



УДК 519.713+53.082.5

© В. В. Еремина, Д. А. Уляхина, 2012

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ РАСЧЕТ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ СВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Еремина В. В. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Информационные и управляющие системы»; *Уляхина Д. А.* – асп. кафедры «Информационные и управляющие системы», тел.: (4162) 39-46-53, e-mail: andreyasha@ya.ru (АмГУ)

Рассматривается модифицированная методика определения численных значений радиусов молекулярных орбиталей частиц O^{-2} и H^{+} , входящих в состав молекулы воды. Приведены результаты расчетов молекулярных моментов инерции H_2O в свободном состоянии, а также для случаев ее закрепления на кислой или щелочной поверхности.

The article deals with the modified calculation method of numerical values for the radii of the molecular orbitals of particles O^{-2} and H^{+} , which are part of a water molecule. The authors calculate the molecular moments of inertia of the molecule H_2O , which is at a free state, fixed to the positively charged surface with its negative pole, and the moments of inertia for the molecule H_2O fixed to a negatively charged surface to its positive pole.

Ключевые слова: оптическая электронная оболочка, момент инерции, эффективный заряд, конгломерат.

Введение

Использование достижений научно-технического прогресса позволило констатировать факт представления любого вещества на химическом уровне в виде совокупности атомов и молекул. Вследствие чего, в последние годы резко увеличился интерес к исследованиям структурных и энергетических свойств различных материалов. Так, например, был определен процесс осаждения влаги по поверхности материалов, называемый адсорбцией [1, 2], в результате которого при взаимодействии молекул воды с атомами, расположенными на поверхности исследуемого образца, происходит их частичное или полное закрепление. При этом, прочность связи H_2O с поверхностью зависит не только от таких чисто физических характеристик молекул, как дипольный момент и поляризуемость, но и от свойств самого материала, и в первую очередь, от вида заряженной поверхности (кислая или щелочная).

Кроме того, известно, что молекула воды обладает собственным дипольным моментом, образованным за счет соответствующего распределения суммарного заряда составляющих ее частиц, где, в свою очередь, положительный электрический полюс разбираемой системы располагается со стороны атомов водорода, а отрицательный – со стороны атома кислорода. Принимая во внимание описанный выше факт, а также учитывая механизм возникновения сил кулоновского взаимодействия, становится очевидным, что молекула воды может оказаться закрепленной двумя способами. 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 со стороны водорода.

Следует отметить, что многие ученые, например [3-5], при изучении диэлектрических характеристик в зависимости от способа закрепления H_2O на поверхности материала используют модель молекулы воды без учета ее электронной оболочки, образованной электронными орбиталями химически связанных атомов кислорода и водорода, однако данный подход в корне не правилен и противоречит действительности.

В свою очередь, задача непосредственного определения численных значений радиусов молекулярных орбиталей частиц H^+ и O^{2-} [6], необходимых для проведения дальнейших расчетов, является актуальной проблемой, эффективное решение которой может быть найдено в рамках применения кибернетической модели электронной поляризации воды.

Кибернетическая модель упругой электронной поляризации H_2O

В работах [7, 8] было показано, что математическая модель упругой электронной поляризации воды, вызванной действием гармонического электрического поля с малой амплитудой, описывается линейными дифференциальными уравнениями вида (1), ключевыми параметрами которых являются значения собственных и динамических параметров колебаний частиц исследуемого вида:

$$\frac{d^2 \mu(t)}{dt^2} + 2b \frac{d\mu(t)}{dt} + \omega_0^2 \mu(t) = \frac{8e^2}{m_e} E(t); \quad (1)$$
$$E(t) = E_0(t) - \frac{2}{3\epsilon_0} \mu(t)N,$$

где $\mu(t)$ – дипольный момент, наведенный смещением оптической оболочки; b и ω_0 – коэффициент затухания и частота собственных колебаний, соответственно; e и m_e – заряд и масса электрона; $E(t)$ – функция напряженности эффективного поля; N – концентрация молекул воды; ϵ_0 – электрическая постоянная; $E_0(t)$ – функция напряженности внешнего электрического поля.

