

М.В. ТИМОФЄЄВ

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65082; e-mail: yevelic@gmail.com)**МОДЕЛЮВАННЯ ПОТЕНЦІАЛУ  
ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ ВОДИ**

УДК 538.9

*Досліджується структура і явний вигляд потенціалу міжмолекулярної взаємодії у водяній парі. Припускається, що основний внесок до нього вноситься силами відштовхування, дисперсійної та електростатичної взаємодії. Незвідна складова взаємодії, яка зумовлена перекриттям електронних оболонок і звичайно пов'язується з водневим зв'язком, вважається малою і відкидається. Побудовані потенціали, в яких: 1) відштовхування моделюється м'яким, степеневим, потенціалом, а електростатична взаємодія – відрізком мультипольного ряду до диполь-октупольної взаємодії включно і 2) відштовхування моделюється потенціалом твердих сфер, а електростатична взаємодія у той самий спосіб, що і в першому випадку. Дисперсійна взаємодія апроксимується стандартним чином в наближенні Лондона. Мультипольні моменти приймаються рівними їх експериментальним значенням, близьким до відповідних в квантово-хімічних розрахунках. Константи відштовхувальної і дисперсійної взаємодії підбираються так, щоб відтворити параметри ізольованого димера і температурну залежність другого віріального коефіцієнта. Отримані таким чином вихідні потенціали використовуються для побудови усереднених потенціалів взаємодії, які визначають термодинамічні та кінетичні характеристики водяної пари. Характерною рисою потенціалу відштовхування молекул води є показник степеня  $n = 28$ . Запропоновані потенціали суттєво відрізняються від відомих потенціалів SPC, SPC/E, TIPS і т. ін.*

*Ключові слова:* водяна пара, потенціал міжмолекулярної взаємодії.

**1. Вступ**

Побудова послідовної статистичної теорії властивостей води в рідкому та пароподібному станах, і водних розчинів спиртів пов'язана з проблемою адекватного опису потенціалів міжмолекулярної взаємодії. Складність ситуації полягає в тому, що молекули води і спиртів метанолового ряду являються багатоатомними, потенціали їх міжмолекулярної взаємодії залежать від орієнтації молекул, відстані між ними і виникнення водневих зв'язків. Під останніми маються на увазі внески в міжмолекулярну взаємодію, зумовлені перекриттям електронних оболонок молекул.

Існують різні вихідні потенціали, які описують міжмолекулярну взаємодію в воді і метанолі. Прикладом таких потенціалів являються SPC [1], TIP3P [2], TIP5P [3] для води і модель OPLS [4] для метанолу і інші. Однак параметри цих потенціалів підбрані так, щоб відтворювати ті чи ін-

ші властивості рідкого стану. Так, потенціал SPC включає в себе внески відштовхування, дисперсійної і електростатичної взаємодії ефективних зарядів. Дисперсійна взаємодія молекул води оцінюється в наближенні Лондона (див. [5]). Параметри потенціалу відштовхування і величини ефективних зарядів визначаються з вимоги коректного відтворення теплоти випаровування і тиску води при  $T = 298$  К [1].

Безпосереднє використання цих потенціалів для опису властивостей води в її паровій фазі не є цілком коректним. Нижче ми переконаємося, що вони незадовільно відтворюють дипольний і квадрупольний моменти ізольованих молекул води, а також температурну залежність другого віріального коефіцієнта.

Необхідно враховувати, що молекули води і метанолу знаходяться в стані безперервного теплового обертання. Внаслідок цього відбувається усереднення потенціалів міжмолекулярної взаємодії по їх кутовим змінним [6]. Дійсно, характерний

час повороту молекул  $\tau_r \sim \frac{2\pi}{\omega_r} \sim 2\pi \left(\frac{I}{k_B T}\right)^{1/2}$ , де  $I$  – момент інерції молекули, виявляється істотно меншим від часу вільного пробігу  $\tau_f \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n \bar{v}}}$ , де  $\sigma$  – ефективний діаметр молекули,  $n$  – густина молекул,  $v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$  – їх середня теплова швидкість руху. Для води нерівність  $\tau_r \ll \tau_f$  має місце аж до значень густини  $n \ll n_*$ , де  $n_*^{(w)} \sim 0,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  є близьким до густини води поблизу її потрійної точки ( $n_{tr}^{(w)} \sim 3,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Граничне значення густини  $n_*$ , таким чином, наближається до відповідної густини в потрійній точці, що свідчить про справедливість співвідношення  $\tau_r \ll \tau_f$  практично у всьому інтервалі станів пари від потрійної точки до критичної. Зазначимо, що в рідинах мова йде про те, що характерний час повороту молекули набагато менший, ніж характерний час зміни конфігурації, утвореної найближчими сусідами.

Отже, термодинамічні властивості рідкої і газоподібної води в широкому інтервалі температур будуть визначатися парними радіально-симетричними потенціалами. Лише при досить низьких температурах будуть проявлятися ефекти, пов'язані з орієнтаційними кореляціями [7].

