

УДК 532:537.311.32

© 2009 г. **В.В. Еремина**, канд. физ.-мат. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ СВОБОДНОЙ И ЗАКРЕПЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Рассматривается модифицированная квантово-механическая методика описания линейной комбинации атомных орбиталей молекулы воды. Приведены результаты расчетов молекулярных моментов инерции H_2O в свободном состоянии, а также для двух возможных вариантов ее закрепленных положений, обусловливаемых зарядом сопрягаемой поверхности.

Ключевые слова: электронная конфигурация, экранирующий вклад, молекулярная ось, момент инерции.

Введение

В последнее время особый интерес вызывает проблема всестороннего изучения особенностей различных процессов, происходящих в воде на молекулярном уровне. Например, как показывают новейшие биофизические исследования, нейрофизиологические свойства клеток определяются диэлектрической проницаемостью их мембран, которая, в свою очередь, обуславливается поляризационными характеристиками закрепленных на них молекул H_2O . При этом, учитывая дипольное строение рассматриваемой молекулы, причину названного обстоятельства связывают с возможностью перемены знака поверхностного заряда клеточной мембраны, которая приводит к тому или иному способу закрепления одномолекулярного слоя воды на сопрягаемой с ним поверхности. В свою очередь, каждый из возможных вариантов сопряжения влияет на величину собственных параметров отдельных молекул, а именно – их молекулярных моментов инерции.

Следует отметить, что описываемое исследование в конечном итоге сводится к стандартному расчету моментов инерции уравновешенной системы, т.е. решению типовой задачи классической механики. Однако в аналогичных изысканиях, проведенных ранее другими авторами, обычно не принималось во внимание наличие у молекулы воды электронной оболочки, образованной электронными орбиталями химически связанных элементов водорода и кислорода. Кроме того, адекватное описание электронной конфигурации молекулы воды само по себе является весьма актуальной проблемой [1], поэтому ее достаточно эффективное решение, найденное в рамках кибернетической теории поляризации диэлектриков, может оказаться весьма полезным для специалистов, занимающихся исследованиями на стыке физики конденсированного состояния и биофизики.

Квантово-механический расчет электронной конфигурации

Имитационное моделирование электронной конфигурации молекулы любого вещества может быть выполнено в рамках визуализации электронных оболочек составляющих его частиц, представленных несжимаемыми сферами, фокусы которых совпадают с геометрическими центрами ядер атомов, образующих молекулярный каркас формульной единицы соответствующего химического соединения. Геометрические параметры молекулярного каркаса, как правило, определяются с помощью экспериментальных методов исследования. Наиболее распространенным способом выполнения квантово-механических расчетов строения электронных оболочек частиц является описание линейной комбинации атомных орбиталей, в основе которого лежит методика определение величин эффективных зарядов, предложенная Слэтором [2].

Как известно, в гипотетическом равновесном состоянии, при котором молекула H_2O находится в полном покое, т.е. не колеблется и не вращается, атомные ядра составляющих ее частиц образуют равнобедренный треугольник с тупым углом при атоме кислорода. Величины длины валентных связей OH , а также плоского валентного угла HOH определены с высокой степенью точности и составляют соответственно $r_{OH} = 0,95718 \cdot 10^{-10}$ м и $\angle HOH = 104,523^\circ$ [3].

В работе [4] было показано, что значения эффективных зарядов, действующих на оптические электроны кислорода, которые вносят основной вклад в электронную поляризацию молекулы воды, могут быть достаточно достоверно найдены на базе методики Слэтора. При этом ее типовой алгоритм дополняется методом сканирования интегральной ошибки между имитационной характеристикой оптического показателя преломления, вычисляемой на базе кибернетической модели диэлектрической проницаемости, и контрольными данными физического эксперимента. В свою очередь, вытекающие (оптимизированные) значения экраняющих вкладов позволяют рассчитать радиусы орбиталей каждой из пяти электронных пар, образующих оболочку частицы кислорода, захватившей валентные электроны двух химически связанных с ней атомов водорода:

