

УДК 577.31+577.171.53

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ИОНОВ В РАСТВОРЕ

М. В. Фок, Г. А. Зарицкая

Для жидкой фазы методом точечных зарядов рассчитано электростатическое взаимодействие молекул воды как между собой, так и с ионами натрия и хлора. Показано, что результаты расчета подтверждаются опытом.

О свойствах воды написано огромное число статей и книг. В последнее время в них наибольшее внимание уделяется линейчатым спектрам паров воды и гораздо меньше ее свойствам в жидкой фазе. Но все живые организмы состоят не менее чем на 2/3 именно из жидкой воды и потому для понимания процессов, протекающих в живых организмах, детальное знание ее свойств совершенно необходимо. При исследовании взаимодействия молекул воды между собой, приводящего к ее структурированию, почему-то основное внимание уделяют образованию водородных связей между молекулами воды, а не их электростатическому взаимодействию. Между тем энергия этого взаимодействия сравнима, если не больше энергии водородных связей (а проявляться оно может не только при взаимодействии молекул воды между собой), но и при их взаимодействии с другими дипольными молекулами или отдельными ионами, которые в избытке имеются во всех средах живого организма.

Чтобы детально разобраться в том, какую роль играют молекулы воды в протекающих в клетках процессах, необходимо уметь рассчитывать энергию их взаимодействия как между собой, так и с другими молекулами, имеющими дипольный момент, и с ионами. В данной статье предложен метод такого расчета и приведены результаты проверки его применимости на примере вычисления энергии диссоциации молекулы $NaCl$ в воде.

Чтобы рассчитать энергию электростатического взаимодействия молекул воды между собой или с другими молекулами, недостаточно знать величину их дипольных моментов. Необходимы более подробные данные, а именно сведения о том, как расположены в молекуле центры тяжести положительных и отрицательных зарядов. Дело в том, что

расстояния между ядрами составляющих молекулы атомов, сравнимы с расстояниями между зарядами в двух соседних молекулах. Из-за этого при вычислении энергии электростатического взаимодействия между молекулами нельзя считать их диполи точками, характеризруемыми только вектором дипольного момента. Это видно из такого примера. Как известно, если два диполя параллельны друг другу и ориентированы перпендикулярно линии, их соединяющей, то они взаимно отталкиваются, а если их отклонить от перпендикуляра в одну и ту же сторону, то отталкивание может смениться притяжением. Это – азбучная истина, но мало кто обращает внимание на то, что угол, на который надо повернуть диполи относительно нормали для того, чтобы отталкивание сменилось притяжением, зависит не от величины их дипольных моментов, а от расстояния между центрами тяжести положительного и отрицательного заряда в каждом диполе. Чем оно больше, тем больше этот угол. Если оно больше чем в 1.62 раза превосходит расстояние между диполями, то они взаимно отталкиваются при любом угле отклонения от перпендикуляра. Притягиваться в этом случае могут только антипараллельные диполи. При соприкосновении дипольных молекул расстояние между диполями того же порядка, что и расстояние между разноименными зарядами в каждом диполе. Поэтому приближение точечных диполей неприменимо, надо переходить к приближению точечных зарядов. В этом приближении непрерывно распределенные заряды составляющих молекулу ионов заменяются точечными зарядами, расположенными в ядрах соответствующих ионов.

Чтобы в таком приближении вычислить энергию электростатического взаимодействия молекул, необходимо знать не только абсолютные величины этих зарядов, но и то расстояние, на которое могут приближаться друг к другу заряды двух соседних молекул, то есть то расстояние, начиная с которого возникают резко возрастающие силы отталкивания, обеспечивающие несжимаемость жидкой фазы. Другими словами, надо знать геометрическую форму и размеры взаимодействующих молекул.

Взаимное расположение ядер атомов кислорода и водорода в молекуле воды хорошо известно. Согласно работе [1], расстояние между ядрами кислорода и водорода равно 0.957 \AA , а угол между двумя направлениями, соединяющими ядра O и H , равен 104.5° . Автор подчеркивает, что невозбужденная молекула воды очень жесткая. Это значит, что здесь имеет смысл и последний знак, но так как другие данные известны не с такой точностью, мы и здесь будем пользоваться округленными числами. Форму молекулы воды обычно аппроксимируют шариком такого объема (30 \AA^3), какой приходится на одну молекулу жидкой воды. Для вычисления энергии электростатического взаимодействия молекул воды этого, конечно, недостаточно, ибо неизвестно, как в этом шарике