При этом, радиусы электронных орбит, составляющих оптические обо-



лочки H^+ и O^{2-} , могут быть определены на основании формулы (2).

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e Z e^2}, \quad (2)$$

где n – главное квантовое число оболочки; $\hbar = h / 2\pi$, h – постоянная Планка ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); Z – порядковый номер атома, равный заряду его ядра.

Стоит отметить, что при определении геометрических размеров электронных орбиталей в общем случае необходимо учитывать эффект экранизации атомного ядра, т.е. вместо его полного заряда Z следует применять величину эффективного заряда $Z_{эф}$ атомного остатка, при этом величины эффективных зарядов, влияющих на конкретные электронные пары, могут быть найдены на основании методики Слэтора [9].

Таким образом, согласно теории Бора величина $Z_{эф}$ атомного остатка иона кислорода может быть определена согласно (3).

$$Z_{эф} = 8 - (2 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35). \quad (3)$$

Качественный анализ уравнения (1) совместно с (3) позволяет судить об их неэффективности, поскольку в рамках подобной трактовки предполагается размещение всех оптических электронов молекулы H_2O в пределах неделимой сферы, что, в свою очередь, определяет существование на расчетных поляризаационных спектрах лишь единственного резонанса, характеризуемого собственными колебаниями сплошного электронного облака. При этом, детальный анализ соответствующего участка реального оптического спектра воды [10] обнаруживает присутствие нескольких энергетических выбросов, отвечающих физическому наличию четырех резонансных режимов.

Принимая во внимание, что общее число электронных пар, имеющих у молекулы воды, равно пяти, соответствующая системная модель ее упругой электронной поляризации может быть представлена, как:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2b_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{2e^2}{m_e} E(t), \quad k = \overline{1,5}. \quad (4)$$

В результате чего, оказывается возможным значения $Z_{эф}$ для каждой из электронных пар иона кислорода определить в виде (5).

$$\begin{aligned} Z_{эф1} &= 8 - 1 \cdot 0,30; \\ Z_{эф2} &= 8 - 2 \cdot 0,85 - 1 \cdot 0,35; \\ Z_{эф3} &= 8 - 2 \cdot 0,85 - 3 \cdot 0,35; \\ Z_{эф4} &= 8 - 2 \cdot 0,85 - 5 \cdot 0,35; \\ Z_{эф5} &= 8 - 2 \cdot 0,85 - 7 \cdot 0,35. \end{aligned} \quad (5)$$

Однако, основным недостатком применения модели (4) совместно с (5) является смещение моделируемых кривых намного ниже данных физических экспериментов.

Для устранения описанного недостатка, необходимо учесть механизм ионизации частиц, согласно которого, химическое соединение нейтральных

атомов в молекулы вещества объективно приводит к определенной трансформации их внешних электронных оболочек, вызванной переходами электронов, участвующих в организации химической связи, на новые – более выгодные энергетические уровни.

Иными словами, захват исходным (стационарным) атомом определенного количества дополнительных электронов, происходящий при образовании отрицательного иона, приводит к увеличению радиусов его образовавшейся оптической оболочки, что применительно к образованию аниона O^{-2} позволяет судить об оптимальном расположении полностью заполненных p -орбиталей только в случае перехода части электронов, составляющих внешнюю оболочку исходного атома кислорода, на орбиты, относящиеся к следующей за ней оболочке, поскольку электронная конфигурация типа $2s2p$ не имеет вакантных орбиталей.

