

Учреждение Российской академии наук
Физический институт им. П.Н Лебедева РАН

С.Д. Захаров, И.В. Мосягина

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ (ОБЗОР)

Препринт №

Москва - 2011

Представлена эволюция представлений о гетерогенной структуре воды в тесной связи с прогрессом экспериментальной техники. Это, вероятно, первый обзор, в котором обсуждаются результаты экспериментов последних лет, показавших, что вода является смесью кластеров двух различных типов.

Введение

Вода самое распространенное вещество на Земле и непременный спутник жизни, поэтому космические зонды ищут на других небесных телах в первую очередь признаки воды. Её физико-химические свойства воды по сравнению с иными жидкостями, вероятно, самые необычные, а термодинамические параметры резко выделяются из ряда гидридов, соединений водорода с соседями по Периодической таблице. Например, экстраполяция точки кипения этих веществ относительно молекулярной массы дает для воды температуру почти на две сотни градусов ниже фактического значения. Вода плотнее льда, что также необычно, т.к. тепловое движение молекул при кристаллизации ограничивается, приводя к более плотной упаковке. Она может быть переохлаждена более чем на 40 градусов ниже точки замерзания, и при последующем нагревании не расширяется, но сжимается, пока не достигнет максимальной плотности приблизительно при 4 С. Изотермическая сжимаемость воды снижается с увеличением температуры, достигая минимума вблизи 46 °С, тогда как другие жидкости при нагреве становятся более сжимаемыми [1].

Уникальные свойства воды обусловлены квантовыми особенностями строения ее молекул, способных быть как донорами, так и акцепторами водородных атомов. Относительно большая, в сравнении с ван-дер-ваальсовой, энергия и направленный характер водородных связей отличают лед и воду от многих других веществ. Необычному поведению воды трудно найти объяснение, если считать её жидкостью, однородной в структурном отношении вплоть до молекулярных масштабов. Еще в 1891 г. знаменитый физик Рентген, проанализировав известные к тому времени экспериментальные факты, предложил модель, в которой вода представляет собой смесь двух структур, имеющих различную плотность [2]. За прошедшее время было открыто 16 кристаллических форм льда (в среднем по одной каждые восемь лет), так что эта идея давно перестала казаться неправдоподобной. Тем не менее, кинетическая теория воды, не в пример теории «нормального» жидкого состояния, разрабатываемой со времен Я.И. Френкеля [3], до сих пор не создана.

В конце 60-х годов появились надежды, что в отсутствие такой теории ее могут

заменить вычислительные приемы расчета структуры воды и льда [4], впоследствии названные методами расчета из первых принципов (*ab initio*), молекулярной динамики (МД), компьютерным экспериментом. (Для ознакомления с современным состоянием моделирования воды см. обзор [5], а также [6]). Бурное совершенствование МД методов было стимулировано стремлением адекватно воспроизводить радиальные корреляционные функции распределения плотности, получаемые по данным рентгеновской и нейтронной дифракции. Было показано, что радиальные функции согласуются с «гомогенной» МД концепцией, однако подходящим подбором параметров получают согласие и в рамках двухструктурной модели. Причина такой неоднозначности, вероятно, кроется в скалярной природе радиальных функций: одно и то же распределение можно получить множеством взаимных ориентаций ассиметричных молекул. Настораживает то, что факт существования у воды температурного максимума плотности не находит убедительного МД объяснения. Нынешние затруднения, по крайней мере, частично, связаны с нелокальным характером водородных связей. Приходится констатировать, что без какой-то нетривиальной модификации вряд ли стоит рассчитывать на дальнейшие успехи этого метода в разьяснении ключевых загадок воды.