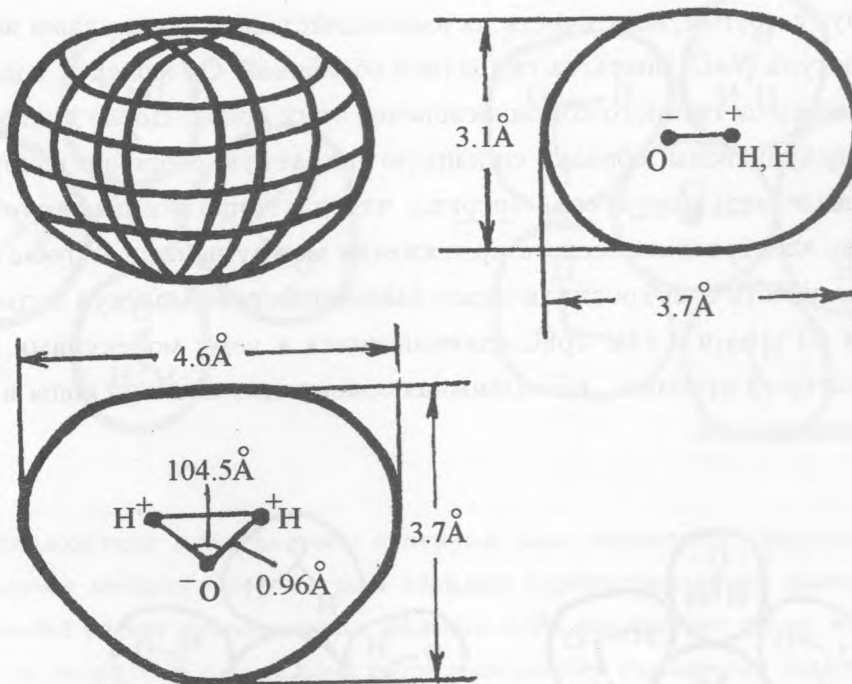


Рис. 1. Геометрическая форма молекулы воды. Общий вид и сечения двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии. Положение ядер водорода и кислорода показано черными кружочками с буквами H и O возле них. Кружок с двумя буквами H означает, что одно ядро водорода лежит выше, а другое – ниже плоскости чертежа.

расположены центры тяжести двух положительных и одного отрицательного заряда. В работе [2] была предложена геометрическая форма молекулы воды, лишенная этого недостатка. Она представляет собой три сферических сектора с центрами в ядрах кислорода и водорода, соединенных между собой касательными к ним поверхностями полуцилиндров и двумя треугольными плоскими участками (рис. 1). При радиусах секторов и полуцилиндров, равных 1.55 \AA , такая фигура тоже имеет объем 30 \AA^3 . В той же работе, исходя из величины дипольного момента и геометрических размеров молекулы воды, была оценена величина заряда, сосредоточенного вблизи атомов водорода и кислорода. Она оказалась равной 0.327 и 0.654 элементарного заряда соответственно. Мы воспользуемся этими данными для своих вычислений.

Для проверки применимости приближения точечных зарядов была вычислена энергия диссоциации молекулы NaCl в водном растворе (согласно справочнику [3] она равна 4.2 эВ). Чтобы вычислить эту энергию, необходимо не только найти энергию связи

ионов Na и Cl друг с другом, но и учесть их взаимодействие с молекулами воды. В водном растворе молекула $NaCl$ покрыта гидратной оболочкой. От молекул воды свободна только область непосредственного соприкосновения этих ионов. После диссоциации туда проникают молекулы воды, образуя сплошную гидратную оболочку вокруг каждого иона. При этом выделяется некоторая энергия, что частично компенсирует ее затраты на преодоление электростатического притяжения между ионами. Чтобы вычислить эту энергию, надо учесть электростатическое взаимодействие молекул воды не только с ионом Na^+ или Cl^- , но и с уже присоединившимися к нему молекулами воды. Тут, конечно, есть некоторый произвол, ибо взаимная ориентация молекул воды в гидратной оболочке может изменяться.

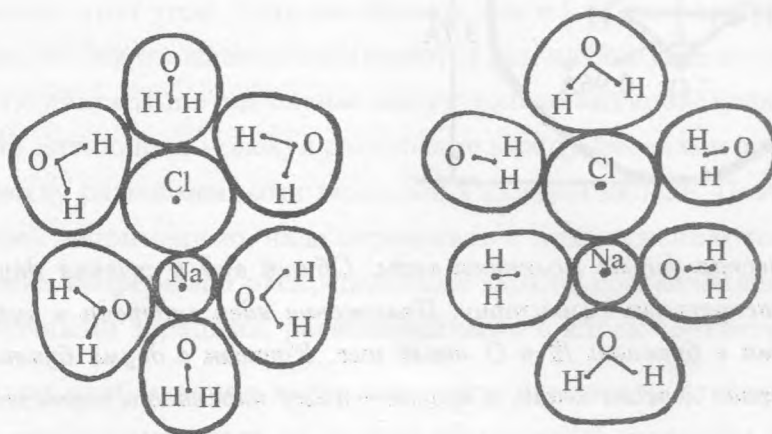


Рис. 2. Возможное расположение молекул воды в первом слое гидратной оболочки $NaCl$, усредненное по времени для исключения тепловых колебаний. Схематически показаны сечения двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии. Всего в этом гидратном слое десять молекул воды, но лишь две из них (крайние сверху и снизу) принадлежат обеим плоскостям симметрии, а из остальных восьми молекул четыре принадлежат одной, а другие четыре – другой плоскости симметрии.