$$r_k = \frac{n_k^2 \hbar^2}{Z_{эфk} e^2 m_e};$$

$Z_{эф1s} = 8 - 1 \cdot 0,30,$	$r_{1s} = 0,06872 \cdot 10^{-10}$ м;
$Z_{эф2s} = 8 - (2 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35),$	$r_{2s} = 0,35575 \cdot 10^{-10}$ м;
$Z_{эф3p1} = 8 - (2 \cdot 1,00 + 2 \cdot 0,80 + 1 \cdot 0,15),$	$r_{3p1} = 1,12061 \cdot 10^{-10}$ м;
$Z_{эф3p2} = 8 - (2 \cdot 1,00 + 2 \cdot 0,80 + 3 \cdot 0,15),$	$r_{3p2} = 1,20572 \cdot 10^{-10}$ м;
$Z_{эф3p3} = 8 - (2 \cdot 1,00 + 2 \cdot 0,80 + 5 \cdot 0,15),$	$r_{3p3} = 1,30482 \cdot 10^{-10}$ м;

где r_k – радиус орбитали конкретной электронной пары; n_k – ее главное квантовое число; \hbar – постоянная Планка; $Z_{эфk}$ – эффективный заряд атомного остатка, действующий на электронную пару; e и m_e – заряд и масса электрона.

Схема линейной комбинации атомных орбиталей частицы кислорода, изображаемых на фоне молекулярного каркаса воды пустотелыми сферами, радиусы которых определены в рамках описанной методики их расчетов, представлена на рис. 1.

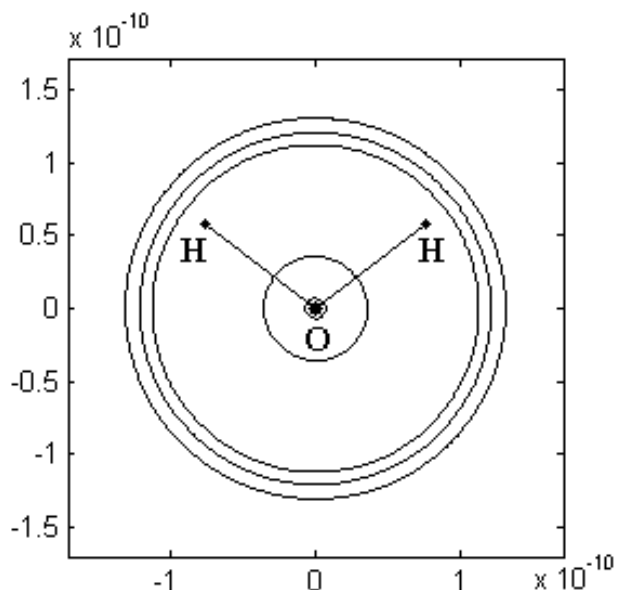


Рис. 1. Расчетные электронные орбитали частицы кислорода.

Как известно, химическая связь между частицами, образующими молекулу воды, относится к ковалентному типу, – следовательно, валентные электроны атомов водорода оказываются обобществленными всей разбираемой системой. Очевидно, что захват дополнительных электронов каждой из частиц водорода вызывает образование у них полностью заполненных электронных орбиталей $1s^2$ на новом энергетическом уровне, что приводит к переходу электронов свободного водорода с орбиты первого боровского радиуса ($r_0 = 0,52918 \cdot 10^{-10}$ м) на орбитали большего радиуса. При этом величина эффективного заряда, действующего на образуемые электронные пары со стороны атомных ядер водорода, принимая во внимание объективное отсутствие внутренних (незаполненных) орбиталей, может быть рассчитана с помощью типовой методики Слэтора:

$$Z_{эфH} = 1 - 1 \cdot 0,30 \Rightarrow r_H = \frac{n_H^2 \hbar^2}{Z_{эфH} e^2 m_e} = 0,75597 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad (2)$$

где r_H – расчетный радиус электронной орбиты связанного водорода.

Для проверки достоверности полученного результата оценим его на фоне рассмотрения межъядерного расстояния r_{HH} между центрами атомов водорода, определяемого из геометрических параметров молекулярного каркаса воды:

$$r_{HH} = 2r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2} = 1,51389 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (3)$$

Сравнив удвоенное значение r_H , равное $1,51194 \cdot 10^{-10}$ м, с величиной r_{HH} , можно отметить высокую степень их соответствия. Следовательно, предлагаемый квантово-механический расчет линейной комбинации атомных орбиталей частиц во-

дорода, изображаемых на фоне молекулярного каркаса воды пустотелыми сферами, достаточно приемлем. Соответствующая схема приведена на рис. 2.