Усереднення потенціалу міжмолекулярної взаємодії по кутовим змінним будемо виконувати так, щоб конфігураційний інтеграл в парному наближенні залишався незмінним:

$$\oint_{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{8\pi^2} \oint_{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{8\pi^2} \exp(-\beta\Phi(r, \Omega_1, \Omega_2)) = \exp(-\beta U^{(a)}(r)), \quad (1)$$

де  $\Omega$  – набір кутових змінних, що задають орієнтацію осей молекулярної системи координат (МСК) молекули,  $r$  – відстань між центрами мас молекул,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Стандартне середнє значення  $U_a$  потенціалу взаємодії визначається виразом:

$$U_a(r) = \frac{\int \exp(-\beta\Phi(r, \Omega_1, \Omega_2)) \Phi(r, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2}{\int \exp(-\beta\Phi(r, \Omega_1, \Omega_2)) d\Omega_1 d\Omega_2},$$

де  $\Phi(r, \Omega_1, \Omega_2)$  – вихідний потенціал. Усереднені потенціали  $U_a(r)$  і  $U^{(a)}(r)$  істотно відрізняються один від одного, але при виконанні нерівності  $|\beta\Phi| \ll 1$  між ними існує просте співвідношення  $U^{(a)} \approx \frac{1}{2} U_a$ .

Метою представленої роботи є побудова вихідного потенціалу міжмолекулярної взаємодії в паровій фазі води. Надалі цей потенціал використовується для побудови усередненого потенціалу взаємодії, а також відтворення температурної залежності другого віріального коефіцієнта.

В статті використовуються безрозмірні величини типу  $\tilde{A} = \frac{A}{\mu_A}$ , де  $\mu_A$  – характерне значення величини  $A$ . Зокрема, характерний масштаб відстані  $\mu_r$  визначається відстанню між оксигенами в основному стані димеру води:  $\mu_r = r_{OO}$ ,  $r_{OO} = 2,98 \text{ \AA}$  [8]; масштабом виміру енергії служить  $\mu_\epsilon = k_B T_{tr}$ , де  $k_B$  – стала Больцмана, а  $T_{tr}$  – температура в потрійній точці води; температура системи вимірюється в одиницях:  $\mu_T = T_{tr}$ ; масштабом виміру другого віріального коефіцієнта служить:  $\mu_B = r_{OO}^3$ .

## 2. Вихідний потенціал міжмолекулярної взаємодії молекул води

Потенціал міжмолекулярної взаємодії  $\Phi$  у водяній парі має структуру:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_D + \Phi_E + \Phi_H, \quad (2)$$

де  $\Phi_R$  – потенціал відштовхування,  $\Phi_D$  – складова потенціалу дисперсійної взаємодії,  $\Phi_E$  – енергія електростатичної взаємодії між молекулами,  $\Phi_H$  – внесок водневих зв'язків. В роботі [9] показано, що внесок водневих зв'язків достатньо малий, тому будемо нехтувати ним.

Опис електростатичної взаємодії між молекулами води виконується за допомогою мультипольного розкладу.

### 2.1. Відштовхування і дисперсійна взаємодія

Дисперсійну взаємодію будемо моделювати виразом вигляду

$$\Phi_D(r) = -\epsilon_D \frac{\sigma^6}{r^6}, \quad (3)$$

де  $\epsilon_D$  – енергія дисперсійної взаємодії на відстані  $\sigma$ . Значення комбінації  $A_D$ , яка дорівнює  $\epsilon_D \sigma^6$ , так само, як і в потенціалі SPC, оцінюється за допомогою формули Лондона (див. [5]) і дорівнює  $\tilde{A}_D = 1,646$  [1].

Потенціал міжмолекулярного відштовхування моделюється або 1) потенціалом відштовхування

типу жорстких сфер:

$$\Phi_R(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & \sigma \leq r \end{cases} \quad (4)$$

або 2) степеневим потенціалом,

$$\Phi_R(r) = \varepsilon_R \frac{\sigma^n}{r^n}, \quad (5)$$

показник степеня якого  $n$  і значення  $\varepsilon_R$  будуть підбиратися з умов: 1) відтворення температурної залежності другого вірйального коефіцієнта і 2) відтворення рівноважних параметрів димеру води. Символ  $r$  позначає відстань між центрами оксигенів молекул води. Комбінацію  $\varepsilon_R(n)\sigma^n$  будемо позначати  $A_R(n)$ .

Характеристики потенціалів відштовхування і дисперсійної взаємодії молекул води деяких відомих потенціалів розміщені в табл. 1.