Возможное взаимное расположение молекул воды в гидратной оболочке $NaCl$ изображено на рис. 2. Из него видно, что возле иона Na^+ в освободившемся после диссоциации пространстве может поместиться только одна молекула воды, а возле иона Cl^- – две (известно, что радиус иона хлора составляет 1.81 \AA , а иона натрия – 0.98 \AA). Поэтому при расчете предполагалось, что после диссоциации в слое, непосредственно прилегающем к иону натрия, находится 6, а к иону хлора – 7 молекул воды (считая и

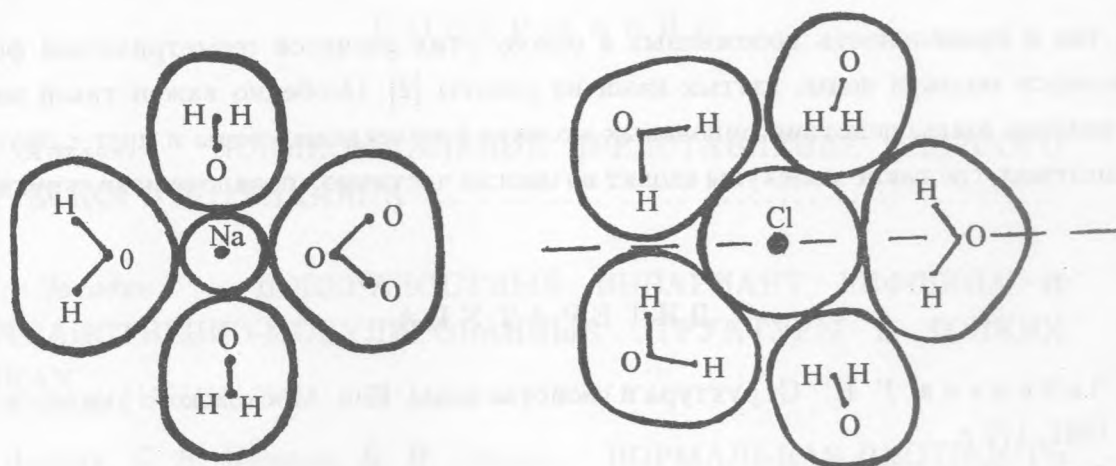


Рис. 3. Расположение молекул воды в первом слое гидратной оболочки иона Na^+ и иона Cl^- . В случае натрия имеется три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, причем в каждой из них расположение молекул воды аналогично тому, какое схематически изображено на рисунке. В случае иона хлора плоскостей симметрии только две. Штриховая линия – след второй плоскости симметрии, которая пересекает всего 3 молекулы – самую правую на рис. 3 и две, расположенные вне плоскости рисунка (одна – над ней, а другая – под плоскостью).

вновь присоединившиеся), образующих симметричную фигуру (рис. 3).

Результаты расчета, выполненного для такого расположения молекул, следующие: при присоединении молекулы воды к "голому" иону Na^+ , выделяется 0.793 эВ , а отталкивание от ранее присоединившихся молекул воды уменьшает эту энергию на 0.272 эВ , так что выделяется 0.52 эВ . Присоединение двух молекул воды к иону Cl^- приводит (с учетом отталкивания) к выделению 0.51 эВ . Итого получается, что при присоединении молекул воды к освободившимся в результате диссоциации участкам поверхности ионов натрия и хлора выделяется 1.03 эВ . В то же время вычисленная в приближении точечных зарядов электростатическая энергия, затрачиваемая на отделение иона Na^+ от иона Cl^- в вакууме (то есть без влияния воды), равна 5.16 эВ . Отсюда получается, что вычисленная величина энергии диссоциации молекулы $NaCl$ в воде равна 4.13 эВ , то есть менее чем на 2% отличается от измеренной на опыте. Лучшей точности от подобного расчета нельзя и ожидать.

Столь хорошее совпадение подтверждает как применимость приближения точечных зарядов для расчетов энергии электростатического взаимодействия дипольных моле-

кул, так и правильность положенных в основу этих расчетов геометрической формы и размеров молекул воды, взятых нами из работы [2]. Особенно важен такой подход для анализа взаимодействия дипольных молекул с молекулами воды и друг с другом в биосистемах, где такие молекулы входят во многие частично упорядоченные структуры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зацепина Г. Н. Структура и свойства воды. Изд. Московского университета, 1987, 177 с.
- [2] Фок М. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 3, 15 (2002).
- [3] Таблицы физических величин. Справочник под ред. И. К. Кикоина, М., Атомиздат, 1976, 1096 с.

Поступила в редакцию 23 мая 2002 г.