Новый этап экспериментальных исследований водной структуры начался в последнее десятилетие благодаря совершенствованию синхротронных источников перестраиваемого по энергии рентгеновского излучения. Пришло время, когда возможности рентгеновского зондирования воды приблизились в отношении чувствительности и точности к тому, что дают оптические методы. Результатом первых прецизионных экспериментов стал вывод о том, что вода, как и предвидел Рентген, действительно состоит из неоднородностей плотности с двумя структурно различающимися мотивами. Одной из структур соответствует тетраэдрическая координация молекул и, следовательно, льдоподобные кластеры, тогда как другой - кластеры из молекул с нарушенными водородными связями.

1. Водородная связь – новые аспекты

Молекула H_2O имеет два некомпенсированных положительных заряда у атомов водорода и два отрицательных заряда на кислородном атоме (рис.1). Их взаимное расположение лишь немного отличается от направления из центра правильного тетраэдра (ядро атома кислорода) на его вершины (Табл. 1). Этот геометрический фактор, наряду с известной деформационной гибкостью угла НОН и длин О-Н связей, позволяет каждой молекуле образовывать в конденсированном состоянии до 4-х опосредованных водородными связями, из которых две являются донорными, а две акцепторными. В кристаллах обычного льда I_h молекулы оказываются тетраэдрически координированными, т.е. углы между их связями с соседями принимают (в среднем) значение $109^{\circ}28'$.

Таблица 1. Некоторые параметры молекулы воды

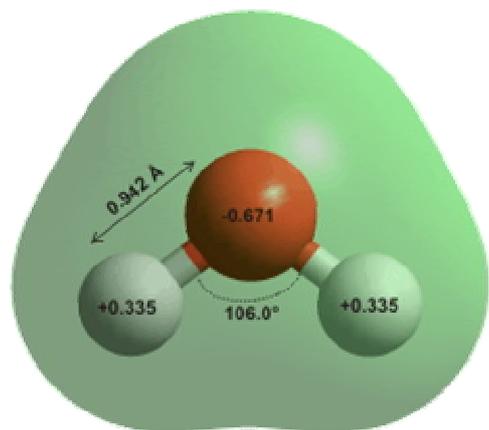


Рис.1.
Молекула
воды [1]

Вод
ородная
связь (Н-

Длина валентной связи ОН, <i>нм</i>	0.0942
Угол НОН, <i>град.</i>	106,0
Электрический дипольный момент, <i>Д</i>	1,85
Энергия диссоциации, <i>эВ</i>	4,8
Энергия ионизации, <i>эВ</i>	12.6
Энергия водородной связи в димере (H ₂ O) ₂ , <i>эВ</i>	0,24

связь), как будет пояснено ниже, это разновидность донорно-акцепторной связи типа X δ H---Y, где атом водорода соединяет электроотрицательные атомы X и Y (напр., O, N, S), с одним из которых он связан ковалентно, а с другим слабо ковалентно (рис.2). Такое объединение можно рассматривать как частный случай координационной связи, т.к. число атомов, связываемых водородом (2), превышает его валентность (1). (Отметим способность водорода поддерживать и большую степень координации [7]). Водородная связь имеет направленный характер и распространена в важнейших биополимерах, в частности, она ответственна за закручивание нитей ДНК в двойную спираль.



Рис.2. Две связанные молекулы воды (димер). Пунктиром обозначена водородная связь.

Механизм водородной связи принято объяснять тем, что электрон атома водорода, из-за его относительно слабой связи с протоном, легко смещается к электроотрицательному атому. В результате протон почти оголяется, и благодаря электростатическому притяжению создаются условия для сближения атомов, например, O---O или N---O.

Хотя такой взгляд на природу водородной связи был общепринятым, он разделялся

далеко не всеми. Еще в 30-х годах прошлого столетия Л. Полинг высказал мнение о том, что значительный вклад в энергию Н-связи может вносить ковалентность, т.е. обменное взаимодействие [8], но технические возможности для проверки этой гипотезы появились лишь в конце столетия [9, 10]. С этой целью был применен метод глубоко неупругого комптоновского рассеяния рентгеновских квантов во льде Ih. Использованный метод оказался особенно чувствительным к протяженным (extended) электронным состояниям кристалла, в отличие от метода рентгеновской дифракции (упругого рассеяния), более чувствительного к локализованным состояниям внутренних (коровых) электронов.