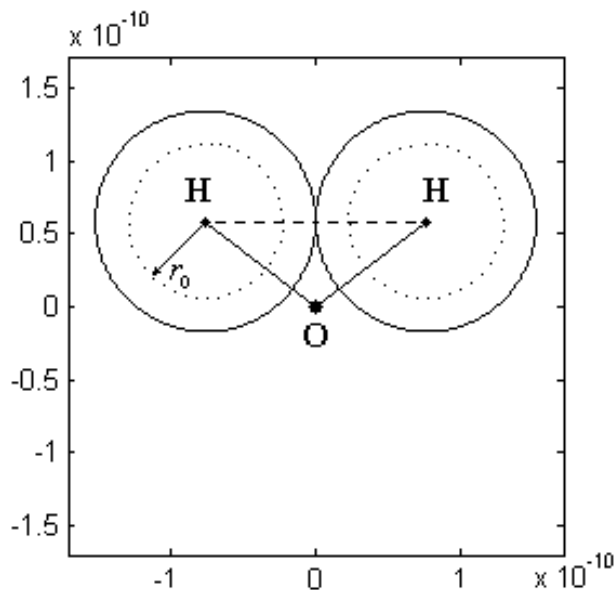


Рис. 2. Расчетные электронные орбитали частиц водорода.

Проанализировав полученные схемы линейных комбинаций атомных орбиталей рассматриваемых элементов, химически связанных в молекулу воды, можно заметить, что электронная конфигурация частиц водорода должна вызвать искажение сферичности электронных орбит трех внешних пар частицы кислорода. Действительно, траектории движения названных электронов проходят в непосредственной близости от атомных ядер водорода на удалении меньше величины первого борковского радиуса, что невозможно с точки зрения квантовой теории.

В качестве результирующей схемы электронной конфигурации молекулы воды предлагается использовать объединение двух исходных моделей (рис. 3).

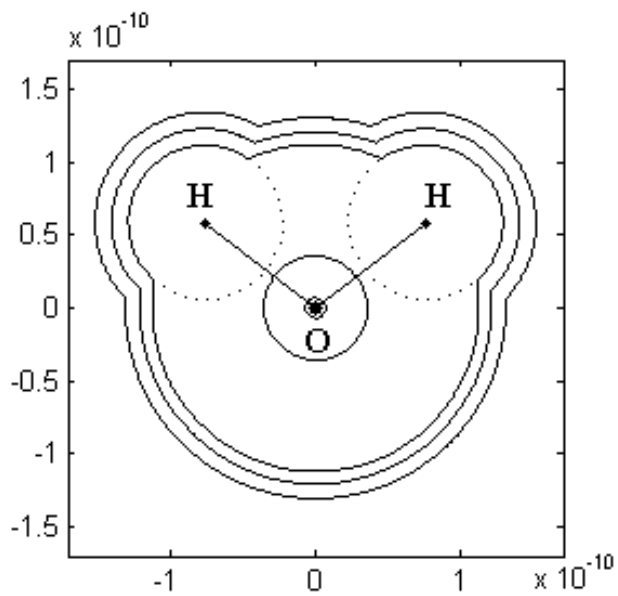


Рис. 3. Линейная комбинация атомных орбиталей молекулы воды.

Таким образом, будет учтено совмещение $3p^1$ -электронной орбитали кислорода с орбитами радиусом r_0 , а его $3p^3$ -электронной орбитали – с орбитами радиусом r_H . В свою очередь, $3p^2$ -электронная орбиталь оказывается объединенной с орбитами, окружающими ядра атомов водорода между первым боровским радиусом и расчетной электронной орбитой связанного водорода.

Моменты инерции свободной молекулы воды

Учитывая многократную разницу масс атомного ядра и электрона, для анализа инерционных характеристик произвольных молекулярных систем обычно используют модель, сводящую к рассмотрению совокупности химических элементов, представленных материальными точками, расположенными в узлах соответствующего молекулярного каркаса. Таким образом, расчет моментов инерции молекулы может быть выполнен по формуле классической механики вида:

$$J = \sum_{i=1}^K m_i r_i^2, \quad (4)$$

где K – общее число химических элементов, образующих исследуемую молекулу; m_i – табличные значения их атомных масс; r_i – расстояния между атомными ядрами и центром вращения молекулярной системы.

