаций и трансляций. В самом деле, наиболее очевидное различие между льдом и водой — твердость льда и текучесть воды — целиком обусловлено различными скоростями молекулярных движений в этих двух фазах.

Исследования времени диэлектрической релаксации и других свойств, упомянутых выше и зависящих от скоростей молекулярных движений, дают достаточно точные значения скоростей молекулярной переориентации и трансляции в жидкой воде. Общий метод таких исследований состоит в том, что прикладывается напряжение к жидкой воде и измеряется время, необходимое для того, чтобы жидкость пришла в равновесное состояние в присутствии напряжения, или в том, что напряжение снимается и измеряется время, необходимое жидкости для возвращения в исходное состояние равновесия. Для диэлектрической релаксации напряжением является приложенное электрическое поле, для самодиффузии — градиент концентрации изотопа, для вязкости — напряжение сдвига и т. д. Однако подобные исследования свойств воды, зависящих от скоростей молекулярных движений, не дают детальной картины движений молекул воды, и поэтому представляется вероятным, что прежде чем получить такую картину, необходимо дальнейшее развитие фундаментальной теории неравновесных процессов.

В последующем изложении нами используется концепция корреляционного времени, которая, грубо говоря, есть средний период времени, в течение которого некоторое свойство молекулы — скажем, ее ориентация в пространстве — малоустойчиво. Времена корреляции могут быть более строго определены с помощью корреляционных функций. Рассмотрим в качестве примера корреляционную функцию для диэлектрической поляризации. Это функция времени t [124]:

$$C(t) = \frac{\langle \mathbf{m}(0) \mathbf{m}^*(t) \rangle}{\langle \mathbf{m}(0) \mathbf{m}^*(0) \rangle},$$

где $\mathbf{m}$ и $\mathbf{m}^*$ имеют тот же смысл, что и в п. 3.4.1, а скобки

означают усреднение при отсутствии внешнего поля. Ясно, что при любом произвольном начальном времени $C(t)=1$, а также, что по прошествии некоторого времени молекулярный момент $\mathbf{m}$ изменяет ориентацию в пространстве и величина $C(t)$ стремится к нулю. Простейшая функциональная форма, которую можно предположить для $C(t)$, имеет вид

$$C(t) = \exp(-t/\tau_{\text{вд}}), \quad (4.20)$$

где величина $\tau_{\text{вд}}$ — время вращательной корреляции, а индекс «д» обозначает, что оно определяется с помощью измерений диэлектрической релаксации. При других условиях функция $C(t)$ имеет более сложное выражение:

$$C(t) = \sum_{i=1}^N \rho_i \exp(-t/\tau_{\text{вд}i}), \quad \sum_{i=1}^N \rho_i = 1,$$

а время нарастания $C(t)$ не может быть точно описано с помощью одного времени корреляции.

4.6.1. Диэлектрическая релаксация. Изучение молекулярной переориентации во льду с помощью измерений диэлектрической релаксации было рассмотрено в п. 3.4.2. Этот метод полезен, кроме того, при исследовании переориентаций молекул в жидкой воде. В случае жидкой воды, как и в случае льда, величина диэлектрической константы понижается до малого высокочастотного значения ϵ_{∞} по мере увеличения частоты колебаний приложенного поля. Для обеих фаз воды это уменьшение диэлектрической постоянной с увеличением частоты, называемое дебаявской дисперсией, описывается разумным образом с помощью одного времени релаксации $\tau_{\text{д}}$ для любой температуры. Главное отличие в поведении льда и воды состоит в том, что время релаксации воды на шесть порядков меньше, чем время релаксации льда. Очевидно, это показывает, что молекулы H_2O изменяют свою ориентацию в воде несравненно чаще, чем во льду. Механизм молекулярной переориентации в воде не может быть установлен только на основании релаксационных данных, хотя их достаточно, чтобы дать некоторые характеристики этого механизма либо вообще исключить некоторые предложенные механизмы.

Колли и другие [60] нашли, что для каждой температуры данные могут быть описаны с помощью уравнения Дебая [уравнение (3.10)] с использованием одного времени релаксации и значения высокочастотной диэлектрической постоянной $\epsilon_{\infty} = 5,5$ (табл. 4.5). При этом было установлено, что время диэлектрической релаксации $\tau_{\text{д}}$ уменьшается от $17,8 \cdot 10^{-12}$ с при 0°C до $3,22 \cdot 10^{-12}$ с при 75°C . Величина $\tau_{\text{д}}$ для D_2O больше этой же величины для H_2O на множитель, уменьшающийся от 1,3 при 10°C до 1,2 при 60°C .

Таблица 4.5

Диэлектрическая релаксация воды (значения времени релаксации τ_d , высокочастотной диэлектрической постоянной ϵ_∞ , энтальпии активации ΔH^{**} , энтропии активации ΔS^{**} и дисперсионного параметра разброса времен релаксации α)

Температура, °C	$\tau_d \cdot 10^{-12}$ с		ΔH^{**} ккал/моль	ΔS^{**} ккал/моль/°C	ϵ_∞	α	Автор
	H ₂ O	D ₂ O					
0	17,8				5,5	0	Колли и другие [60]
5		20,4	4,5	7,4			
10	12,7	16,6	4,2	6,1			
20	9,55	12,3	4,0	5,4			
30	7,37	9,34	3,5	4,0			
40	5,94	7,21	3,5	4,0			
50	4,84	5,89	3,2	3,0			
60	4,04	4,90	2,8	1,8			
75	3,22						
20	9,26				4,5	0,02	Грант и другие [133]
20	10				6,0	$\pm 0,007$	Рамполла и другие [295]
Вода в разбавленном растворе бензола							Гарг и Смит [117]
20	1,0						

Примечания: 1. Величины τ_d вычислены на основе значений длины волны релаксации λ_r , предложенной в оригинальных работах, с использованием соотношения $\tau_d = \lambda_r / (2\pi c')$, где $c' = 2,998 \cdot 10^{10}$ см/с.

2. Значения ΔH^{**} и ΔS^{**} усреднены по температурному интервалу.

В своей работе Грант и другие [133] показали, что данные описываются лучшим образом, если учесть очень малый разброс времен релаксации, а величину ϵ_∞ взять равной 4,5. Напомним, что отклонение от нуля дисперсионного параметра α является мерой разброса времен релаксации (см. п. 3.4.2). В упомянутой работе $\alpha = 0,020 \pm 0,007$. Эти авторы отметили, что имеющиеся данные недостаточны, чтобы показать, зависит или не зависит значение ϵ_∞ от температуры. Рамполла и другие [295] при третьем исследовании получили $\tau_d = 10,0 \cdot 10^{-12}$ при 20°С и $\epsilon_\infty = 6,0$.

Величина τ_d воды в разбавленном растворе бензола была измерена Гаргом и Смитом [117]. Они нашли, что она равна $1,0 \cdot 10^{-12}$ с при 20°С, т. е. около 0,1 величины τ_d жидкой воды при той же самой температуре.

Объяснение данных о диэлектрической релаксации. При обсуждении времени диэлектрической релаксации τ_d следует помнить, что эта величина является мерой скорости нарушения

макроскопической поляризации после выключения приложенного электрического поля (см. п. 3.4.2). Она несколько больше, чем время вращательной корреляции $\tau_{\text{вд}}$, которое равно интервалу времени между молекулярными переориентациями. Согласно Поулесу [292] и Гларуму [124],

$$\tau_d = \left(\frac{2\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \right) \tau_{\text{вд}}. \quad (4.21)$$

Рассмотрим, почему время диэлектрической релаксации воды значительно меньше времени диэлектрической релаксации льда. Здесь может быть полезна теория переходного состояния для диэлектрической релаксации [127, 180], согласно которой время релаксации дается с помощью выражений:¹

$$\tau_d = \frac{h}{kT} \exp(\Delta G^{**}/RT), \quad (4.22)$$

$$\tau_d = \frac{h}{kT} \exp(\Delta H^{**}/RT) \exp(-\Delta S^{**}/R), \quad (4.22a)$$

где ΔG^{**} , ΔH^{**} и ΔS^{**} — соответственно свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия активации диэлектрической релаксации. Значения ΔH^{**} и ΔS^{**} воды легко определяются из температурной зависимости параметра τ_d (табл. 4.5). Сравним величины ΔH^{**} и ΔS^{**} воды при 5°С с соответствующими величинами льда при 0°С (основываясь на данных Аути и Коле [5], $\Delta H^{**} = 12,7$ ккал/моль, $\Delta S^{**} = 9,6$ кал/моль/°С для льда I при 0°С). Значения ΔS^{**} этих двух фаз воды не очень различаются вблизи 0°С, но величина ΔH^{**} льда на 8 ккал/моль больше величины ΔH^{**} воды. Очевидно, что время релаксации воды меньше времени релаксации льда главным образом из-за того, что энтальпия активации воды меньше, чем льда.

Выше отмечалось, что дебаевская дисперсия воды характеризуется малым разбросом времен релаксации. Дисперсионный параметр α для воды (0,02) близок к нулю, что наблюдается при одном времени релаксации, и меньше его значений для льдов III ($\alpha = 0,04$) и VI ($\alpha = 0,05$). Значения α , отличные от нуля, у некоторых полиморфных форм льда были приписаны присутствию нескольких различных молекулярных окружений в каждом из этих кристаллов [394]. Так как в жидкой воде молекулярные окружения изменяются в большей степени, чем в любом из льдов, очень малый разброс времен релаксации в воде трудно объяснить.

¹ Величины ΔG^{**} , ΔH^{**} и ΔS^{**} относятся к молекулярным процессам и поэтому должны вычисляться исходя из значений $\tau_{\text{вд}}$, а не τ_d . Однако большинство авторов вычисляли эти величины с помощью τ_d , и мы сделали здесь то же самое. Следует отметить, что, если используется величина $\tau_{\text{вд}}$ вместо τ_d , параметр ΔS^{**} будет иметь более положительное значение, приблизительно на 0,8 кал/моль/°С.

Одно из возможных объяснений состоит в том, что молекулярная переориентация в воде является кооперативным процессом, вовлекающим большое число молекул. В этом случае изменения в окружениях отдельных молекул не будут влиять на время релаксации. Предположение о таком характере процесса было введено Деннеем и Коле [83] для объяснения полученных ими данных о том, что смеси метанола и *n*-пропанола показывают одно основное время релаксации, хотя чистые жидкости имеют совершенно различные времена релаксации. Однако в случае воды значения ΔH^{**} и ΔS^{**} слишком малы для тех процессов, которые возмущают большие области жидкости (см. ниже).

Второе возможное объяснение состоит в том, что, хотя молекулярные окружения изменяются в воде в течение временного интервала порядка 10^{-13} с (см. п. 4.7.2), они являются относительно однородными, если рассматривается временной интервал порядка $5 \cdot 10^{-12}$ с. Малый разброс времен релаксации будет соответствовать такому усреднению молекулярных окружений. Однако трудно представить себе, что молекулярное движение может объяснить подобное усреднение.

Рассмотрим теперь происхождение высокочастотной диэлектрической константы. По данным табл. 4.5 видно, что величины ϵ_{∞} лежат в пределах 4,5—6. Эти значения либо могут, либо не могут быть больше квадрата показателя преломления в инфракрасной области спектра (см. п. 4.5.1). Очевидно, они больше квадрата показателя преломления и для оптических частот (примерно 1,7) и превышают величину $\epsilon_{\infty}=3,1$ для льда I (см. п. 3.4.2).

Было предложено два объяснения относительно большого значения ϵ_{∞} . Гаггис и другие [140] и Гастед [148] считали, что величины ϵ_{∞} жидкой воды больше, чем эти же величины льда, из-за вращения тех молекул в жидкости, которые не образуют ни одной водородной связи или образуют одну связь, а также из-за вращения «несимметричных молекул с двумя связями». Эти молекулы, имеющие одну связь O—H и одну неподеленную пару электронов, образуют водородные связи. Согласно этим авторам, при высоких частотах приложенного поля молекулы с тремя и четырьмя связями не успевают переориентироваться достаточно быстро, чтобы прийти в равновесное состояние в присутствии внешнего поля, а молекулы, не имеющие связей либо с одной связью, либо несимметричные с двумя связями вносят вклад в диэлектрическую постоянную.

Однако большие значения ϵ_{∞} могут быть целиком обусловлены дисперсиями, связанными с заторможенными трансляционными и либрационными модами колебания в жидкости. Разность $\epsilon_{\infty} - n^2$ для льда приписывается этим дисперсиям (см. п. 3.4.2). Магат [226] полагал, что либрации молекул воды объясняют разность $\epsilon_{\infty} - n^2$ и дают качественную картину этого эффекта, т. е. при отсутствии приложенного поля молекулы воды испытывают

заторможенные вращения около положения минимума потенциальной энергии. Далее, когда прикладывается поле, либрации ориентируются в направлении поля и это приводит к малой поляризации жидкости. Такой механизм, приводящий к большому значению $\epsilon_{\infty} \sim n^2$, следовало бы скорее ожидать в жидкости, чем во льду, так как водородные связи в жидкости легче искажаются (см. п. 4.7.3), и поэтому поляризация, вызванная приложенным полем, будет больше в жидкости, чем во льду.

Имеющиеся данные не позволяют отдать предпочтение одному из этих объяснений. Однако когда измерения диэлектрической постоянной или коэффициентов поглощения при более высоких частотах колебаний становятся возможными, это позволяет сделать выбор между ними. Молекулы, не имеющие связей или имеющие одну связь, будут характеризоваться временами релаксации равными или большими, чем время релаксации $1,0 \cdot 10^{-12}$ с, наблюдаемое для воды в разбавленном растворе бензола (табл. 4.5). Наоборот, заторможенные трансляционные и либрационные движения молекул воды имеют полосы поглощения около 200 и 700 см^{-1} и поэтому должны вызывать дисперсию диэлектрической константы при частотах около 10^{13} с^{-1} (см. п. 4.7.3). Следовательно, имеется возможность провести различие между двумя механизмами при количественном определении диэлектрического или абсорбционного поведения жидкости в частотном интервале от 10^{12} до 10^{13} с^{-1} .

Возможные механизмы переориентаций молекул воды. На рис. 4.19 представлены четыре возможных механизма переориентаций молекул в жидкой воде. Этот рисунок очень схематичен и не отражает фактические переориентации молекулярных положений в жидкости, а скорее служит вспомогательным средством для выяснения качественной картины молекулярной переориентации.

На рис. 4.19 *а* представлена попытка отразить механизм «мерцающего кластера», предложенный Франком и Веном [114]. Последние предположили, «что образование водородных связей в воде является преимущественно кооперативным процессом, и поэтому в большинстве случаев при разрыве одной связи весь кластер будет «растворяться». Это дает картину мерцающих кластеров различных размеров и форм». Кластер, образованный водородными связями и показанный в левой части рис. 4.19 *а*, распадается в хаотическую группу молекул, не соединенных водородными связями (в центре рисунка). Последние объединяются в виде нового кластера, молекулы которого ориентированы иным образом по сравнению с исходным кластером. В присутствии внешнего электрического поля молекулы стремятся образовывать кластеры с дипольными моментами, ориентированными в направлении поля. Франк и Вен полагали, что время диэлектрической релаксации является мерой времени полураспада кластера.

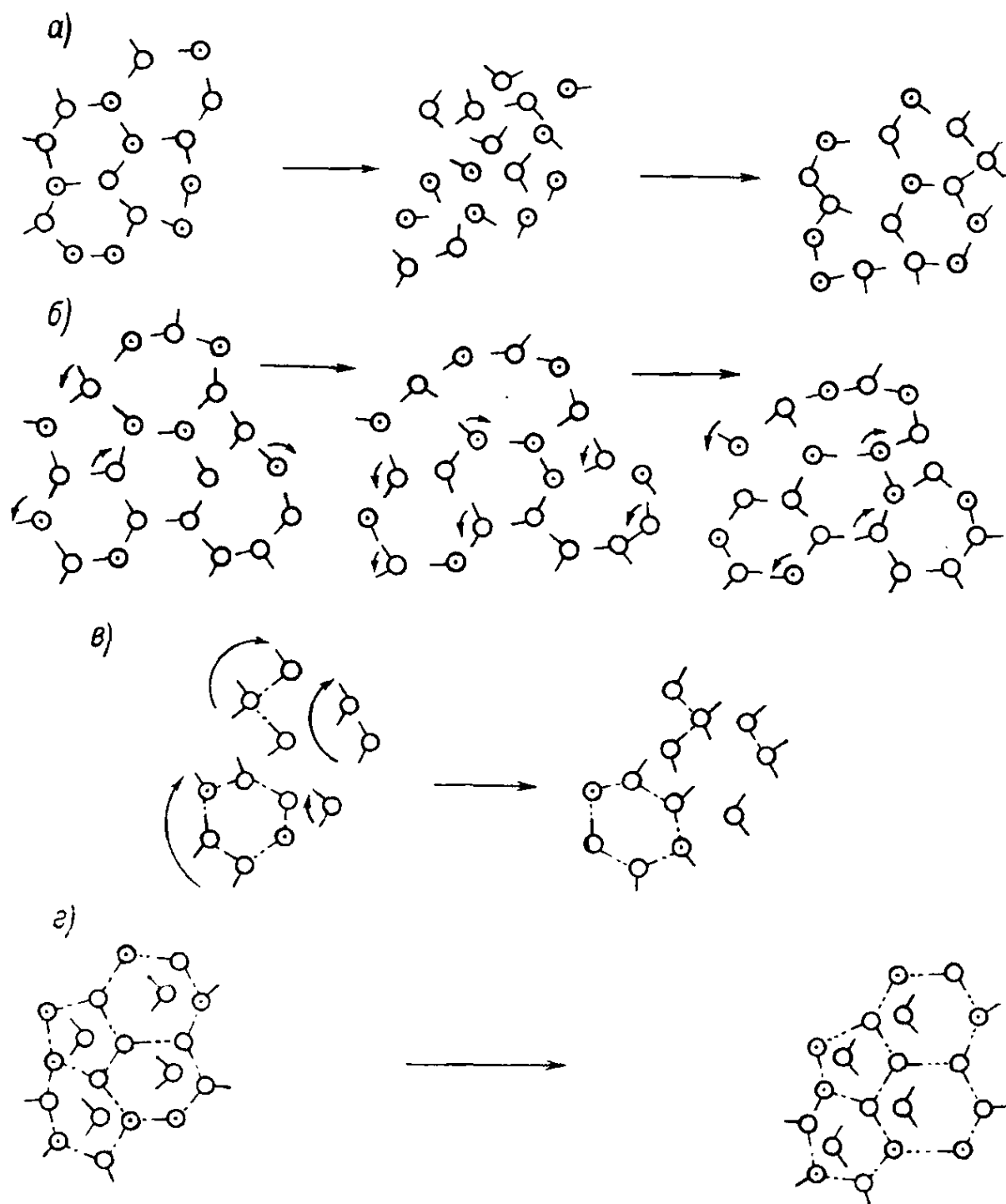


Рис. 4.19. Возможные механизмы молекулярных переориентаций в жидкой воде.

а — механизм «мерцающего кластера», *б* — механизм, требующий ориентационных дефектов, подобных дефектам, которые, по-видимому, существуют во льду. Маленькие стрелки показывают направления, в которых вращаются молекулы, *в* — переориентация вращением малых полимерных групп молекул воды, *г* — переориентация молекул в пустотах. Кружки — атомы кислорода, вокруг них показаны линии связей О—Н. Точки в центре атомов кислорода показывают связь О—Н, которая расположена либо выше, либо ниже плоскости рисунка [114].

Рассмотрение механизма мерцающего кластера с точки зрения теории переходного состояния показывает, что постулированное растворение кластеров требует больших значений ΔS^{**} и ΔH^{**} , чем фактически наблюдающиеся. Растворение кластера, описанное Франком и Веном, по-видимому, соответствует «выпариванию» молекул в локальной области жидкости. Кауцман

[180] указывал, что, если процесс активации изображается как локальное выпаривание, отношение значений ΔS^{**} к молярной энтропии выпаривания будет приблизительно равно числу молекул, вовлеченных в активацию. Энтропия, которая требуется нам для сравнения с величиной ΔS^{**} , — это энтропия перехода жидкой воды в водяной пар, занимающий объем, равный «свободному объему» жидкости:

$$\Delta S'_{\text{пар}} = \Delta S_{\text{пар}} - R \ln (V_{\text{пар}}/V_f),$$

где $\Delta S_{\text{пар}}$ — наблюдаемая энтропия выпаривания, $V_{\text{пар}}$ — молярный объем водяного пара при равновесном давлении пара и V_f — свободный объем жидкой воды. Если мы возьмем величину $V_f = 0,26 \text{ см}^3/\text{моль}$, вычисленную Немети и Шерага [252], то найдем, что отношение $\Delta S^{**}/\Delta S'_{\text{пар}}$ уменьшается от 1,1 при 5°C до 0,5 при $67,5^\circ \text{C}$. Отметим, что данная величина V_f очень мала. Однако ее более высокие значения служат только для уменьшения нашей оценки числа молекул, вовлеченных в активационный процесс. Следовательно, переориентация молекулы воды не требует движения большого числа соседних молекул при одновременном разрыве многих водородных связей.

Сходный расчет числа молекул в растворенном кластере, основанный на этот раз на наблюдаемой величине ΔH^{**} , также дает число, которое слишком мало, чтобы соответствовать механизму мерцающего кластера. Величина ΔH^{**} равна энтальпии, затрачиваемой для получения одного моля активированного комплекса, который в данном случае является одним молем растворенных кластеров.

Если предположить, что имеется n молекул воды в растворенном кластере, тогда, по крайней мере, $2nN$ водородных связей должно быть разорвано при образовании одного моля активированного комплекса. Чтобы вычислить значение ΔH^{**} , мы должны выбрать некоторую величину энергии водородной связи в жидкой воде. Возьмем величину этой связи равной $1,3 \text{ ккал/моль}$ [252]. Она является наименьшей из величин энергии водородной связи, представленных в табл. 4.2. Таким образом, величина ΔH^{**} , как минимум, равна $2,6n \text{ ккал/моль}$. Поскольку наблюдаемая величина $\Delta H^{**} = 4,5 \text{ ккал/моль}$ при 5°C и уменьшается с повышением температуры, можно видеть, что молекул в мерцающем кластере n менее $4,5/2,6 \approx 1,7$ при 5°C и что их число уменьшается при более высоких температурах. Поэтому, если растворение кластеров рассматривается как локальное выпаривание и если считается, что растворенные области кластеров содержат более чем одну или две молекулы, наблюдаемые величины как ΔH^{**} , так и ΔS^{**} не согласуются с механизмом мерцающего кластера.

Механизм переориентаций молекул, требующий ориентационных дефектов, подобных дефектам, предполагаемым во льду,

показан на рис. 4.19 б. Нерегулярная сетка водородных связей, в которой все водородные связи неповреждены, помещена в левой части этого рисунка. Некоторые молекулы, образующие, в частности, искаженные водородные связи с их соседями, разрывают несколько связей и вращаются, создавая тем самым ориентационные дефекты, подобные *D*- и *L*-дефектам (см. п. 3.4.2). Последовательное вращение молекул, соседних с дефектами, заставляет эти дефекты мигрировать через жидкость. Внешнее электрическое поле будет влиять на эту миграцию и при этом наводить ориентационную поляризацию в жидкости. Наблюдаемые значения ΔS^{**} и ΔH^{**} , по-видимому, не противоречат этому механизму, так как величины ΔS^{**} при 5°С несколько меньше аналогичных величин льда I при 0°С, что разумно, если механизмы переориентаций молекул в двух фазах воды сходны. Уменьшение значений ΔH^{**} приблизительно на 8 ккал/моль при переходе ото льда при 0°С к воде при 5°С может быть предположительно связано с ослаблением водородных связей в жидкости. Не ясно, каким образом этот механизм может объяснить узкий разброс времени релаксации.

До некоторой степени сходная интерпретация данных о диэлектрической релаксации воды была дана Гаггисом и другими [140]. Напомним (см. п. 4.4.1), что эти авторы рассматривали воду как равновесную смесь молекул, которые образуют 4, 3, 2, 1 и 0 водородных связей. В своем обсуждении диэлектрической релаксации они не определили геометрического расположения молекул вблизи вращающейся молекулы, за исключением того, что вращающиеся молекулы — молекулы, которые образуют только две неповрежденных водородных связи с соседними молекулами. Стадией, ограничивающей скорость молекулярной переориентации [140], является образование молекул с двумя связями из молекул с тремя и четырьмя связями. При этом вращение молекул с двумя связями происходит быстрее, чем их образование.

На рис. 4.19 в и г показаны два других предполагаемых механизма молекулярной переориентации в воде. Причем в первом случае вода дана как смесь малых полимерных единиц. Этот механизм вне всякого сомнения некорректен. Если вода построена из малых полимерных единиц различного размера, которые объединяются на время 10^{-11} с, вращение этих единиц будет приводить к широкому распределению времен релаксации. Однако фактически наблюдается очень узкое распределение. На рис. 4.19 г вода представлена как клеточная структура с молекулами в пустотах (см. п. 4.2.1), которые могут свободно вращаться. Вполне вероятно, что переориентации молекул, образующих клетку, будут происходить менее часто, чем переориентации молекул в пустотах, и, следовательно, эта структура будет давать две различных дисперсионных области.