Как известно, при передаче квантом импульса \check{q} , фиксированного относительно заданной кристаллографической оси, интенсивность комптоновского рассеяния пропорциональна вероятности нахождения электрона с проекцией импульса p_q . В эксперименте измерялась анизотропия рассеяния (комптоновский профиль), т.е. разность интенсивности рассеяния вдоль и поперек гексагональной c -оси, как функция p_q (рис. 3). При этом изотропный вклад коровых состояний (от электронов внутренней оболочки) вычитается и остается вклад фазовой когерентности волновой функции (т.е. ковалентности) от ближайших молекул, взаимодействующих через водородные связи.

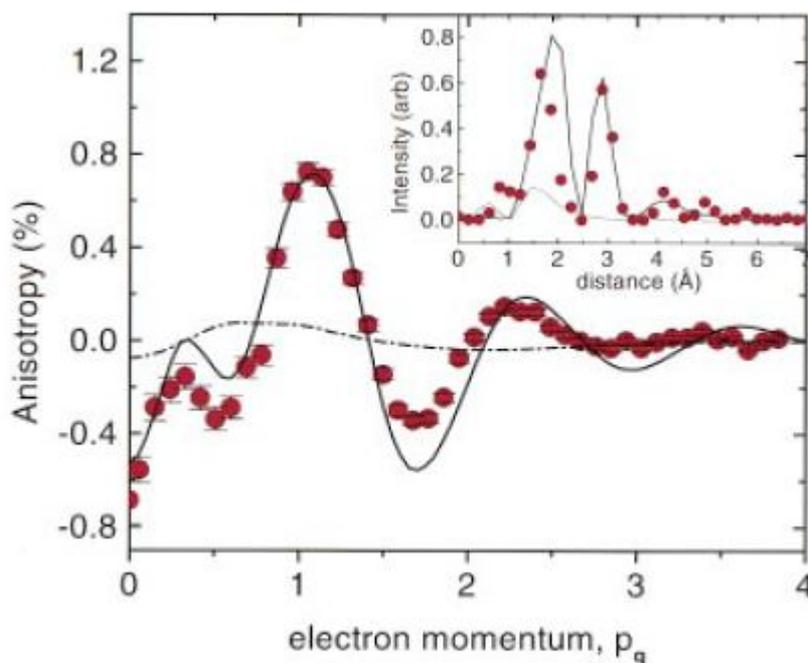


Рис. 3. Комптоновский профиль (экспериментальные точки) и результаты расчета для льда Ih в моделях полностью квантовомеханической связи (сплошная кривая) и чисто электростатической связи (штрих-пунктирная кривая). На врезке: спектр мощности – эксперимент и теория [9].

В измеренном комптоновском профиле отчетливо видны периодические вариации, соответствующие расстояниям 1,72 и 2,85 Å, которые близки к длине водородной связи и к O-

О расстоянии между ближайшими соседями. Они отвечают интерференции между электронами на сигма- и водородно-связной орбиталях. Интерференционные биения несовместимы с кулоновским притяжением и служат прямым доказательством ковалентной природы водородной связи, предсказанной Л. Полингом. Методика неупругого рентгеновского рассеяния оказалась настолько чувствительной, что наблюдался вклад от более удаленных электронов. Согласно теоретической оценке, ковалентная сигма-связь вносит примерно 10% в суммарную энергию водородной связи [11].

