

03

## О природе возникновения изогнутых связей в воде

© Н.Т. Малафаев

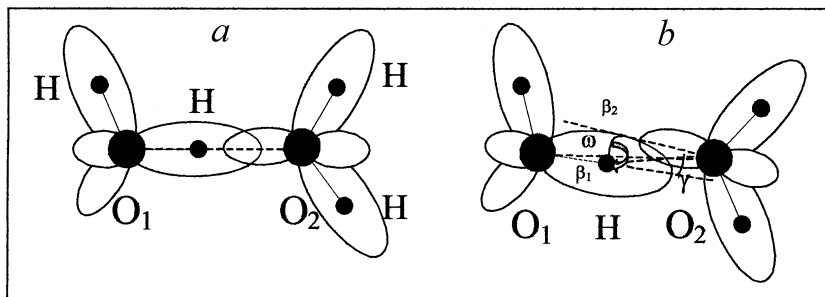
Харьковская государственная академия  
технологии и организации питания, Украина  
E-mail: hdatoh@kharkov.com

Поступило в Редакцию 23 июля 2002 г.

Показано, что теория псевдо-эффекта Яна–Теллера объясняет физическую причину изгиба водородных связей в воде, постулированную Поплом [1] и являющуюся основой континуальной модели воды, а также причину аномальности ее свойств.

Вода имеет широкое применение в технологии в качестве растворителя, но до сих пор не все загадки этой аномальной жидкости до конца понятны. Покажем, что теория псевдо-эффекта Яна–Теллера объясняет физическую причину изгиба водородной связи в воде, постулированную Поплом [1], которая является основой современной континуальной модели воды. Для этого рассмотрим механизмы межмолекулярных взаимодействий, связывающие соседние молекулы, и их физические последствия.

Все молекулы воды имеют по 4 гибридные орбитали под углами, близкими к тетраэдрическим, на двух из которых располагаются протоны, а две другие взаимодействуют с протонами соседних молекул и образуют единую сетку водородных связей в воде [1,2]. Связь между соседними молекулами, несмотря на изгибы связей, достаточно сильна из-за наличия больших нескомпенсированных зарядов электронных оболочек (орбиталей) атомов кислорода и протонов, поэтому во всем интервале существования воды (0...374°C) для ближнего порядка сохраняется тетраэдрическая структура расположения молекул. Между разрывами связи соседние молекулы успевают совершить тысячи колебаний и такие две связанные молекулы (рис. 1) называются димером, свойства которого достаточно хорошо изучены [3]. Силы притяжения в димере, аналогично поверхностному натяжению, обусловленному теми же силами, должны при нагревании линейно убывать до нуля в крити-



**Рис. 1.** Взаимодействие двух соседних молекул воды и ориентация электронных орбиталей кислорода: *a* — во льду, *b* — в воде.

ческой точке. Однако наличие других конкурирующих взаимодействий приводит к ряду особенностей взаимодействий в водородных связях.

Рассмотрим подробнее электростатическое и обменное взаимодействия перекрывающихся электронных орбиталей соседних атомов кислорода  $O_1$  и  $O_2$ . Поскольку вклад обменного взаимодействия обычно невелик (до 20%) [4], будем рассматривать влияние электростатического взаимодействия как основного. Это взаимодействие орбиталей соседних молекул приводит к их взаимному отталкиванию. Действительно, при понижении температуры в воде наблюдается ряд аномалий: тепловое расширение, вязкость, увеличение объема при замерзании и другие [2]. Таким образом, взаимодействие перекрывающихся орбиталей в димере носит „расталкивающий“ характер, что должно приводить к „неустойчивости линейной конфигурации“ водородной связи (системы  $O_1-H-O_2$ , рис. 1, *a*). Поэтому для анализа взаимодействий в воде необходимо привлечь теорию электрон-колебательных взаимодействий — теорию эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ), которая рассматривает такие системы — молекулы и кристаллы [5].

Теория ЭЯТ базируется на ближнем порядке и может быть применена и к молекулам в жидкости. Наличие протона на линии  $O_1-O_2$  (оси димера) заметно усложняет систему и ее рассмотрение, но, с другой стороны, в водородных связях наблюдается сильное сближение соседних электроотрицательных атомов (кислородов  $O_1$  и  $O_2$ ) и их орбиталей, практически не уменьшая их взаимодействие. В статическом