4.6.2. Релаксация ядерного магнетизма. Как упоминалось в п. 4.4.2, каждый протон в магнитном поле занимает один из двух энергетических уровней в зависимости от того, ориентирован ли компонент его магнитного момента в направлении поля или в противоположном направлении. Если напряженность магнитного поля мгновенно увеличивается, ядерные магнитные моменты ориентируются в направлении поля. Однако требуется некоторый период времени, чтобы система достигла равновесия. Время, необходимое для достижения равновесия ориентаций в направлении поля, называется временем спин-решеточной релаксации и обозначается через T_1 . Это время может быть измерено методом ядерного магнитного резонанса. Оно тесно связано с молекулярными движениями, потому что изменение ориентации ядерного магнитного момента может быть наведено лишь флуктуацией магнитного поля, действующего на ядра, или в случае ядер с электрическим квадрупольным моментом флуктуацией градиента электрического поля на ядре. Эти флуктуации вызываются вращениями и трансляциями молекул.

Времена спин-решеточной релаксации воды были измерены у протона, дейтерона и ядра ^{17}O (табл. 4.6). Метод получения информации о молекулярных движениях зависит от типа исследуемых ядер.

Рассмотрим сначала протон. Магнитный момент протона изменяет направление, когда он подвергается действию флуктуирующего магнитного поля. Такие флуктуации могут быть вызваны движениями другого протона в той же самой молекуле воды, а также протонами соседних молекул воды. Обратная величина наблюдаемого значения T_1 может быть выражена с помощью формулы

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{(T_1)_{\text{внутр}}} + \frac{1}{(T_1)_{\text{меж}}} + \frac{1}{(T_1)_{\text{с.-в}}},$$

где первые два члена в правой части — вклады двух только что упомянутых эффектов. Третий член, называемый спин-вращательным вкладом, характеризует эффект флуктуирующих магнитных полей, которые обусловлены электрическими зарядами вращающихся молекул, и является значительным только при температурах выше 100°C . Член $(1/T_1)_{\text{внутр}}$ пропорционален времени вращательной корреляции, если корреляционная функция, описывающая молекулярную переориентацию, имеет форму простого экспоненциального убывания [уравнение (4.20)] (см., например, [126]). Обозначим это корреляционное время через $\tau_{\text{вв}}$, чтобы показать, что оно является временем вращательной корреляции, определяемым методом ядерного магнитного резонанса. Таким образом, чтобы определить значения $\tau_{\text{вв}}$ следует измерить величину T_1 , вычислить вклады $(1/T_1)_{\text{меж}}$ и $(1/T_1)_{\text{с.-в}}$ и вычесть их величины из $(1/T_1)$, чтобы получить значения $(1/T_1)_{\text{внутр}}$.

Таблица 4.6

Исследование времени ядерной спиин-решеточной релаксации воды

Температурная область исследования, °C	Тип исследуемой ядерной релаксации	t , °C	$\tau_{\text{вн}} \cdot 10^{-12}$	Другие измеряемые величины и примечания	Автор
2,1—95,2	Протон	0 30 50 75	4,8 2,0 1,3 0,9	Температурная зависимость значений T_1 не может быть описана с помощью одной величины энергии активации E_a , за исключением среднего значения E_a в интервале температур 40—100° C, равного 3,7 ккал/моль	Криницкий [201]
0—374	Протои	25 280 374	2,6 0,156 0,0756	При 280° C корреляционное время молекулярной угловой скорости $\tau_{\text{ук}}$ приблизительно равно $2,87 \cdot 10^{-15}$ с и $5,06 \cdot 10^{-15}$ с при 374° C	Смит и Поулес [332]
5—100	Дейтерон			Температурная зависимость значений T_1 при температуре выше 40° C может быть описана энергией активации $E_a = 3,90$ ккал/моль	Уосснер [397]
0—374	Дейтерон			Результаты согласуются с данными Уосснера [397] для температур от 0 до 100° C	Поулес и другие [293]
3—65	^{17}O	25	2,7	Предполагается, что при вычислении $\tau_{\text{вн}}$ константа квадрупольной связи ^{17}O в жидкости равна ее величине в свободной молекуле. Энергия активации постоянна в интервале температур от 4 до 30° C, однако показывает отчетливый излом при 30° C	Глазел [125]

Методы расчета $(1/T_1)_{\text{меж}}$ и $(1/T_1)_{\text{с.-в}}$ для воды были предложены Криницким [201], Смитом и Поулесом [332] и Поулесом и другими [293].

Криницкий [201] измерил время протонной спин-решеточной релаксации воды в интервале температур от 2,1 до 95,2°С и установил, что экспериментальная ошибка определения находится в пределах $\pm 2\%$. Он нашел, что температурная зависимость T_1 параллельна температурной зависимости обратного времени диэлектрической релаксации, т. е. выражение $(T_1\tau_d)^{-1}$ равно $3,37 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-2}$ с погрешностью $\pm 3\%$ во всем температурном интервале, где снимались данные. Исключив межмолекулярный вклад из значений T_1 , Криницкий определил величину $\tau_{\text{вж}}$ как функцию температуры (табл. 4.6). При этом он обнаружил, что отношение времени диэлектрической релаксации τ_d к значениям $\tau_{\text{вж}}$ почти не зависит от температуры в интервале от 0 до 75°С и равно приблизительно 3,7, а также объяснил этот результат на основе механизма переориентаций молекул воды скачками через малые углы.

Смит и Поулес [332] измерили величину T_1 воды при давлениях, соответствующих упругости ее пара от точки замерзания до критической температуры, и получили приблизительные значения $\tau_{\text{вж}}$ (табл. 4.6). Рассматривая переориентацию молекул воды как броуновскую вращательную диффузию, они вычислили значение корреляционного времени $\tau_{\text{с.-в}}$ для молекулярной угловой скорости (табл. 4.6), которое оказалось равным времени, в течение которого угловая скорость молекулы воды остается приблизительно неизменной. Опираясь на значения $\tau_{\text{с.-в}}$ в критической точке, эти авторы рассчитали, что средний угол скачка в процессе переориентации молекул приблизительно равен 10°. Однако они подчеркнули, что, если переориентация происходит согласно механизму «скачка и ожидания», средний угол скачка имеет большую величину.

Поскольку дейтерон и ядро ^{17}O обладают электрическими квадрупольными моментами, они изменяют ориентации и в том случае, когда испытывают действие градиента флуктуирующего электрического поля. Такие флуктуации вызваны главным образом зарядами на той же самой молекуле. Поэтому учет межмолекулярных эффектов не является обязательным условием в этих исследованиях. Для этих ядер обратная величина T_1 имеет вид

$$\frac{1}{T_1} = AC^2\tau_{\text{вж}},$$

где A — численная константа, а C — константа квадрупольной связи ядра. Следовательно, чтобы определить величину $\tau_{\text{вж}}$, необходимо знать величину C , но последняя для молекулы воды в жидком состоянии не может быть получена из других источников. Глэзел [125] при определении времени вращательной корреляции в жидкой воде, обогащенной H_2^{17}O , обошел эту про-

блему, предположив, что константа квадрупольной связи ^{17}O одинакова в парообразной и жидкой фазе воды. Уэсснер [397] применил обратный прием при исследовании жидкой D_2O . Он вычислил время вращательной корреляции с помощью времени диэлектрической релаксации, а затем использовал эту величину для определения константы квадрупольной связи дейтерона в жидкости и нашел, что она составляет только от $2/3$ до $3/4$ величины, характерной для свободной молекулы D_2O , но приблизительно постоянной для льда из D_2O . Поулес и другие [293] получили сходное значение константы квадрупольной связи, сравнивая величины T_1 для жидкой H_2O и D_2O . Отсюда они сделали вывод, что в воде водородные связи имеют место фактически при всех температурах вплоть до 300°C .

4.6.3. Самодиффузия. Молекулы жидкости испытывают частые перемещения из их временных положений равновесия. Коэффициент самодиффузии D является мерой скорости таких перемещений. Один из методов определения величины D состоит в измерении скорости диффузии изотопной метки в жидкости. Тогда значение D изотопной метки дается с помощью второго закона Фика

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t, \quad (4.23)$$

где x — направление диффузии, а $\partial c/\partial t$ — скорость изменения концентрации меток. Скорость молекулярных движений может быть также исследована без помощи изотопных меток методами ЯМР и нейтронного рассеяния.

По данным табл. 4.7 видно, что значения D находятся в довольно хорошем согласии друг с другом. Открытие, что НДО и НТО диффундируют не быстрее, чем H_2^{18}O , особенно интересно, потому что оно показывает, как отмечалось в работе [376], что специальный механизм быстрого переноса H^+ , который объясняет электролитическую проводимость воды (см. п. 4.6.5), играет незначительную роль в самодиффузии воды. Значения D H_2O и D_2O , определенные Лонгсуортом, показывают, что молекулярные движения осуществляются несколько быстрее в H_2O , чем в D_2O при той же температуре. Этот результат согласуется с большими величинами вязкости (табл. 4.8) и времени диэлектрической релаксации (см. табл. 4.5) D_2O по сравнению с H_2O .

Исследования температурной зависимости значений D показывают, что она может быть описана с помощью уравнения

$$D = A \exp \{-E_a/(RT)\}.$$

Уэнг и другие [376] нашли, что в интервале температур от $1,1$ до 55°C $E_a = 4,6 \pm 0,1$ ккал/моль для меток НДО и НТО и $4,4 \pm 0,3$ ккал/моль для метки H_2^{18}O . По результатам другого

Таблица 4.7

Значения коэффициентов самодиффузии D воды

Сравнение значений D при 25° С и атмосферном давлении		
Экспериментальный метод	$D \cdot 10^{-5}$ см ² /с	Автор
Спиновое эхо ЯМР	$2,51 \pm 0,01$	Траппеньерс и другие [349]
Метки НТО в непрерывно контролируемой капиллярной трубке . .	$2,22 \pm 0,05$	Джонес и другие [170]
Метка H_2^{18}O в капиллярной трубке	$2,57 \pm 0,02$	Уэнг [375]
Интерферометрическое определение границы между смесями $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ экстраполяцией		Лонгсуорт [222]
D в чистой H_2O	$2,272 \pm 0,003$	
D в чистой D_2O	$2,109 \pm 0,003$	
Метод свободной прецессии ЯМР	$2,13$	Симпсон и Карр [325]
Метка HDO в капиллярной трубке	$22,34 \pm 0,08$	Уэнг и другие [376]
Метка НТО в капиллярной трубке	$2,44 \pm 0,06$	
Метка H_2^{18}O в капиллярной трубке	$2,66 \pm 0,12$	

Температурная зависимость значений D , определенная методом капиллярной трубки с использованием метки H_2^{18}O , измеренная Уэнгом [375] и Уэнгом и другими [375]

t °С	$D \cdot 10^{-5}$ см ² /с	t °С	$D \cdot 10^{-5}$ см ² /с
[375]		[375]	
5,00	$1,426 \pm 0,018$	35,00	$3,49 \pm 0,15$
10,00	$1,675 \pm 0,025$	45,00	$4,38 \pm 0,11$
15,00	$1,97 \pm 0,020$	55,00	$5,45 \pm 0,30$
25,00	$2,57 \pm 0,022$		

исследования [375] $E_a = 4,8$ ккал/моль для метки H_2^{18}O в интервале температур от 5 до 25° С. Несколько измерений зависимости D от давления были сделаны Куддебаком и другими [72].

Объяснение коэффициентов самодиффузии. Уэнг и другие [376] применили теорию переходного состояния к процессам переноса для интерпретации результатов своих измерений коэффициентов самодиффузии. При этом они указывали, что энергии активации самодиффузии, диэлектрической релаксации и вязкого течения воды равны приблизительно 4,6 ккал/моль при 25° С. Это обстоятельство привело их к предположению, что механизм активации является одинаковым для этих трех процес-

Таблица 4.8

Температурная зависимость вязкости сдвига воды η
и энергия активации вязкого течения $E_a^{\text{вяз}}$

Температура, °C	Вязкость, сП		$E_a^{\text{вяз}} \text{ H}_2\text{O},$ ккал/моль
	H ₂ O	D ₂ O	
0	1,787		5,5 *
5	1,516		4,8 *
10	1,306		4,6 *
20	1,002		4,2 *
30	0,7951	0,969	
40	0,6531		
45	0,5963	0,713	
50	0,5467		3,4 **
70	0,4049		
90	0,3156	0,365	
100	0,2829	0,323	2,8 **
150	0,1863	0,208	2,1 **
200	0,1362	0,151	
250	0,1127	0,124	

Примечания: 1. Для H₂O данные в интервале температур от 0 до 100°С получены Стоксом и Милсом [340] и относятся к давлению 1 атм, а в интервале температур 125—150°С получены Ямоттом, Гейсом и другими [151] и относятся к давлению насыщения.

2. Для 99,20% D₂O [151].

* Эти значения вычислены авторами настоящей книги с помощью графиков, содержащихся в работах Горна и других [159] и Горна и Джонсона [160].

** Иуилл и Эйринг [103].

сов. Из этого предположения и из теории переходного состояния следует, что

$$\frac{\lambda^2}{\tau_d} = D, \quad (4.24)$$

$$\frac{\lambda^2}{\tau_d} = \frac{CkT}{\eta}, \quad (4.24a)$$

где λ^2 — среднее расстояние между двумя последовательными положениями равновесия диффундирующей молекулы воды в направлении диффузии, τ_d — время диэлектрической релаксации, η — вязкость и C — константа, зависящая от межмолекулярных расстояний. Два наблюдения подтверждают справедливость этого соотношения, а именно, величина $D\eta/T$ почти не зависит от температуры от 0 и, по крайней мере, до 55°С [300, 376], а величина $\tau_d\eta/T$ для H₂O и D₂O имеет приблизительно одинаковое значение [60].

На основании уравнения (4.24) были сделаны два важных вывода о перемещениях молекул воды. Первый вывод состоит в том, что средняя длина диффузионного скачка в направлении диффузии λ приблизительно равна расстоянию между ближайшими соседними молекулами в жидкости. Уэнг и другие вычислили λ с помощью уравнения (4.24), опираясь на результаты своих собственных измерений значений D и значение τ_d , определенное Колли и другими [60]. Они выяснили, что величина λ приблизительно постоянна (1,5 Å) в интервале температур от 0 до 55°С. Уэнг [375] умножил величину τ_d на 2π и таким образом получил большую величину λ (3,7 Å). Второй вывод заключается в том, что единицей жидкости, которая испытывает изменения ориентации и положения, является одна молекула. Согласно Гранту [132] величина λ^2/C в уравнении (4.24а) подтверждает этот вывод. Он отмечал, что в дебаевском уравнении для времен вращательной релаксации величина λ^2/C заменяется величиной $4\pi a^3$, где a — «молекулярный радиус». Грант нашел, что при подстановке в уравнение (4.24а) экспериментальных значений вязкости и времен диэлектрической релаксации получим $a=1,4$ Å, т. е. разумную величину для молекулы воды, и объяснил этот результат исходя из идеи Гаггиса и других [140] о переориентации молекул воды в жидкости (см. п. 4.6.1).

Информация о самодиффузии по данным о рассеянии медленных нейтронов. При исследовании диффузионных движений в жидкостях представляет интерес метод рассеяния медленных нейтронов.¹ Медленные нейтроны движутся со значительно меньшей скоростью ($\approx 10^5$ см/с), чем рентгеновские лучи ($3 \cdot 10^{10}$ см/с), и взаимодействуют с отдельными атомами в жидкости в течение интервала времени, сравнимого с продолжительностью молекулярных скачков. Поэтому данные о рассеянии нейтронов содержат информацию о диффузионных движениях молекул. В случае воды они предоставляют информацию о ядрах атомов водорода, которые являются основными рассеивателями нейтронов.

Один из методов получения такой информации состоит в анализе квазиупругого рассеяния. Часть рассеянного пучка нейтронов, которая не обменивается энергией с колебаниями решетки исследуемого вещества, рассеивается упруго. Для большинства жидкостей спектр энергий нейтронов в «упругой» доле рассеянного пучка фактически несколько шире спектра падающего пучка. Рассеяние в таком случае называется квазиупругим. Наблюдаемое уширение спектра вызвано диффузионными движениями молекул.

Гугес и другие [264] были одними из первых, кто осуществил исследования по рассеянию нейтронов в воде. Эти авторы не

¹ Этот метод был кратко описан Палевски [270] и затем Сьеландером [328]. Ларссон [209] суммировал результаты исследования жидкой воды с помощью этого метода.

наблюдали никакого уширения спектра в области упругого рассеяния, т. е. получили результат, который несовместим с непрерывной диффузией молекул. Сингуи и Съеландер [327] объяснили эти данные с помощью модели скачка-и-ожидания для диффузии. Им удалось добиться соответствия экспериментальным данным путем предположения, что молекула воды осциллирует около положения временного равновесия в течение в среднем $4 \cdot 10^{-12}$ с при 20°C , прежде чем происходит диффузионный скачок. Это означает, что молекула воды претерпевает около

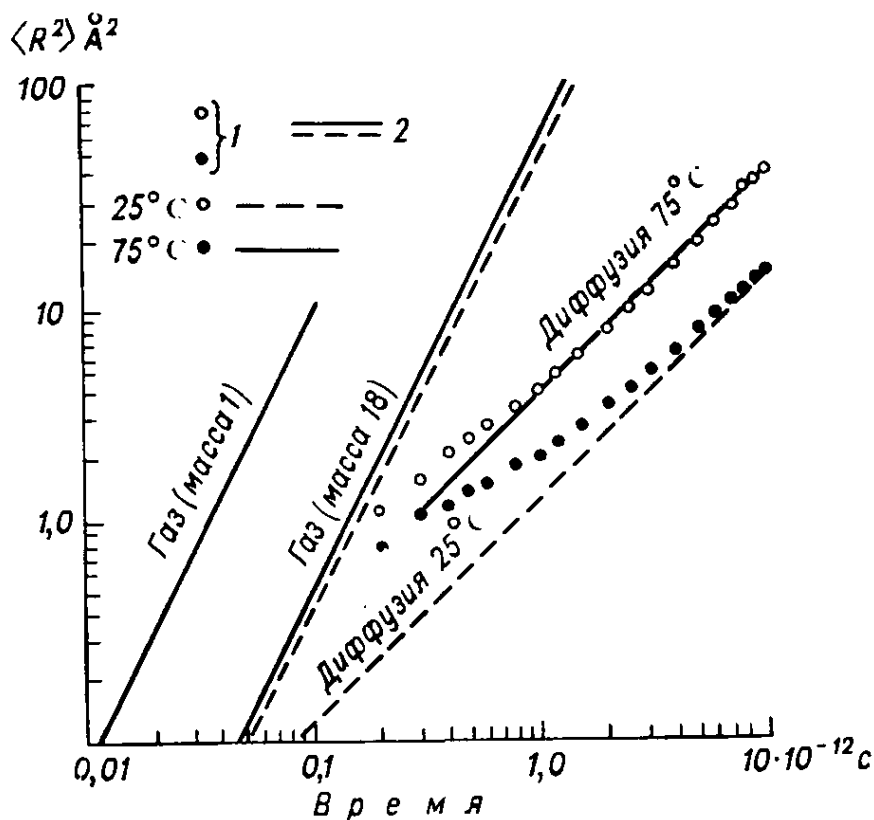


Рис. 4.20. Среднее квадратичное перемещение $\langle R^2 \rangle$ протона в жидкой воде как функция времени [311].

1 — экспериментальные значения, 2 — различные расчетные значения.

40 межмолекулярных осцилляций между двумя скачками. В ряде других экспериментальных исследований (см. [209]) наблюдалось некоторое уширение упругой области рассеянного пучка. Ларссон показал, что его собственные данные согласуются с моделью Сингуи и Съеландера при условии, что период между диффузионными скачками равен $1,5 \cdot 10^{-12}$ с при 20°C .

Дополнительное подтверждение механизма скачка-и-ожидания для диффузии вытекает из исследований неупругого рассеяния нейтронов, проведенных Сакамото с сотр. [311]. Последние выполнили преобразование Фурье своих данных с целью получения зависимости от времени среднего квадратичного перемещения протона $\langle R^2 \rangle$ (рис. 4.20). Кроме того, были вычислены изменения значений $\langle R^2 \rangle$ для непрерывной диффузии при двух температурах (основываясь на коэффициентах диффузии, рав-

ных $2,13 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 25°С и $6,27 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 75°С) и получены расчетные значения $\langle R^2 \rangle$ для газа, состоящего из молекул с массой 18 и 1. Отметим, что при 25°С экспериментальная величина $\langle R^2 \rangle$ адекватно описывается с помощью непрерывной диффузии в течение времени, превышающего $3 \cdot 10^{-12}$ с, а не более коротких промежутков. По-видимому, при 75°С непрерывная диффузия устанавливается приблизительно за 10^{-12} с. Отметим, что значение $\langle R^2 \rangle$ равно примерно 4 Å, т. е. приблизительно квадрату межмолекулярного расстояния в жидкости. Таким образом, эти результаты подтверждают вывод, сделанный в результате исследований квазиупругого рассеяния нейтронов, что при умеренных температурах молекулы воды остаются вблизи положений временного равновесия относительно долгое время, прежде чем они испытывают диффузионные перемещения.

4.6.4. Вязкость. Вязкость жидкости является мерой ее сопротивления течению. Так как течение жидкости осуществляется посредством перемещений равновесных положений молекул, исследования вязкости могут дать некоторую информацию о природе этих перемещений (табл. 4.8). Тяжелая вода — более вязкая жидкость, чем H₂O. Ее вязкость превышает вязкость H₂O на множитель, уменьшающийся от 1,2 при 30°С до 1,1 при 250°С. Величина энергии активации вязкого течения H₂O несколько больше, чем энергия активации диэлектрической релаксации в широком интервале температур, и находится по формуле $E_a^{\text{вяз}} = R d(\ln \eta) / d(1/T)$.

За исключением воды, жидкости становятся более вязкими, когда к ним прикладывается давление. Поведение воды при температурах ниже 30°С является уникальным — приложенное давление в начальный момент вызывает уменьшение вязкости. По мере увеличения давления вязкость проходит через минимум, а затем увеличивается. При 2,2°С давление, соответствующее минимальной вязкости, равно приблизительно 1500 кг/см² (рис. 4.21). Повышение температуры вызывает уменьшение давления, соответствующего минимуму вязкости, до тех пор пока при 30°С этот минимум полностью не исчезает (см. [398]).

Давление оказывает влияние также на энергию активации вязкого течения $E_a^{\text{вяз}}$. Горн и Джонсон [160] и Горн и другие [159] нашли, что при атмосферном давлении величина $E_a^{\text{вяз}}$ увеличивается с понижением температуры воды вплоть до —0,5°С. Как только прикладывается добавочное давление значение $E_a^{\text{вяз}}$ уменьшается вдоль всех изотерм между 0 и 20°С. Это уменьшение свидетельствует о том, что сжатие облегчает молекулярные перемещения, ослабляя или разрывая водородные связи.

Второй формой вязкости является объемная (или компрессионная) вязкость. Это свойство не может быть измерено вискозиметром. Однако оно может быть определено с по-

мощью измерений поглощения ультразвука и значения вязкости сдвига (см., например, [219]). Объемная вязкость воды примерно в три раза больше вязкости сдвига, что объясняет сильное поглощение ультразвуковых волн жидкой водой. Галл [142] разработал теорию объемной вязкости, исходя из модели двух состояний воды. Его теория впоследствии была модифицирована несколькими авторами (см. [79, 219]).

4.6.5. Ионная диссоциация и миграция. Ионная миграция является еще одним процессом в чистой воде, определяемым

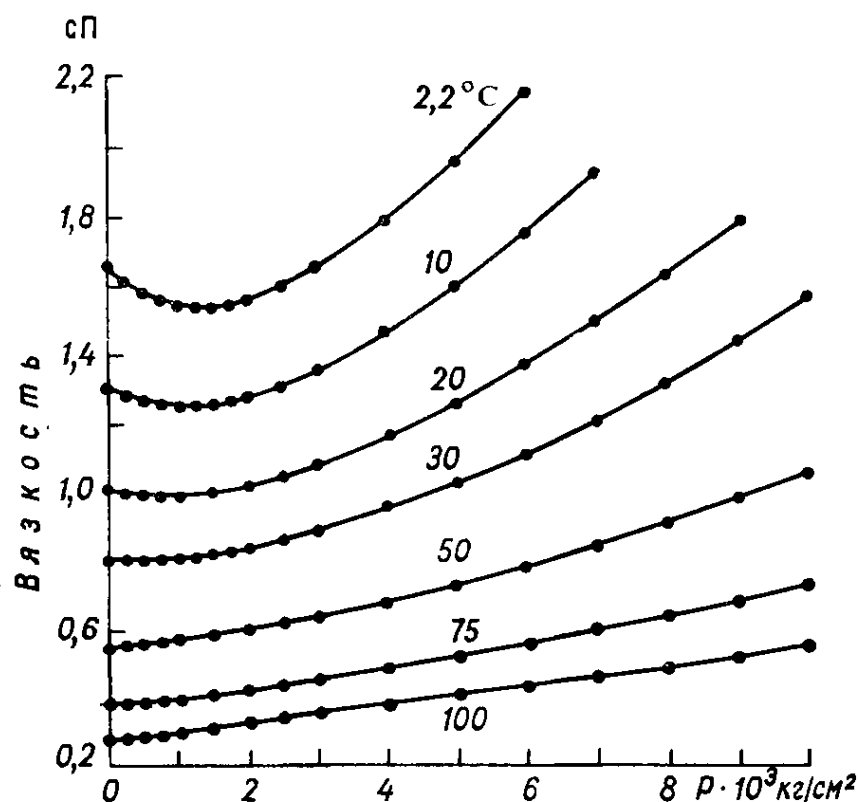
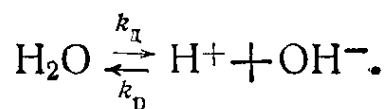


Рис. 4.21. Зависимость вязкости сдвига воды от давления, согласно Бетту и Чаппи [29].