### 2.2. Моделювання електростатичної взаємодії мультипольним розкладом

В мультипольному розкладі енергії електростатичної взаємодії врахуємо внески до диполь-октупольної  $\Phi_{DO}$  взаємодії включно:

$$\Phi_E = \Phi_{DD} + \Phi_{DQ} + \Phi_{QQ} + \Phi_{DO}. \quad (6)$$

В явному вигляді виписані в 6 внески рівні:

$$\Phi_{DD} = -\frac{1}{r^3} \left[ 3 \left( n_\alpha d_\alpha^{(1)} \right) \left( n_\beta d_\beta^{(2)} \right) - d_\alpha^{(1)} d_\alpha^{(2)} \right],$$

$$\begin{aligned} \Phi_{DQ} = & \frac{1}{r^4} \left[ 5 \left[ \left( n_\alpha d_\alpha^{(1)} \right) \left( n_\beta n_\gamma Q_{\beta\gamma}^{(2)} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \left( n_\gamma d_\gamma^{(2)} \right) \left( n_\alpha n_\beta Q_{\alpha\beta}^{(1)} \right) \right] + \right. \\ & \left. + 2 \left( d_\alpha^{(2)} Q_{\alpha\beta}^{(1)} n_\beta - d_\alpha^{(1)} Q_{\alpha\gamma}^{(2)} n_\gamma \right) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{QQ} = & \frac{1}{3r^5} \left[ 35 \left( n_\alpha Q_{\alpha\beta}^{(1)} n_\beta \right) \left( n_\gamma Q_{\gamma\lambda}^{(2)} n_\lambda \right) - \right. \\ & \left. - 20 n_\alpha Q_{\alpha\beta}^{(1)} Q_{\beta\lambda}^{(2)} n_\lambda + 2 Q_{\alpha\beta}^{(1)} Q_{\alpha\beta}^{(2)} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{DO} = & -\frac{1}{r^5} \left[ 7 \left[ \left( n_\alpha d_\alpha^{(1)} \right) \left( n_\beta n_\gamma n_\lambda O_{\beta\gamma\lambda}^{(2)} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left( n_\lambda d_\lambda^{(2)} \right) \left( n_\alpha n_\beta n_\gamma O_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} \right) \right] - \right. \end{aligned}$$

$$\left. - 3 \left( n_\beta n_\gamma O_{\beta\gamma\alpha}^{(2)} d_\alpha^{(1)} + n_\beta n_\gamma O_{\beta\gamma\alpha}^{(1)} d_\alpha^{(2)} \right) \right],$$

де проводиться підсумовування по індексах, що повторюються; символи  $d$ ,  $Q$ ,  $O$  позначають дипольний, квадрупольний і октупольний моменти відповідно;  $\mathbf{n}$  – одиничний вектор, направлений вздовж осі, яка проходить через центри мас двох молекул води;  $r$  – відстань між центрами мас взаємодіючих молекул.

### 2.3. Мультипольні моменти

Для опису електростатичної взаємодії молекул води в газах, на жаль, не можна використовувати мультипольні моменти модельних зарядів, що входять в потенціали SPC, TIPS і т. д. Це пов'язано з тим, що мультипольні моменти, які відповідають розташуванню ефективних зарядів в цих потенціалах, значно відрізняються від тих, які отримані експериментально [10, 11] або за допомогою методів квантової хімії [12] (див. табл. 2). Так, дипольний момент молекули води в газовій фазі дорівнює  $d = 1,855$  D [10], а значення дипольного моменту, зумовлене ефективними зарядами потенціалу SPC [1]:  $d = 2,35$  D. З цієї причини відтворення температурної залежності другого вірйального коефіцієнта, для якого є експериментальні значення [13, 14], виявляються незадовільним.

Наведені в табл. 2, 3 значення мультипольних моментів молекули води розраховані в молекулярній системі координат (МСК), наведеній на рис. 1. Відзначимо, що початок МСК розташова-

Таблиця 1. Значення  $\tilde{A}_R(n)$  і  $\tilde{A}_D$  деяких модельних потенціалів води при  $n = 12$

	TIPS	SPC	TIP4P	TIP5P
$\tilde{A}_R$	2,189	2,376	2,265	2,055
$\tilde{A}_D$	1,388	1,653	1,613	1,56

Таблиця 2. Компоненти квадрупольного моменту ізолюваної молекули води в газовій фазі

	$Q_{xx}, D \cdot A$	$Q_{yy}, D \cdot A$	$Q_{zz}, D \cdot A$
Еф. Зеємана [11]	2,63	-2,50	-0,13
Квант. хім. [12]	2,61	-2,48	-0,13
SPC [1]	2,11	-1,82	-0,29

