

И. И. ТАЛЪЯНСКИЙ

ОБ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

1. Поверхностный слой жидкости, как было указано Я. И. Френкелем (1), можно считать состоящим из молекул, адсорбированных на плоской границе остальной части жидкости, которую можно рассматривать как непрерывную однородную среду с диэлектрической постоянной ϵ . Тогда возможной оказывается ориентация молекул поверхностного слоя в результате поляризации ими среды.

Мы будем предполагать, что взаимодействие молекул со своими соседями и с диэлектрической средой сводится к электростатическим силам, и при этом будем рассматривать молекулу как диполь с моментом $\vec{P}$. Такое рассмотрение взаимодействия молекул можно считать физически обоснованным, так как оно учитывает основную часть взаимодействия. Остальная часть взаимодействия молекул до некоторой степени учитывается неявно в предположении, что молекулы жидкости расположены на некотором определенном среднем расстоянии a друг от друга.

Молекулы воды, как известно, имеют определенную структурную форму. В дальнейшем мы будем пользоваться этим структурным представлением.

Для вычисления поля, создаваемого диэлектриком, поляризованным поверхностной сеткой диполей, особенно удобным и даже, повидимому, единственно практически приемлемым приемом является метод „электрического изображения“. Как известно, заряду e , находящемуся над диэлектриком с диэлектрической постоянной ϵ , соответствует фиктивный заряд в диэлектрике (см. например, (2)) $e^1 = -\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}e$ (2).

Легко видеть, что всякой электрической системе с моментом P соответствует „отраженная“ система с моментом, равным (по величине)

$$P^1 = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} P \quad [1]$$

Будем характеризовать положение каждой молекулы двумя числами k и l , представляющими собой координаты молекулы на плоскости.

Энергия каждой молекулы (k, l) поверхностного слоя состоит из трех частей: а) энергии взаимодействия молекулы со своим изображением в диэлектрике, которую мы обозначим $U_{kl}^{k'l'}$; б) энергии непосредственного взаимодействия с соседями U_{kl}^{mn} и в) энергии взаимо-

действия с изображениями окружающих молекул $U_{kl}^{m'n'}$. Полная энергия, приходящаяся на одну молекулу на поверхности:

$$U_{kl} = U_{kl}^{kl} + \frac{1}{2} \sum (U_{kl}^{mn} + U_{kl}^{m'n'}),$$

где суммирование распространено на все молекулы, окружающие данную.

Тогда суммарная энергия поверхностного слоя

$$U = \sum_{kl} U_{kl}$$

Так как дипольные силы довольно быстро убывают с расстоянием, то достаточно рассмотреть взаимодействие с двумя ближайшими соседями, т. е. с молекулами, находящимися на расстоянии $\leq 2a$ от данной молекулы, где a — среднее расстояние между молекулами.

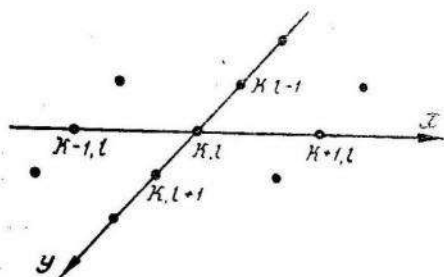


Рис. 1. Положение молекулы на плоскости xOy

2. Решим здесь вспомогательную задачу об энергии квадратной сетки диполей на поверхности диэлектрика.

Пусть индексы k и l определяют положение молекулы на плоскости xOy , как показано на рис. 1. Тогда средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу, будет равна

$$U_{kl} = U_{kl}^{kl} + (U_{kl}^{k-1,l} + U_{kl}^{k+2,l} + U_{kl}^{k,l-1} + U_{kl}^{k,l-2} + U_{kl}^{k-1,l-1} + U_{kl}^{k-1,l+1}) + \\ + (U_{kl}^{(k-l)^1,l^1} + U_{kl}^{(k-2)^1,l^1} + U_{kl}^{(l-1)^1} + U_{kl}^{k^1,(l-2)^1} + U_{kl}^{(k-l)^1,(k-1)^1} + U_{kl}^{(k-1)^1,l+1}) \quad [2]$$

Каждый из членов правой части будем находить по известной формуле для энергии взаимодействия диполей

$$U_{ij}^j = \frac{P_i P_j}{r^3} (-2 \cos \vartheta_i \cos \vartheta_j + \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j), \quad [3]$$

где ϑ_i и ϑ_j — углы между соответствующими дипольными моментами и линией, соединяющей диполи, r — расстояние между диполями.

Мы рассмотрим ниже все возможные типы упорядоченного расположения диполей, окружающих данный, и подсчитаем энергию, соответствующую каждому типу ориентации.

После несложных вычислений при помощи [2] и [3] получим:

I тип ориентации (см. рис. 2а)

$$U_{kl}^{(1)} = -2,77 \frac{P^2}{a^3} - 0,43 \frac{PP^1}{a^3} \quad [4]$$

II тип ориентации (см. рис. 2б)

$$U_{kl}^{(2)} = -1,48 \frac{P^2}{a^3} - 1,14 \frac{PP^1}{a^3} \quad [5]$$

I и II типы соответствуют ориентации диполей параллельно поверхности жидкости.

Рассмотрим теперь возможные ориентации при расположении диполей перпендикулярно к поверхности.