Таким образом, для минимизации ошибки между расчетными и экспериментальными данными, требуется модификация типовой методики Слейтора в виде соотношений (6), с последующим определением численных значений оптимизированных экранирующих вкладов σ_s и σ_p .

$$\begin{aligned} Z_{эф1sO} &= 8 - 1 \cdot 0,3; \\ Z_{эф2sO} &= 8 - (2 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35); \\ Z_{эф3p1O} &= 8 - (2 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35); \\ Z_{эф3p2O} &= 8 - (2 \cdot 1,00 + 4 \cdot \sigma_s + 1 \cdot \sigma_p); \\ Z_{эф3p3O} &= 8 - (2 \cdot 1,00 + 4 \cdot \sigma_s + 3 \cdot \sigma_p), \end{aligned} \quad (6)$$

Учитывая тот факт, что при использовании типовой методики Слейтора процесс образования отрицательного иона приводит к заполнению электронами четырех орбиталей, становится очевидным предположение авторов о равенстве значения $\sigma_s = 0,42$ вследствие объективного заполнения электронами только половины из имеющихся орбиталей.

В свою очередь, найденные значения экранирующих вкладов позволяют рассчитать радиусы орбиталей каждой из пяти электронных пар, образующих оболочку частицы кислорода, захватившей валентные электроны двух химически связанных с ней атомов водорода в виде (7).

$$\begin{aligned} Z_{эф1sO} &= 8 - 1 \cdot 0,3; & r_{1s} &= 0,06872 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \\ Z_{эф2sO} &= 8 - (2 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35); & r_{2s} &= 0,35575 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \\ Z_{эф3p1O} &= 8 - (2 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35); & r_{3p1} &= 0,4032 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \\ Z_{эф3p2O} &= 8 - (2 \cdot 1,00 + 4 \cdot 0,42 + 1 \cdot 0,35); & r_{3p2} &= 1,1996 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \\ Z_{эф3p3O} &= 8 - (2 \cdot 1,00 + 4 \cdot 0,42 + 3 \cdot 0,35), & r_{3p3} &= 1,4565 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \end{aligned} \quad (7)$$

При этом, схема линейной комбинации атомных орбиталей частицы кислорода, изображаемых на фоне молекулярного каркаса воды пустотелыми сферами, радиусы которых определены в рамках описанной методики их рас-



четов (7), с учетом достоверного определения численных значений величин плоского валентного угла НОН, а также длины валентных связей ОН, соответственно $\angle \text{НОН} = 104,523^\circ$ и $R_{\text{ОН}} = 0,95718 \cdot 10^{-10}$ м [10], представлена на рис. 1.

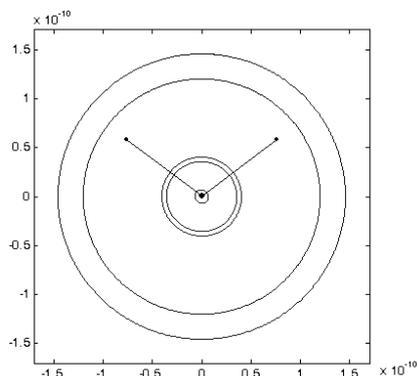


Рис. 1. Схема электронных орбиталей O^{2-}

Аналогично, величина эффективного заряда, действующего на образуемые электронные пары со стороны атомных ядер водорода при его окислении, принимая во внимание объективное отсутствие внутренних орбиталей, может быть рассчитана с помощью типовой методики Слэтора в виде (8):

$$Z_{\text{эф.1sH}} = 1 - 1 \cdot 0,30; \quad r_{1sH} = 0,75597 \cdot 10^{-10} \text{ м.} \quad (8)$$

Таким образом, в результате объединения двух полученных выше моделей, принимая во внимание используемую трактовку электронной оболочки, может быть реализована результирующая схема электронной конфигурации молекулы воды, а также ее трехмерная визуальная модель, представленная на рис. 2.