трансляционными движениями на атомном уровне. Поскольку при комнатной температуре концентрация ионов в чистой воде слишком мала, чтобы оказывать заметное влияние на структуру жидкости, мы не будем обсуждать подробно этот вопрос (см. [95, 96]).

Незначительная доля молекул в чистой воде самопроизвольно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- :



Здесь k_d — константа скорости диссоциации, а k_p — константа скорости рекомбинации. Отношение этих величин $\frac{k_d}{k_p} = K_{H_2O}$ называется константой диссоциации. Точные определения значений K_{H_2O} были сделаны путем измерения э.д.с. соответствующих

гальванических элементов [144]. Полученная величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ приводит непосредственно к ионным концентрациям, а температурная зависимость значений $K_{\text{H}_2\text{O}}$ позволяет вычислить энтальпию и энтропию диссоциации (табл. 4.9).

Эйген и Де Мэйер [95] применили релаксационный метод для определения величин k_d и k_p (табл. 4.9). При этом реакция нейтрализации чрезвычайно быстрая. Эти авторы отмечали, например, что если приготовить однородную смесь однонормальной сильной кислоты и однонормальной сильной щелочи, а затем мгновенно инициировать реакцию, то реакция почти полностью завершится в течение 10^{-11} с.

Обширные данные, собранные Эйгеном [94], показывают, что в воде ионы H^+ и OH^- сильно гидратированы. Например, теплота гидратации иона H^+ равна примерно 276 ккал/моль при 25°C , превышая более чем на 100 ккал/моль теплоту гидратации любого другого одновалентного иона. Это свидетельствует, что протоны в жидкости сильно взаимодействуют с молекулами воды, образуя ионы оксония (H_3O^+) или даже еще более сложные комплексы. Эйген и Де Мэйер [95], Эйген [94] полагали, что ион H_3O^+ является наиболее распространенным среди сложных комплексов. Доказательства, которые они приводили для подтверждения существования этого иона, включали данные масс-спектропии, квантовомеханические расчеты и интерпретацию их собственных данных по кинетике (см. ниже). Эти ионы имеют малое время жизни. Эйген [94] рассчитал, что средний период ассоциации протона с данной молекулой воды τ_{H^+} равен приблизительно 10^{-12} с. Средний интервал между двумя последовательными ассоциациями данной молекулы воды с протоном $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ можно вычислить подстановкой значения τ_{H^+} , полученного Эйгеном, в соотношение

$$\frac{\tau_{\text{H}_2\text{O}}}{\tau_{\text{H}^+}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]},$$

где квадратные скобки — концентрации, т. е. $\tau_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ с. Очевидно, молекула воды испытывает очень много переориентаций и трансляций между двумя последовательными ассоциациями с протоном. Таким образом, несмотря на то что прыжки протона в воде происходят очень быстро, концентрация скачущих протонов мала и, следовательно, движение атомов водорода в жидкости регулируется главным образом скоростью движения интактных молекул воды. Как отмечалось [313], этот результат согласуется с идентичностью коэффициентов диффузии дейтерия и изотопной метки H_2^{18}O в воде (см. п. 4.6.3).

Подвижности ионов H^+ и OH^- в воде (табл. 4.9) были определены путем комбинирования результатов измерений электропроводности и чисел перехода. Было установлено, что подвиж-

Таблица 4.9

Константы, характеризующие ионную диссоциацию и миграцию в чистой воде при 25°С

Ионная диссоциация: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_d}{k_p} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$= 1,8214 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$= 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$= 55,34 \text{ моль/л}$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

$$= 1,4(\pm 0,2) \cdot 10^{11} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

$$= 13,5 \text{ ккал/моль}$$

$$= 27 \text{ кал/(моль} \cdot \text{°C)}$$

Скорости переноса протона



$$k_1$$

$$= 10,6(\pm 4) \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} \text{ [237]}$$



$$k_2$$

$$= 3,8(\pm 1,5) \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} \text{ [237]}$$

Родственные величины

Подвижность H^+

$$= 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с)}$$

Подвижность OH^-

$$= 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с)}$$

Проводимость прямого тока (где F — константа Фарадея)

$$F [\text{H}^+] (u_+ + u_-)$$

$$= 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Теплота гидратации H^+

$$= 276 \text{ ккал/моль}$$

Теплота гидратации OH^-

$$= 111 \text{ ккал/моль}$$

Среднее время жизни иона H_3O^+

$$\approx 10^{-12} \text{ с [94]}$$

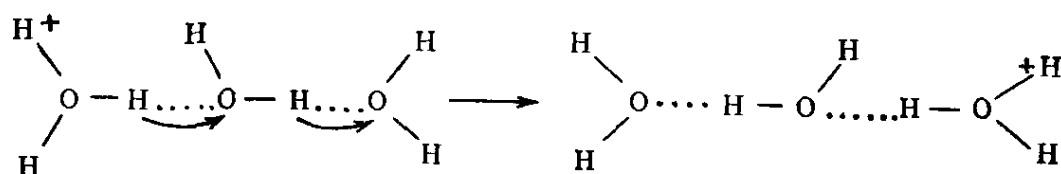
Средний интервал между ассоциациями данной молекулы воды с протоном

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ с (см. текст)}$$

Примечание. За исключением особо отмеченных случаев, данные взяты из обзора [95].

ности ионов H^+ и OH^+ значительно больше подвижностей других одновалентных ионов в воде (например, подвижности ионов Na^+ и Cl^- при 25°C равны соответственно $0,53 \cdot 10^{-3}$ и $0,79 \times 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [95]. С другой стороны, подвижность протона в воде меньше, чем во льду, на один порядок по величине (табл. 3.13). Эйген и Де Мэйер [95] объяснили эти результаты следующим образом. Аномальные подвижности ионов H^+ и OH^- как во льду, так и в жидкой воде являются следствием наличия водородных связей между молекулами. Эти связи способствуют быстрому переносу протонов. Например, один из протонов иона H_3O^+ может перемещаться вдоль водородной связи скачками и вследствие этого взаимодействовать с соседней молекулой воды:



Сходным образом протон молекулы воды может двигаться вдоль водородной связи, взаимодействуя с ионом OH^- :



Оба процесса вызывают миграцию электрического заряда, а при наличии приложенного поля приводят к появлению электрического тока.

Согласно Эйгену и Де Мэйеру, подвижность иона H^+ в воде меньше, чем во льду, из-за того, что система водородных связей в жидкой фазе несовершенна. Быстрый перенос упомянутого выше типа протонов имеет место только внутри сильно гидратированных комплексов, подобных H_9O_4^+ . Дальнейшая трансляция протона требует образования сильной водородной связи на периферии комплекса. Таким образом, скорость переноса протона в воде ограничивается скоростью, с которой молекулы в окрестности гидратированного комплекса приходят в положения, допускающие быстрый перенос протона и тем самым диффузию комплекса.

Константы скорости реакций переноса протона были определены Мейбумом [237] методом ЯМР (см. табл. 4.9).

4.6.6. Молекулярные перемещения: выводы. Мы все еще далеки от получения детальной картины молекулярных движений в воде. Хотя можно сделать ряд качественных заключений, опираясь на свойства этих движений, зависящие от скорости молекулярных перемещений.

1. Вблизи точки плавления молекулы в жидкой воде испытывают около 10^{11} или 10^{12} переориентаций и трансляционных движений в секунду, а молекулы H_2O во льду — лишь около 10^5 или 10^6 . Ясно, что это обстоятельство является одним из главных различий между льдом и водой.

2. Как явствует из уменьшения вязкости, времен релаксации и более высокой скорости самодиффузии, повышение температуры воды увеличивает скорость переориентации и перемещений. Время вращательной корреляции, определяемое по результатам исследований ЯМР воды, показывает, что при достижении критической точки, частота переориентаций отличается не более чем в 10 раз от частот внутримолекулярных колебаний.

3. Скорость молекулярных переориентаций и трансляций в жидкой D_2O меньше, чем в обычной воде, поскольку тяжелая вода характеризуется большей вязкостью, бóльшим временем релаксации и меньшим коэффициентом самодиффузии.

4. Ряд сходств между свойствами, зависящими от скорости переориентации, с одной стороны, и свойствами, которые зависят от скорости перемещения — с другой, свидетельствуют, что процессы переориентации и трансляции тесно связаны друг с другом. Энергии активации диэлектрической релаксации, самодиффузии и вязкого течения приблизительно равны при 25°C , хотя, по-видимому, энергия активации самодиффузии зависит значительно меньше от температуры, чем энергии активации других указанных процессов. Кроме того, величина $\tau_d(T/\eta)$ почти не зависит от температуры, что также говорит о том, что молекулярная трансляция и переориентация связаны друг с другом. По-видимому, не имеется данных, не соответствующих механизму, который требует скачков индивидуальных молекул воды.

5. Исследования по нейтронному рассеянию показывают, что, по крайней мере, вблизи точки плавления переориентация и трансляция происходят скорее по механизму «скачка-и-ожидания», а не путем серии малых скачков.

6. Уменьшение энергии активации диэлектрической релаксации и вязкого течения при повышении температуры может быть отражением понижения средней прочности водородных связей при более высоких температурах. Аналогично уменьшение энергии активации вязкого течения при повышении давления может свидетельствовать о стремлении давления ослабить или разорвать водородные связи.

7. Приблизительно две из каждых 10^9 молекул воды при 25°C ионизированы. Образующиеся в результате ионизации протоны быстро прыгают между молекулами. Среднее время жизни протонированной молекулы воды составляет 10^{-12} с, а средний период времени между последовательными ассоциациями данной молекулы воды с протоном равен примерно $5 \cdot 10^{-4}$ с.

4.7. Колебательная спектроскопия

Колебательная спектроскопия является подходящим методом для исследования V-структуры жидкой воды, поскольку периоды колебания (от 10^{-13} до 10^{-14} с) как внутримолекулярной, так и межмолекулярной мод воды меньше, чем средний интервал времени (от 10^{-11} до 10^{-12} с) между диффузионными движениями молекул. Кроме того, колебательный спектр чувствителен к локальным окружениям молекул. Следовательно, из колебательного спектра можно получить некоторые представления об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени.

4.7.1. Идентификация спектральных полос. Для каждой главной колебательной полосы спектра льда в области частот от 50 до 4000 см^{-1} имеется соответствующая полоса в спектре жидкой воды, хотя максимумы этих полос не обязательно расположены при одинаковых частотах. Ширины спектральных полос жидкой воды не очень сильно отличаются от ширин спектральных полос льда I вблизи точки замерзания (табл. 4.10). Если известны, то даются полуширины спектральных полос, коэффициенты экстинкции и температурные зависимости частот полосы. Большинство спектральных полос может быть идентифицировано в ИК- и рамановском спектрах (рис. 4.22).

Найдены три следующие отдельные спектральные полосы в частотной области, содержащей фундаментальные моды водяного пара.

1. Несомненно, наиболее замечательной спектральной полосой является широкая неправильной формы полоса с главным максимумом около 3490 см^{-1} в ИК-спектре и вблизи 3440 см^{-1} в рамановском спектре. Эта полоса соответствует валентным колебаниям O—H молекул. Она расположена при значительно более низкой частоте, чем валентные моды O—H водяного пара (3657 и 3756 см^{-1}), но не настолько низкой частоте валентной полосы O—H, которая характерна для льда (максимум около 3200 см^{-1}). Вероятно, первый обертона деформационных мод H—O—H молекул вносит вклад в эту полосу.

2. Полоса около 1645 см^{-1} обусловлена деформационными модами H—O—H молекул. Кроме того, эта полоса имеет промежуточную частоту между частотами соответствующих полос спектра пара (1595 см^{-1}) и льда (около 1650 см^{-1}).

3. Очень широкая, но очень слабая полоса с максимумом около 2125 см^{-1} является копией «ассоциативной полосы» льда. Она, по-видимому, состоит из обертонов межмолекулярных мод или является комбинацией полосы 1645 см^{-1} и межмолекулярной моды или одновременно тем и другим. Уильямс [392] предложил для этой полосы такое выражение: $\nu_2 + \nu_L - \nu_T$.

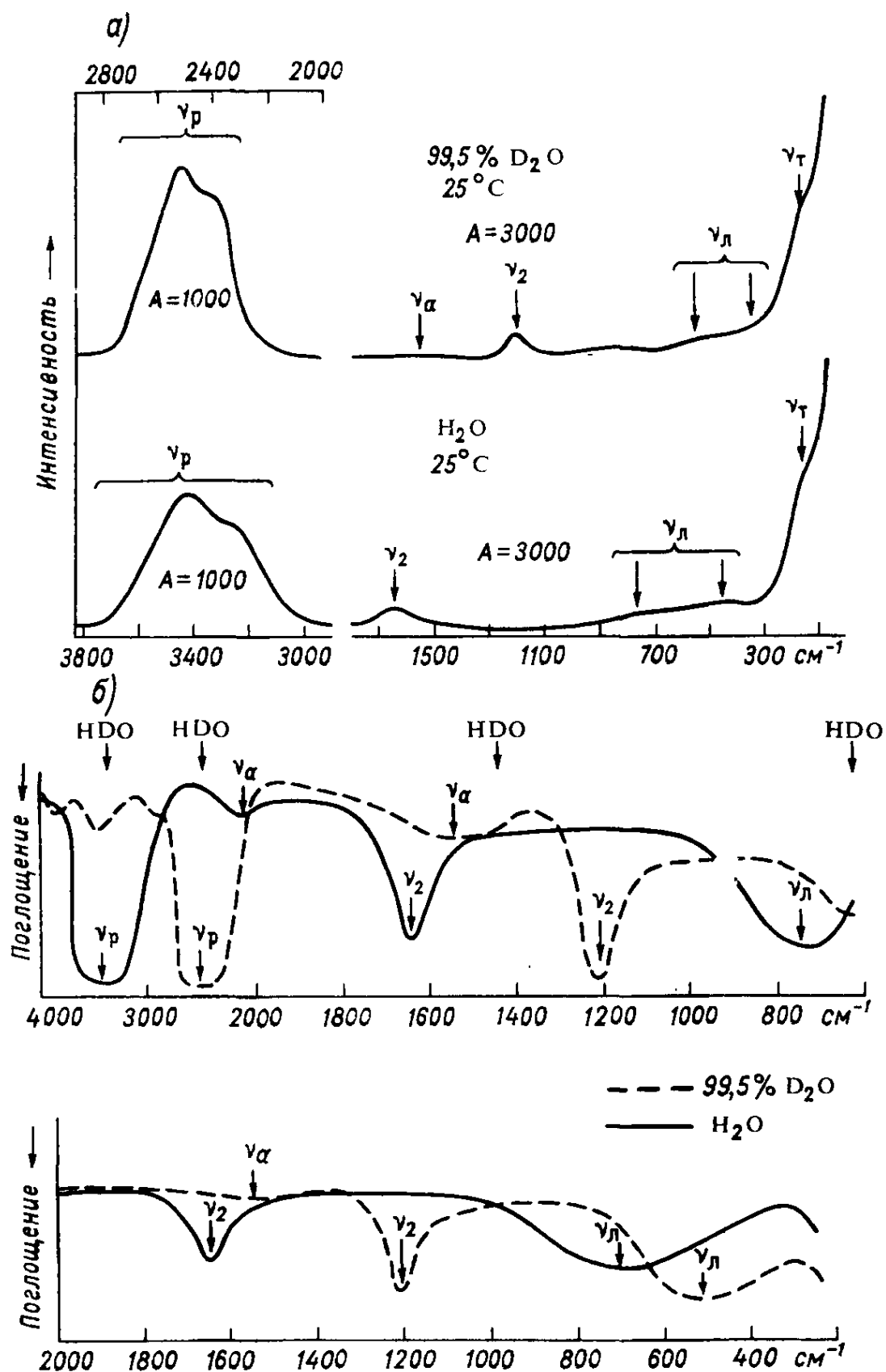


Рис. 4.22. Инфракрасный и рамановский спектр воды.

а — фотоэлектрический рамановский спектр жидкой и тяжелой воды. Стрелки — положения полос и компоненты полос. Подъем кривой в правой части ее обусловлен возбуждением агс А-усилению, б — инфракрасный спектр жидкой и тяжелой воды. Стрелки сверху показывают слабые поглощения, обусловленные, вероятно, примесями HDO в D₂O [369].

Данные колебательной спектроско

(ν — частота максимума полосы спектра в см^{-1} ; ϵ — коэффициент экстинкции при половинном значении максимального поглощения; $T: x \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$)

Колебательная полоса	Спектро			
	инфракрасная			
	H_2O	D_2O	HDO в D_2O	HDO в H_2O
Заторможенная трансляция ν_{T2}				
Заторможенная трансляция ν_T	Полоса появляется как отчетливое плечо на полосе ν_H При 30°C $\nu \approx 193$		При 30°C $\nu \approx 187$	
	[88] $T: -0,2 \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C} \pm 50\%$			
Либрация	Очень широкая полоса, от 300 до 900 см^{-1} При 30°C $\nu \approx 685$		При 30°C $\nu \approx 505$	
	[88] $T: -0,7 \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C} \pm 15\%$			
Изгиб $\text{X}-\text{O}-\text{X}'$ ν_2	$\nu = 1645$ $\epsilon = 20,8$ $\Delta\nu_{1/2} = 75$	$\nu = 1215$ $\epsilon = 16,1$ $\Delta\nu_{1/2} = 60$	$\nu = 1447$ $\epsilon = 20 \pm 5$ $\Delta\nu_{1/2} = 85 \pm 5$	
	[13] $T: -0,1 \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$ [88]		[104]	
Ассоциация ν_a	$\nu = 2125$ $\epsilon = 3,23$ $\Delta\nu_{1/2} = 580$	$\nu = 1555$ $\epsilon = 1,74$ $\Delta\nu_{1/2} = 370$		
	[13] $T: -0,9 \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C} \pm 15\%$ [88]			

пии для жидкой воды

$\cdot 10^{-3}$ см²/моль в максимуме поглощения; $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина полосы спектра в см⁻¹ равно скачку температурных сдвигов частоты колебаний)

скопия				Неупругое рассеяние нейтронов	
рамановская					
H ₂ O	D ₂ O	HDO в D ₂ O	HDO в H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
Слабая полоса; интенсивность уменьшается с повышением температуры [369—371] ≈ 60 ≈ 60 Слабая полоса; интенсивность ее уменьшается с повышением температуры параллельно с полосой частот 60 см⁻¹ [369—371] $\nu = 152 \div 175$ $\nu = 152 \div 175$ [369—371] Рассеяние может быть представлено тремя полосами внутри области указанных выше частот. Интенсивность уменьшается с повышением температуры параллельно изменению интенсивности приведенных выше частот [369—371] $\nu \approx 450 \div 780$ $\nu \approx 375 \div 550$ [369—371] $\nu = 1640$ $\nu = 1208$ $\Delta\nu_{1/2} = 126$ $\Delta\nu_{1/2} = 67$ [318] Проявляется как очень слабая широкая полоса				Узкая полоса с незначительным частотным сдвигом в интервале температур 2—92° С ≈ 60 ≈ 60 Полоса со значительно меньшей интенсивностью, чем у полос ν_{T2} и ν_L. По-видимому, частота колебаний уменьшается с повышением температуры $\nu \approx 200$ $\nu \approx 200$ Широкая полоса, которая расширяется и сдвигается к более низким частотам по мере повышения температур При 2° С При 5° С $\nu \approx 580$ $\nu \approx 450$ При 92° С При 95° С $\nu \approx 410$ $\nu \approx 270$	
				≈ 1450 ≈ 1450 [385]	

Контрольная полоса	Спектро			
	инфракрасная			
	H ₂ O	D ₂ O	HDO в D ₂ O	HDO в H ₂ O
Рас- тяже- ние O — X ν_p	Очень широкая полоса с двумя главными максимумами и плечом. При 25° С		Одночная, почти гауссова полоса [104]	
	$\nu = 3280$ $\epsilon = 54,5$ $\nu = 3490$ $\epsilon = 62,7$ $\nu = 3920$ $\epsilon = 0,83$	$\Delta\nu_{1/2} \approx$ ≈ 400 [104] Для всей полосы	$\nu = 2450$ $\epsilon = 55,2$ $\nu = 2540$ $\epsilon = 59,8$ $\nu = 2900$ $\epsilon = 0,598$	$\Delta\nu_{1/2} \approx$ ≈ 300 [104] Для всей полосы
	[13]		При 22° С $\nu = 3400$ $\epsilon = 64 \pm 5$ $\Delta\nu_{1/2} = 255 \pm 5$ При 120° С $\nu = 3460$ $\epsilon = 44 \pm 5$ $\Delta\nu_{1/2} = 270 \pm 5$ $T : 0,67$ см ⁻¹ /°С	При 22° С $\nu = 2500$ $\epsilon = 42 \pm 5$ $\Delta\nu_{1/2} = 160 \pm 5$ При 120° С $\nu = 2550$ $\epsilon = 26 \pm 5$ $\Delta\nu_{1/2} = 180 \pm 5$ $T : 0,52$ см ⁻¹ /°С

Еще три полосы спектра, найденные при более низких частотах, судя по всему, обусловлены нижеследующими межмолекулярными модами.

1. Наибольшей интенсивностью обладает полоса в ИК-спектре с максимумом около 700 см⁻¹. Она имеет протяженность от 300 до 900 см⁻¹ и более. В D₂O максимум этой полосы расположен около 500 см⁻¹. Положение этой полосы и ее частотный сдвиг при изотопическом замещении свидетельствует о том, что она является копией либрационной моды ν_L льда. Ее частота меньше, чем частота моды ν_L льда (примерно 795 см⁻¹ при 0° С [404]), и по мере нагревания воды сдвигается даже к более низким частотам. Кроме того, эта полоса появляется в спектре неупругорассеянных нейтронов и в рамановском спектре (табл. 4.10). В рамановском спектре вблизи 450 и 550 см⁻¹ наблюдаются две другие либрационные полосы.

2. Инфракрасная полоса с максимумом около 193 см⁻¹ проявляется как отчетливое плечо полосы при 700 см⁻¹. В D₂O частота этой полосы сдвигается только к 187 см⁻¹, так что она должна быть обусловлена заторможенными трансляциями молекул. Эта мода, обнаруживаемая также в рамановском спектре и в спектре неупругорассеянных нейтронов, несомненно, соответствует моде ν_T льда.

3. Узкая полоса обнаруживается при частоте 60 см⁻¹ в рамановском спектре и в спектре неупругорассеянных нейтронов. Эта полоса вблизи 60 см⁻¹ имеется также и в D₂O. Она, вероятно,

скопия				Неупругое рас- сеяние нейтронов	
рамановская					
H ₂ O	D ₂ O	HDO в D ₂ O	HDO в H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
Очень широкая полоса с главным максимумом при ν = 3439 ν = 2532 Δν _{1/2} = 407 Δν _{1/2} = 306 [318] Менее интенсивный компо- нент присутствует около ν = 3300 ν = 2400 [318] Другие компоненты вблизи ν = 3600 [318] ν = 2600 [318] ν = 3500 [371]		Одиночная асимметричная полоса [368] При 27° С ν = 3439 Δν _{1/2} = 278 При 27° С ν = 2516 Δν _{1/2} = 160 При 65° С ν = 2529 Δν _{1/2} = 166			

обусловлена заторможенными трансляциями и соответствует моде ν_{T_2} льда.

Кроме рассмотренных выше спектральных полос, некоторые авторы наблюдали в спектре неупругорассеянных нейтронов несколько очень слабых энергетических переходов (в интервале 5 ± 1 см⁻¹) [209]. Однако существование этих энергетических переходов не было надежно установлено.

4.7.2. Валентные полосы О—Н и О—D. Валентная полоса О—Н является наиболее тщательно изученной спектральной областью жидкой воды. Как и в случае льда, валентная полоса разбавленного раствора HDO в H₂O либо в D₂O является ключом для понимания этой спектральной полосы. Полосы разбавленного раствора HDO проще, потому что валентные колебания молекул HDO весьма слабо связаны с колебаниями соседних молекул, а также из-за отсутствия резонанса Ферми с обертоном ν_2 (п. 3.5.1). Следовательно, форма этих полос может быть объяснена локальными окружениями молекул воды, или, другими словами, в терминах V-структуры жидкости. Поэтому мы начнем с тщательного обсуждения этих полос. Затем мы кратко рассмотрим валентные полосы чистых H₂O и D₂O.