Результаты этой работы оказались настолько убедительными, что Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) предложил изменить существующее определение водородной связи, заменив его следующей формулировкой. «Водородная связь это взаимодействие между атомом водорода в молекуле или атомной группе X-H, где X является более электроотрицательным атомом, чем водород, и атомом или группой атомов в той же или другой молекуле, у которого существуют признаки формирования ковалентной связи». Предложенный вариант «выложен» в Интернет до марта 2011 года, после чего будет принято окончательное решение [12].

2. Водородная связь в экспериментах

Недавно водородные связи в монослое молекул, нанесенных на некую подложку, удалось визуализировать с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) (рис.4) [13]. Это произошло в процессе изучения пространственной структуры органической молекулы PTCDA (перилен-3,4,9,10-тетракарбон-3,4,9,10-диангидрид). Как известно, СТМ дает возможность определить "рельеф" потенциала поверхности исследуемого объекта. С этой целью над объектом на высоте нескольких ангстрем приводят в горизонтальное движение иглу-зонд, на которую подается напряжение, и при этом происходит тунелирование электронов. Движение иглы имеет вертикальную степень свободы, но ток стабилизируется, и тогда мерой рельефа оказывается изменение расстояния от иглы до объекта. В своих предыдущих работах экспериментаторы случайно обнаружили, что разрешение изображений повышается, если в вакуумную камеру ввести небольшое количество охлажденного газообразного водорода. При последующем анализе выяснилось, что присутствие водорода между иглой и исследуемой поверхностью дает дополнительное преимущество, позволяя «увидеть» водородные связи между молекулами PTCDA.

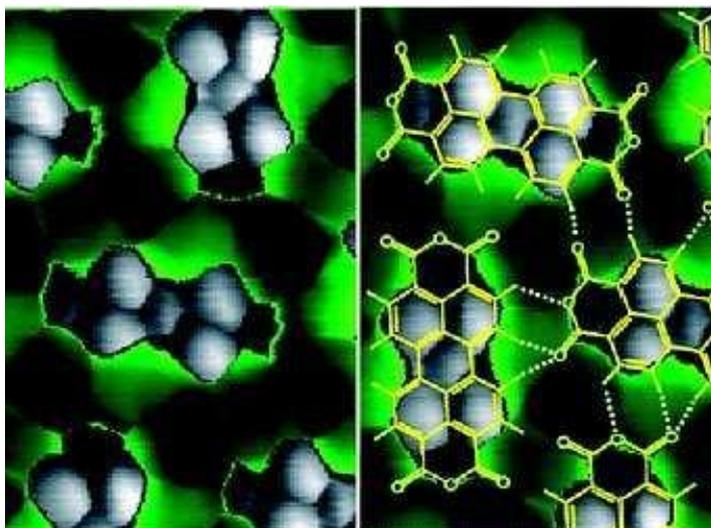


Рис.4. Молекулы PTCDA, взаимодействующие посредством водородных связей (показаны зеленым цветом); справа – реконструкция молекулярной структуры и Н-связей [13].

Довольно неожиданной оказалась роль водородной связи в таком типично механическом явлении как трение скольжения. Окружающая среда обычно характеризуется определенной влажностью, и многие материалы к ней не безразличны. Если на их поверхности имеются активные $-NH_2$, $-NH-$, $-OH$ и $-COOH$ группы, способные образовывать с водой сетку водородных связей, то обычно возникает тонкая водяная пленка. Такой процесс был воспроизведен в контролируемых условиях с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ), скомбинированного с аппаратурой для приложения малых поверхностных сил. При скольжении кончика микроскопа (Si_3N_4 , радиус 500 нм) вдоль гидрофильной поверхности сила трения логарифмически уменьшается с повышением скорости от долей мкм/с вплоть до нескольких см/с. Повышение влажности увеличивает эффект: трение покоя растет, но трение скольжения падает круче. В контрольных экспериментах с применением гидрофобных материалов, имеющих на поверхности группы типа $-CH_3$ или $-O-$, трение, напротив, с повышением относительной скорости увеличивается.