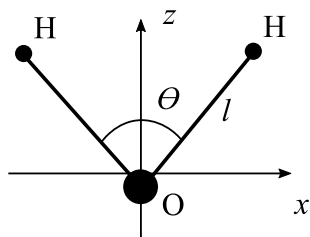


Рис. 1. Направлення осей МСК молекули води

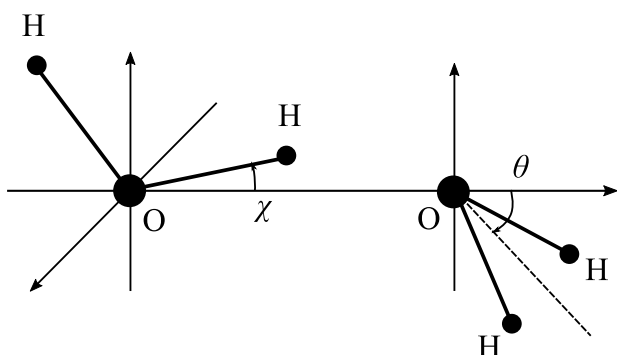


Рис. 2. Рівноважна конфігурація димеру води

ний в центрі мас (ЦМ) молекули води, який зміщений відносно центра оксигену приблизно на 0,06 Å вздовж бісектриси (збігається за напрямком з віссю z),  $\theta = 104,5^\circ$ ,  $l = 0,957$  [15].

Зазначимо, що табличні значення компонентів мультипольних моментів, як правило, задаються в системі центра мас. Для розрахунку характеристик димеру більш зручним виявляється вико-

Таблиця 3. Компоненти октупольного моменту ізольованої молекули води в газовій фазі

	$O_{zxx}, D \cdot A^2$	$O_{zyy}, D \cdot A^2$	$O_{zzz}, D \cdot A^2$
Квант. хім. [12]	-2,33	0,97	1,36

Таблиця 4. Значення  $\tilde{A}_R(n)$  потенціалу (5) і характеристик димера при різних показниках степеня n

n	12	18	24	28
$\tilde{A}_R(n)$	2,323	1,756	1,558	1,506
$\tilde{r}_{OO}$	0,931	0,97	0,987	0,995
$\theta,^\circ$	35,2	34,7	34,6	34,5
$\chi,^\circ$	2,39	2,84	3,03	3,1

ристання системи координат з початком в центрі оксигену. Можна показати, що відповідний пере-рахунок компонентів мультипольних моментів змінює параметри димеру на кілька відсотків.

### 3. Опис димера води і другого віріального коефіцієнта водяної пари

Як впливає з нашого розгляду, параметри  $A_R$ ,  $A_D$  і n залишаються невизначеними. Для їх визначення будуть використовуватися значення енергії основного стану димера, його дипольний момент і температурна залежність другого віріального коефіцієнта. Основний стан димера можна було б характеризувати і відстанню між оксигенами, проте дуже полого форма потенційної поверхні поблизу мінімуму змушує нас віддати перевагу енергії основного стану.

Взаємне розташування молекул води, яке відповідає основному стану димера, наведено на рис. 2.

Значення  $A_R$  при різних n розраховується як корені рівняння  $E_d(A_R) = E_d^{(exp)}$ , де  $E_d^{(exp)} = 9,96$  [16],  $\min [\Phi(A_R, r, \theta, \chi)] = \Phi(A_R, r_{min}, \theta_{min}, \chi_{min}) = E_d(A_R)$ . Знайдені значення коефіцієнта  $A_R$  при різних показниках степеня n, а також основні характеристики димера розміщено в табл. 4. Значення кута  $\chi$  знаходиться з умови відтворення дипольного моменту димера [17] і взаємно-однозначної залежності між  $\theta$  і  $\chi$ .

Найкраща узгодженість знайденої відстані між оксигенами молекул води з експериментальним значенням [8] досягається при показнику степеня  $n = 28$ .

Зазначимо, що подібне значення показника степеня потенціалу відштовхування не являється чимось винятковим. В роботі [18] показано, що значення  $n = 28$  спостерігається навіть для аргону. Воно характерне навіть для потенціалів відштовхування ряду молекулярних рідин, розглянутих в роботі [19].

Значення  $\sigma$  потенціалу (4) підбирається разом з  $A_D$  потенціалу (3). Значення  $A_D$  знаходиться через  $\sigma$  з умови  $E_d(A_D, \sigma) = E_d^{(exp)}$ . Після чого  $\sigma$  підбрано методом найменших квадратів з умови відтворення температурної залежності експериментальних значень [13, 14] другого віріального коефіцієнта. Отримано наступні значення:  $\tilde{\sigma} = 1,077$ ,  $\tilde{A}_D = 4,02$ ,  $\theta = 33,7^\circ$ ,  $\chi = 3,9^\circ$ .

#### 4. Усереднений потенціал взаємодії молекул води

Побудуємо усереднений потенціал взаємодії молекул, який відповідає мультипольному розкладу (6), дисперсійній взаємодії виду (3) і степеневому потенціалу відштовхування (5) з  $n = 28$ . Він наведений на рис. 3. Точки зображають чисельні значення усередненого потенціалу  $U_a(r)$  при  $T = 308$  К, а суцільна лінія – результат апроксимації за допомогою потенціалу

$$U(r) = 4\epsilon(n) \left[ \left( \frac{\sigma(n)}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma(n)}{r} \right)^6 \right] \quad (7)$$

з  $n = 28$ .