Назовем рамановские валентные полосы разбавленных растворов HDO в D₂O и H₂O (рис. 4.23) несвязанными валентными полосами О—Н и О—D. Несвязанные валентные полосы рассматриваемых изотопных растворов с концентрацией 5 молярных процентов, полученные Уэллом и Горнигом [368] (рис. 4.23 а

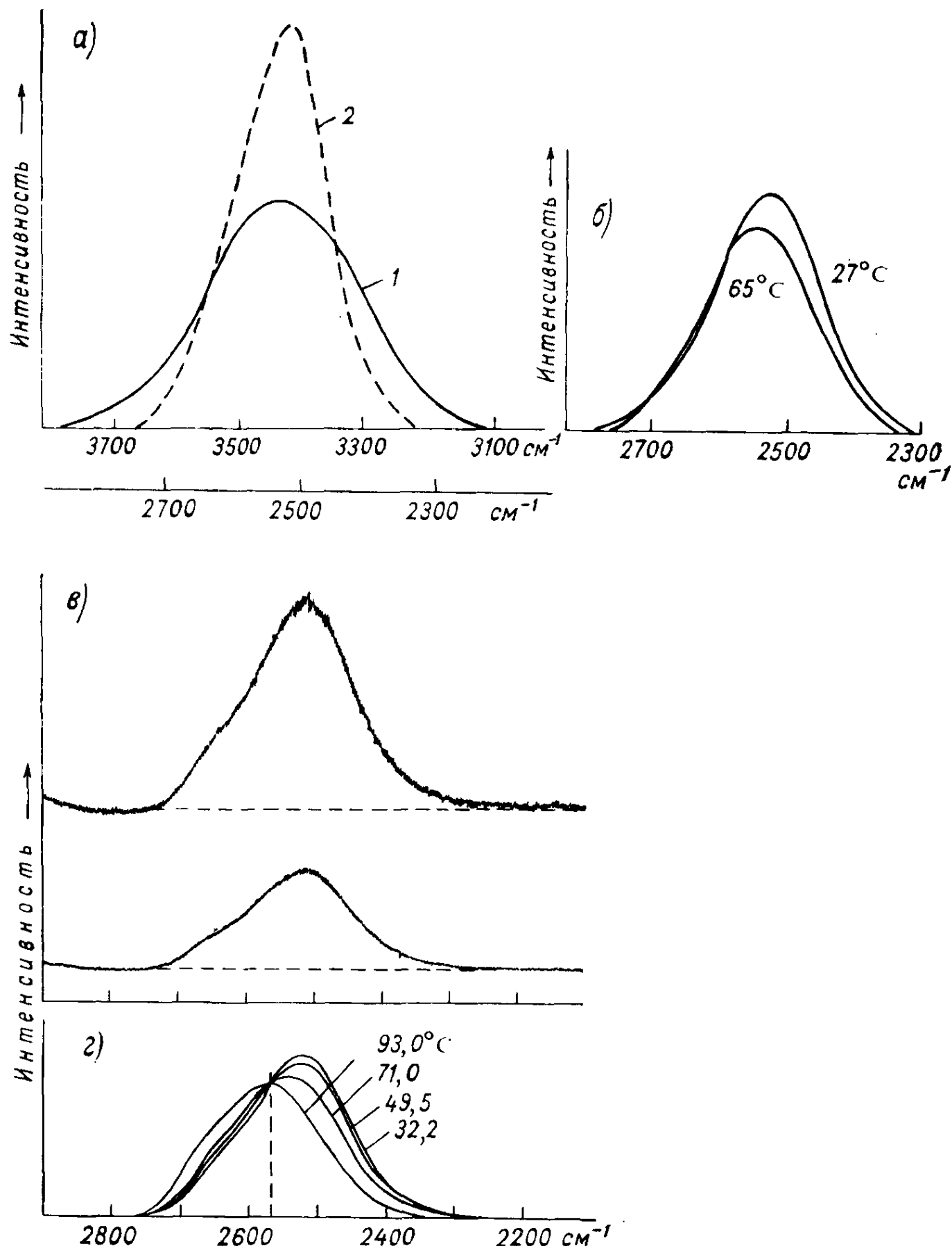


Рис. 4.23. Несвязанные валентные полосы O—H и O—D в рамановском спектре воды.

а — несвязанные валентные полосы растворов H₂O в D₂O (1, верхняя шкала), D₂O в H₂O (2, нижняя шкала) с концентрацией 5 мольных процентов [368]; б — влияние температуры на несвязанную валентную полосу O—D, изученное Уэллом и Горнигом [368]; в — рамановский спектр 6,2 молярного раствора D₂O в H₂O при 25±1° С, полученный Уэлдрафеном [371] с помощью аргон-ионного лазера. Усиление, соответствующее верхнему чертежу, в два раза больше усиления для нижнего чертежа; г — влияние температуры на несвязанную валентную полосу O—D, по данным Уэлдрафена [372]. Штриховая вертикальная линия — изобестическая точка около частот 2570 см⁻¹. Эти спектры были получены с помощью возбуждения от обычной ртутной лампы с узкой (15 см⁻¹) шириной щели.

и б), не имеют тонкой структуры и показывают лишь незначительную асимметрию. Они расположены при более высоких частотах, чем соответствующие полосы льда I, и приблизительно в пять раз шире (табл. 4.11). Несвязанная валентная полоса O—D (рис. 4.23 в) зафиксирована Уэлрафеном [371, 372] для 6,2 молярного раствора D₂O в H₂O с помощью лазерного источника для рамановского спектра с более узкой шириной щели, чем ширина щели, использованная Уэллом и Горнигом. Эта полоса подобна полосе, найденной Уэллом и Горнигом, однако она явно более асимметрична, а контур на ее высокочастотной стороне, по-видимому, содержит три точки перегиба, указывая на наличие плеча. Максимум несвязанной полосы O—D (рис. 4.23 г), измеренной Уэлрафеном [371], сдвигается к более высоким частотам по мере повышения температуры, и спектр при различных температурах проходит через общую точку (изобестическую точку) при $2570 \pm 5 \text{ см}^{-1}$.

Инфракрасный спектр несвязанных валентных полос был исследован при широкой вариации условий. Фалк и Форд [104] записали инфракрасный спектр этих полос между 0 и 130°С. Они имеют одинаковый общий вид с рамановскими полосами (рис. 4.23 а и б) (табл. 4.11). Франк и Рот [109] исследовали ИК-спектр несвязанной валентной полосы в интервале температур от 30 до 400°С и давлении от 50 до 5000 бар. Для воды с постоянной плотностью 1,0 г/см³ частота, соответствующая максимуму полосы, сдвигается от 2507 до 2587 см⁻¹, а интегральная интенсивность полосы уменьшается на 40% при повышении температуры от 30 до 300°С. Полоса становится более асимметричной при повышении температуры, но контур ее совершенно гладкий без намека на плечо. Для воды при 400°С интегральная интенсивность полосы уменьшается в 6,4 раза, между тем как плотность воды — от 0,9 до 0,0165 г/см³. При всех плотностях ниже 0,1 г/см³ рассматриваемая полоса имеет сглаженный контур и не обнаруживает плеча, а частота, соответствующая максимуму полосы поглощения, постепенно сдвигается от 2605 до примерно 2650 см⁻¹. При плотности менее 0,1 г/см³ вращательная тонкая структура становится очевидной, а при плотности 0,0165 г/см³ она проявляется очень отчетливо. Другие исследования несвязанной ИК-валентной полосы были выполнены ван Еком и другими [147] и Гартманом [147].

Частота колебаний каждой изотопной полосы в жидкости (например, для валентной полосы O—H она составляет 3439 см⁻¹ при 27°С) лежит между частотой полосы льда I (3277 см⁻¹) и пара (3707 см⁻¹). Уэлл и Горниг [368] объяснили эти относительные частоты, используя хорошо известную корреляцию между силой водородной связи и величиной понижения частоты валентных колебаний O—H относительно частоты валентных полос пара (например, [289]). С их точки зрения относительные значения частот «показывают, что наиболее вероятная

Таблица 4.11

Характеристики несвязанных валентных полос

Фаза	Валентная мода О—Н		Валентная мода О—D		Автор
	частота, см ⁻¹	полуширина, см ⁻¹	частота, см ⁻¹	полуширина, см ⁻¹	
Лед I. —160° С (ИК)	3277	50	2421	30	Берти и Уэллей [26]
Лед II —160° С (ИК)	3373 3357 3323	<18 <18 <18	2493 2481 2460 2455	≈5 ≈5 ≈5 ≈5	Берти и Уэллей [27]
Жидкость 22° С (ИК) 25° С (Рам) 27° С (Рам) 62° С (Рам) 65° С (Рам) 120° С (ИК) 200° С (ИК, 2800 бар) 300° С (ИК, 5000 бар)	3400 — 3439 — — 3460 — —	255±5 — 278 — — 270±5 — —	2500 2507±5 2516 2550±5 2529 2550 2568 2587	160±5 — 160 — 166 180±5 195 153	Фалк и Форд [104] Уэдрафен [372] Уэлл и Горник [368] Уэдрафен [372] Уэлл и Горник [368] Фалк и Форд [104] Франк и Рот [109] " " Бенедикт и другие [19]
Пар НДО (ИК)	3707	—	2727	—	Бенедикт и другие [19]

Примечания: 1. Рамановские полосы обозначены через (Рам), а инфракрасные — через (ИК). Все данные относятся к атмосферному давлению, за исключением особо отмеченных случаев.

2. Частота — частота максимума несвязанной валентной полосы.

3. Полуширина — ширина несвязанной валентной полосы при половинном значении ее максимальной интенсивности.

прочность водородной связи в жидкой воде значительно меньше, чем во льду, но еще весьма велика». Они считали, что малый сдвиг частоты максимума полосы в интервале температур от 27 до 65° С (табл. 4.11) означает отсутствие заметного изменения наиболее вероятной прочности водородной связи в жидкой воде в этой температурной области и что незначительная асимметрия несвязанной валентной полосы «возникает из-за более низкой энергии сильных водородных связей». Частотное распределение несвязанных ИК-полос может быть объяснено следующим образом: сдвиг частоты колебаний в сторону больших ее значений по мере нагревания показывает постепенное уменьшение средней прочности водородной связи при приближении к критической точке.

Уэлл и Горниг [368] объяснили ширины несвязанных валентных полос O—H и O—D исходя из локальных окружений молекул (локальных V-структур) в жидкой воде¹. Они первые отметили, что эти полосы являются более узкими, чем валентные полосы чистых H₂O и D₂O. Например, полуширина валентной полосы O—D разбавленного раствора HDO в H₂O равна приблизительно 160 см⁻¹, в то время как полуширина связанной валентной полосы O—D в чистой D₂O составляет около 306 см⁻¹ [318]. Но, как можно видеть из табл. 4.11, несвязанные полосы O—H и O—D еще очень широки (соответственно 270 и 160 см⁻¹), даже когда они сравниваются с несвязанными валентными полосами O—H и O—D льда I (соответственно 50 и 30 см⁻¹). Ясно, что эта избыточная ширина не может быть обусловлена образованием связей между соседними молекулами, так как эта форма взаимодействия в основном исключается при использовании разбавленных изотопных растворов. Поскольку водородные связи наблюдаются и во льду II, где несвязанные валентные полосы O—D имеют ширину 5 см⁻¹, избыточная ширина полос не может быть обусловлена водородным связыванием самим по себе.

Поскольку температурное уширение не может объяснить ширину несвязанных валентных полос (полуширина несвязанной рамановской полосы увеличивается только на 6 см⁻¹ в температурном интервале от 27 до 65° С), следует, согласно Уэллу и Горнигу, что источником ширины несвязанных полос является структурная неупорядоченность жидкой воды. Распределение расстояний кислород—кислород между ближайшими соседними молекулами в жидкости приводит к распределению возмущенных потенциалов типа потенциала статического поля [U'_j в уравнении (3.15)] на группах O—H и O—D и, следовательно, к распределению их валентных частот. Несвязанные валентные полосы жидкой воды шире, чем соответствующие полосы льда I, так как

¹ Материал, на котором основывается эта интерпретация, содержится в п. 3.5.1. Читателей, не знакомых с этим материалом, можно отослать к выводам на стр. 157, 158.

расстояния кислород—кислород между ближайшими соседними молекулами в жидкости больше, чем во льду. Ширина этих полос незначительно увеличивается при повышении температуры, потому что распределение расстояний между ближайшими соседними молекулами становится более размытым при более высоких температурах.

Было дано два объяснения формы несвязанных валентных полос спектра жидкой воды. Первое объяснение предложено Уэллом и Горнигом [368], Фалком и Фордом [104] и Франком и Ротом [109]. Все они подчеркивали, что их результаты свидетельствуют о том, что распределение интенсивности колебаний является непрерывным и проходит через один максимум (за исключением области температур выше критической температуры и при плотностях ниже $0,1 \text{ г/см}^3$, где вращательная структура становится значительной). При этом отмечалось, что такое распределение, по-видимому, не соответствует моделям, которые описывают воду как смесь небольшого числа отчетливо различных типов молекул. Основанием для этого является то обстоятельство, что если действительно существует малое число различных типов молекул, то за время, превышающее период молекулярного колебания, каждый тип молекул характеризуется различным молекулярным окружением. Итак, несвязанные валентные полосы являются чувствительными индикаторами различных локальных окружений молекул и тем самым могут быть использованы для выявления этих окружений. Лед II представляет яркий пример этому (см. п. 3.5.3 и табл. 4.11). В этой полиморфной форме имеется четыре различных расстояния между ближайшими соседними молекулами и наблюдаются четыре отдельных пика на участке несвязанной валентной полосы O—D. Следовательно, явное отсутствие структуры у несвязанной валентной полосы воды, по-видимому, исключает существование малого числа различных локальных окружений молекул в жидкой воде. Модели искаженных водородных связей и модель случайной сетки для воды в противоположность смешанным моделям требуют непрерывного распределения расстояний кислород—кислород между ближайшими соседними молекулами. Таким образом, эти модели, по-видимому, находятся в согласии с формой несвязанной валентной полосы.

Исходя из своей интерпретации формы несвязанной валентной полосы Уэлл и Горниг вычислили относительную частоту колебания ближайших соседних молекул в жидкой воде на каждом межмолекулярном расстоянии. Они сделали это, используя хорошо известную корреляцию между частотами валентных колебаний O—H и расстояниями кислород—кислород в кристаллах, построенных с помощью водородной связи [280]. Эти авторы [368] предполагали, что сходная корреляция применима и к жидкой воде и поэтому позволяет идентифицировать расстояния кислород—кислород для каждой валентной частоты O—H (рис. 4.24).

Полученные кривые сходны с радиальными кривыми распределения, установленными с помощью рентгенографии (см. п. 4.2.1), т. е. ближайшие соседние молекулы не приближаются друг к другу на расстояние, меньшее 2,75 Å, а наиболее вероят-

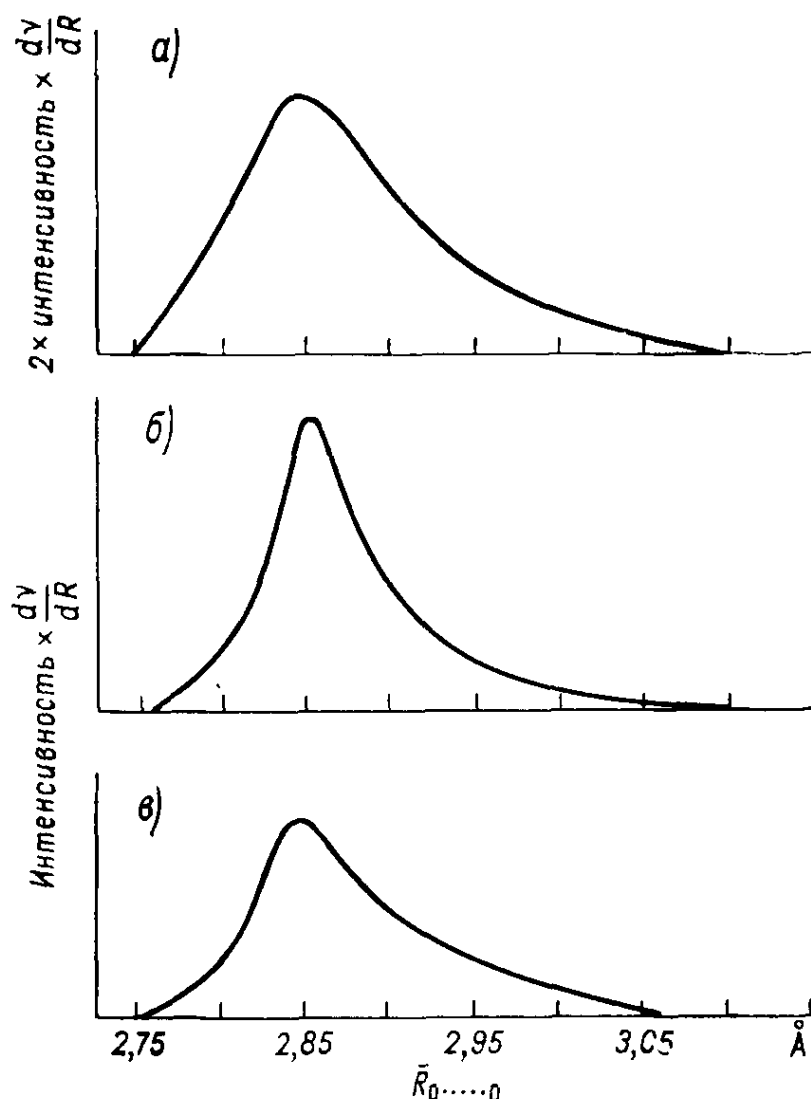


Рис. 4.24. Распределение расстояний до ближайших соседей в жидкой воде, полученное согласно форме несвязанных валентных полос [368]. Ордината кривой на любом данном расстоянии пропорциональна доле молекул, имеющих ближайшего соседа на этом расстоянии.

а — по валентной полосе О—Н при 27° С, *б* — по валентной полосе О—D при 27° С, *в* — по валентной полосе О—D при 65° С.

ное расстояние между ними равно 2,85 Å. Согласие между этими кривыми и кривыми, полученными методом рентгенографии, дает дополнительное подтверждение гипотезы, что ширина несвязанной валентной полосы характеризует непрерывное распределение межмолекулярных расстояний в жидкости. Кривые на рис. 4.24 отличаются от рентгенографических кривых тем, что они относятся только к расстояниям между ближайшими

соседями. Таким образом, частота расстояний между соседними молекулами, больших 2,85 Å, уменьшается, но могут иметь место расстояния, превышающие 3,10 Å. Следует отметить, что наклон корреляционной кривой, которая связывает валентные частоты О—Н и расстояние кислород—кислород [368], резко уменьшается у расстояний около 2,85 Å и имеет малую величину для всех расстояний, превышающих это расстояние. Это означает, что информация, содержащаяся в функциях распределения на рис. 4.24, значительно менее детальна о расстояниях более 2,85 Å, чем о расстояниях менее 2,85 Å.

Вторая интерпретация формы несвязанной валентной полосы, основанная главным образом на несвязанных рамановских полосах спектра (рис. 4.23 *в* и *г*), была предложена Уэлрафеном [371, 372].

Он считал, что наблюдаемая валентная полоса обусловлена суперпозицией двух или трех относительно широких, перекрывающихся составляющих полос, каждая из которых имеет гауссову форму, и требуется, по крайней мере, два гауссовых компонента для получения соответствия с наблюдаемой несвязанной рамановской полосой связи О—D при 25 и 65°С. Один из этих компонентов расположен вблизи 2520 см⁻¹, другой наблюдается вблизи 2650 см⁻¹ и объясняет отчетливое плечо на высокочастотной стороне полос рис. 4.23 *в* и *г*. По мере нагревания воды интенсивность высокочастотного компонента увеличивается по сравнению с интенсивностью низкочастотного компонента. Уэлрафен полагал, что низкочастотный компонент обязан существованием главным образом молекулам воды, соединенным водородными связями, а высокочастотный компонент — в первую очередь молекулам, не соединенным водородными связями, и что возрастание интенсивности высокочастотного компонента по мере нагревания воды характеризует переход молекул, соединенных водородными связями, к молекулам, не соединенным водородными связями. Эта интерпретация подтверждается существованием изобестической точки, т. е. явлением, которое часто обусловлено двумя типами поглощающих веществ, находящихся в равновесном состоянии. Кроме того, она согласуется с объяснением формы валентной полосы чистой Н₂О, данным Уэлрафеном (см. ниже), и с результатами исследований межмолекулярных колебаний (см. п. 4.7.3).

Эта интерпретация формы несвязанной валентной полосы сохраняет предположение о том, что каждый компонент колебательных рамановских полос имеет гауссову форму, поскольку оно используется для разделения наблюдаемой валентной полосы на ее компоненты. Более того, оказывается, что отдельные составляющие этой полосы, образующие наблюдаемую полосу, в значительной степени перекрываются, так что заметная доля различных типов молекул, которые по предположению ответственны за составляющие полосы, вносит вклад в общую совокупность ча-

стот. Могут возникнуть вопросы о каждом таком компоненте несвязанной валентной полосы.

В настоящее время большинство авторов согласны с тем утверждением, что контур несвязанной валентной полосы $O-H$ (и $O-D$) воды является огибающей многих узких, но перекрывающихся полос, каждая из которых связана с $O-H$ (или $O-D$) осциллятором в данном окружении. Вероятно, то же самое справедливо и для составляющей рассматриваемой полосы, которую Уэлрафен приписал молекулам, соединенным водородными связями в жидкости. Форма этой полосы должна определяться в значительной степени распределением расстояний $O \dots O$ в водородных связях у этого компонента жидкости. Частота, отвечающая максимуму интенсивности, приблизительно соответствует наиболее вероятному расстоянию $O \dots O$, где частоты на каждой стороне соответствуют большему и меньшему расстояниям $O \dots O$. Далее, распределение этих расстояний почти наверняка не имеет гауссову форму, так как резкое увеличение энергии отталкивания на малых расстояниях, несомненно, ограничивает относительное изобилие водородных связей, имеющих длины меньшие, чем наиболее вероятное расстояние $O \dots O$. Поэтому не следует ожидать, что компонент наблюдаемой полосы, который может быть обусловлен группами $O-H$, соединенными водородными связями, имеет гауссову форму.

Более того, трудно понять, почему составляющая полоса, приписываемая молекулам, не соединенным водородными связями, является такой широкой. Следует предположить, что существует некоторый переменный элемент в окружении не соединенной водородной связью группы $O-H$ (или $O-D$), который отличается от водородной связи и может вызывать большой сдвиг частоты группы $O-H$ (или $O-D$). Действительно, заметная доля групп $O-H$ (или $O-D$), не соединенных водородными связями, находится в окружении, которое достаточно возмущено, чтобы генерировать частоты, идентичные частотам некоторых групп $O-H$, соединенных водородными связями.

Трудно представить себе, что какой-либо другой характер изменения в окружении, отличный от образования водородной связи, может быть причиной таких больших сдвигов частоты. Конечно, если изменение этого окружения приписывается образованию водородной связи, тогда полный анализ становится фактически эквивалентным другому анализу, сделанному в ряде других работ [104, 109, 368]. Имеющееся все же различие между указанными анализами сводилось к разделению многих окружений на два обширных класса. Изобестическая точка, наблюдавшаяся Уэлрафеном, свидетельствует о том, что это представление может быть разумным.

По мнению авторов данной книги, можно сделать следующие выводы, основываясь на исследованиях несвязанных валентных полос:

а) как показывают ширины полос, в жидкой воде имеется набор молекулярных окружений группы О—Н или, эквивалентно этому, ряд водородных связей различной прочности;

б) вода содержит малое число отчетливо различных типов молекул, о чем свидетельствуют относительно гладкие контуры несвязанных валентных полос, которые имеют один максимум. Однако формы этих полос не исключают возможности наличия в жидкости двух или более типов молекул, каждый из которых характеризуется широким набором молекулярных окружений. Конечно, в предельном случае многих типов молекул или широкой изменчивости окружений у каждого из этих типов молекул это описание отличается только в семантическом отношении от описания жидкости как непрерывного распределения молекулярных окружений;

в) наличие в жидкости некоторых групп О—Н, не соединенных водородными связями, которые имеют молекулярные окружения, явно отличные от подобных окружений большинства групп О—Н, не может быть исключено на основании формы полосы. Группы, не соединенные водородными связями, обнаружить с помощью методов ИК-спектроскопии труднее, чем группы О—Н, соединенные водородными связями, потому что интенсивность поглощения валентной полосы О—Н увеличивается приблизительно в 10 раз, когда группа О—Н образует водородную связь [341, 356]. Поэтому возможно, что конечное число групп О—Н, не соединенных водородными связями, наблюдается в воде даже при температуре ниже 100°С. Но они не дают заметного второго максимума на высокочастотной стороне ИК-валентной полосы, так как их поглощение слишком мало. Влияние образования водородной связи на интенсивность рамановского рассеяния, по-видимому, не было исследовано, и нельзя считать невозможным, что свободные группы О—Н могут рассеивать свет менее интенсивно, чем группы О—Н...О. Действительно, следует заметить, что общая интегральная интенсивность рамановского спектра и у Уэлла и Горнига, и у Уэлрафена (см. рис. 4.23) уменьшается при повышении температуры так же, как и интегральная интенсивность ИК-спектра, что согласуется с разрывом водородных связей и может быть связано и с ослаблением водородных связей. Отчетливое плечо, наблюдавшееся Уэлрафеном [372] на высокочастотной стороне рамановской несвязанной валентной полосы, может быть вызвано присутствием групп О—Н, не соединенных водородными связями, или, как будет обсуждаться в п. 4.8.1, обусловлено сильно искаженными водородными связями.