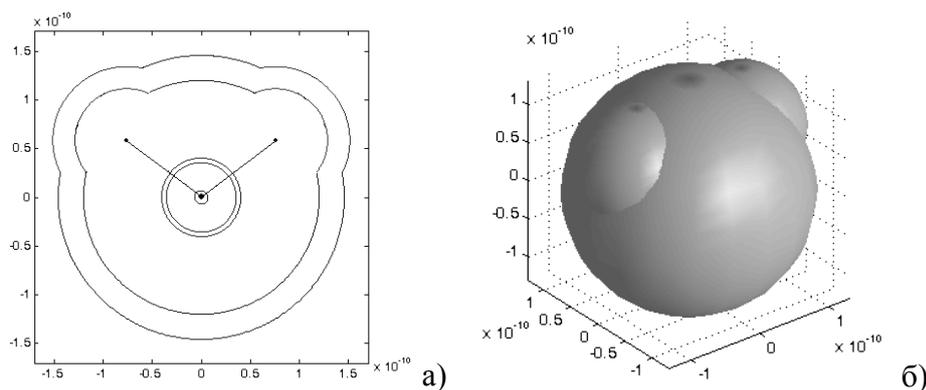


Рис. 2. Визуализация молекулы воды:

а) – схема электронных орбиталей; б) – пространственная конфигурация

Моменты инерции свободной молекулы H_2O

Как известно [11], для определения величины момента инерции J молекулы воды оказывается возможным использование формулы классической механики вида (9):

$$J = \sum_{i=1}^K m_i r_i^2, \quad (9)$$

где K – общее число элементов, образующих исследуемую молекулу; m_i – значения их атомных масс; r_i – расстояния между атомными ядрами и центром вращения молекулярной системы, который, согласно [12], совпадает с центром масс молекулы H_2O и началом отсчета, при следующем расположении молекулярных осей: ось z совпадает с биссектрисой угла HOH ; ось x располагается перпендикулярно плоскости, образованной частицами $\text{H}^+ \text{O}^{2-}$; ось y принадлежит плоскости молекулы и перпендикулярна оси x (рис. 3).

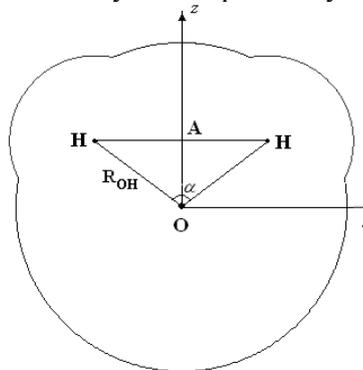


Рис. 3. Схема свободной изолированной молекулы воды

Очевидно, что в данном случае момент инерции J_{x1} свободной молекулы воды, рассчитанный относительно оси x равен (10).

$$J_{x1} = 2m_{\text{H}} (R_{\text{OH}})^2 = 3,067 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \quad (10)$$

Принимая во внимание удаление частиц водорода от молекулярной оси y , а также тот факт, что длина отрезка AO равна:

$$|AO| = R_{\text{OH}} \cos \frac{\alpha}{2} = 0,58585 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad (11)$$

второй момент инерции представляет собой:

$$J_{y1} = 2m_{\text{H}} |AO|^2 = 1,1489 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (12)$$

В свою очередь, расчет момента инерции свободной молекулы воды при ее вращении вокруг оси z дает результат:

$$J_{z1} = 2m_{\text{H}} \left(R_{\text{OH}} \sin \frac{\alpha}{2} \right)^2 = 1,91803 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (13)$$

Сравнение полученных значений (10), (12), (13) с литературными данными [10], показывает, что справочные данные оказываются немного меньше рассчитанных величин, что в свою очередь, приводит к предположению о



смещении центра вращения системы и, соответственно, начала координат относительно центра масс молекулы [13, 14] (рис. 4).

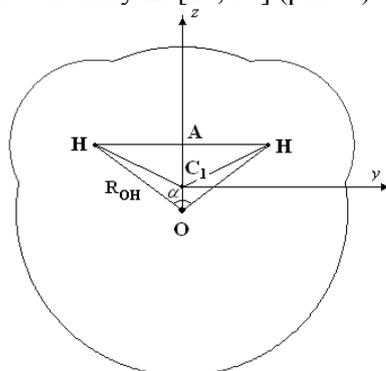


Рис. 4. Схема свободной молекулы воды с центром вращения C_1

В данном случае для нахождения центра вращения C_1 необходимо составить уравнение равновесия системы (14), на основании которого можно определить расстояния между центром масс молекулы и ядрами ее атомов (15).