Принимая во внимание дипольное строение молекулы воды, приводящее к зависимости моментов ее инерции от направления вращения, при решении исследуемой задачи традиционно вводят в рассмотрение следующую декартовую систему естественных координат. Начало отсчета располагается в центре вращения. Первая молекулярная ось x располагается перпендикулярно плоскости, образованной двумя частицами водорода и частицей кислорода. Вторая ось y принадлежит плоскости молекулы и является перпендикулярной оси x . И наконец, третья молекулярная ось совпадает с биссектрисой валентного угла НОН.

Рассмотрим методику расчета моментов инерции молекулы H_2O , находящейся в свободном состоянии (рис. 4).

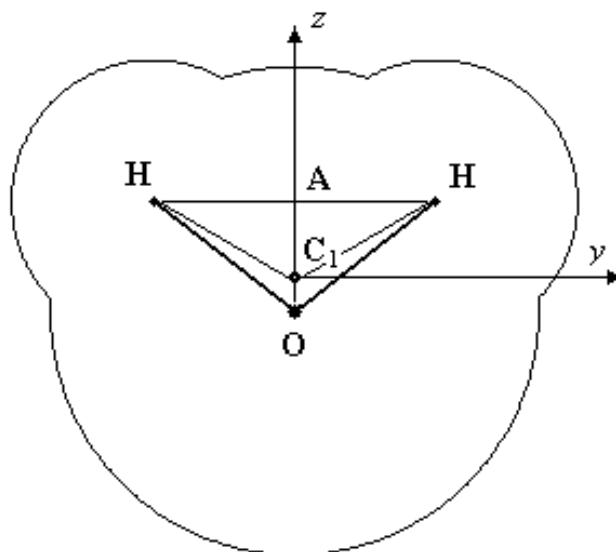


Рис. 4. Схема к расчету моментов инерции свободной молекулы воды.

Очевидно, что в разбираемом случае центр вращения C_1 изучаемой системы совпадает с местоположением ее центра масс, для нахождения которого составим уравнение равновесия системы:

$$m_O \cdot C_1O = 2m_H \cdot (AO - C_1O), \quad (5)$$

где m_O и m_H – атомные массы кислорода и водорода. Длина отрезка AO равна:

$$AO = r_{OH} \cos \frac{\angle HOH}{2} = 0,58585 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (6)$$

Таким образом, расстояния между центром масс молекулы и атомными ядрами составляющих ее элементов могут быть найдены как:

$$C_1O = \frac{2m_H \cdot AO}{2m_H + m_O} = 0,06556 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad (7)$$

$$C_1H = \sqrt{(AO - C_1O)^2 + \left(r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2}\right)^2} = 0,91852 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Следовательно, момент инерции свободной молекулы воды, рассчитываемый относительно первой молекулярной оси, составляет:

$$J_{x1} = 2m_H \cdot C_1H^2 + m_O \cdot C_1O^2 = 2,93839 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (8)$$

В свою очередь, учитывая удаление частиц кислорода и водорода от второй молекулярной оси, (см. рис. 4), соответствующий момент инерции равен:

$$J_{y1} = 2m_H \cdot (AO - C_1O)^2 + m_O \cdot C_1O^2 = 1,02037 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (9)$$

Расчет момента инерции свободной молекулы воды при ее вращении относительно биссектрисы валентного угла НОН дает следующий результат:

$$J_{z1} = 2m_H \cdot \left(r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2}\right)^2 = 1,91803 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (10)$$

Сравнение приведенных значений с литературными данными (см., например [3]), показывает их практически полное совпадение. При этом разница расчетных и справочных величин наблюдается с третьего знака после запятой.

Моменты инерции молекулы воды в закрепленных состояниях

Как известно, молекула воды обладает собственным дипольным моментом, образованным за счет соответствующего распределения суммарного заряда составляющих ее частиц. При этом положительный электрический полюс разбираемой системы располагается со стороны атомов водорода, а отрицательный – со стороны атома кислорода. Таким образом, принимая во внимание механизм возникновения сил кулоновского взаимодействия, молекула воды может оказаться закрепленной тем или иным способом. А именно: если сопрягаемый с ней объект имеет положительный поверхностный заряд, то H_2O закрепится на нем своим отрицательным полюсом, т.е. частицей кислорода; в случае же наличия на сопрягаемой поверхности отрицательного заряда молекула притягивается к нему положительным полюсом и закрепляется частицами водорода.