Некоторые авторы проделали конкретные расчеты доли разорванных водородных связей в жидкой воде, основываясь на данных о распределении интенсивности несвязанной валентной полосы. Уэлл и Горниг [368] с теоретических позиций утверждали, что «молекулы парообразной воды» поглощают частоты выше

3600 см^{-1} и их содержание в воде составляет не более 5%. Более низкий предел, чем 3600 см^{-1} , для поглощения молекул в паровом состоянии подтверждается исследованиями Стивенсона [341] H_2O в разбавленном растворе CCl_4 , в результате которых было найдено, что валентные моды ν_1 и ν_3 равны соответственно 3620 и 3710 см^{-1} . Принимая низкочастотную границу равной 3500 см^{-1} на основе рамановской валентной полосы O—H чистой воды вблизи критической точки, Уэлрафен рассчитал, что по крайней мере 30% молекул воды при 27°C не соединены водородными связями.

Валентные полосы H_2O и D_2O . Валентные полосы чистых H_2O и D_2O значительно труднее интерпретировать, чем несвязанные валентные полосы HDO . Дополнительные трудности появляются из-за того, что:

1) частоты двух валентных колебаний O—H ν_1 и ν_3 и частота первого обертона деформационного колебания $2\nu_2$ близки друг к другу;

2) каждое из этих колебаний может взаимодействовать с колебаниями соседних молекул, вызывая расщепление каждой полосы. Так как частоты этих полос близки по величине, расщепленные полосы перекрывают друг друга;

3) перекрывающиеся моды ν_1 и $2\nu_2$ могут быть в резонансе Ферми друг с другом (т. е. $2\nu_2$ может заимствовать интенсивность у моды ν_1). Более того, благодаря возмущениям соседних молекул две связи O—H данной молекулы не могут быть идентичными. Следовательно, колебание ν_3 не может быть строго асимметричным и поэтому оно также может участвовать в резонансе Ферми с модой $2\nu_2$.

Формы валентных полос чистых H_2O и D_2O еще не объяснены адекватно на основе всех этих эффектов. Но некоторые предположения сделаны, чтобы объяснить главные особенности этих полос. Рассмотрим три из них.

Кросс и другие [71] и Уэлрафен [371] приписали структуру рамановской валентной полосы (рис. 4.22 а) наличию молекул воды, образующих различное число водородных связей. Эта интерпретация основывается, в частности, на том наблюдении, что повышение температуры вызывает уменьшение интенсивности валентной полосы O—H в области частот 3200 см^{-1} и увеличение этой интенсивности в области частот 3600 см^{-1} . Эти изменения приписываются большему числу разорванных водородных связей при более высоких температурах. Уэлрафену [371] удалось найти соответствие с наблюдаемой валентной полосой в интервале температур от 10 до 90°C с помощью четырех гауссовых компонентов два из которых (компоненты с более низкой частотой) по мере нагревания воды уменьшаются по интенсивности, а два другие — увеличиваются. Последние были отнесены к двум внутримолекулярным валентным модам молекул, не соединенных водородными связями, а компоненты, которые уменьшаются

по интенсивности при нагревании, были приписаны двум колебаниям молекул, соединенных водородными связями. Уэлрафен интерпретировал структуру ИК-валентной полосы таким же общим способом.

Шульц и Горниг [318] объяснили форму рамановской валентной полосы на основе резонанса Ферми. Они измерили депolarизацию рамановского рассеяния как функцию частоты через полосу. Используя последнее как исходное данное, они отнесли небольшое плечо вблизи 3600 см^{-1} к моде ν_3^1 , главный максимум — преимущественно к моде ν_1 , а компонент вблизи 3200 см^{-1} — к моде $2\nu_2$, находящейся в резонансе Ферми с модой ν_1 . Изменение формы валентной полосы в зависимости от температуры было приписано изменениям резонанса Ферми, которые обуславливают сдвиги частот колебаний ν_1 , ν_2 и ν_3 .

Несколько иная интерпретация формы валентной полосы спектра воды была предложена Шиффером и Горнигом [316]. Они считали, что столкновения между молекулами в жидкости приводят к изменению колебательных частот ν_1 и ν_3 , а средние значения частот ν_1 и ν_3 становятся равны приблизительно 3400 и 3600 см^{-1} . Обертон ν_2 вблизи 3200 см^{-1} перекрывает колебания ν_1 наиболее низкой частоты и таким образом увеличивает свою интенсивность за счет резонанса Ферми. По мере нагревания воды средние значения частот полос ν_1 и ν_3 увеличиваются. Это вызывает эффект уменьшения резонанса Ферми между колебаниями ν_1 и $2\nu_2$ и тем самым уменьшение интенсивности полосы около 3200 см^{-1} .

4.7.3. Межмолекулярные колебания. Три колебательные полосы, обусловленные межмолекулярными колебаниями (см. п. 4.7.1), при температуре около 0°C поразительно сходны с соответствующими полосами льда. Действительно, в области от 60 до 900 см^{-1} спектры неупруго рассеянных нейтронов льда при -3°C и жидкой воды при $+2^\circ\text{C}$ фактически идентичны [210].

Широкая полоса ν_L ($300\text{—}900\text{ см}^{-1}$), приписываемая молекулярным либрациям, обнаруживается в ИК- и рамановском спектрах и в спектре неупругих нейтронов. При 0°C максимум ИК-полосы находится при частотах около 700 см^{-1} [88], т. е. при несколько меньшей частоте, чем максимум (примерно 795 см^{-1}) льда I [404]. Максимум этой полосы непрерывно сдвигается к более низким частотам при повышении температуры, так же как сдвигается и полоса ν_L в спектре неупругих нейтронов. В п. 3.5.1 более низкие частоты полосы ν_L у некоторых полиморфных форм льда связывались с более легким изгибом водородных связей. Там же было установлено, что полиморфные формы льда с более низкими частотами ν_L имеют, вероятно, и бо-

¹ Сениор и Томпсон [321] оспаривали это отнесение. Смотрите их работу, в которой обсуждаются достоинства некоторых интерпретаций области валентных частот.

лее слабые водородные связи. Тогда вполне вероятно, что более низкое значение частоты $\nu_{\text{л}}$ воды по сравнению с частотами $\nu_{\text{л}}$ льда, показывает, что водородные связи в жидкости легче изгибаются и являются более слабыми, чем водородные связи во льду. Кроме того, нагревание ослабляет водородные связи и способствует их искажению.

Менее интенсивная полоса $\nu_{\text{т}}$, приписываемая заторможенным трансляциям, имеет максимум около 199 см^{-1} при 0°C . Этот максимум только незначительно меньше максимума полосы $\nu_{\text{т}}$ льда I (около 214 см^{-1}) [404]. При повышении температуры максимум полосы $\nu_{\text{т}}$ воды сдвигается к более низким частотам со скоростью $0,2 \text{ см}^{-1}/^\circ\text{C}$. Наблюдался сходный сдвиг рамановской полосы $\nu_{\text{т}}$ [370]. В п. 3.5.2 у некоторых полиморфных форм льда более низкие частоты $\nu_{\text{т}}$ были приписаны более легко растягиваемым водородным связям. Таким образом, по-видимому, разумно предположить, что водородные связи в жидкой воде легче растягиваются, чем водородные связи во льду, и становятся еще более растянутыми при более высоких температурах.

Межмолекулярные полосы в рамановском спектре, рассмотренные Уэллафом [369—371], трудны для исследования вследствие их очень низких интенсивностей. Уэллаф полагал, что полоса $\nu_{\text{л}}$ состоит из трех гауссовых компонентов при частотах примерно 440, 540 и 720 см^{-1} . Оказалось, что интегральные интенсивности полос $\nu_{\text{л}}$, $\nu_{\text{т}}$ и $\nu_{\text{т}_2}$ уменьшаются с повышением температуры. Он отнес эти полосы к специфическим колебательным движениям, а затем объяснил их температурную зависимость исходя из изменений структуры воды.

Уэллаф соотнес межмолекулярные полосы с нормальными модами колебания структуры воды, состоящей из пяти молекул, соединенных водородными связями (рис. 4.25). Эта модель была выбрана на основании рентгенографических данных (см. п. 4.2.1), которые показывают, что некоторая часть молекул воды имеет тетраэдрическую конфигурацию в жидкости. Для простоты предполагается, что модель имеет симметрию C_{2v} . Поскольку нормальные моды включают три несимметричные деформации, соответствующие либрациям трех молекулярных моментов инерции, Уэллаф [369, 371] приписал три компонента $\nu_{\text{л}}$ этим модам. Далее, модель предсказывает четыре моды растяжения водородной связи. Поэтому Уэллаф отнес полосу $\nu_{\text{т}}$ вблизи 175 см^{-1} к этим модам. Остальные нормальные моды относятся к симметричным деформациям, соответствующим изгибу водородных связей. Полоса при частоте 60 см^{-1} была приписана к этим модам. Для мод симметричной деформации и изгиба водородных связей возможны только малые изотопные эффекты, так как целые молекулы воды, а не отдельные атомы водорода являются колеблющимися массами в этих случаях.

Уэллаф [369, 370] приписал уменьшение интенсивностей рамановских межмолекулярных полос при более высоких

температурах разрушению тетраэдральных групп молекул воды. Последнее он представил с помощью равновесия между «сцепленными» молекулами, которые имеют водородные связи с четырьмя соседями, и «несцепленными» молекулами, которые не имеют водородных связей с соседями, т. е. $U \rightleftharpoons B$. Предполагая, что интегральная интенсивность полосы ν_T пропорциональна кон-

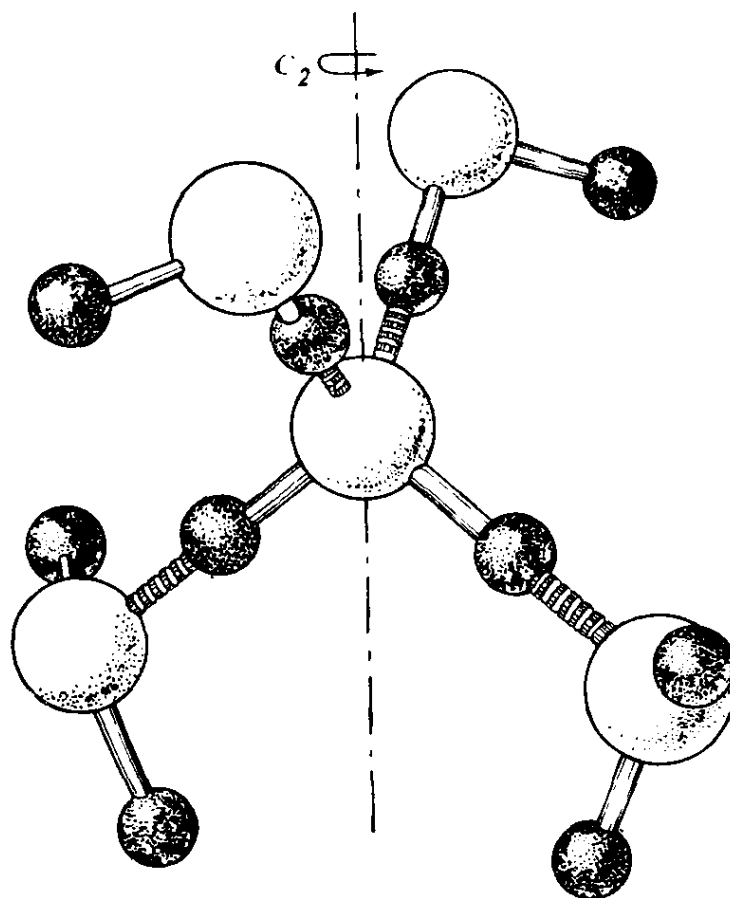


Рис. 4.25. Структура из пяти молекул воды, соединенных водородными связями, использованная Уэллафом [369] для отнесения межмолекулярных полос воды к нормальным колебаниям.

Малые окружности — атомы водорода, большие — атомы кислорода. Винтообразные отрезки — водородные связи.

центрации сцепленных молекул, Уэллафен вычислил долю молекул, соединенных водородными связями при каждой температуре. Результаты этих вычислений (рис. 4.11) говорят о том, что молярная доля молекул, соединенных водородными связями, уменьшается от 0,6 при 0°C до 0,1 при 100°C . Уэллафен [370] нашел, что величина ΔH^0 , соответствующая процессу $B \rightarrow U$, равна 5,6 ккал/моль. Так как полное разрушение тетраэдральной кристаллической решетки сопряжено с необходимостью разрыва двух водородных связей в одной молекуле, то величина ΔH^0 соответствует средней энергии водородной связи (2,8 ккал/моль).

Возможны другие объяснения пониженной интенсивности рамановского спектра при более высоких температурах. Одно из них [370] предполагает, что пониженная рамановская интенсивность межмолекулярных мод может быть связана с сильно изогнутыми водородными связями. С этой точки зрения уменьшение этих интенсивностей при более высоких температурах является показателем увеличения количества искаженных водородных связей, а молекулы типа U соответствуют молекулам, образующим только очень искаженные водородные связи. С другой стороны, пониженная интенсивность может иметь ту же самую причину, что и уменьшение интенсивности главного максимума полосы ν_T в ИК-спектре льда I при повышении температуры [28] (см. п. 3.5.1). Берти и Уэллей [28] считают, что этот эффект связан с горячими полосами.

Ясно, что если принять первое объяснение уменьшения рамановской интенсивности межмолекулярных мод, то следует принять и интерпретацию несвязанной валентной полосы в терминах равновесия между молекулами, соединенными водородными связями, и молекулами, не соединенными этими связями (см. п. 4.7.2). Но так как предполагается, что только 10% всех возможных водородных связей сохраняются при 100°С, то следует приписать почти все наблюдаемые изменения несвязанной валентной полосы при переходе от жидкости к пару при 100°С взаимодействиям, отличным от водородных связей. Эти изменения несвязанной валентной ИК-полосы выражаются в сдвиге в сторону более высокой частоты максимума поглощения (около 260 см⁻¹) и в существенном уменьшении интегральной интенсивности. Однако такие изменения являются именно теми изменениями, которые обычно сопровождают разрыв водородных связей [280]. По этой причине иное объяснение уменьшения межмолекулярных рамановских интенсивностей представляется авторам этой книги более вероятным.

4.7.4. Обертоны и сложные полосы. Несмотря на то что спектр воды при частотах выше 4000 см⁻¹ нами подробно не обсуждается, рассмотрим результаты некоторых исследований этой области спектра, позволяющие делать выводы о структуре воды.

Бьюис и Чоппин [50] измерили температурную зависимость ИК-спектра воды в окрестности 8000 см⁻¹.¹ Они приписали поглощение в этой области спектра комбинации $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ -колебаний воды и предположили, что это поглощение является суммарным поглощением трех составляющих полос, интенсивности которых изменяются при изменении температуры. Первая составляющая полоса (8000 см⁻¹), характерная для льда, была

¹ Томас и другие [345] повторили эту работу, анализируя данные несколько другим способом. Они исследовали также соответствующую область спектра D₂O. Лук [224] провел сходное исследование в интервале температур от 0°С до критической точки.

отнесена к молекулам воды, обе группы О—Н которых образуют водородные связи. Вторая полоса (8330 см^{-1}) приписана молекулам, у которых только одна группа О—Н участвует в образовании водородной связи, а третья (8620 см^{-1}) — молекулам с двумя свободными группами О—Н. Опираясь на температурную зависимость экстинкций каждого из компонентов, Бьюис и Чоппин вычислили относительные количества трех типов молекул в жидкой воде. Выяснилось, что доля молекул без водородных связей увеличивается от 0,27 при 6°С до 0,40 при 72°С , с двумя водородными связями уменьшается от 0,31 при 6°С до 0,18 при 72°С , а доля молекул, имеющих одну водородную связь, приблизительно постоянна и равна примерно 0,42.

Горниг [162] оспаривал основное предположение работы [50], что температурная зависимость формы ИК-полосы около частот 8000 см^{-1} связана с изменением концентрации различных типов молекул воды, и утверждал, что если существуют три различных типа молекул воды, наличие которых обуславливает структуру сложной полосы спектра, то их присутствие должно также приводить к сходной структуре несвязанных фундаментальных валентных полос. Поскольку эти полосы не показывают подобную структуру (см. п. 4.7.2), температурная зависимость поглощения вблизи 8000 см^{-1} почти наверняка имеет несколько иное происхождение. Наиболее вероятное объяснение в том, что нагревание сдвигает частоты фундаментальных мод, а эти сдвиги в свою очередь изменяют резонанс Ферми между перекрывающимися обертонами и сложными полосами в этой области спектра.

4.8. Структура воды; выводы, основанные на свойствах воды

4.8.1. Проблемы описания свойств воды на основе водородных связей. В некоторых случаях особое внимание должно быть уделено описанию свойств воды на основе водородных связей. Тенденция к рассмотрению водородной связи как полного аналога ковалентной химической связи может ввести в заблуждение. Например, в пунктах 3.6.1, 3.6.3. и 4.3.1 мы отмечали, что в отличие от энергии типичной химической связи при комнатной температуре энергия водородной связи сильно зависит от окружения. Рассмотрим теперь связанный с этим вопрос о значении термина «разрыв», применяемого к водородным связям в жидкой воде. Хотя это рассмотрение в значительной степени является предметом семантики, оно может частично объяснить широкий разброс в расчетах доли разорванных водородных связей в воде (см. рис. 4.11) и внести некоторую ясность в процесс молекулярной переориентации в жидкости.

Предположим, мы в состоянии определить изменение энергии, сопровождающее вращение молекулы воды в жидкости (рис. 4.26), и что жидкость, находящаяся в состоянии покоя, пе-

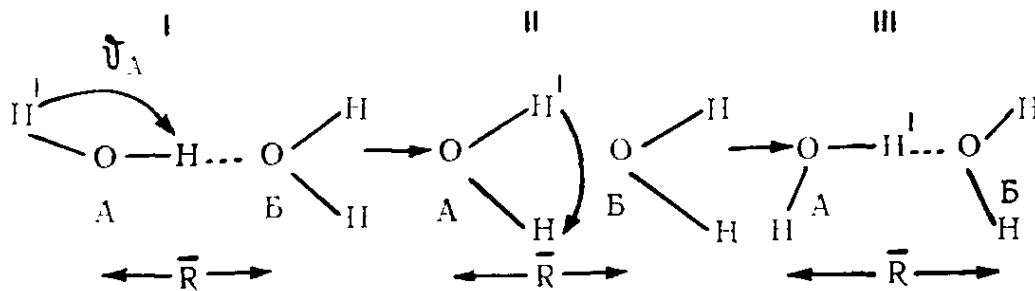


Рис. 4.26. Вращение молекулы H_2O в жидкой воде.

рестраивается с учетом вращения молекулы А на этом рисунке, так что энергия системы одинакова в начальной I и конечной III конфигурациях. В промежуточной конфигурации II, где водородная связь между молекулами А и Б в значительной степени искажена или разорвана, энергия имеет бóльшую величину. Максимум энергии системы из двух молекул, можно думать, меньше, чем сумма максимумов энергии двух изолированных молекул, благодаря диполь-дипольному взаимодействию и другим силам, действующим между молекулами.

Определим эти изменения энергии более точно. Координаты молекул А и Б, так же как и координаты других молекул (1, 2, ..., N) в жидкости, могут быть определены с помощью совокупности девятимерных векторов $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$. Требуется три координаты для определения молекулярного центра тяжести, три координаты для молекулярной ориентации и три измерения для внутренних координат. Тогда потенциальная энергия жидкости может быть написана в виде

$$U(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N).$$

Интересующая нас энергия равна средней величине U при фиксированной ориентации молекулы Б (обозначаемой через $\vartheta_B = 0$) и серии ориентаций молекулы А (обозначаемых через ϑ_A), когда молекулы А и Б располагаются на расстоянии $\bar{R}$ друг от друга (здесь $\bar{R}$ — приблизительное расстояние до первого максимума на кривой радиального распределения жидкой воды). Эта энергия может быть определена с помощью функции

$$\begin{aligned} \bar{U}(\bar{R}, \vartheta_A, \vartheta_B) = \\ = \frac{\int \dots \int U(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) e^{-U/kT} d\mathbf{R}'_A d\mathbf{R}'_B d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N}{\int \dots \int e^{-U/kT} d\mathbf{R}'_A d\mathbf{R}'_B d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N}, \quad (4.25) \end{aligned}$$

где интегрирование производится по всем координатам, за исключением тех, которые характеризуют ориентации и относительные положения молекул А и Б, а штрихи у членов $d\mathbf{R}'_A$

и $d\mathbf{R}'_B$ показывают, что некоторые компоненты этих векторов (компоненты, зависящие от $\bar{R}$, ϑ_A и ϑ_B) фиксируются в соответствии со сказанным выше. Итак, мы хотим рассмотреть зависимость величин $\bar{U}(\bar{R}, \vartheta_A, \vartheta_B)$ от значений ϑ_A по мере того, как молекула А вращается, проходя через конфигурации I, II и III, а молекула Б сохраняет фиксированную ориентацию, определяемую условием $\vartheta_B = 0$.

На рис. 4.26 представлены четыре возможные формы энергии $\bar{U}(\bar{R}, \vartheta_A, 0)$ как функции координаты вращения ϑ_A . Кривая а

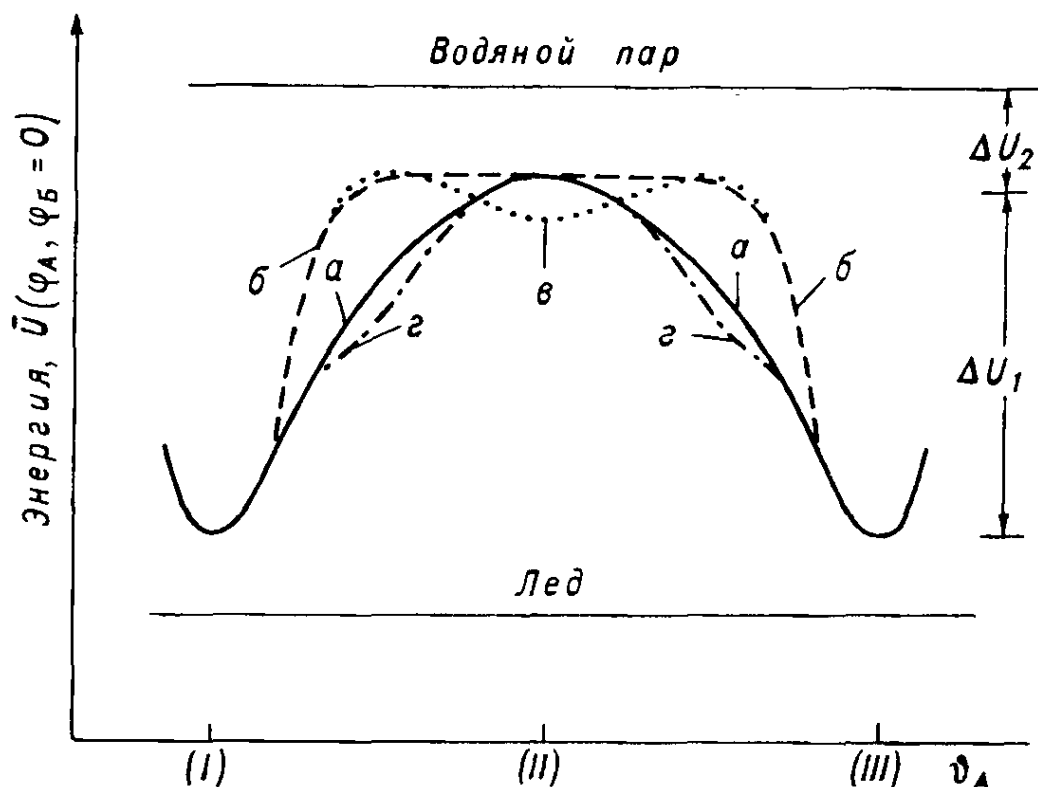


Рис. 4.27. Возможные кривые энергии вращения одной молекулы воды относительно другой молекулы в соответствии с рис. 4.26.

отражает постепенное возрастание энергии $\bar{U}$ до максимальной величины в конфигурации II, а затем ее плавное уменьшение. Кривая б описывает энергию, возрастающую более круто, затем имеющую относительно постоянное значение в области конфигурации II, а далее резко уменьшающуюся. Кривая в сходна с кривой б, но имеет небольшой минимум в области конфигурации II. Кривая г почти идентична кривой а, однако характеризуется не одной, а тремя точками перегиба между минимумом и максимумом.