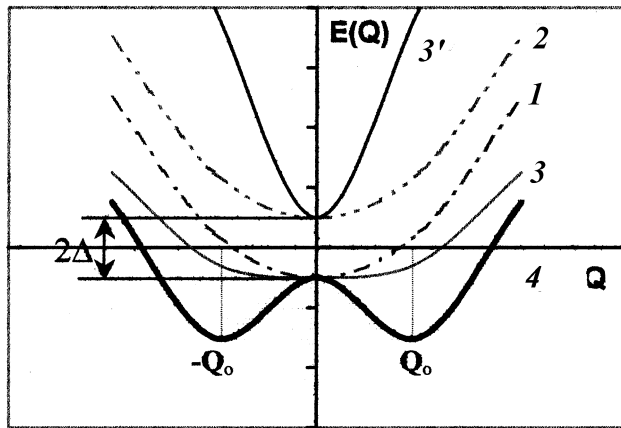
(низкотемпературном) случае ЭЯТ колебательной энергии атомов недостаточно для выхода из минимума потенциальной энергии и система устойчива, а водородные связи линейные, что соответствует состоянию льда (рис. 1, *a*, объяснение см. далее). Рост колебательной энергии атомов с нагревом приводит к выгодности некоторых мод поперечных деформаций, и система при плавлении переходит в новое динамическое электрон-колебательное состояние с изгибанием углов водородных связей  $\gamma$  (рис. 1, *b*). Поскольку протоны вследствие взаимодействия с другими молекулами обладают тепловой энергией, то молекулы начинают совершать колебательно-вращательные движения, в частности протонов вокруг всех своих димерных осей, типа  $O_1-O_2$ , с частотами  $\omega$ , и при этом на протонах возникают центробежные силы, способствующие стабилизации при вращении углов изгибов связи  $\gamma$ . Появление таких новых вращательных степеней свободы для протонов в воде, видимо, является причиной возрастания ее теплоемкости почти вдвое сравнительно со льдом и паром и являющейся наибольшей среди всех других веществ. Теория ЭЯТ данный случай „линейной квазимолекулы“ (димера из двух псевдовырожденных молекул) классифицирует как псевдо-эффект Яна-Теллера (эффект Реннера). При слабом псевдо-ЭЯТ молекула остается линейной, а при сильном — происходит изгиб молекулы или связи и возникает деформация  $\pm Q_0$  (при  $\Delta < F^2/K$ ) [5]:

$$\pm Q_0 = \sqrt{F^2/K^2 - \Delta^2/F^2}, \quad (1)$$

где  $K$  — упругая и  $F$  — вибронная константы и  $2\Delta$  — энергетическая щель между состояниями. Уменьшение сил связи и упругой константы  $K$  при плавлении приводит к появлению минимумов адиабатического потенциала  $E(Q)$  при поперечной (угловой) деформации  $\pm Q_0$  (рис. 2, кривая 4). В первом приближении адиабатический потенциал системы представляет собой круговой желоб с глубиной по энергии

$$E_{\text{ЯТ}} = (F^2/2K) + (\Delta^2 K/F^2) - \Delta. \quad (2)$$

Следовательно, в воде наблюдается динамическая устойчивость электронной конфигурации, для которой вращение молекул и их протонов вокруг осей димеров является коллективизированным движением всех молекул воды. Оно происходит как электрон-колебательное движение системы по желобу адиабатического потенциала — в форме „сомбреро“, где кривая 4 на рис. 2 — ее поперечное сечение.



**Рис. 2.** Адиабатические потенциалы двух электронных термов (1 и 2), смешиваемые одним синглетным колебанием в случае слабого (3, 3') и сильного (4) псевдо-эффекта Яна–Теллера [6].

Связанные колебания электронной подсистемы (орбиталей) и ядерной (ядер атомов и молекул) приводят к ослаблению средних значений взаимодействий между ними, которые для динамического ЭЯТ описываются факторами вибронного подавления (редукции) Хэма [5]. Для недиагональных (сдвиговых) взаимодействий они рассчитываются по соотношению

$$\eta^* = E/E_0 = \exp\left(-\frac{3E_{\text{ЯТ}}}{\hbar\omega}\right), \quad (3)$$

где  $E$  и  $E_0$  — величины недиагональных взаимодействий в динамическом и статическом состояниях,  $E_{\text{ЯТ}}$  — энергия в минимумах ян-теллеровского потенциала (2) (на рис. 2, кривая 4),  $\omega$  — частота колебаний коллективизированных деформационных мод (вращений протонов). Для диагональных взаимодействий уменьшение статической составляющей взаимодействия  $E_0$  составляет около 50%, а динамическая — также описывается соотношением типа (3). Таким образом, наличие редукции приводит к появлению экспоненциально быстро убывающего с температурой вклада в энергию межмолекулярного взаимодействия,

а также всех связанных с ним свойств, что и наблюдается для воды в области температур  $0 \dots 80^\circ\text{C}$  [6,7].

Выводы:

1. Учет электронно-колебательных взаимодействий в рамках теории псевдо — ЭЯТ показывает физическую причину изгиба водородной связи в воде, постулированную Поплом [1] и являющуюся основой современной континуальной модели воды.

2. Динамическое состояние молекул воды в жидкой фазе приводит к появлению факторов подавления Хэма для межмолекулярных взаимодействий и соответственно к аномальным зависимостям ее свойств.

В заключение автор считает приятным долгом выразить благодарность Б.Г. Емцу за обсуждение результатов и поддержку.

## Список литературы

- [1] *Popl J.A.* // Proc. Roy. Soc. London. 1951. V. A. 205. P. 163.
- [2] *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
- [3] *Основы физики воды* / В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. Киев: Наук. думка, 1991. 672 с.
- [4] *Мишяев Р.М., Орлова Г.В.* Ковалентная природа водородной связи // ЖСХ. 1985. Т. 26. № 2. С. 13–21.
- [5] *Берсукер И.Б.* Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. 344 с.
- [6] *Малафаев Н.Т.* Связь между кинетическими и энергетическими параметрами воды // Збірник наук. праць. У 2-х част. / Хар. держ. акад. технол. та орг. харчування. Харків, 1998. Ч. 2. С. 81–84.
- [7] *Малафаев Н.Т.* Влияние межмолекулярных взаимодействий на температурную зависимость плотности воды // Збірник наук. праць. У 2-х част. // Хар. держ. акад. технол. та орг. харчування. Харків, 2000. Ч. 2. С. 246–251.