Значення  $\sigma$  і  $\epsilon$  потенціалу (7), знайдені методом найменших квадратів при різних значеннях температури, наведені в табл. 5.

Необхідно відзначити, що параметри  $\sigma$  і  $\epsilon$  ефективного потенціалу взаємодії між молекулами води залежать від температури. Це вимагає певної обережності при роботі з такими потенціалами, оскільки всі стандартні співвідношення статистичної механіки відповідають потенціалом, що не залежать від густини і температури. Попередній розгляд цієї обставини міститься в роботі [20]. Додамо, що положення мінімуму усередненого потенціалу в температурному інтервалі з табл. 5 в безрозмірних одиницях зростає від значення 1,0066 до 1,0104. Цей факт рівносильний твердженню, що електронні оболонки молекул води практично не перекриваються. Дійсно, максимальне значення параметра перекриття електронних оболонок

$$\Delta = 1 - \frac{1}{\tilde{r}_{OO}} \leq 0,01$$

не перевищують 1%, що повністю виправдовує відкидання внеску “водневих зв’язків”.

#### 5. Температурна залежність другого віріального коефіцієнта

У загальному випадку другий віріальний коефіцієнт залежить від вихідного потенціалу за формулою (згідно з [21, 22]):

$$B(T) = \frac{1}{2V\Omega_0^2} \int_{\Gamma} (1 - \exp[-\beta\Phi(r, \Omega_1, \Omega_2)]) d\Gamma_1 d\Gamma_2,$$

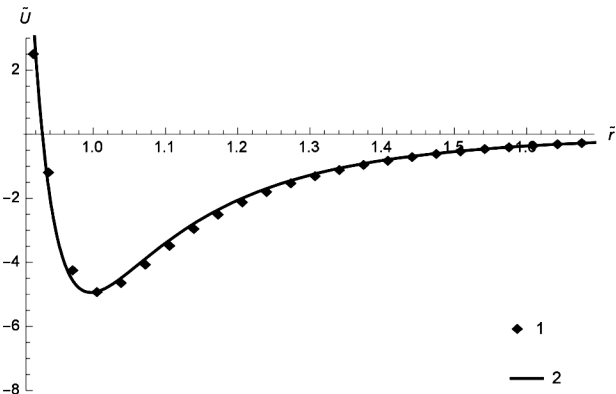


Рис. 3. Поведінка усередненого потенціалу взаємодії між молекулами води: 1 – чисельні значення, 2 – апроксимація

де  $d\Gamma_i = d\mathbf{r}_i d\Omega_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  – радіус-вектор до  $i$ -ї молекули,  $\Omega_0$  – фазовий об’єм, що відповідає певному вибору кутових змінних.

Неважко побачити, що після інтегрування по кутових змінних вираз для другого віріального коефіцієнта зводиться до стандартного вигляду [21], в якому тепер фігурує усереднений потенціал:

$$B(T) = 2\pi \int_r (1 - e^{-\beta U_a(r)}) r^2 dr.$$

Поведінка другого віріального коефіцієнта  $B(T)$ , який визначається усередненим потенціалом  $U_a(r)$ , що описується формулою (7) при різних значеннях  $n$ , наведена на рис. 4.

Як впливає з рис. 4, найкраща узгодженість з експериментальними даними, практично в рівній мірі, досягається при  $n = 18, 24, 28$ , що відрізняється від загальноприйнятого значення  $n = 12$ .

Температурна залежність другого віріального коефіцієнта для водяної пари при використанні потенціалу Сазерленда (4) з  $\tilde{\sigma} = 1,077$  і  $\tilde{A}_D = 4,02$ , зображена на рис. 5.

Таблиця 5. Значення  $\tilde{\sigma}$  і  $\tilde{\epsilon}$  потенціалу (7) при  $n = 28$ , положення  $\tilde{r}_{OO}$  і глибини  $\tilde{U}_{\min}^{(a)}$  усереднених потенціалів при різних температурах

$T$ , К	$\tilde{\sigma}$	$\tilde{\epsilon}$	$\tilde{r}_{OO}$	$\tilde{U}_{\min}^{(a)}$
308	0,929	2,392	1,0066	-4,95
338	0,931	2,287	1,0071	-4,74
423	0,936	2,031	1,009	-4,24
473	0,938	1,909	1,0104	-3,99