$$m_o |C_1 O| = 2m_H (|AO| - |C_1 O|), \quad (14)$$

$$|C_1 O| = \frac{2m_H |AO|}{2m_H + m_o} = 0,06556 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad (15)$$

$$|C_1 H| = \sqrt{(|AO| - |C_1 O|)^2 + \left(R_{OH} \sin \frac{\alpha}{2}\right)^2} = 0,91852 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Следовательно, моменты инерции относительно двух первых осей могут быть рассчитаны, как (16), при этом третий момент инерции остается неизменным, что целиком и полностью объясняется совпадением геометрического расположения молекулярной оси z с направлением центральной оси симметрии молекулы воды.

$$\begin{aligned} J_{x_1'} &= 2m_H |C_1 H|^2 + m_o |C_1 O|^2 = 2,93839 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \\ J_{y_1'} &= 2m_H (|AO| - |C_1 O|)^2 + m_o |C_1 O|^2 = 1,02037 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Сравнение значений (13), (16) с приведенными выше литературными данными показывает их практически полное совпадение. При этом разница рассчитанных и справочных величин наблюдается, начиная только с третьего знака после запятой. Данное обстоятельство объективно объясняется более высокой точностью авторских вычислений, выполненных с помощью ЭВМ, по сравнению с классическими результатами, полученных ручным способом.

Закрепление молекулы H_2O на кислой поверхности

При рассмотрении случая закрепления молекулы H_2O на некоторой по-

верхности своим отрицательным полюсом – кислородом, достаточно очевидно, что 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 (рис. 5).

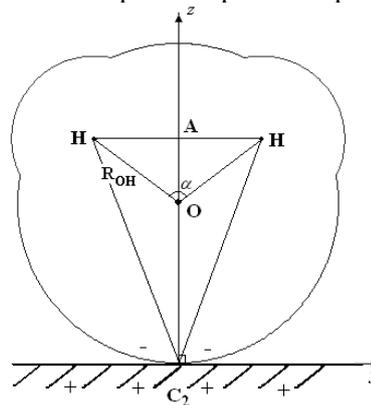


Рис. 5. Закрепление молекулы воды на кислой поверхности

Таким образом, необходимые для дальнейших расчетов расстояния между центром вращения и атомными ядрами молекулярного каркаса воды могут быть найдены как (17):

$$C_2O = r_{3p^3} = 1,4565 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$C_2H = \sqrt{(AO + C_2O)^2 + \left(R_{oh} \sin \frac{\alpha}{2}\right)^2} = 2,1781 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (17)$$

Следовательно, моменты инерции H_2O , закрепленной на положительно заряженной (кислой) поверхности, рассчитанные относительно ее молекулярных осей вращения x и y , представляют собой (18), в свою очередь, момент инерции относительно оси z также остается неизменным.

$$J_{x_2} = 2m_H |C_2H|^2 + m_O |C_2O|^2 = 72,242 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2,$$

$$J_{y_2} = 2m_H (|AO| + |C_2O|)^2 + m_O |C_2O|^2 = 70,324 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \quad (18)$$

Количественная оценка полученных величин показывает, что вращение молекулы H_2O вокруг осей x и y в случае ее закрепления на положительно заряженной поверхности приводит к значительному увеличению значений моментов инерции по сравнению с их аналогичными инерционными параметрами для свободной молекулы.

Закрепление молекулы H_2O на щелочной поверхности

При закреплении молекулы воды на исследуемой поверхности своим положительным полюсом, центр вращения C_3 также определяется внешней границей третьей p -орбитали частицы кислорода, рассматриваемой со стороны



частиц водорода (рис. 6).