Показано, что механизм трения на гидрофильных поверхностях связан с формированием доменов из водородно-связанных блоков [14]. При определенном критическом значении приложенного напряжения водородные связи разрываются, вызывая локальное «плавление» стекло-подобной Н-сети и скольжение интерфейса. При достаточно низкой скорости, после того, как напряжение релаксирует в результате акта скольжения, домены могут восстанавливаться и прекращать движение. Если скорость скольжения слишком высока, то реорганизация не будет полной, приводя к меньшей стабильности интерфейса и соответственно к меньшей силе трения.

3. Структура жидкой воды (ранние теории)

Если рассматривать жидкую воду как совокупность сфер диаметром 0,28 нм, то ее плотность, составила бы 1,84 вместо 1,0 г/см³. Следовательно, внутри воды должны быть области пониженной плотности, на что еще в 30-х гг. указывал Д. Бернал. С тех пор изучению структуры воды посвящено множество исследований, но о некоторой ясности в этой междисциплинарной проблеме можно говорить лишь сейчас, и то условно. Специфические особенности водородных связей придают жидкой фазе некие твердотельные свойства. Среднее время жизни водородных связей $\sim 10^{-12}$ с, так что они легко разрушаются и быстро восстанавливаются, что делает структуру воды исключительно изменчивой. В ней могут непрерывно возникать и разрушаться различного рода ассоциаты, равновесное распределение которых можно было бы в первом приближении рассматривать как структуру воды. Успех в решении столь сложных задач невозможен без применения аргументированных физических моделей и адекватных методов математического моделирования.

Широкий интерес к разработке моделей воды фактически возник после второй мировой войны. Наибольшей популярностью пользовались т.н. двухструктурные модели, имевшие несколько модификаций. Их общей чертой было описание жидкой воды как аддитивной смеси льдоподобных структур и несвязанных одиночных молекул. Одна из первых моделей была предложена в 1946 г. О.Я. Самойловым (СССР): в воде сохраняется подобная гексагональному льду (рис. 5) сетка водородных связей, полости которой частично заполнены молекулами-мономерами [15]. Л. Полинг в 1959 году создал другой вариант модели того же клатратного типа, предположив, что структурной основой воды является сетка связей, присущая некоторым газогидратам [16].

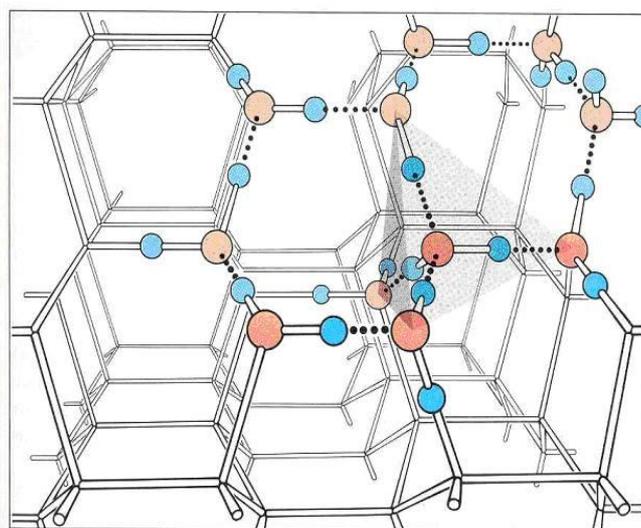


Рис.5. Кристаллическая структура льда Ih.

Если в группе клатратных моделей постулировалось присутствие мономеров внутри полостей неких компактных образований, то в моделях кластерного типа несвязанные молекулы, напротив, помещались снаружи. Среди последних известна модель Фрэнка и Уэна (1957 г.), в которой водородные связи возникают и рвутся кооперативно в пределах короткоживущих (10^{-10} - 10^{-11} с) ассоциатов, названных "мерцающими кластерами" (Рис.6) [17]. Такое представление правдоподобно объясняло коэффициент самодиффузии, низкую вязкость, и другие параметры, относящиеся к процессам переноса, но далеко не весь набор известных аномалий. В другой известной модели Г. Немети и Х. Шерага (1962 г.) вода состоит из отдельных областей льдоподобной ажурной структуры с незаполненными пустотами, которые погружены в более плотную среду, состоящую из молекул воды с разорванными водородными связями [18, 19].