III тип ориентации (см. рис. 2в)

$$U_{kl}^{(3)} = -1,04 \frac{P^2}{a^3} - 1,57 \frac{PP^1}{a^3} \quad [6]$$

IV тип ориентации (см. рис. 2г)

$$U_{kl}^{(4)} = 2,96 \frac{P^2}{a^3} - 2,28 \frac{PP^1}{a^3} \quad [7]$$

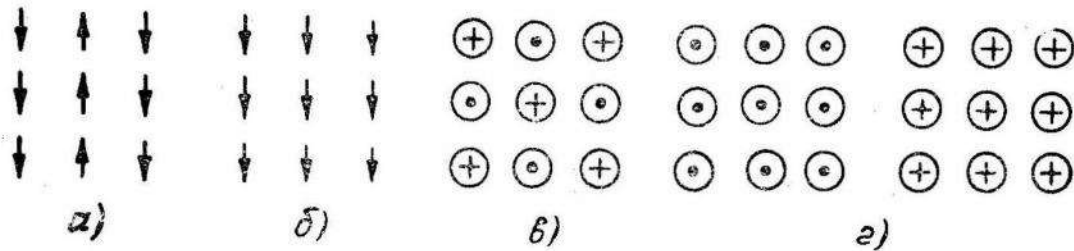


Рис. 2. Различные типы ориентаций в сетке диполей (вид сверху). Значком $\odot$ обозначается диполь с моментом, перпендикулярным к плоскости чертежа и направленным к наблюдателю, значком $\oplus$ — от наблюдателя.

Во всех приведенных выше выражениях для U_{kl} первый член дает энергию непосредственного взаимодействия с окружающими диполями, второй — энергию взаимодействия с их отражениями и с собственным изображением в диэлектрике.

Мы видим, таким образом, что ориентации I, II и III типов являются энергетически выгодными, т. е. устойчивыми, в то время, как в случае IV, энергия оказывается положительной (так как $P^1 \leq P$ при любом ϵ). Следовательно, ориентация типа IV является неустойчивой.

В случае любой ориентации, отличной от рассмотренных выше, в том числе и в случае совершенно беспорядочного расположения молекул друг относительно друга, энергия должна по величине находиться где-то между $U_{kl}^{(1)}$ и $U_{kl}^{(4)}$.

Действительно, при совершенно беспорядочном расположении средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу

$$\begin{aligned} \bar{U}_{kl} = & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{PP^1}{a^3} \left[-2 \cos \vartheta \cos(-\vartheta) + \sin \vartheta \sin(-\vartheta) \right] d\vartheta + \\ & + \frac{1}{4\pi^2} \sum_{m,n} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U_{kl}^{mn} d\vartheta_{kl} d\vartheta_{mn} + \frac{1}{4\pi^2} \sum_{m^1,n^1} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U_{kl}^{m^1n^1} d\vartheta_{kl} d\vartheta_{m^1n^1} \end{aligned} \quad [8]$$

Здесь первый интеграл представляет собой среднюю энергию взаимодействия молекулы со своим собственным изображением. Интегралы, стоящие под знаками сумм, и представляющие собой среднюю энергию взаимодействия данной молекулы с соседними молекулами и их изображениями, равны нулю, как показывает их непосредственное вычисление с помощью [3].

Следовательно, $\overline{U}_{kl}$ равно значению первого интеграла, который вычисляется элементарно

$$\overline{U}_{kl} = -1,5 \frac{PP_1}{a^3}$$

Таким образом, в случае совершенно беспорядочного расположения молекул, вся энергия сетки состоит из энергии взаимодействия диполей со своими изображениями. Суммарная же энергия взаимодействия диполей между собой равна нулю.

3. Поверхностный слой дипольной жидкости (воды) можно, очевидно, считать состоящим из микрообластей, строение которых в каждый данный момент в большей или меньшей степени приближается к упорядоченным расположениям типов I, II, III. Тип ориентации IV является энергетически невыгодным.

Те микроучастки поверхности, где ориентация близка к типу III, как легко видеть, не дают ни результирующего дипольного момента, ни двойного электрического слоя. На тех же участках, где молекулы ориентированы дипольными моментами параллельно поверхности (I и II типы), эта ориентация приводит к тому, что сверху оказываются положительные заряды¹ (см. рис. 3). На больших расстояниях по

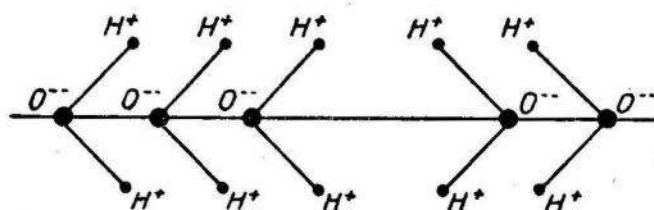


Рис. 3. Разрез поверхностного слоя молекул плоскостью, перпендикулярной к поверхности воды.

сравнению с расстояниями между молекулами система зарядов, изображенная на рис. 3, (два двойных слоя), не оказывает никакого действия на заряд, находящийся над этими слоями. Однако при приближении адсорбируемого иона к поверхности воды на расстояние порядка атомных расстояний, пред-

ставление о двойном слое вообще теряет обычный смысл из-за дискретности составляющих его зарядов. Тогда играет роль то обстоятельство, что положительные заряды находятся сверху над отрицательными и, следовательно, на малых расстояниях над поверхностью имеется положительный потенциал.

Этим обстоятельством, повидимому, можно объяснить тот факт, что „сродство“ воды к отрицательным ионам больше, чем к положительным.

В заключение выражаю глубокую благодарность доц. А. Е. Глауберману за постановку задачи и за руководство работой.

¹ Конечно, ориентация молекул на каждом участке поверхности непрерывно меняется благодаря тепловому движению. Поэтому сказанное выше следует понимать в статистическом смысле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. — Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
2. Иваненко Д. и Соколов А. — Классическая теория поля. ГТТИ, 1949.