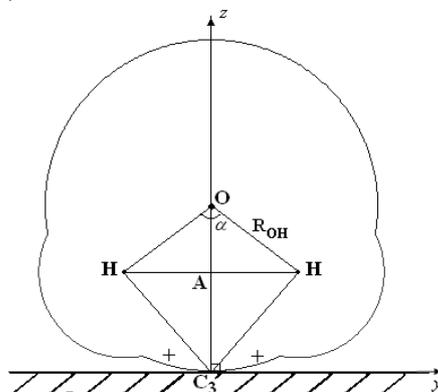


Рис. 6. Закрепление молекулы воды на щелочной поверхности

В данном случае, расстояния между центром вращения C_3 и соответствующими атомными ядрами могут быть рассчитаны на основании (19).

$$C_3O = r_{3p3} = 1,4565 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$C_3H = \sqrt{(C_3O - AO)^2 + \left(R_{OH} \sin \frac{\alpha}{2}\right)^2} = 1,1537 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (19)$$

Таким образом, моменты инерции H_2O , закрепленной на отрицательно заряженной (щелочной) поверхности, рассчитанные относительно ее молекулярных осей вращения x и y , представляют собой (20), в свою очередь, момент инерции относительно оси z , как и в предыдущих случаях, остается неизменным.

$$J_{x3} = 2m_H |C_3H|^2 + m_O |C_3O|^2 = 60,817 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \quad (20)$$

$$J_{y3} = 2m_H (|C_3O| - |AO|)^2 + m_O |C_3O|^2 = 58,899 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

Количественная оценка найденных величин (18) и (20) показывает, что при втором способе закрепления молекулы воды ее моменты инерции, определяемые относительно двух первых осей, уменьшаются примерно на 15 %.

Заключение

В рамках проведенного исследования становится возможным сформулировать следующие выводы.

Во-первых, модификация гипотетической модели упругой электронной поляризации молекулы воды приводит к получения значений моментов инерции, отличных от ранее рассчитанных [13].

Во-вторых, рассчитанные значения моментов инерции свободной молекулы воды, в случае рассмотрения ее модели при совпадении центра масс с центром вращения, оказываются больше справочных данных. При этом, смещение центра вращения системы вдоль молекулярной оси z в сторону ча-

стиц водорода приводит к уточнению литературных данных [10].

В-третьих, моменты инерции закрепленной молекулы воды оказываются значительно больше ее инерционных характеристик в свободном состоянии.

В-четвертых, моменты инерции молекулы воды, закрепленной на кислой поверхности, оказываются больше аналогичных значений при закреплении H_2O на щелочной поверхности.

Библиографические ссылки

1. Карнаков В. А., Ежова Я. В., Марчук С. Д. Аномальные свойства абсорбированных пленок воды в слоистых силикатах // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 11.
2. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Лященко А.К. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. – М.: Наука, 2003.
3. Еремина Н.В., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства молекулы воды, закрепленной на поверхности твердого тела // Стекло и керамика. – 2007. – № 7.
4. Еремина Н.В., Костюков Н.С. Диэлектрические характеристики увлажненной поверхности высоковольтных изоляторов // Электричество. – 2008. – № 8.
5. Еремина Н.В., Костюков Н.С. Поляризация монослоя воды на поверхности диэлектрика // Известия СамНЦ РАН. – 2008. – Т. 10. – № 3.
6. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С., Моисеенко В.Г. Упругая электронная поляризация конденсированных диэлектриков // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 432. – № 5.
7. Костюков Н.С., Еремин И.Е. Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика // Электричество. – 2004. – № 1.
8. Костюков Н.С., Еремина В.В., Тюрина С.Ю. Построение оптимальной модели процесса упругой электронной поляризации воды // Перспективные материалы. – 2006. – № 6.
9. Эткинс П. Кванты: Справочник концепций. – М.: Мир. 1977
10. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975.
11. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Высшая школа. 2003.
12. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М.: МГУ. 1998.
13. Еремина В.В. Сравнительный анализ моментов инерции свободной и закрепленной молекулы воды // Информатика и системы управления. – 2009. – № 1(19).
14. Еремин Е.Л., Еремина В.В. Кибернетическая модель моментов инерции закрепленных молекул воды // Информатика и системы управления. – 2010. – № 1(23).