Если энергия $\bar{U}$ описывается кривой, подобной кривой б или в, то разумно говорить о «разорванных» водородных связях, потому что энергия системы из двух молекул заметно отличается в конфигурации II от энергий в конфигурациях I и III. Но если

энергия описывается кривой, подобной кривой *a*, то термин «разорванный» не имеет строго определенного значения и, может быть, поэтому лучше говорить об «искажении» водородной связи. В самом деле, в этом случае попытки определить долю разорванных водородных связей в жидкой воде с помощью различных экспериментальных и теоретических методов будут давать неопределенные или даже противоречивые ответы. В случае кривой *a* это происходит потому, что выражение «разорванная связь» не соответствует какой-либо строго определенной области на кривой энергии. Следовательно, в различных методах анализа свойств воды водородную связь можно рассматривать как разорванную, когда на кривой выбирают различные точки. Короче говоря, доля разорванных водородных связей в жидкости не является полезным параметром при описании воды. Ситуация становится еще менее ясной, когда энергия описывается кривой *г* и, по-видимому, в этом случае лучше все же говорить об искажении водородных связей.

Несмотря на то что еще невозможно сделать вывод, если его вообще можно сделать, о том, какие кривые на рис. 4.27 являются правильным качественным представлением энергии в этой ситуации, спектроскопические данные свидетельствуют о том, что кривые *a* или *г* более близки к истинной кривой, чем другие кривые. Если бы кривая *б* или *в* была корректной, можно было бы ожидать, что несвязанные валентные полосы $O-H$ и $O-D$ будут отражать наличие двух отчетливо различных окружений у группы $O-H$ в жидкости. Однако, как обсуждалось в п. 4.7.2, не имеется определенных доказательств о таких различных окружениях. Отчетливое плечо, наблюдавшееся Уэлрафеном [373] (см. рис. 4.23 *в*) согласуется с кривой, подобной кривой *г*, и тем самым свидетельствует, что кривая *г* может быть более корректной, чем кривая *a*.

Возможно другое утверждение, что кривая *б* или *в* являются более корректными, чем кривая *a* или *г*, и что два различных окружения группы $O-H$ не выявляются с помощью несвязанной валентной полосы, потому что величина ΔU_2 (рис. 4.27) больше, чем величина ΔU_1 . В этом случае группа $O-H$, не соединенная водородной связью в жидкости, будет иметь энергию, более близкую к энергии группы $O-H \dots O$, чем к энергии свободной группы $O-H$ в парообразном состоянии. Следовательно, наличие групп $O-H$, не соединенных водородными связями, может просто проявляться через асимметрию несвязанной валентной полосы, а не через два различных максимума. Однако малая величина ΔU_1 трудно совместима с большой диэлектрической константой (так же, как и с другими свойствами) воды. Большая диэлектрическая константа предполагает сильную угловую корреляцию молекул, или, другими словами, большую величину ΔU_1 .

Зависимость энергии вращения от температуры и давления

является интересной темой для предположений. Уменьшение энергии активации диэлектрической релаксации и вязкого течения по мере нагревания воды свидетельствует о том, что превышение максимума над минимумом (ΔU_1 на рис. 4.27) уменьшается с повышением температуры. В соответствии с этим частота моды $\nu_{\text{л}}$ (см. п. 4.7.3) уменьшается по мере нагревания воды, указывая на менее крутой наклон кривой потенциальной энергии в области минимума. Так как сжатие воды при температурах ниже 30°C понижает вязкость, давление может оказывать сходный эффект.

4.8.2. V-структура воды: выводы. Колебательно-усредненная структура или V-структура, малого объема в жидкой воде является усредненным расположением молекул за период времени, больший по величине, чем время, необходимое для межмолекулярного колебания, однако более короткий, чем время для диффузионных движений молекул. V-структура существует в малой области жидкости в течение среднего времени $\tau_{\text{п}}$, прежде чем она разрушается под действием трансляции или переориентации молекул. Это время зависит от температуры и давления. Температурные зависимости вязкости, времени диэлектрической релаксации и коэффициента самодиффузии показывают, что $\tau_{\text{п}}$ уменьшается при повышении температуры. При комнатной температуре времена релаксации молекулярных перемещений имеют порядок величины 10^{-11} — 10^{-12} с. За это время молекула совершает в среднем около 100 заторможенных трансляций (мода $\nu_{\text{т}}$) и около 1000 либраций (мода $\nu_{\text{л}}$) прежде, чем она осуществляет переориентацию или трансляцию к новому положению временного равновесия. Ограниченное сжатие воды при температуре ниже 30°C , подобно нагреванию, уменьшает вязкость и, следовательно, сокращает время $\tau_{\text{п}}$. Величина $\tau_{\text{п}}$ жидкой D_2O несколько больше величины $\tau_{\text{п}}$ обычной воды, как это следует из больших значений времен релаксации D_2O .

Спектроскопические исследования позволили установить несколько основных особенностей V-структуры жидкой воды.

1. Ширины несвязанных валентных полос O—H и O—D показывают, что в V-структуре имеется значительная изменчивость в локальных окружениях молекул воды по сравнению с относительной однородностью молекулярных окружений в кристалле льда I. Частота промежутков этих полос свидетельствует о том, что некоторые ближайшие соседние молекулы находятся на расстоянии $2,75 \text{ \AA}$ друг от друга, а другие — могут отстоять друг от друга на расстояние $3,10 \text{ \AA}$ или еще дальше. Наиболее вероятное равновесное расстояние, по-видимому, равно $2,85 \text{ \AA}$. Меньшие расстояния соответствуют, вероятно, сильным водородным связям, таким, как связи во льду, тогда как большие расстояния между ближайшими соседними молекулами соответствуют, по-видимому, сильно искаженным или даже разорванным водородным связям.

2. Контуры несвязанных полос свидетельствуют о том, что V-структура не содержит малого числа отчетливо различных молекулярных окружений. Эти контуры, каждый из которых является относительно гладким и имеет один максимум, показывают, по-видимому, что V-структура связана с широким распределением окружений, а не с малым числом различных окружений. Однако несвязанные валентные полосы не содержат доказательства того, что группы O—H, не соединенные водородными связями, отсутствуют в воде. Следовательно, несмотря на то, что вода содержит большие разновидности молекул, соединенных водородными связями, в ней также может присутствовать некоторое количество молекул с группами O—H, не соединенными водородными связями.

3. Изучение несвязанных валентных полос показывает, что нагревание незначительно увеличивает разнообразие молекулярных окружений в жидкой воде и уменьшает среднюю прочность водородной связи. Вода вблизи 0°С имеет более широкую разновидность молекулярных окружений, чем лед, как это следует из больших ширин ее несвязанных валентных полос. Более высокая частота валентной полосы спектра воды по сравнению с соответствующей частотой спектра льда свидетельствует о том, что водородные связи в жидкости в среднем более слабы, чем во льду. Кроме того, частоты полос ν_T и ν_L воды ниже, чем эти же частоты льда; это указывает на более легкое искажение водородных связей в жидкости, чем во льду. Все эти различия усиливаются при повышении температуры: несвязанные валентные полосы становятся при этом шире, а водородные связи ослабляются и более легко искажаются.

Многие важные вопросы о V-структуре воды остаются еще невыясненными. Например, очень мало известно о распределении углов водородных связей в V-структуре или о влиянии давления на нее.

Конечно, и вопрос о существовании отчетливо различных групп O—H, не соединенных водородными связями, также является нерешенным.

Наконец, имеет смысл отметить, что мы можем представлять V-структуру как структуру, имеющую физические свойства, которые отличаются от свойств D-структуры. Если бы мы могли сделать термодинамические или какие-либо другие измерения в течение времени порядка τ_c , тогда равновесные положения молекул были бы существенно фиксированными, а свойства, которые мы смогли бы измерить, — характеристиками V-структуры. При этом наблюдался бы только колебательный вклад в теплоемкость [примерно 10 кал/(моль·°С)], потому что не имелось бы достаточно времени для проявления конфигурационного вклада, который обусловлен изменениями положений и ориентаций молекул. Аналогично, в данных о сжимаемости и коэффициенте расширения содержались бы только колебательные вклады. Ди-

электрическая константа имела бы ее высокочастотное значение ϵ_{∞} .

4.8.3. D-структура воды: выводы. Диффузионно-усредненная структура, или D-структура, жидкой воды является усредненным расположением молекул около произвольной «центральной» молекулы за период времени, который велик по сравнению с $\tau_{\text{п}}$. Как отмечалось в п. 4.1.1, D-структура может рассматриваться так же, как пространственное усреднение V-структур около многих различных центральных молекул. Рассмотрение этой структуры с точки зрения усреднения как по времени, так и по пространству полезно при объяснении экспериментальных данных.

Принимая точку зрения пространственного усреднения радиальной функции распределения (см. рис. 4.4), можно сказать, что в любой данный момент многие молекулы в жидкой воде вблизи точки замерзания имеют относительно высокие концентрации соседей на расстояниях около 2,9, 5 и 7 Å. Как обсуждалось в п. 4.2.1, эта последовательность расстояний и площадь под первым пиком радиальной функции распределения свидетельствуют о том, что многие молекулы располагаются в сетках водородных связей тетраэдрально упорядоченных молекул, подобных до некоторой степени кристаллической решетке, характерной для льда I. Однако ширины пиков радиальной функции распределения показывают, что V-структуры вокруг различных центральных молекул в воде разнятся значительно больше, чем во льду. Кроме того, многие молекулы в жидкой воде имеют соседей на расстоянии около 3,5 Å, т. е. на расстоянии, которое не обнаружено во льду I. Они могут быть соседями, которые в рассматриваемый момент не являются частью сетки водородных связей или членами одной из конфигураций с искаженными водородными связями, рассмотренной на стр. 94. По мере нагревания воды выше комнатной температуры плотности соседних молекул на расстояниях около 5 и 7 Å постепенно уменьшаются, пока при 200°С на всех расстояниях, превышающих 6 Å, становятся существенно равными объемной плотности жидкости. Это означает, что тепловое возбуждение искажает или разрушает сетки водородных связей.

Большая диэлектрическая константа воды отражает тот факт, что в любой данный момент многие молекулы воды встраиваются в сетки водородных связей. Действительно, все плодотворные теоретические разработки этого свойства основывались на предположении, что большинство молекул имеют четыре связи при комнатной температуре. Среди других особенностей, которые показывают, что существенная часть групп О—Н в жидкости участвует в образовании водородных связей, можно отметить следующие: большой химический сдвиг ЯМР протона относительно сдвига протона в парообразном состоянии воды, аномально высокая подвижность протона в жидкости и низкая константа квадрупольного связывания дейтерона в тяжелой воде.

Термодинамические свойства, измеряемые обычными методами, являются характеристиками D-структуры жидкости. Величину, характеризующую данное свойство (скажем, теплоемкость или сжимаемость), можно представить как сумму двух вкладов: колебательного, соответствующего изменениям колебательных амплитуд молекул, которые вызываются сжатием или нагреванием, и конфигурационного, связанного с изменениями в структуре жидкости. Изменения структуры жидкости осуществляется путем молекулярных перемещений, которые имеют продолжительность примерно 10^{-12} с. Конфигурационный вклад проявляется, если измерения производятся дольше, чем указанное время. Вероятно, конфигурационные вклады обусловлены главным образом изменениями потенциальной энергии водородных связей по мере нагревания или сжимания воды. Расчетные конфигурационные вклады в теплоемкость и внутреннюю энергию равны половине наблюдаемых значений этих величин. Коэффициент расширения является еще одним свойством, которое может рассматриваться с точки зрения колебательных и конфигурационных вкладов. По мере нагревания воды межмолекулярные (ангармонические) колебания увеличиваются по амплитуде и вследствие этого жидкость расширяется. Ясно, что в этом случае проявляется колебательный вклад в коэффициент расширения. В то же время с повышением температуры создается сильное искажение водородных связей, вызывающее уменьшение объема воды. Отрицательный конфигурационный вклад конкурирует с положительным колебательным вкладом, приводя к наблюдаемому минимуму при 4°C .

5. МОДЕЛИ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Для разработки строгой классической теории термодинамических свойств воды необходимо преодолеть две проблемы:

1) чтобы определить гамильтониан H системы требуется точная потенциальная функция взаимодействия группы молекул воды. До сих пор такой функции еще не имеется (см. подраздел 2.1 и п. 3.6.2);

2) необходимо вычислить классическую статистическую сумму

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp(-H/kT) d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N,$$

где N — число молекул, а $\mathbf{R}$ и $\mathbf{p}$ — соответственно молекулярные пространственные координаты и импульсы. Это вычисление представляет собой математическую задачу чрезвычайной трудности, тем не менее в этом направлении были достигнуты выдающиеся успехи для случая простых жидкостей, таких, как аргон (см. [299]); сходные методы в конечном счете могут быть применены и к воде.

Однако эти проблемы настолько труднопреодолимы, что не было еще сделано ни одной серьезной попытки разработать строгую теорию жидкой воды.

Большинство теорий жидкой воды основывалось на менее фундаментальном, но более доступном подходе, включающем:

1) модели воды на основе некоторых экспериментальных данных и некоторой интуиции;

2) перевод модели на математический язык. При этом часто угадывается простая статистическая сумма, содержащая несколько переменных параметров;

3) приведение термодинамических выражений, полученных с помощью статистической суммы, в соответствие с экспериментальными свойствами варьированием параметров.

Хорошее соответствие модели с экспериментальными данными говорит об отражении предложенной моделью некоторых элементов истинной структуры воды, что, однако, не доказывает точность модели. Наоборот, плохое соответствие модели с экспериментальными данными не доказывает, что схематическая модель является не строгим описанием воды. Хорошая умозрительная модель, возможно, будет претерпевать искажения, когда она выражается с помощью приближенной статистической суммы.

По этим причинам при обсуждении моделей воды будем интересоваться главным образом их соответствием спектроскопическим и другим данным и, далее, их способностью воспроизводить термодинамические функции (см. п. 4.2.2).

5.1. Модели малых агрегатов

Ряд моделей воды, ранее широко принятых, но в настоящее время имеющих только исторический интерес, представлял жидкую воду как равновесную смесь малых агрегатов молекул воды. В некоторых моделях (см. [55]) жидкость рассматривалась как смесь H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, называемого дигидролом, и $(\text{H}_2\text{O})_3$, называемого тригидролом. В другом варианте моделей жидкость рассматривали как смесь H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ и $(\text{H}_2\text{O})_8$. Зависимость свойств воды от температуры, давления и концентрации раствора объяснялась на основании изменений равновесных концентраций агрегатов, и для многих свойств воды достигалось хорошее согласие с экспериментом. Свойства дигидрола и тригидрола были представлены в виде таблиц Дорсеем [86].

Бернал и Фаулер [23] критически обсуждали модели малых агрегатов как «охватывающие слишком много с точки зрения молекулярной химии» и дающие неадекватное описание пространственного расположения молекул в жидкости. Они заложили основу для большинства последующих моделей, предположив, что вода лучше описывается как протяженное, но нерегулярное четырехкоординированное расположение молекул (см. п. 4.2.1). Эти авторы показали, что такое расположение молекул позволяет объяснить большинство свойств воды, с которыми имели дело старые модели, и, кроме того, рентгенографическую картину воды и те свойства воды, которые оказываются необычными при сравнении их со свойствами других молекулярных жидкостей.

Более поздние исследования подтверждают, что модели агрегатов некорректны. Спектроскопические данные (см. п. 4.7.2) показывают, что вода не состоит из малого числа отчетливо различных разновидностей молекул. Кроме того, малый разброс времени диэлектрической релаксации (см. 4.6.1) говорит, что, даже если в воде и существуют малые агрегаты различного размера, время их жизни не превышает 10^{-11} с. Модели малых агрегатов не могут объяснить сильную угловую корреляцию молекул в воде, о чем свидетельствует высокое значение диэлектрической постоянной воды.

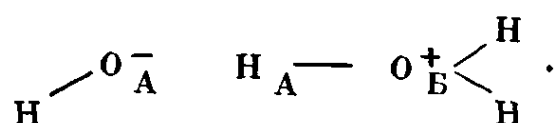
5.2. Смешанные модели и модели пустот

5.2.1. Основные предпосылки. Основная предпосылка большинства смешанных моделей структуры воды заключается в том, что жидкая вода состоит из малого числа отчетливо различных агрегатов молекул. По терминологии, использованной

в предшествующем разделе, смешанные модели описывают V-структуры в непосредственной близости от различных центральных молекул как малое число отличимых типов молекул. Модели пустот представляют класс смешанных моделей, в которых один тип молекул образует сетку водородных связей, а другой — находится в пустотах этой сетки. Модели малых агрегатов, рассмотренные в предыдущем пункте, являются другим классом смешанных моделей.

При математической разработке смешанных моделей считается, что каждый тип молекул воды занимает дискретный энергетический уровень, обычно называемый состоянием. Благодаря тепловому возбуждению молекулы осуществляют частые переходы между этими состояниями, и, следовательно, за большой период времени все молекулы эквивалентны. Предполагается, что при изменении температуры или давления относительные населенности состояний изменяются. Термодинамические свойства жидкости объясняют на основе этих изменений населенности.

Франк [110—112] привел теоретические аргументы в поддержку смешанных моделей воды. Он отмечал, что Коулсон и Даниелссон [68] в результате применения теории валентной связи к водородной связи нашли, что во взаимное притяжение двух молекул воды вносит вклад следующая резонансная структура:

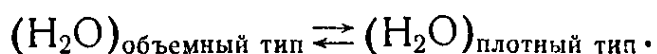


Франк полагал, что парциальный отрицательный заряд на атоме O_{A} будет притягивать протоны, принадлежащие другим молекулам воды, и пришел к заключению, что образование одной водородной связи способствует образованию других водородных связей в окрестности молекулы. Наоборот, разрыв водородной связи благоприятствует разрыву соседних водородных связей. Представление о том, что образование и разрыв водородных связей являются кооперативными процессами, привело Франка и Уэна [114] к предположению о существовании «мерцающих кластеров» молекул воды в жидкости (см. п. 4.6.1) и, кроме того, о том, что молекулы, соединенные водородными связями в кластерах, отчетливо различаются от молекул, находящихся вне кластеров и не соединенных водородными связями.

Другие соображения показывают, что прочность водородной связи между молекулами воды увеличивается под влиянием кооперативных эффектов. Сравнение второго и третьего вириального коэффициентов пара (п. 2.1.2) свидетельствует о существовании некоторой силы притяжения между тремя молекулами воды, которая отсутствует между двумя молекулами. Помимо этого, расчеты энергии решетки льда (п. 3.6.3) показывают, что

взаимная поляризация молекул воды способствует их объединению. Имея в виду эти данные, представляется вероятным, что Франк прав, утверждая, что кооперативные эффекты оказывают существенное влияние на прочность водородной связи между молекулами воды. Однако вывод, о присутствии в воде малого числа отчетливо различных типов молекул не вытекает с неизбежностью из этих соображений. Действительно, данные, приведенные в пунктах 4.7.3 и 4.8.3, свидетельствуют о некорректности этого вывода.

5.2.2. Еще раз о некоторых моделях. Простейшие смешанные модели воды — это модели, в которых допускается только два типа разновидностей молекул и где свойства жидкости объясняют исходя из равновесия



В большинстве моделей двух состояний считается, что тип объемных молекул представляет «льдоподобный» кластер молекул, соединенных водородными связями, а тип плотных молекул характеризуется более тесной упаковкой и имеет более высокую энергию, чем молекулы объемного типа. Поэтому, если указанное выше равновесие сдвигается вправо, населенность молекул в состоянии с более высокой энергией возрастает и объем жидкости уменьшается. Значения ΔV и ΔE в состоянии равновесия, так же как и мольную долю молекул каждого типа, вычисляют исходя из одного или двух наблюдаемых свойств жидкости (табл. 5.1).

В табл. 5.1 среди прочих приведены две модели пустот. Одна из них принадлежит Дэнфорду и Леви [74] и Нартену и другим [221] и уже рассматривалась в п. 4.2.2. Другая модель «водного гидрата» предложена Полингом [275], который считал, что конфигурация молекул в жидкой воде может быть сходна с конфигурацией клатратного соединения типа хлорного гидрата. В этой модели группы, состоящие из 20 молекул воды, соединенных водородными связями, образуют открытый, пентагональный додекаэдр, в котором имеются молекулы воды, не соединенные водородными связями. Додекаэдр может быть построен таким образом, чтобы дать возможность молекулам соединяться друг с другом при помощи водородных связей. Если молекулы воды уложены как в хлорном гидрате [277], то 46 молекул в каждой единичной ячейке образуют каркас водородных связей, имеющий 8 полостей. Предположение, что каждая из этих полостей содержит мономерные молекулы H_2O , приводит к тому, что расчетная плотность этой структуры равна $0,98 \text{ г/см}^3$, т. е. почти совпадает с плотностью жидкой воды. Полинг отмечал, что додекаэдрический комплекс, состоящий из 21 молекулы воды содержит 30 неповрежденных водородных связей, или 71,5% их максимального возможного количества. Комплекс из 21 молекулы не исключает существование решетки льда I, которая содержит

не менее 60% максимального возможного числа водородных связей.

Термодинамическая эффективность модели Полинга была исследована Франком и Квистом [113]. Варьированием степени занятости мест в пустотах они объяснили свойства $P-V-T$ вплоть до 30°C и 2000 кг/см^2 . Так как степень занятости изменяется лишь незначительно с изменением температуры, конфигурационная теплоемкость составляет приблизительно $0,55\text{ кал/моль}\cdot^{\circ}\text{C}$), и поэтому модель Полинга не объясняет большую теплоемкость воды. Франк и Квист пришли к выводу, что, хотя структуры, типа предложенной Полингом, и могут существовать в воде, жидкость вряд ли может быть построена целиком из молекул, входящих в каркас, и молекул, присутствующих в пустотах. Кинетические свойства воды показывают, что V-структуры в жидкости непрерывно изменяются, и поэтому в любой момент некоторая доля молекул должна находиться в процессе перехода между каркасом и пустотами. Франк и Квист предположили, что эти переходные структуры и являются основной причиной конфигурационной теплоемкости.

Для остальных моделей в табл. 5.1 даны подробные математические описания и предложены статистические суммы. В большинстве случаев разность энергетических состояний выбирали как переменный параметр, а затем находили соответствие расчетных термодинамических свойств с экспериментальными данными. Вэнд и Сениор [354], однако, полагали, что энергетические интервалы согласуются с результатами спектроскопических исследований Бьюиса и Чоппина [50] (см. п. 4.7.4). Кроме того, расчеты Вэнда и Сениора отличаются от расчетов других авторов тем, что, по их мнению, молекулы не ограничены дискретными энергетическими уровнями, но распределены по гауссовым энергетическим полосам около среднего значения энергии для каждого типа молекул. Они исходили из наличия трех полос спектра, соответствующих молекулам H_2O , которые образуют 0, 1 и 2 водородных связей, имея в виду, что разброс значений энергии в пределах каждой полосы отражает разброс энергий водородных связей и молекулярных координационных чисел в жидкости. Таким образом, эта модель объединяет характеристики как строгих смешанных моделей, в которых предполагается малое число различных разновидностей молекул, так и характеристики моделей, рассмотренных в подразделе 5.3, в которых допускается непрерывное изменение молекулярных окружений (рис. 5.1).

Расчетные термодинамические свойства, определенные с помощью этих моделей, приведены в табл. 5.2. Каждая из моделей дает возможность довольно хорошо вычислять функции экспериментальной тепловой энергии, даже если каждая из них дает различное описание V-структуры воды. Сам по себе этот факт свидетельствует об опасности делать далеко идущие выводы

Таблица 5.1

Основные характеристики смешанной модели и модели пустот воды ^{а)}

Число типов молекул	Тип молекул	Природа типа молекулы	Мольная доля менее типовых молекул при 0°С	Разность энергии молекул, ккал/моль	Разность объема молекул, см ³ /моль	Данные, использованные при определении параметров	Автор
Простые модели двух состояний							
2	1	Более льдоподобные	0,7		8,5	Ультразвуковое поглощение	Галл [142]
	2	Более вероятная, чем простая плотно упакованная жидкость	0,44	2,6	2,9	Молярный объем	Грьеггейм и Круг-Моё [134]
2	1	Искаженная льдоподобная структура					
	2	Тесно упакованная структура, не содержащая водородных связей					
2		Такая же, как в модели Галла [142]	0,5	2,6	8,0	Скорость звука	Смит и Лэусон [331]
2		То же	1,3	0,87	8,4	Ультразвуковое поглощение	Литовиц и Карневале [218]
2	1	Льдоподобное состояние с более низкой плотностью, имеющее квазикристаллическую структуру	0,42	2,5	2,8	Молярный объем	Уэда [1961]
	2	Уплотненное состояние					

Число типов молекул	Тип молекул	Природа типа молекулы	Молярная доля менее плотных типов молекул при 0° С	Разность энергии молекул, ккал/моль	Разность объема молекул, см ³ /моль	Данные, использованные при определении параметров	Автор
2	1	Открытое льдоподобное расположение гексагональных колец	0,6	2,7	7	Радиальная функция	Дэвис и Литовитц [80]
	2	Тесно упакованное расположение гексагональных колец, в котором каждая молекула соединена водородными связями с двумя другими молекулами					
2		Такая же, как в модели Дэвиса и Литовитца [80], но для D ₂ O	0,61 ⁶	2,9	7,2 ⁶	Радиальная функция распределения и молярный объем	Дэвис и Брэдли [78]

Модели пустот

2	1	Клатратноподобная водородных связей сетка	0,82 ⁶	2,2		Молярный объем и структура хлоридного гидрата	Полинг [275], Франк и Квист [113]
	2	Молекулы H ₂ O в пустотах, которые занимают некоторые из полостей	0,82 ⁶				
	1	Анизотропно расширяющаяся, подобная льду I, решетка				Молярный объем и радиальная функция распределения	Дэнфорд и Леви [74], Нартен и другие [251]
	2	Молекулы H ₂ O в пустотах, которые пребывают в некоторых полостях					

Модели, связанные с парциальными функциями

5	Пять типов молекул H_2O , образующих 0, 1, 2, 3 и 4 водородных связи с соседними молекулами	0,54 ^в	2,6 ^г	3,6	Термодинамические функции	Немети и Шерага [252]
5	Такая же, как у Немети и Шераги [252], но для D_2O	0,54 ^б , в	3,1 ^г	3,5	Термодинамические функции	Немети и Шерага [253]
2	Четырехкоординированная сетка водородных связей	0,98	6,9	0,5	Термодинамические функции	Мэрчи и Эйринг [229]
3	Свободно вращающиеся мономеры в некоторых полосах					
	Три типа молекул воды, группы O—H которых образуют 0, 1 и 2 водородных связей. Молекулы одинакового типа находятся не на дискретном энергетическом уровне, а в полосе уровней		2,8 ^е		Термодинамические функции	Вэнд и Сениор [354]
1	Клеточная структура, содержащая 46 молекул и имеющая плотность льда I. Наиболее сильно разрушается при температурах выше 4°С	—	0,48	2,0	Термодинамические функции	Джон и другие [169]
2	Более плотная, подобная льду III, структура, содержащая водородные связи. Обе структуры содержат «текущие вакансии»					

^а Все данные относятся к 0°С, за исключением особо отмеченных случаев.