Отметим, что предварительное рассмотрение инерционных характеристик отдельно взятой закрепленной молекулы воды целесообразно проводить для ее

равновесных состояний, при которых ось молекулярной симметрии (биссектриса валентного угла НОН) является перпендикулярной к сопрягаемой с ней поверхности. Кроме того, для выполнения расчетов моментов инерции необходимо учитывать присутствие у молекулы электронной оболочки, представленной совокупностью несжимаемых сфер, имитирующих пространственное положение вышеописанных электронных орбиталей.

Рассмотрим расчет моментов инерции молекулы Н₂О, закрепленной на некоторой поверхности своим отрицательным полюсом – кислородом (рис. 5).

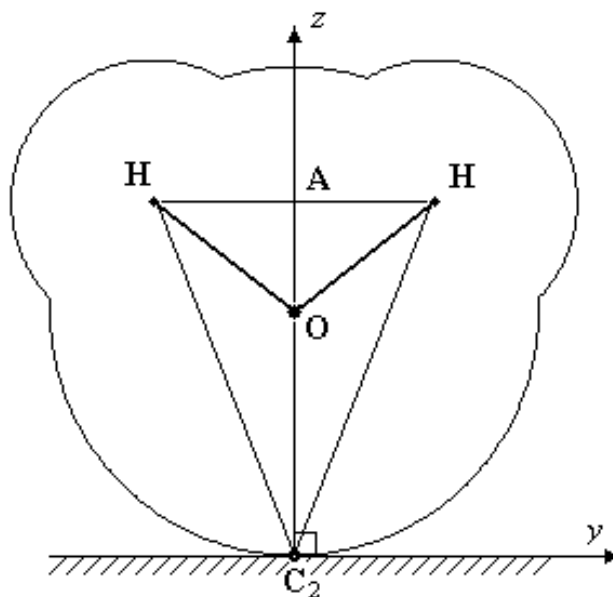


Рис. 5. Схема молекулы Н₂О, закрепленной частицей кислорода.

Достаточно очевидно, что для первого разбираемого случая центр вращения C_2 изучаемой системы оказывается размещенным в точке сопряжения поверхности с внешней границей электронной оболочки молекулы, рассматриваемой со стороны частицы кислорода, которая объективно определяется радиусом его $3p^3$ -электронной орбитали (1).

Таким образом, расстояния между центром вращения и атомными ядрами молекулярного каркаса воды могут быть найдены как:

$$C_2O = r_{3p^3} = 1,30482 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$C_2H = \sqrt{(AO + C_2O)^2 + \left(r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2} \right)^2} = 2,03657 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (11)$$

Следовательно, моменты инерции Н₂О, закрепленной на положительно заряженной поверхности, рассчитанные относительно ее молекулярных осей вращения, представляют собой:

$$J_{x2} = 2m_H \cdot C_2H^2 + m_O \cdot C_2O^2 = 59,11770 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad (12)$$

$$J_{y2} = 2m_H \cdot (AO + C_2O)^2 + m_O \cdot C_2O^2 = 57,19968 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad (13)$$

$$J_{z2} = 2m_H \cdot \left(r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2} \right)^2 = 1,91803 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (14)$$

Сравнительный анализ полученных величин с соответствующими инерционными характеристиками свободной молекулы (8)-(10) показывает, что ее моменты инерции, определяемые вращением вокруг двух первых молекулярных осей, существенно увеличиваются в рассмотренном варианте закрепленного состояния. В свою очередь момент инерции относительно третьей молекулярной оси x остается неизменным, что объясняется ее совпадением с центральной осью симметрии изучаемой молекулы.

Рассчитаем моменты инерции молекулы H_2O , закрепленной на поверхности своим положительным полюсом – частицами водорода (рис. 6).

