

УДК 577.31+577.171.53

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ ВОДЫ

М. В. Фок

*На основе известных экспериментальных данных найдена геометрическая форма молекулы воды в жидком состоянии, правильно отражающая как ее объем, так и элементы симметрии.*

О свойствах воды написано очень много работ. Казалось бы, ее молекулы изучены "вдоль и поперек". Известны и расстояния между ядрами составляющих ее атомов и углы треугольника, на вершинах которого они находятся. Согласно книге Г. Н. Зацепиной [1] этот треугольник равнобедренный с боковыми сторонами  $0.957 \text{ \AA}$  и углом при вершине  $104.5^\circ$ . Автор подчеркивает, что молекула воды очень жесткая, то есть в основном ее состоянии и угол, и длина сторон весьма стабильны. Это значит, что в приведенных числах имеет смысл и последний знак. Но в то же время и в этой, и в других известных мне книгах, в том числе и в недавно вышедшей объемистой книге Бэлла [2], при рассмотрении геометрической формы молекулы воды допускается ошибка не в доли процента, а в десятки раз. Почему-то ее изображают в виде сложной фигуры, напоминающей детскую игрушку, составленную из погремушек – три шарика, соединенные "ножками". В книге Бэлла эти "ножки" имеют форму цилиндров (рис. 1), в книге Зацепиной переход между ними и сферами сглажен, но везде видны утолщения на концах "ножек". Между тем, если учесть, что центры сфер на рисунке Бэлла совпадают с ядрами кислорода и водорода, расстояние между которыми несколько менее ангстрема, то получим, что объем фигуры, изображенной Бэллом в качестве молекулы воды, равен примерно  $0.2 \text{ \AA}^3$ . В действительности же объем молекулы воды в жидкой фазе около  $30 \text{ \AA}^3$ , то есть в полтора раза больше. Понятие объема молекулы в конденсированной фазе имеет вполне определенный физический смысл. Этот объем определяется тем расстоянием между соседними молекулами, начиная с которого резко возрастают силы их взаимного отталкивания. Поэтому при рассмотрении взаимодействия молекул воды со сложными микроструктурами – молекулами белков, липидными мембранами и т.п.

– необходимо знать не только строение этих объектов, но и геометрическую форму молекул воды. Иначе невозможно установить, где в этой структуре может и где не может разместиться молекула воды и какова энергия ее электростатического взаимодействия с имеющимися в этих структурах зарядами. Очевидно, что помещаемое в книгах сильно искаженное изображение молекул воды может привести читателей этих (и многих других) книг к недоразумениям и ошибкам.

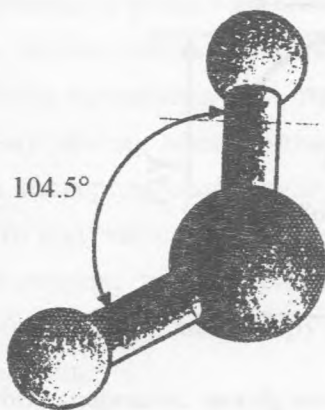


Рис. 1. Форма молекулы воды, как она изображена в книге Бэлла [2].

Иногда форму молекулы воды аппроксимируют сферой радиуса  $1.9 \text{ \AA}$ . Это конечно точнее, ибо объем такой сферы равен  $30 \text{ \AA}^3$ . Но здесь получается другая крайность – полностью отбрасывается несферичность молекулы воды и не видно, как ориентирован ее дипольный момент, от ориентации которого зависит энергия ее электростатического взаимодействия с окружающими молекулами. Это тоже может привести к ошибкам. Чтобы их избежать или хотя бы сильно уменьшить их вероятность, надо ясно представлять себе, какую форму имеет молекула воды в действительности.

Взаимное расположение ядер атомов водорода и кислорода в молекуле воды показывает, что она имеет две плоскости симметрии: одну, в которой лежат все три ядра, и другую, ей перпендикулярную и проходящую через ядро кислорода в направлении, перпендикулярном линии, соединяющей ядра водорода. Поскольку диаметр сферы объема  $30 \text{ \AA}^3$  в два с лишним раза больше расстояния между ядрами составляющих молекулу атомов, то по своей форме молекула воды гораздо больше похожа не на ту фигуру, которую рисуют в книгах, а на пухлый треугольный пирожок, "кислородный" угол которого несколько толще двух других.