^б При 4°С.

^в Общие молярные доли 4, 3 и 2-х связанных типов. Немети и Шерага предположили, что они имеют одинаковые молярные объемы.

^г Разность энергий 4-х связанных и несвязанных типов.

^е Разность энергий 2-х связанных и несвязанных типов.

о V-структуре воды на основании расчетов, использующих параметрические модели, поскольку математическая гибкость, определяемая заданием десяти или более параметров, по-видимому, достаточна, чтобы добиться соответствия ряда моделей с экспериментальными термодинамическими функциями. Поэтому подобное хорошее соответствие не является убедительным доказательством корректности модели. Тем не менее способность моделей, приведенных в табл. 5.2, описывать тепловую энергию и свойства $P-V-T$ означает, вероятно, что все они отражают некоторые основные характеристики структуры воды. Например,

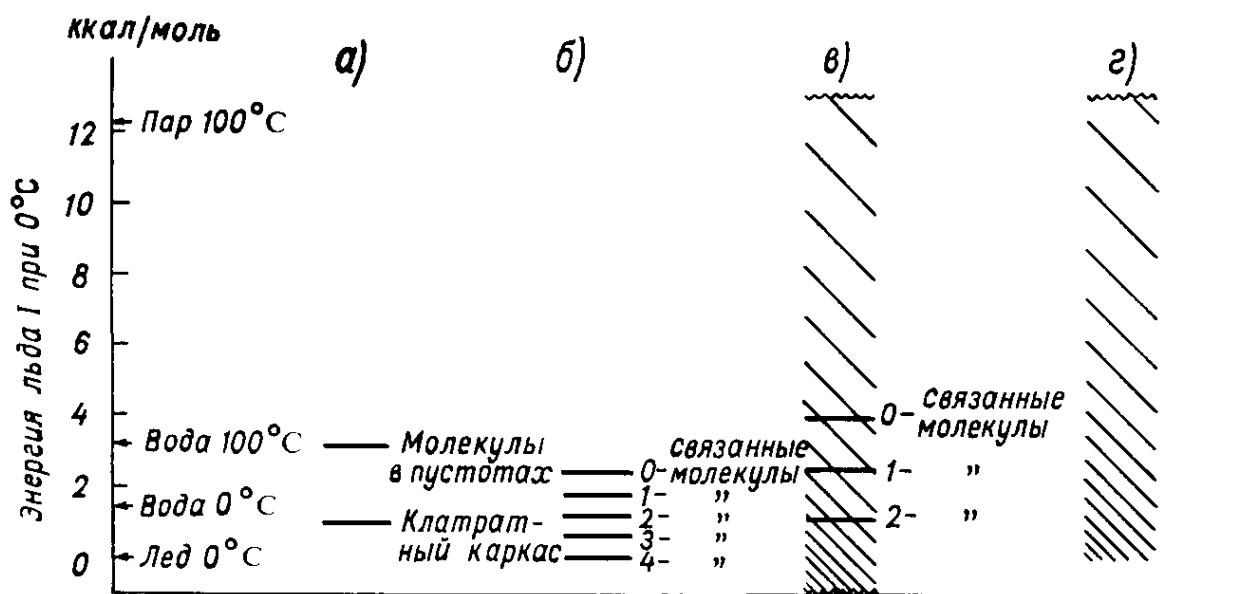


Рис. 5.1. Молекулярные энергетические состояния в жидкой воде, предполагаемые в некоторых моделях жидкой воды.

а — Франк и Квист [113], б — Немети и Шерага [252], в — Вэйд и Сениор [354], Попл [288]. Для сравнения с левой стороны рисунка показаны экспериментальные значения внутренних энергий жидкой воды при температуре 0 и 100°С и водяного пара при температуре 100°С. В модели в энергетические уровни, занимаемые молекулами, распределены в трех гауссовых полосах около средних значений энергий, которые показаны с помощью линий. Таким образом, энергетические состояния, доступные молекулам, распространяются от $-\infty$ до $+\infty$. Энергетические состояния, доступные молекулам в модели Попла, находятся в интервале от 0 до $+$

эти модели дают большую конфигурационную теплоемкость (предполагая, что водородные связи разрываются по мере того, как вода нагревается) и предсказывают те характеристики воды, которые относятся к экспериментальному минимуму молярного объема, обеспечивая как конфигурационный, так и колебательный вклады в коэффициент расширения.

5.2.3. Соответствие смешанных моделей экспериментальным данным. Основная предпосылка, на которой основывается большинство смешанных моделей, т. е. что жидкая вода является смесью малого числа отчетливо различных типов молекул, не согласуется с экспериментальными данными. Результаты исследования несвязанных валентных полос (см. п. 4.7.2) показывают, что жидкость характеризуется изменчивостью молекулярных окружений и поэтому вода не может быть корректно описана малым числом дискретных состояний. Хотя несвязанные валентные

Таблица 5.2

Расчеты термодинамических свойств воды на основе смешанных моделей¹

Число переменных параметров	Качество соответствия расчетных свойств с экспериментальными данными	Свойства $P-V-T$ при атмосферном давлении соответствуют при нескольких (около 6) дополнительных параметрах. V показывает минимум при 4°C и совпадает в пределах $0,5\%$ с экспериментальным значением между 0 и 70°C	Автор
2 дополнительно к 9 колебательным частотам	E, S, A с точностью $3,8\%$ в интервале температур $0-100^\circ\text{C}$. $c_v: 18\%$ самое высокое при 0°C , 28% самое низкое при 100°C	Хорошее соответствие давления пара в области $0-140^\circ\text{C}$. V с точностью $0,3\text{ см}^3/\text{моль}$ в интервале температур $0-180^\circ\text{C}$. Не показывает минимум при 4°C .	Немети и Шерага [252]
14	Хорошее соответствие S и A . c_v самое низкое [$10\text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$]	V с точностью 1% в интервале температур $0-150^\circ\text{C}$. Давление пара с точностью $3,2\%$ в том же интервале температур	Мэрчи и Эйринг [229]
12 плюс 6 спектроскопических констант	E, S, A и c_v с точностью $1,5\%$ в интервале температур $0-100^\circ\text{C}$		Вэнд и Сениор [354]
9	Прекрасное соответствие S и A в интервале температур $0-150^\circ\text{C}$. c_v с точностью $12,3\%$ в интервале температур $0-100^\circ\text{C}$		Джон и другие [169]

¹ Краткие описания моделей см. в табл. 5.1.

полосы не дают доказательства полного отсутствия отчетливо различных групп молекул в воде, не соединенных водородными связями, они показывают, что жидкое состояние характеризуется широким распределением разновидностей молекул. Отсюда модели, которые не объясняют этот факт, не могут быть точными описаниями жидкой воды.

Даже если некоторые отчетливо различные молекулярные агрегаты существуют в воде, обычные словесные описания их являются неправильными. Льдоподобные кластеры, возможно, не могут быть сходными со льдом. Если бы значительные количества групп О—Н в воде имели окружения, подобные окружениям групп О—Н во льду, следовало бы ожидать узкий максимум около 3300 см^{-1} у несвязанной валентной полосы О—Н. Однако такого пика не наблюдается. Более того, легкость, с которой чистая вода может быть переохлаждена, показывает, что льдоподобные зародыши не существуют в жидкости (напр., см. [197]). Данные против существования значительной доли «пароподобных» молекул в жидкой воде при комнатной температуре были собраны Стивенсоном [335]. Он сформулировал несколько рабочих определений для пароподобных молекул в жидкости и показал, что в каждом из таких определений доля этих молекул составляет менее чем 0,01 в интервале температур от 0 до 100°C . Одно из этих определений основывается на относительном вакуумном ультрафиолетовом поглощении жидкости и пара, а другое исходит из инфракрасного поглощения разбавленного раствора H_2O в CCl_4 .

Часто приводимое оправдание принятия смешанной модели состоит в том, что при надлежащем выборе параметров статистическая сумма, основанная на этой модели, может включать ряд равновесных свойств жидкости. Следует отметить, однако, что равновесные свойства зависят от средней энергии совокупности молекул. Корректное среднее значение энергии может быть вычислено из разумно выбранного набора дискретных энергетических уровней, даже если фактический энергетический спектр является непрерывным. Значительно лучшим критерием состоятельности модели структуры воды является требование, чтобы модель находилась в согласии с известными спектроскопическими данными о молекулярных окружениях в жидкости. Большинство смешанных моделей не удовлетворяют этому критерию. Следовательно, на основании этих моделей нелогично делать выводы о таких молекулярных параметрах, как средний размер кластера или количество разорванных водородных связей в жидкости.

5.3. Модели искаженных водородных связей

Модель искаженных водородных связей Попла [288] и тесно связанная с ней модель случайной сетки Бернала [22] были кратко описаны в п. 4.2.2. В этих моделях водородные связи рас-

смаатривают скорее как в различной степени искаженные, а не интактные или разорванные, как в смешанных моделях. Считается, что молекулы в жидкости, подобно молекулам во льду, имеют по четыре связи. Однако сетки соединенных друг с другом молекул в жидкости трактуются как нерегулярные и изменяющиеся в противоположность упорядоченным кристаллическим решеткам нескольких основных типов, найденных во льдах. Бернал [22] полагал, что пятичленные кольца являются наиболее распространенной конфигурацией в жидкости. Однако кольца, содержащие четыре, шесть, семь или даже большее число молекул, также имеют место в воде.

Эти модели искаженных водородных связей привлекали меньшее внимание при объяснении данных, чем смешанные модели и модели пустот. Попл и Бернал показали, что последние согласуются с радиальной функцией распределения воды (см. п. 4.2.2), а Попл наглядно доказал, что его модель может объяснить диэлектрическую постоянную воды (см. п. 4.4.1) и уменьшение объема льда I при плавлении. В п. 4.3.1 приведен простой расчет, свидетельствующий о том, что такая модель в состоянии объяснить теплоемкость и тепловую энергию воды.

Попл [228] показал, как можно вычислить среднее искажение угла между водородными связями в воде. Он допускал, что взаимная ориентация двух молекул воды в жидкости определяется только энергией, необходимой для искажения водородной связи между ними. Он охарактеризовал эту энергию с помощью «константы силы изгиба водородной связи» k_φ (см. уравнение (4.2) и рис. 4.7). Выдвинув еще одно предположение о возможности описания искаженных водородных связей методами классической статистики, Попл вычислил средний угол φ между направлением связи О—Н (или неподеленной пары) и направлением О...О двух соседних молекул, соединенных водородной связью (см. рис. 4.7). Считая, что энергия искажения связи О—Н при малых углах изгиба связи дается выражением $-k_\varphi \cos \varphi$, он выразил вероятное значение угла φ между φ и $\varphi + d\varphi$ уравнением

$$p(\varphi) \sin \varphi d\varphi = \frac{\exp \{ (k_\varphi \cos \varphi) / kT \} \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi \exp \{ (k_\varphi \cos \varphi) / kT \} \sin \varphi d\varphi} =$$

$$= \frac{k_\varphi / kT}{2 \sinh (k_\varphi / kT)} \exp \{ (k_\varphi \cos \varphi) / kT \} \sin \varphi d\varphi.$$

Таким образом, среднее значение $\cos \varphi$ дается таким выражением:

$$\overline{\cos \varphi} = \int_0^\pi p(\varphi) \cos \varphi \sin \varphi d\varphi = \coth (k_\varphi / kT) - kT / k_\varphi.$$

Попл определил значение $k_{\phi} = 3,78 \cdot 10^{-13}$ эрг/рад. с помощью радиальной функции распределения (см. п. 4.2.2). Эта величина k_{ϕ} приводит к значениям 26 и 30° для $\cos \phi$ соответственно при 0 и 100° С.

По-видимому, модели искаженных водородных связей находятся в согласии с большинством известных экспериментальных данных о структуре воды. Область молекулярных окружений, предполагаемая в этих моделях, соответствует полуширине несвязанных валентных полос воды (см. п. 4.7.2). Представление о широко распространенной системе водородных связей, присущее этим моделям, объясняет большую диэлектрическую постоянную воды и энергию парообразования воды, аномальную подвижность протонов в жидкости и низкое значение константы квадрупольной связи дейтеронов в жидкой D_2O . Одно замечание, которое трудно согласовать с этими моделями, относится к малому разбросу времен диэлектрической релаксации, характерному для воды. Однако следует отметить, что это замечание равнозначно признанию смешанных моделей и моделей пустот. Некоторые авторы (например, [252]) возражали против модели Попла, утверждая, что жидкость с такой развитой системой водородных связей будет очень вязкой. Этот аргумент связан с предположением, что разорванная водородная связь в жидкости радикально отлична от сильно искаженной связи, или другими словами, что кривые б и в на рис. 4.27 дают более корректное описание энергии молекулярного вращения в воде, чем кривые а и г. Как рассматривалось в п. 4.8.1, известные в настоящее время данные свидетельствуют о том, что не имеется глубокого различия между разорванными и сильно искаженными водородными связями в жидкой воде (например, [110]). Так как сильно искаженные водородные связи обнаружены во льдах высокого давления (см. подраздел 3.2), такие аргументы не очень убедительны. Льды II, III, V и VI содержат искаженные водородные связи, однако значения их внутренних энергий только на несколько десятых ккал/моль больше внутренней энергии льда I. Жидкая вода при 0° С имеет внутреннюю энергию на 1,44 ккал/моль больше, чем лед I.

Авторы данной книги полагают, что модели искаженных водородных связей заслуживают дальнейшего изучения. Ясно, что константа силы изгиба водородной связи Попла сама по себе не может дать хорошую характеристику сил, действующих между молекулами воды. Расчеты, основанные на более реалистичных потенциальных функциях, будут чрезвычайно интересны.

1. Akerlof G. C., Oshry H. I. (1950). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2844.
2. Antonoff I., Conan R. J. (1949). *Science*, **109**, 255.
3. Arrighini G. P., Maestro M., Moccia R. (1967). *Chem. Phys. Lett.* **1**, 242.
4. Aung S., Pitzer R. M., Chan S. I. (1968). *J. Chem. Phys.*, in press.
5. Auty R. P., Cole R. H. (1952). *J. Chem. Phys.* **20**, 1309.
6. Bader R. F. W. (1964a). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5070.
7. Bader R. F. W. (1964b). *Can. J. Chem.* **42**, 1822.
8. Bader R. F. W., Jones G. A. (1963). *Can. J. Chem.* **41**, 586.
9. Bain R. W. (1964). *National Eng. Lab. Steam Tables 1964*. H.M.S.O., Edinburgh.
10. Barnaal D. E., Lowe I. J. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 4800.
11. Barnes W. H. (1929). *Proc. Roy. Soc. A* **125**, 670.
12. Bäss R., Rossberg D., Ziegler G. (1957). *Z. Phys.* **149**, 199.
13. Bayly J. G., Kartha V. B., Stevens W. H. (1963). *Infrared Phys.* **3**, 211.
14. Beaumont R. H., Chihara H., Morrison J. A. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 1456.
15. Bell S. (1965). *J. molec. Spectrosc.* **16**, 205.
16. Ben Aryeh Y. (1966). *Proc. Phys. Soc.* **89**, 1059.
17. Benedict W. S., Claassen H. H., Shaw J. H. (1952). *J. Res. Natn. Bur. Stand.* **49**, 91.
18. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 1301.
19. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 1139.
20. Berendsen H. J. C. (1967). *Theoretical and experimental biophysics* (ed. A. Cole) **1**, 1.
21. Bernal J. D. (1937). *Trans. Faraday Soc.* **33**, 27.
22. Bernal J. D. (1964). *Proc. Roy. Soc. A* **280**, 299.
23. Bernal J. D., Fowler R. H. (1933). *J. Chem. Phys.* **1**, 515.
24. Bertie J. E., Calvert L. D., Whalley E. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 840.
25. Bertie J. E., Calvert L. D., Whalley E. (1964). *Can. J. Chem.* **42**, 1373.
26. Bertie J. E., Whalley E. (1964a). *J. Chem. Phys.* **40**, 1637.
27. Bertie J. E., Whalley E. (1964b). *J. Chem. Phys.* **40**, 1646.
28. Bertie J. E., Whalley E. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 1271.
29. Bett K. E., Cappi J. B. (1965). *Nature, Lond.* **207**, 620.
30. Bishop D. M., Randic M. (1966). *Molec. Phys.* **10**, 517.
31. Bjerrum N. (1951). *K. Danske Vidensk. Selsk. Skr.* **27**, 1.
32. Bjerrum N. (1952). *Science*, **115**, 385.
33. Blackman M., Lisgarten N. D. (1957). *Proc. Roy. Soc. A* **239**, 93.
34. Blackman M., Lisgarten N. D. (1958). *Adv. Phys.* **7**, 189.
35. Blue R. W. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 280.
36. Bluysen H., Dymannus A., Reuss J., Verhoeven J. (1967). *Phys. Lett.* **25A**, 584.
37. Böttcher C. J. F. (1952). *Theory of electric polarisation*. Elsevier, London.
38. Brady G. W., Romanov W. J. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 306.

39. Bragg W. H. (1922). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **34**, 98.
40. Brand J. C. D., Speakman J. C. (1960). *Molecular structure*. Arnold, London.
41. Bridgman P. W. (1912). *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **47**, 441.
42. Bridgman P. W. (1931). *The physics of high pressure*. Bell, London.
43. Bridgman P. W. (1935). *J. Chem. Phys.*, **3**, 597.
44. Bridgman P. W. (1937). *J. Chem. Phys.* **5**, 964.
45. Brill R. (1962). *Angew. Chem. (Int. edn)* **1**, 563.
46. Brill R., Tippe A. (1967). *Acta Crystallogr.* **23**, 343.
47. Brown A. J., Whalley E. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 4360.
48. Buckingham A. D. (1956). *Proc. Roy. Soc. A* **238**, 235.
49. Buckingham A. D. (1959). *Q. Rev. Chem. Soc.* **13**, 183.
50. Buijs K., Choppin G. R. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 2035.
51. Buijs K., Choppin G. R. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 3120.
52. Burnelle L., Coulson C. A. (1957). *Trans. Faraday Soc.* **53**, 403.
53. Campbell E. S. (1952). *J. Chem. Phys.* **20**, 1411.
54. Campbell E. S., Gelernter G., Heinen H., Moorti V. R. G. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 2690.
55. Chadwell H. M. (1927). *Chem. Rev.* **4**, 375.
56. Chan R. K., Davidson D. W., Whalley E. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2376.
57. Chidambaram R. (1961). *Acta Crystallogr.* **14**, 467.
58. Cohan N. V., Cotti M., Iribarne J. V., Weissmann M. (1962). *Trans. Faraday Soc.* **58**, 490.
59. Cohen G., Eisenberg H. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 3881.
60. Collie C. H., Hasted J. B., Riston D. M. (1948). *Proc. Phys. Soc.* **60**, 145.
61. Collins J. G., White G. K. (1964.) — In: *Progress in low temperature physics* (ed. C. J. Groter), Vol. IV.
62. Cottrell T. L. (1958). *The strengths of chemical bonds*. Butterworths, London.
63. Coulson C. A. (1951). *Proc. Roy. Soc. A* **207**, 63.
64. Coulson C. A. (1957). *Research* **10**, 149.
65. Coulson C. A. (1959). *Spectrochim. Acta* **14**, 161.
66. Coulson C. A. (1959). — In: *Hydrogen bonding* (ed. D. Hadzi), Pergamon Press, London.
67. Coulson C. A. (1961). *Valence*, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford.
68. Coulson C. A., Danielsson U. (1954). *Ark. Fys.* **8**, 239, 245.
69. Coulson C. A., Eisenberg D. (1966a). *Proc. R. Soc. A* **291**, 445.
70. Coulson C. A., Eisenberg D. (1966b). *Proc. R. Soc. A* **291**, 454.
71. Cross P. C., Burnham J., Leighton P. A. (1937). *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1134.
72. Cuddeback R. B., Koeller R. C., Drickamer H. G. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 589.
73. Gummis H. Z., Gammon R. W. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 2785.
74. Danford M. D., Levy H. A. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3965.
75. Dantl G. (1962). *Z. Phys.* **166**, 115.
76. Darling B. T., Dennison D. M. (1940). *Phys. Rev.* **57**, 128.
77. Davidson D. W. (1966). — In: *Molecular relaxation processes*. Academic Press, New York.
78. Davis C. M., Jr., Bradley D. L. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 2461.
79. Davis C. M., Jr., Jarzynski J. (1967, 1968). *Adv. Molec. Relaxation Processes*, **1**, 155.
80. Davis C. M. Jr., Litovitz T. A. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 2563.
81. Debye P. (1929). *Polar molecules*. Dover, New York.
82. Dengel O., Riehl N. (1963). *Phys. Kondens. Materie*, **1**, 191.
83. Denney D. J., Cole R. H. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1767.
84. Dennison D. M. (1940). *Rev. Mod. Phys.* **12**, 175.
85. DiMarzio E. A., Stillinger F. H., Jr. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 1577.

86. Dorsey N. E. (1940). Properties of ordinary water-substance. Reinhold, New York.
87. Dowell L. G., Rinfret A. P. (1960). *Nature*, Lond. **188**, 1144.
88. Draeger D. A., Stone N. W. B., Curnutte B., Williams D. (1966). *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 64.
89. Drost-Hansen W. (1965). Sci. Contribution No 628 from the Marine Lab., Inst. of Marine, Sci., Univ. of Miami, Miami, Florida (prepr. of paper from the Proc. of the First Intern. Symp. on Water Desalination).
90. Drost-Hansen W. (1965b). *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **125**, 471.
91. Duncan A. B. F., Pople J. A. (1953). *Trans. Faraday Soc.* **49**, 217.
92. Dunitz J. D. (1963). *Nature*, Lond. **197**, 860.
93. Edsall J. T., Wyman J. (1958). *Biophysical chemistry*, Vol. I. Academic Press, New York.
94. Eigen M. (1964). *Angew. Chem. (Int. ed)* **3**, 1.
95. Eigen M., De Maeyer L. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 505.
96. Eigen M., De Maeyer L. (1959).—In: *The structure of electrolyte solutions* (ed. W. J. Hamer). Wiley, New York.
97. Eigen M., De Maeyer L., Spatz H. Ch. (1964). *Ber. Bunsenges.* **68**, 19.
98. Eisenberg D., Coulson C. A. (1963). *Nature*, Lond. **199**, 368.
99. Eisenberg D., Pochan J. M., Flygare W. H. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 4531.
100. Eisenberg H. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 3887.
101. Ellison F. O., Shull H. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 2348.
102. Eucken A. (1946). *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, p. 38.
103. Ewell R. H., Eyring H. (1937). *J. Chem. Phys.* **5**, 726.
104. Falk M., Ford T. A. (1966). *Can. J. Chem.* **44**, 1699.
105. Falk M., Kell G. S. (1966). *Science*, **154**, 1013.
106. Fisher I. Z. (1964). *Statistical theory of liquids*. University of Chicago Press, Chicago.
107. Florin A. E., Alei M. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 4268.
108. Flubacher P., Leadbetter A. J., Morrison J. A. (1960). *J. Chem. Phys.* **33**, 1751.
109. Franck E. U., Roth K. (1967). *Discuss. Faraday Soc.* **43**, 108.
110. Frank H. S. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 481.
111. Frank H. S. (1963). *Desalination Research Conf. Proc. Nat. Acad. of Sci.—Nat. Res. Council, Publ.*, 942, p. 141.
112. Frank H. S. (1965). *Fedn Proc. (Fedn Am. Socs. Exp. Biol.)* **24**, Supplement 15, S1.
113. Frank H. S., Quist A. S. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 604.
114. Frank H. S., Wen W. Y. (1957). *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 133.
115. Frenkel J. (1946). *Kinetic theory of liquids*. Clarendon Press, Oxford.
116. Friedman A. S., Haar L. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2051.
117. Garg S. K., Smyth C. P. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2959.
118. Ghormley J. A. (1956). *J. Chem. Phys.* **25**, 599.
119. Ghormley J. A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 503.
120. Glaue W. F., Ashley M. (1933). *Phys. Rev.* **43**, 81.
121. Glaue W. F., Stout J. W. (1936). *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1144.
122. Ginnings D. C., Corruccini R. J. (1947). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **38**, 583.
123. Glaeser R. M., Coulson C. A. (1965). *Trans. Faraday Soc.* **61**, 389.
124. Glarum S. H. (1960). *J. Chem. Phys.* **33**, 1371.
125. Glasel J. A. (1966). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **55**, 479.
126. Glasel J. A. (1967). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **58**, 27.
127. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H. (1941). *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, New York.
128. Glen J. W. (1958). *Adv. Phys.* **7**, 254.
129. Gränicher H. (1958). *Z. Kristallogr. Kristallgeom.* **110**, 432.
130. Gränicher H. (1963). *Phys. Kondens. Materie*, **1**, 1.
131. Gränicher H., Jaccard C., Scherrer P., Steinemann A. (1957). *Discuss. Faraday Soc.* **23**, 50.