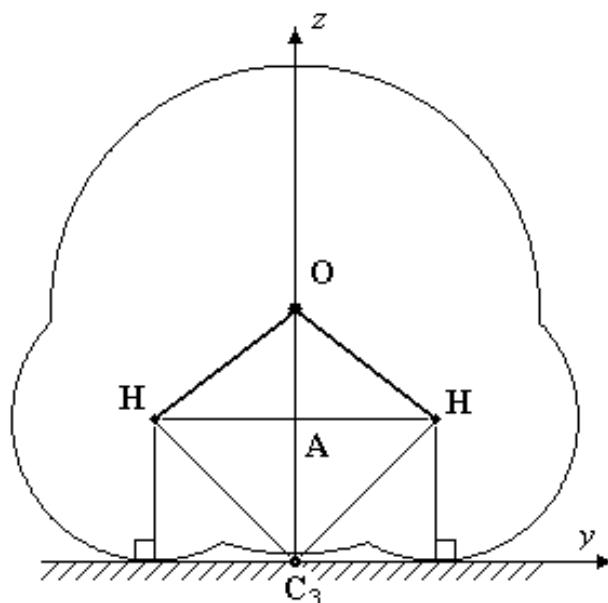


Рис. 6. Схема молекулы H_2O , закрепленной частицами водорода.

Отметим, что в данном случае удаление атомных ядер от сопрягаемой с молекулой поверхности определяется внешней границей ее электронной оболочки, рассматриваемой со стороны частиц водорода. При этом радиусы соответствующих электронных орбиталей достаточно адекватно рассчитываются с помощью формулы (2). В свою очередь местоположение центра вращения C_2 изучаемой системы оказывается размещенным в точке пересечения молекулярной оси симметрии с поверхностью закрепления.

Таким образом, расстояния между разбираемым центром вращения и атомными ядрами молекулярного каркаса воды могут быть найдены как:

$$C_3O = r_H + AO = 1,34182 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$C_3H = \sqrt{r_H^2 + \left(r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2} \right)^2} = 1,06979 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (15)$$

Следовательно, моменты инерции H_2O , закрепленной на отрицательно заряженной поверхности, вычисленные для ее молекулярных осей, равны:

$$J_{x3} = 2m_H \cdot C_3H^2 + m_O \cdot C_3O^2 = 51,66617 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \quad (16)$$

$$J_{y3} = 2m_H \cdot r_H^2 + m_O \cdot C_3O^2 = 49,74814 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad (17)$$

$$J_{z3} = 2m_H \cdot \left(r_{OH} \sin \frac{\angle HOH}{2} \right)^2 = 1,91803 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (18)$$

Сравним данные расчета инерционных характеристик молекулы (16) и (17), закрепленной на поверхности разобранным образом, со значениями их аналогов (12) и (13), вычисленных для предыдущего варианта закрепления. Количественная оценка разницы между указанными величинами показывает, что при рассмотренном способе закрепления моменты инерции молекулы воды относительно двух первых молекулярных осей уменьшаются на 12%.

Заключение

Проведенное исследование позволяет сформулировать следующие выводы.

Во-первых, численные значения моментов инерции закрепленной молекулы воды, вычисленные с учетом наличия у нее электронной оболочки, оказываются примерно в двадцать раз больше соответствующих инерционных характеристик свободной молекулы. При этом следует отметить, что аналогичные расчеты, выполненные в рамках рассмотрения картины закрепления H_2O на заряженной поверхности без учета электронной оболочки, т.е. прямым сопряжением поверхности с узлами молекулярного каркаса, дают величины, порядок которых совпадает с параметрами свободной молекулы.

Во-вторых, моменты инерции молекулы воды, закрепленной на поверхности частицей кислорода, вычисленные с учетом объективного существования электронной оболочки, оказываются больше, чем ее моменты инерции в случае закрепления частицами водорода. В свою очередь расчеты, проводимые без учета наличия электронной оболочки, дают противоположные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фок М.В. Истинные размеры и форма молекулы воды и их влияние на ее свойства // Научная сессия МИФИ-2006: Сб. науч. трудов. – М., 2006. – Т. 5. – С.163-164.
2. Эткинс П. Кванты: Справочник концепций. – М.: Мир, 1977.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
4. Костюков Н.С., Еремина В.В., Тюрина С.Ю. Построение оптимальной модели процесса упругой электронной поляризации воды // Перспективные материалы. – 2006. – № 6. – С.27-33.

Статья представлена к публикации членом редколлегии А.Д. Плутенко.

E-mail:

Еремина В.В. – marinecops@mail.ru.