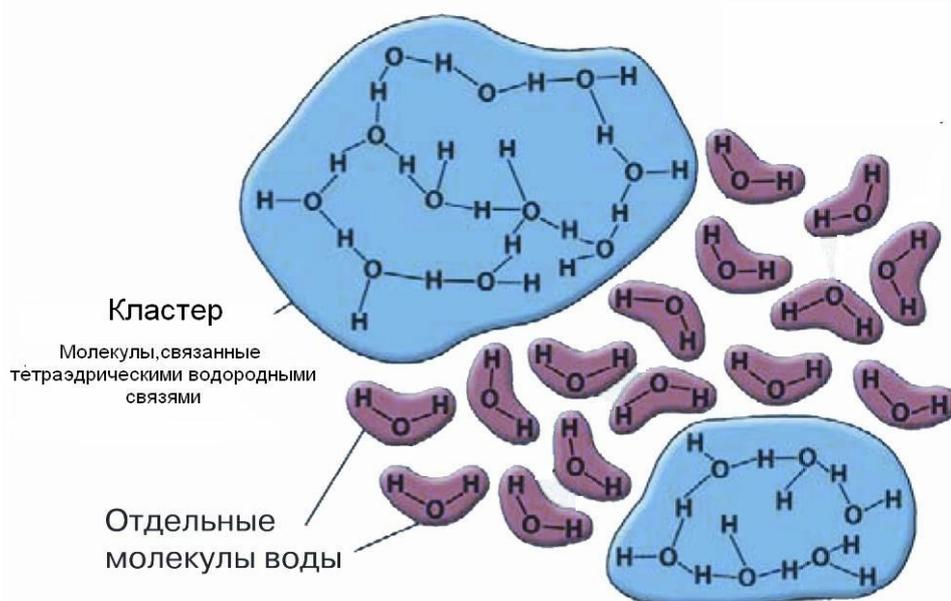


Рис.6. Кластерная модель жидкой воды [20].

С целью объяснения термодинамических аномалий в 90-ых годах были разработана концепция, предполагающая присутствие в жидкой воде двух типов кластеров [21] и существование фазового перехода «жидкость-жидкость» [22]. В модели Робинсона и др. [21, 23] вода описывалась как смесь взаимно конвертирующихся кластеров малой плотности (low-density water, LDW), структурно подобных льду Ih, и высокоплотных кластеров (high-density

water, HDW) с компактной структурой льда II. Модель исходила из того, что при обычных температурах межмолекулярное O---O расстояние во льду Ih составляет 0,45 нм, а во льду II 0,35 нм, а это в точности соответствовало пикам на радиальной корреляционной функции, полученной по данным рентгеновской дифракции. Согласно Робинсону, в переохлажденной воде преобладают группы LDW и, следовательно, при нагреве ее объем сжимается, так что образуется все больше HDW кластеров вплоть до температуры максимальной плотности $\uparrow 4$ C, когда она почти целиком состоит из кластеров типа лед II. Когда температура приближается к 225 К (-48 °C), т.е. в глубоко переохлажденной области, в воде остаются только кластеры со связью типа лёд Ih. Измеренная плотность воды в диапазоне от -30 C (в переохлажденной области) вплоть до 70 C точно следует этой модели.