132. Grant E. H. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 1575.
133. Grant E. H., Buchanan T. J., Cook H. F. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 156.
134. Grjotheim K., Krogh-Moe J. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 1193.
135. Гуриков Ю. В. Структура и термодинамические свойства воды. 1. Применение модели Самойлова к расчету свободной энергии воды.— «ЖСХ», 1965. т. 6, № 6, с. 817—824.
136. Гуриков Ю. В. Структура и термодинамические свойства воды. 2. Структура воды в тройной точке.— «ЖСХ», 1966, т. 7, № 1, с. 6.
137. Haas C. (1960). Tech. Rep. 5, Frick Chem. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J.
138. Haas C. (1962). *Phys. Lett.* **3**, 126.
139. Haas C., Hornig D. F. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 1763.
140. Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J. (1952). *J. Chem. Phys.* **20**, 1452.
141. Hake R. B., Banyard K. E. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 657.
142. Hall L. (1948). *Phys. Rev.* **73**, 775.
143. Hamilton W. C., Ibers J. A. (1968). *Hydrogen bonding in solids*. Benjamin, New York.
144. Harned H. S., Owen B. B. (1939). *Chem. Rev.* **25**, 31.
145. Harris F. E., O'Konski C. T. (1957). *J. Phys. Chem. Ithaca* **61**, 310.
146. Harrison J. F. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 2990.
147. Hartman K. A. (1966). *J. Phys. Chem. Ithaca* **70**, 270.
148. Hasted J. B. (1961). *Prog. Dielect.* **3**, 103.
149. Heath D. F., Linnett J. W. (1948). *Trans. Faraday Soc.* **44**, 556.
150. Heemskerk J. (1962). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **81**, 904.
151. Heiks J. R., Barnett M. K., Jones L. V., Orban E. (1954). *J. Phys. Chem.* **58**, 488.
152. Hendrickson J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537.
153. Herzberg G. (1950). *Molecular spectra and molecular structure*, 2nd edn. Van Nostrand, New York.
154. Hindman J. C. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 4582.
155. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B. (1954). *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York.
156. Hollins G. T. (1964). *Proc. Phys. Soc.*, **84**, 1001.
157. Holton G., Hagelberg M. P., Kao S., Johnson W. H. Jr. (1968). *J. Acoust. Soc. Am.* **43**, 102.
158. Honjo G., Shimaoka K. (1957). *Acta Crystallogr.* **10**, 710.
159. Horne R. A., Courant R. A., Johnson D. S., Margosian F. F. (1965). *J. Phys. Chem. Ithaca* **69**, 3988.
160. Horne R. A., Johnson D. S. (1966). *J. Phys. Chem. Ithaca* **70**, 2182.
161. Hornig D. F. (1950). *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 115.
162. Hornig D. F. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 3119.
163. Hornig D. F., White H. F., Reding F. P. (1958). *Spectrochim. Acta*, **12**, 338.
164. Hughes D. J., Palevsky H., Kley W., Tunkelo E. (1960). *Phys. Rev.* **119**, 872.
165. Humbel F., Jona F., Scherrer P. (1953). *Helv. Phys. Acta*, **26**, 17.
166. Itagaki K. (1964). *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1081.
167. Jaccard C. (1959). *Helv. Phys. Acta* **32**, 89.
168. Jaccard C. (1965). *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **125**, 390.
169. Jhon M. S., Grosh J., Ree T., Eyring H. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 1465.
170. Jones J. R., Rowlands D. L. G., Monk C. B. (1965). *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1384.
171. Kamb B. (1964). *Acta Crystallogr.* **17**, 1437.
172. Kamb B. (1965). *Science* **150**, 205.
173. Kamb B. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 3917.
174. Kamb B. (1967). Private communication.

175. Kamb B. (1968). In: Structural chemistry and molecular biology (ed. A. Rich and N. Davidson). Freeman, San Francisco.
176. Kamb B., Datta S. K. (1960). *Nature, Lond.* **187**, 140.
177. Kamb B., Davis B. L. (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **52**, 1433.
178. Kamb B., Prakash A., Knobler C. (1967). *Acta crystallogr.* **22**, 706.
179. Katzoff S. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 841.
180. Kauzmann W. (1942). *Rev. Mod. Phys.* **14**, 12.
181. Kauzmann W. (1948). *Chem. Rev.* **43**, 219.
182. Kauzmann W. (1957). *Quantum chemistry*. Academic Press, New York.
183. Kauzmann W. (1966). *Kinetic theory of gases*. Benjamin, New York.
184. Kavanau J. L. (1964). *Water and solute-water interactions*. Holden-Day, San Francisco.
185. Kell G. S. (1967). *J. Chem. Engng Data* **12**, 66.
186. Kell G. S., Whalley E. (1965). *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **258**, 565.
187. Kell G. S., Whalley E. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 2359.
188. Kennedy G. C., Knight W. L., Holser W. T. (1958). *Amer. J. Sci.* **256**, 590.
189. Kern C. W., Matcha R. L. (1968). *J. Chem. Phys.*, in press.
190. Ketelaar J. A. (1953). *Chemical constitution*, p. 90, Elsevier, New York.
191. Keyes F. G. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 923.
192. Keyes F. G. (1958). *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs*, **78**, 555.
193. Keyes F. G., Smith L. B., Gerry H. T. (1936). *Proc. Amer. Acad. Arts, Sci.* **70**, 319.
194. Kirkwood J. G. (1939). *J. Chem. Phys.* **7**, 911.
195. Kirshenbaum I. (1951). *Physical properties and analysis of heavy water*. McGraw-Hill, New York.
196. Kislovskii L. D. (1959). *Optics Spectrosc.* **7**, 201.
197. Koefoed J. (1957). *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 216.
198. Kopp M., Barnaal D. E., Lowe I. J. (1965). *J. Chem. Phys.*, **43**, 2965.
199. Kratochvil J. P., Kerker M., Oppenheimer L. E. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 914.
200. Kraut J., Dandliker W. B. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1544.
201. Krynicki K. (1966). *Physica* **32**, 167.
202. Kuchitsu K., Bartell L. S. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 2460.
203. Kuchitsu K., Morino Y. (1965). *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 814.
204. Kuhn W., Thürkauf M. (1958). *Helv. Chim. Acta* **41**, 938.
205. Kuhns I. E., Mason B. J. (1968). *Proc. Roy. Soc. A* **302**, 437.
206. Kume K. (1960). *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1493.
207. Kyogoku Y. (1960). *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chemistry Section)* **81**, 1648 (NCR Technical Translation 953).
208. La Placa S., Post B. (1960). *Acta Crystallogr.* **13**, 503.
209. Larsson K. E. (1965).—In: *Thermal neutron scattering* (ed. P. A. Engelstaff). Academic Press, New York.
210. Larsson K. E., Dahlborg U. (1962). *J. Nucl. Energy* **16**, 81.
211. Lavergne M., Drost-Hansen W. (1956). *Naturwissenschaften* **43**, 511.
212. Leadbetter A. J. (1965). *Proc. Roy. Soc. A* **287**, 403.
213. Lennard-Jones J., Pople J. A. (1951). *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 155.
214. Levine M. (1966). Undergraduate thesis, Princeton University. Unpublished.
215. Lieb E. H. (1967). *Phys. Rev.* **162**, 162.
216. Lippincott E. R., Schroeder R. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1099.
217. Litan A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 1059.
218. Litovitz T. A., Carnevale E. H. (1955). *J. Appl. Phys.* **26**, 816.
219. Litovitz T. A., Davis C. M. (1965).—In: *Physical acoustics* (Ed. W. P. Mason). Academic Press, New York.
220. London F. (1937). *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8.
221. Long E. A., Kemp J. D. (1936). *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1829.

222. Longsworth L. G. (1960). *J. Phys. Chem. Ithaca* **64**, 1914.
223. Lonsdale K. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 424.
224. Luck W. (1965). *Ber. Bunsenges*, **69**, 626.
225. Luck W. (1967). *Discuss. Faraday Soc.* **43**, 115.
226. Magat M. (1948). *J. Chim. Phys.* **45**, 93.
227. Malmberg C. G. (1958). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **60**, 609.
228. Malmberg C. G., Maryott A. A. (1956). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **56**, 1.
229. Marchi R. P., Eyring H. (1964). *J. Phys. Chem. Ithaca* **68**, 221.
230. Marckmann J. P., Whalley E. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 1450.
231. Margenau H. (1939). *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1.
232. Margenau H., Myers V. W. (1944). *Phys. Rev.* **66**, 307.
233. McClellan A. L. (1963). *Dipole moments*. Freeman, San Francisco.
234. McMillan J. A., Los S. C. (1965). *Nature, Lond.* **206**, 806.
235. McWeeny R., Ohno K. A. (1960). *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 367.
236. Megaw H. D. (1934). *Nature, Lond.* **134**, 900.
237. Meiboom S. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 375.
238. Merwin H. E. (1930). *Int. Crit. Tabl.* **7**, 17.
239. Mills I. M. (1963). *Infra-red spectroscopy and molecular structure* (ed. M. Davies). Elsevier, London.
240. Moccia R. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 2186.
241. Moelwyn-Hughes E. A. (1964). *Physical chemistry*, 2nd ed. Macmillan, New York.
242. Moore C. E. (1949). *Atomic energy levels*, Nat. Bur. Stand. Circular 467, Vol. 1.
243. Morgan J., Warren B. E. (1938). *J. Chem. Phys.* **6**, 666.
244. Morokuma K., Pedersen L. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 3275.
245. Moskowitz J. W., Harrison M. C. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 3550.
246. Muller N. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2555.
247. Muller N., Reiter R. C. (1965). *J. Chem. Phys.*, **42**, 3265.
248. Mysels K. J. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3565.
249. Nagle J. F. (1966). *J. Math. Phys.* **7**, 1484.
250. Narten A. H., Danford M. D., Levy H. A. (1966). *Oak Ridge Nat. Lab. Rep. ORNL—3997*.
251. Narten A. H., Danford M. D., Levy H. A. (1967). *Discuss. Faraday Soc.* **43**, 97.
252. Némethy G., Scheraga H. A. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 3382.
253. Némethy G., Scheraga H. A. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 680.
254. Nowak E. S., Grosh R. J. (1961). *A.E.C. Tech. Rep. ANL-6508*.
255. Nowak E. S., Grosh R. J., Liley P. E. (1961). *J. Heat Transfer*, **83C**, 1.
256. Nowak E. S., Grosh R. J., Liley P. E. (1961). *J. Heat Transfer* **83C**, 14.
257. Ockamn N. (1958). *Adv. Phys.* **7**, 199.
258. Oliver G. D., Grisard J. W. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 561.
259. Onsager L. (1936). *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486.
260. Onsager L., Dupuis M. (1960). *Rc. Scu. Int. Fis. 'Enrico Fermi'* **10**, 294.
261. Onsager L., Dupuis M. (1962). *Electrolytes* (ed. B. Pesce). Pergamon Press, London.
262. Onsager L., Runnels L. K. (1963). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **50**, 208.
263. Orttung W. H., Meyers J. A. (1963). *J. Phys. Chem. Ithaca* **67**, 1905.
264. Orville-Thomas W. J. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 162.
265. Oster G. (1948). *Chem. Rev.* **43**, 319.
266. Oster G., Kirkwood J. G. (1943). *J. Chem. Phys.* **11**, 175.
267. Owen B. B., Miller R. C., Milner C. E., Cogan H. L. (1961). *J. Phys. Chem. Ithaca* **65**, 2065.

268. Owen B. B., White J. R., Smith J. S. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3561.
269. Owston P. G. (1958). *Adv. Phys.* **7**, 171.
270. Palevsky H. (1966). *J. Chim. Phys.* **63**, 157.
271. Papoušek D., Pliva J. (1964). *Colln Czech. Chem. Commun. Engl. Edn* **29**, 1973.
272. Partington J. R. (1928). *The composition of water*. Bell, London.
273. Pauling L. (1935). *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2680.
274. Pauling L. (1940). *The nature of the chemical bond*, 2nd edn. Cornell, Ithaca, New York.
275. Pauling L. (1959).—In: *Hydrogen bonding* (ed. D. Hadzi). Pergamon Press, London.
276. Pauling L. (1960). *The nature of the chemical bond*, 3rd edn. Cornell, Ithaca, New York.
277. Pauling L., Marsh R. E. (1952). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **38**, 112.
278. Perram J. W., Levine S. (1967). *Discuss. Faraday Soc.* **43**, 131.
279. Peterson S. W., Levy H. A. (1957). *Acta crystallogr.* **10**, 70.
280. Pimentel G. C., McClellan A. L. (1960). *The hydrogen bond*. Freeman, San Francisco.
281. Pistorius C. W. F. T., Pistorius M. C., Blakey J. P., Admiraal L. J. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 600.
282. Pitzer K. S. (1953). *Quantum chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
283. Pitzer K. S., Polissar J. (1956). *J. Phys. Chem. Ithaca* **60**, 1140.
284. Pitzer R. M. (1966). Private communication.
285. Pitzer R. M., Merrifield D. P. (1966). Private communication from Professor Pitzer.
286. Pliva J. (1958). *Colln Czech. Chem. Commun. Engl. Edn* **23**, 1839.
287. Pople J. A. (1950). *Proc. Roy. Soc. A* **202**, 323.
288. Pople J. A. (1951). *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 163.
289. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J. (1959). *High-resolution nuclear magnetic resonance*. McGraw-Hill, New York.
290. Posener D. W. (1960). *Aust. J. Phys.* **13**, 168.
291. Powell R. W. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 464.
292. Powles J. G. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 633.
293. Powles J. G., Rhodes M., Strange J. H. (1966). *Molec. Phys.* **11**, 515.
294. Prince W. C., Sugden T. M. (1948). *Trans. Faraday Soc.* **44**, 108.
295. Rampolla R. W., Miller R. C., Smyth C. P. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 566.
296. Ramseier R. O. (1967). *J. Appl. Phys.* **38**, 2553.
297. Reid C. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 182.
298. Reisler E., Eisenberg H. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 3875.
299. Rice S. A., Gray P. (1965). *The statistical mechanics of simple liquids*. Interscience, New York.
300. Robinson R. A., Stokes R. H. (1959). *Electrolyte solutions*. Butterworths, London.
301. Roentgen W. K. (1892). *Ann. Phys. Chim. (Wied.)* **45**, 91.
302. Roothaan C. C. J. (1951). *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69.
303. Rossini F. D., Knowlton J. W., Johnston H. L. (1940). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **24**, 369.
304. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I. (1952). *Chemical thermodynamic properties*. Nat. Bur. of Stand. Circular 500.
305. Rowlinson J. S. (1949). *Trans. Faraday Soc.* **45**, 974.
306. Rowlinson J. S. (1951). *Trans. Faraday Soc.* **47**, 120.
307. Rowlinson J. S. (1951). *J. Chem. Phys.* **19**, 827.
308. Rowlinson J. S. (1954). *Q. Rev. Chem. Soc.* **8**, 168.
309. Rusche E. W., Good W. B. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 4667.

310. Rushbrooke G. S. (1962). Introduction to statistical mechanics. Clarendon Press, Oxford.
311. Sakamoto M., Brockhouse B. N., Johnson R. G., Pope N. K. (1962). J. Phys. Soc. Japan 17, Supp. B-11, 370.
312. Salem L. (1960). Molec. Phys. 3, 441.
313. Самойлов А. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. с.
314. Sanger R., Steiger O. (1928). Helv. Phys. Acta, 1, 369.
315. Scatchard G., Kavanagh G. M., Ticknor L. B. (1952). J. Amer. Chem. Soc. 74, 3715.
316. Schiffer J., Hornig D. F. (1967). Private communication.
317. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A. (1958). J. Chem. Phys. 28, 601.
318. Schultz J. W., Hornig D. F. (1961). J. Phys. Chem. Ithaca 65, 2131.
319. Searcy A. W. (1949). J. Chem. Phys. 17, 210.
320. Selwood P. W. (1956). Magnetochemistry. Interscience, New York.
321. Senior W. A., Thompson W. K. (1965). Nature, Lond. 205, 170.
322. Sharp W. E. (1962). The thermodynamic functions for water in the range -10 to 1000°C and 1 to 250 000 bars, Rep. Lawrence Radiation Lab., Univ. California UCRL-7118.
323. Изотопный анализ воды. Изд. 2. М., Изд-во АН СССР, 1957. 236 с. Авт.: А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. Н. Звягинцева, Я. М. Израилевич, Н. М. Дукхно.
324. Shibata S., Bartell L. S. (1965). J. Chem. Phys. 42, 1147.
325. Simpson J. H., Carr H. Y. (1958). Phys. Rev. 111, 1201.
326. Singh S., Murthy A. S. N., Rao C. N. R. (1966). Trans. Faraday Soc. 62, 1056.
327. Singwi K. S., Sjolander A. (1960). Phys. Rev. 119, 863.
328. Sjolander A. (1965). In Thermal neutron scattering (ed. P. A. Egelstaff). Academic Press, New York.
329. Slater J. C. (1939). Introduction to chemical physics. McGraw-Hill, New York.
330. Slie W. M., Donfor A. R., Litovitz T. A. (1966). J. Chem. Phys. 44, 3712.
331. Smith A. H., Lawson A. W. (1954). J. Chem. Phys. 22, 351.
332. Smith D. W. G., Powles J. G. (1966). Molec. Phys. 10, 451.
333. Smyth C. P. (1955). Dielectric behavior and structure. McGraw-Hill, New York.
334. Stephens R. W. B. (1958). Adv. Phys. 7, 266.
335. Stevenson D. P. (1965). J. Phys. Chem. Ithaca 69, 2145.
336. Stevenson D. P. (1968).—In: Structural chemistry and molecular biology (ed. A. Rich and N. Davidson). Freeman, San Francisco.
337. Stevenson M. J., Townes C. H. (1957). Phys. Rev. 107, 635.
338. Stimson H. F. (1955). Amer. J. Phys. 23, 614.
339. Stockmayer W. H. (1941). J. Chem. Phys. 9, 398.
340. Stokes R. H., Mills R. (1965). International encyclopedia of physical chemistry and chemical physics, vol. 3, p. 74. Pergamon Press, Oxford.
341. Swenson C. A. (1965). Spectrochim. Acta 21, 987.
342. Taft R. W., Sisler H. H. (1947). J. Chem. Educ. 24, 174.
343. Tammann G. (1900). Ann. Phys. 2, 1.
344. Taylor M. J., Whalley E. (1964). J. Chem. Phys. 40, 1660.
345. Thomas M. R., Scheraga H. A., Schrier E. E. (1965). J. Phys. Chem. Ithaca 69, 3722.
346. Tilton L. W. (1935). J. Res. Nat. Bur. Stand. 14, 393.
347. Tilton L. W., Taylor J. K. (1938). J. Res. Nat. Bur. Stand. 20, 419.
348. Toyama M., Oka T., Morino Y. (1964). J. Molec. Spectrosc. 13, 193.
349. Trappeniers N. J., Gerritsma C. J., Oosting P. H. (1965). Phys. Lett. 18, 256.
350. Treacy E. B., Beers Y. (1962). J. Chem. Phys. 36, 1473.
351. Truby F. K. (1955). Science 121, 404.

352. Tsuboi M. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 1326.
353. Tsubomura H. (1954). *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, 445.
354. Vand V., Senior W. A. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 1878.
355. van Eck C. L. van P., Mendel H., Fahrenfort J. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 472.
356. Van Thiel M., Becker E. D., Pimentel G. C. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 486.
357. Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Термодинамика двухструктурной модели воды.—«ЖСХ», 1966, т. 7, № 6, с. 819—824.
358. Vdovenko V. M., Gurikov Yu. V., Legin E. K. (1967). *J. Struct. Chem* (translation of *Zh. strukt. Khim.*) **8**, 14, 358, 538.
359. Vedam R., Holton G. (1968). *J. Accoust. Soc. Am.*, **43**, 108.
360. Vedder W., Hornig D. F. (1961). *Adv. Spectrosc.* **2**, 189.
361. Vegard L., Hillesund S. (1942). *Avh. Norske Vidensk—Akad. Oslo* No. 8, 1.
362. Verwey E. J. W. (1941). *Recl. Trav. chim. Pays-Bas Belg.* **60**, 887.
363. Vidulich G. A., Evans D. F., Kay R. L. (1967). *J. Phys. Chem. Ithaca* **71**, 656.
364. Wada G. (1961). *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 955.
365. Wagman D. D., Evans W. H., Halow I., Parker V. B., Bailey S. M., Schumm R. H. (1965). *National Bureau of Standards Technical Note* 270—I.
366. Waldstein P., Rabideau S. W. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 5338.
367. Waldstein P., Rabideau S. W., Jackson J. A. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 3407.
368. Wall T. T., Hornig D. F. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2079.
369. Walrafen G. E. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 3249.
370. Walrafen G. E. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 1546.
371. Walrafen G. E. (1967a). *J. Chem. Phys.* **47**, 114.
372. Walrafen G. E. (1967b). Private communication. Subsequently published in *J. chem. Phys.* **48**, 244 (1968).
373. Walrafen G. E. (1968a). Private communication, to be published.
374. Walrafen G. E. (1968b).—In: *Equilibria and reaction kinetics in hydrogen bonded solvent systems* (ed. A. K. Covington). Taylor and Francis, London. In press.
375. Wang J. H. (1965). *J. Phys. Chem. Ithaca* **69**, 4412.
376. Wang J. H., Robinson C. V., Edelman I. S. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 466.
377. Watanabe K., Jursa A. S. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 1650.
378. Waxler R. M., Weir C. E., Schamp H. W. (1964). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **68A**, 489.
379. Weir C., Block S., Piermarini G. (1965). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **69C**, 275.
380. Weissmann M. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 422.
381. Weissmann M., Blum L., Cohan N. V. (1967). *Chem. Phys. Lett.* **1**, 95.
382. Weissmann M., Cohan N. V. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 119.
383. Weston R. E. (1962). *Spectrochim. Acta* **18**, 1257.
384. Whalley E. (1957). *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1578.
385. Whalley E. (1958). *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1613.
386. Whalley E. (1967). Private communication.
387. Whalley E., Davidson D. W. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2148.
388. Whalley E., Davidson D. W., Heath J. B. R. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 3976.
389. Whalley E., Davidson D. W., Heath J. B. R. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 2362.
390. Whitten J. L., Allen L. C., Fink W. H. (1966). Private communication from Dr. Whitten and Dr. Fink.

- 391. Wicke E. (1966). *Angew. Chem. (Int. edn)* **5**, 106.
- 392. Williams D. (1966). *Nature, Lond.* **210**, 194.
- 393. Wilson A. H. (1957). *Thermodynamics and statistical mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge.
- 394. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C. (1955). *Molecular vibrations*. McGraw-Hill, New York.
- 395. Wilson G. J., Chan R. K., Davidson D. W., Whalley E. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2384.
- 396. Wilson W. (1959). *J. Acoust. Soc. Am.*, **31**, 1067.
- 397. Woessner D. E. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 2341.
- 398. Wonham J. (1967). *Nature, Lond.* **215**, 1053.
- 399. Workman E. J., Truby F. K., Drost-Hansen W. (1954). *Phys. Rev.* **94**, 1073.
- 400. Worley J. D., Klotz I. M. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 2868.
- 401. Wyman J., Ingalls E. N. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1182.
- 402. Zarembovitch A., Kahane A. (1964). *C. r. Held, Séanc. Acad. Sci. Paris* **258**, 2529.
- 403. Zemansky M. W. (1957). *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, New York.
- 404. Zimmermann R., Pimentel G. C. (1962). *Advances in molecular spectroscopy* (ed. A. Mangini), p. 762. Macmillan, New York.