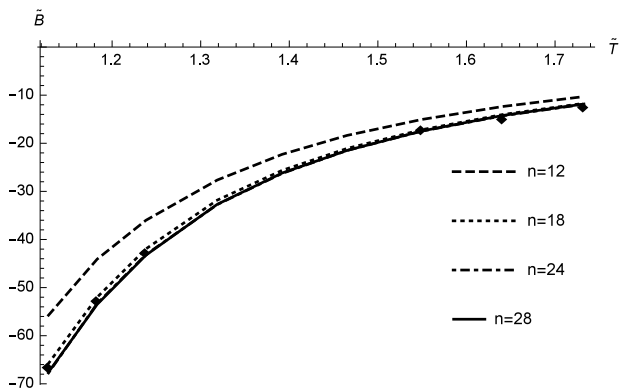


Рис. 4. Залежність другого віріального коефіцієнта від показника степеня  $n$  степеневого потенціалу відштовхування (5).  $\blacklozenge$  – експериментальні значення [13, 14]

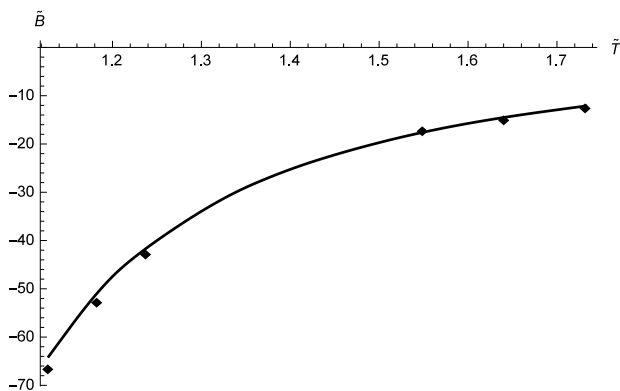


Рис. 5. Другий віріальний коефіцієнт водяної пари при використанні потенціалу відштовхування типу жорстких сфер (4)

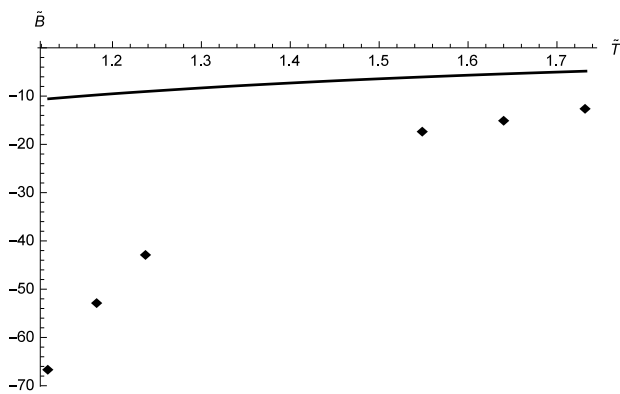


Рис. 6. Другий віріальний коефіцієнт водяної пари в наближенні  $|\beta U| \ll 1$ :  $\blacklozenge$  – [13, 14], — — згідно (8)

Часто другий віріальний коефіцієнт визначається спрощеним виразом [21]:

$$B(T) = 2\pi \frac{\sigma^3}{3} - \frac{2\pi}{k_B T} \int_{\sigma < r} |U(r)| r^2 dr. \quad (8)$$

Порівняння значень  $B(T)$ , отриманих в цьому випадку, з його експериментальним значенням показано на рис. 6. Для розрахунку  $B(T)$  використаний усереднений потенціал, побудований при використанні потенціалу відштовхування (4) з визначеними вище значеннями параметрів.

Звідси випливає, що використання спрощеного виразу (8) виявляється зовсім незадовільним.

### 6. Обговорення отриманих результатів

Опис властивостей водяної пари вимагає досить детальних знань про потенціал міжмолекулярної взаємодії. Це пов'язано з тим, що у водяній парі відбувається формування димерів, тримерів і мультимерів вищого рангу. Ці складові водяної пари вносять визначальні внески в такі властивості пари, як діелектрична проникність і теплоємність. Тому вимоги до точності відтворення міжмолекулярної взаємодії є значно вищими в порівнянні з іншими низькомолекулярними системами, що складаються, наприклад, з молекул азоту або бензолу. На жаль, наявні на сьогодні потенціали взаємодії між молекулами води, як це було зазначено у Вступі, є незадовільними.

В основу нашого підходу до побудови задовільного вихідного потенціалу міжмолекулярної взаємодії покладені такі припущення: 1) потенціал є сумою відштовхувальної, дисперсійної та електростатичної складових взаємодії; 2) електростатична складова моделюється мультипольним розкладом аж до диполь-октупольного внеску; 3) дисперсійна взаємодія приймається стандартною; 4) а потенціал відштовхування моделюється або степеневим виразом, або берегься твердим кором. Взаємодією, що виникає внаслідок слабкого перекриття електронних оболонок молекул води і має значення незвідного водневого зв'язку [9], нехтуємо.

Розмір молекули води, по суті справи, входить тільки у відштовхувальну складову потенціалу. Для його визначення, а також константи відштовхування, ми звертаємося до а) властивостей ізо-

льованого димера та б) температурної залежності другого віріального коефіцієнта. При цьому, ми обмежуємося лише інтервалом температур, в якій димеризація не відбувається [23].