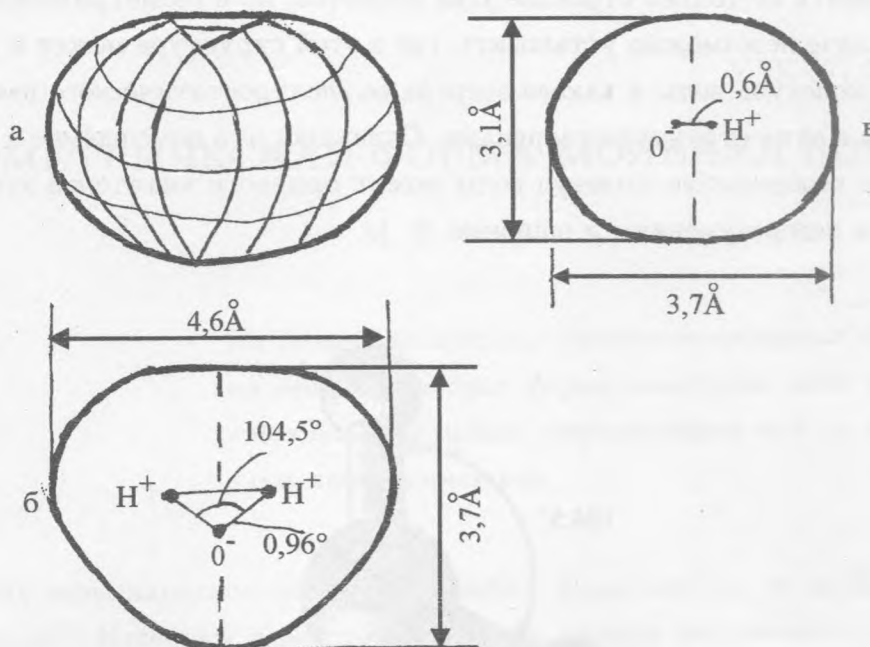


Рис. 2. Близкая к действительности форма молекулы воды. а) Общий вид. б) Разрез плоскостью симметрии, в которой лежат ядра атомов кислорода и водорода. На рис. а) эта плоскость горизонтальна. в) Разрез второй плоскостью симметрии. Она проходит через ядро кислорода перпендикулярно линии, соединяющей ядра водорода. На рис. а) она вертикальна и направлена на зрителя.

На первый взгляд, кажется, что различие в толщине "кислородного" и "водородного" краев "пирожка" должно быть весьма значительным, ибо в атоме водорода всего один электрон, а в атоме кислорода их восемь и, к тому же, в молекуле воды он отдал кислороду часть своего электронного облака. Попробуем на основе известных экспериментальных данных оценить величину этого различия. В справочниках [3] и [4] даны плотности жидкого и твердого кислорода и водорода, но данные по кислороду относятся к более высокой температуре, чем данные по водороду. Поэтому сравнивать их непосредственно не вполне корректно, хотя для твердого состояния разница невелика ( $-260^{\circ}\text{C}$  для водорода и  $-253^{\circ}\text{C}$  для кислорода). Там же дан и коэффициент объемного расширения твердого водорода ( $12.6 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ ), что позволяет вычислить плотность водорода при температуре  $-253^{\circ}\text{C}$ , которая на доли градуса ниже температуры его плавления. При  $-260^{\circ}\text{C}$  плотность водорода  $0.076 \text{ г/см}^3$ , а при  $-253^{\circ}\text{C}$  она получается равной  $0.07 \text{ г/см}^3$ . Плотность кислорода при  $-253^{\circ}\text{C}$  равна  $1.41 \text{ г/см}^3$ . Отсюда полу-

чаем, что объем атома водорода на 27% больше объема атома кислорода, несмотря на то, что в нем всего один электрон, а в атоме кислорода их восемь. Отсюда следует, что в электронном облаке кислорода электронная плотность на порядок больше, чем в электронном облаке водорода.

Оценим теперь, какое изменение вносит переход части электронного облака от водорода к кислороду. Основываясь на известной величине дипольного момента молекулы воды (1.84Д) и приведенном выше взаимном расположении ее ядер, находим, что заряд каждого иона водорода в молекуле воды составляет по абсолютной величине около  $1/3$  заряда электрона, то есть, что от каждого атома водорода по  $1/3$  его электронного облака перешло к кислороду. Если предположить, что плотность заряда и в водороде, и в кислороде равномерна по всему объему электронного облака и что соотношение этих плотностей в ионах водорода и кислорода в молекуле воды такое же, как и в отдельных атомах водорода и кислорода, то получится, что объем иона кислорода в молекуле воды на 29% больше объема иона водорода, то есть радиусы их электронных облаков различаются всего на 9%. При той точности, на которую могут претендовать эти оценки, таким различием можно пренебречь.

При этих предположениях форма молекулы воды представляется в таком виде: три сферических сектора расположены так, что их центры совпадают с ядрами атомов водорода и кислорода; они соединены друг с другом касательными к ним полуцилиндрами, а сверху и снизу находятся плоские треугольники, касательные и к полуцилиндрам, и к сферическим секторам.

Объем  $V$  такой фигуры равен:

$$V = \frac{4\pi}{3}r^3 + \pi r^2 l(1 + \sin 0.5\alpha) + r l^2 \sin \alpha,$$

где  $l = 0.957\text{Å}$  и  $\alpha = 104.5^\circ$ . Приравняв  $V$  известному объему молекулы воды ( $30\text{Å}^3$ ), получим уравнение для  $r$ , откуда находим, что  $r = 1.55\text{Å}$ , то есть в полтора с лишним раза больше расстояния между ядрами кислорода и водорода. На рисунке изображена эта фигура и ее разрезы плоскостями симметрии, а также с соблюдением масштаба показано расположение ядер атомов. Видно, что, хотя это не сфера, но отнюдь не "игрушка" с шариками на ножках.

Такая фигура гораздо точнее отражает геометрическую форму и размеры молекулы воды, знание которых необходимо для анализа ее взаимодействия с крупными молекулами и надмолекулярными структурами.

Заметим еще, что форма и размеры электронного облака молекулы воды были вычислены также и на основе квантовой механики (см., например, книгу [5]). То, что они практически полностью совпадают с формой и размерами этой молекулы, найденными нами на основе экспериментальных данных и элементарных соображений, может служить подтверждением правильности исходных предпосылок квантово-механического расчета.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды, изд. Московского университета, 1987 г., 171 стр.
- [2] Ball Ph.  $H_2O$  – The Biography of Water, Weidenfeld and Nikolson, London, 1999, 1232 p.
- [3] Физические величины. Справочник, ред. И. С. Григорьев и Е. З. Мейлихов, М., Энергоатомиздат, 1991 г., 1932 стр.
- [4] Таблицы физических величин. Справочник, ред. И. К. Кикоин, М., Атомиздат, 1976 г., 1006 стр.
- [5] Water. A comprehensive treatise VI., Ed. by F. Franks, Plenum Press, 1971.

Поступила в редакцию 22 февраля 2002 г.