Додамо, що найпростіші термодинамічні властивості водяної пари, такі як рівняння стану або крива співіснування, визначаються усередненими потенціалами міжмолекулярної взаємодії. Усереднення потенціалів, фактично, є самоусередненням і обумовлене обертанням молекул.

В роботі показано, що усереднений потенціал взаємодії має структуру, що нагадує потенціал Леннарда-Джонса, однак показник степеня потенціалу відштовхування дорівнює  $n = 28$ , а температурні залежності другого віріального коефіцієнта при  $n = 18, 24, 28$  є практично однаковими. Разом з тим, в роботах [1–3] зазвичай, показник степеня береться рівним 12. З іншого боку, в роботах [18, 19] показано, що навіть в разі простих рідин типу аргону, показник степеня відрізняється від 12.

Значення  $\sigma$  і  $\varepsilon$  потенціалу (7), а також глибина  $\tilde{U}_{\min}^{(a)}$  його ями в залежності від показника степеня  $n$  наведені в табл. 6.

Фактична ступінь апроксимації усередненого потенціалу взаємодії між молекулами води  $U_a$  стандартним потенціалом Леннарда-Джонса при  $\tilde{\sigma} = 0,877$ ,  $\tilde{\varepsilon} = 3,547$  наведена на рис. 7.

Усереднений потенціал  $U_a$  побудований при використанні степеневого потенціалу відштовхування (5) при  $n = 28$ . Апроксимація побудована з вимогою асимптотичної збіжності потенціалу Леннарда-Джонса з потенціалом  $U_a$  на відносно великих відстанях (більших, ніж 4 Å). На відносно малих відстанях ці потенціали відрізняються: глибина потенціалу Леннарда-Джонса занижена майже в 1,5 раза, положення стінки потенціалу знаходиться на 0,15 Å лівіше, зате положення мінімумів практично збігаються. Таким чином, потенціал Леннарда-Джонса не забезпечує задовільну апро-

Таблиця 6. Залежність значень  $\tilde{\sigma}$ ,  $\tilde{\varepsilon}$  і глибини  $\tilde{U}_{\min}^{(a)}$  усередненого потенціалу (7) від показника степеня  $n$  при  $T = 308$  К

$n$	12	18	24	28
$\tilde{\sigma}$	0,849	0,896	0,919	0,929
$\tilde{\varepsilon}$	4,36	3,072	2,593	2,392
$\tilde{U}_{\min}^{(a)}$	-4,36	-4,72	-4,89	-4,95

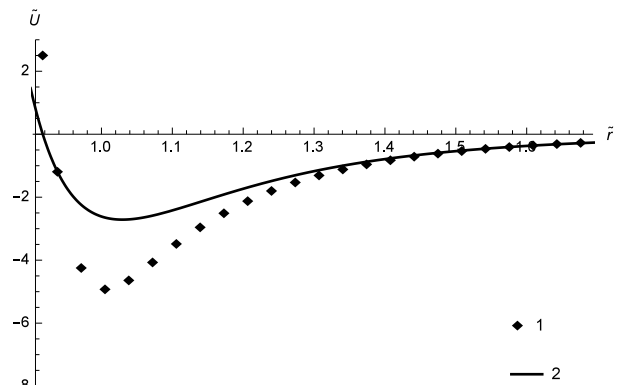


Рис. 7. Усереднений потенціал  $U_a$  при  $n = 28$  (1) і його апроксимація потенціалом Леннарда-Джонса (2)

ксимацію усередненого потенціалу  $U_a$  при показнику степеня  $n = 28$  степеневого потенціалу відштовхування.

Зазначимо, що електростатична частина міжмолекулярної взаємодії таким же чином моделюється в роботі [24], але використовуються значення мультипольних моментів, що відповідають модельним потенціалам SPC/E, TIP5P. Як наслідок, некоректно відтворюються властивості димера і другого віріального коефіцієнта.

*Автор висловлює подяку професору М.П. Маломужу за детальне обговорення результатів роботи та корисні поради, а також ст. н.с. В.Ю. Бардіка за консультації стосовно поведінки потенціалу відштовхування.*

1. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, and J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 331 [DOI: 10.1007/978-94-015-7658-1\_21].
2. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, and M.L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983) [DOI: 10.1063/1.445869].
3. M.W. Mahoney and W.L. Jorgensen, A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (2000) [DOI: 10.1063/1.481505].
4. W.L. Jorgensen, Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols, *J. Phys. Chem.* **90**, 1276 (1986) [DOI: 10.1021/j100398a015].
5. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий* (Наука, Москва, 1982).
6. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Makhlaichuk, Why thermodynamic properties of normal and heavy water

- are similar to those of argon-like liquids? *Phys. Lett. A* **374**, 2084 (2010) [DOI: 10.1016/j.physleta.2010.02.070].
7. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Makhlaichuk, Contribution of H-bond vibrations to heat capacity of water, *Phys. Lett. A* **375**, 2656 (2011) [DOI: 10.1016/j.physleta.2011.05.049].
  8. J. Odutola and T.R. Dyke, Partially deuterated water dimers: Microwave spectra and structure, *J. Chem. Phys.* **72**, 5062 (1980) [DOI: 10.1063/1.439795].
  9. P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, and I.V. Zhyganiuk, Nature of hydrogen bond in water, *Ukr. J. Phys.* **57**, 113 (2012).
  10. S.L. Shostak, W.L. Ebenstein, and J.S. Muentner, The dipole moment of water. I. Dipole moments and hyperfine properties of H<sub>2</sub>O and HDO in the ground and excited vibrational states, *J. Chem. Phys.* **94**, 5875 (1991) [DOI: 10.1063/1.460471].
  11. J. Verhoeven and A. Dymanus, Magnetic properties and molecular quadrupole tensor of the water molecule by beam-maser Zeeman spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **52**, 3222 (1970) [DOI: 10.1063/1.1673462].
  12. E.R. Batista, S.S. Xantheas, and H. Jonsson, Molecular multipole moments of water molecules in ice Ih, *J. Chem. Phys.* **109**, 4546 (1998) [DOI: 10.1063/1.477058].
  13. N.S. Osborne, H.F. Stimson, and D.C. Ginnings, Calorimetric determination of the thermodynamic properties of saturated water in both the liquid and gaseous states from 100 to 374 °C, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **18**, 389 (1937) [DOI: 10.6028/jres.018.020].
  14. N.S. Osborne, H.F. Stimson, and D.C. Ginnings, Thermal properties of saturated water and steam, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **23**, 197 (1939) [DOI: 10.6028/jres.023.009].
  15. J.B. Hasted, in *Water A comprehensive treatise*, edit. by F. Franks (Plenum Press, New York, 1972), Vol. 1, p. 255 [ISBN 9780306371813].
  16. Ю.М. Кесслер, В.Е. Петренко, А.К. Лященко и др., *Вода: структура, состояние, сольватация* (Наука, Москва, 2003) [ISBN 5-02-0064-85-8].
  17. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, and S.V. Khrapatyi, Water dimer dipole moment, *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 1431 (2014) [DOI: 10.1134/S0036024414080172].
  18. V.Yu. Bardic, N.P. Malomuzh, and V.M. Sysoev, Functional form of the repulsive potential in the high pressure region, *J. Mol. Phys.* **120**, 27 (2005) [DOI: 10.1016/j.molliq.2004.07.020].
  19. V.Yu. Bardic, N.P. Malomuzh, K.S. Shakun, and V.M. Sysoev, Modification of an inverse-power potential for simple liquids and gases, *J. Mol. Phys.* **127**, 96 (2006) [DOI: 10.1016/j.molliq.2006.03.026].
  20. И.З. Фишер, К статистической термодинамике неполно заданных систем, *УФЖ* **20**, 415 (1975).
  21. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1 (Наука, Москва, 1976).
  22. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley, New York, 1954) [ISBN-13 9780471400653].
  23. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, P.V. Makhlaichuk et al., Cluster structure of water in accordance with the data on dielectric permittivity and heat capacity, *J. Struct. Chem.* **54**, S205 (2013) [DOI: 10.1134/S0022476613080039].
  24. T. Ichiye and M.-L. Tan, Soft sticky dipole-quadrupole-octupole potential energy function for liquid water: An approximate moment expansion, *J. Chem. Phys.* **124**, 134504 (2006) [DOI: 10.1063/1.2161201].

Одержано 03.05.16

M. V. Timofeev

## SIMULATION OF THE INTERACTION POTENTIAL BETWEEN WATER MOLECULES

## S u m m a r y

The structure and the explicit form of the interaction potential between molecules in water vapor have been studied. The main contribution to this potential is supposed to be made by repulsive, dispersion, and electrostatic forces. The irreducible contribution caused by the overlapping of the electron shells of water molecules, which is usually associated with hydrogen bonds, is supposed to be small and neglected. Interaction potentials, in which the molecular repulsion is described by either a "soft" power-law potential or a hard-core one, have been constructed. In both cases, a multipole series expansion up to the dipole-octupole term is used for the electrostatic interaction between molecules. The dispersion interaction is approximated by the standard London formula. The multipole moments are taken to be equal to their experimental values or close to their values obtained from quantum chemical calculations. The model parameters for the repulsive and dispersion potentials are selected to correctly reproduce the parameters of an isolated dimer and the temperature dependence of the second virial coefficient. The obtained potentials are used to construct the average potentials of interaction between the molecules, which govern the thermodynamic, kinetic, and electrophysical properties of water vapor. A characteristic feature of the repulsive potential is the value of power exponent:  $n = 28$ . The proposed potentials differ substantially from the well-known ones, such as SPC, SPC/E, TIPS, and other potentials.