Двухкластерная модель Робинсона и коллег, крайне интересна, но и не избежала вопросов, оставшихся без ответа. Например, чтобы получить правильные значения плотности воды и необходимое число межмолекулярных связей, требуется значительное давление. Иначе непонятно, как могут сформироваться из кластеров типа лед Ih, существующего при нормальном давлении, кластеры типа лед II, который в равновесных условиях существует при давлениях тысячи атмосфер? (Отметим, что рациональное объяснение происхождения пика 0,35 нм недавно дано В.И. Лобышевым и А.Б. Соловьем [24]). Кроме того, водородные связи в воде непрерывно разрушаются и восстанавливаются в пикосекундном (10^{-12} с) масштабе времени, но столь малое время жизни H-связи в кристаллоподобных кластерах трудно было объяснить.

Иной взгляд на проблему был предложен в 1993 г. в гипотезе о “квантах воды” на основе колец из шести и более водных молекул [25]. Мысль о возможном существовании устойчивых циклических структур в жидкой фазе возникла, вероятно, под влиянием более ранних спектроскопических исследований, установивших присутствие подобных колец в водяном паре [26, 27]. Водородные связи, экспонированные на их поверхности, облегчают, по мысли авторов, соединение таких кольцевых квантов друг с другом и со “свободными” молекулами воды. Непосредственным следствием подобных моделей является вывод, что свободно растущие кристаллы воды, например, снежинки, должны обладать 6-лучевой симметрией.

Сообщения о возможном существовании циклических полимеров воды в специальных условиях становятся в последние годы все более частыми. Например, при растворении в жидком гелии молекулы воды формируют шестичленные кольца (гексамеры), на что указывают спектроскопические данные [28]. Гексамеры особенно интересны, так как они являются строительными блоками обычного льда. Конечно, наибольший интерес

представляет получение прямых свидетельств о реальности такого рода объектов. Недавно такие доказательства были представлены при осаждении молекул воды на поверхность гидрофобных металлов и солей [29].

В этой работе водяной пар осаждался на пластины Cu (111) и Ag (111), охлажденные до 17 К, и образовавшиеся структуры регистрировались с помощью СТМ. Чтобы предотвратить разрушение слабых связей между отдельными молекулами воды в процессе измерений, зондирующий ток был уменьшен до допустимого минимума. Подобранный режим конденсации, удалось получить отчетливое изображение гексамера – плоского нанокристаллика льда из шести соединенных между собой молекул воды (рис. 7). Наблюдались также структуры из семи, восьми и девяти молекул.

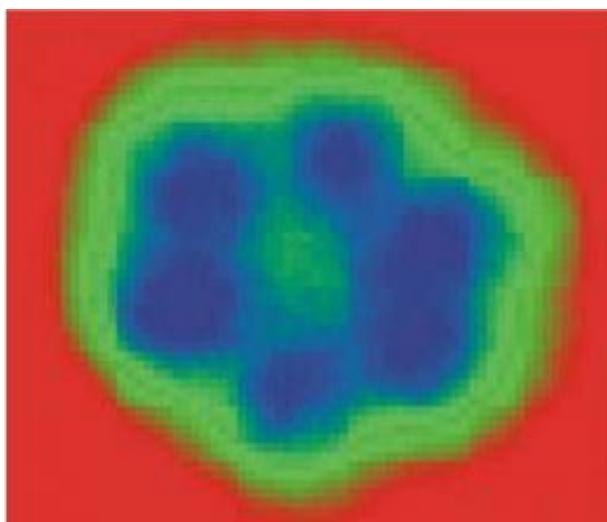


Рис.7. Изображение гексамера воды, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (размер в поперечнике \uparrow 1 нм) [29].

Идентификация структуры рис. 7 как гексамера была дополнительно подтверждена расчетами в рамках теории функционала плотности (ТФП). Расчеты показали, что кластер из 6 молекул H_2O на поверхности как Cu (111), так и Ag (111), принимает самую низкую энергию, если он образует циклический гексамер, в котором каждый из мономеров имеет одну донорную связь и одну акцепторную связь. Было отмечено, что в отличие от кристаллического льда, где энергия связи между всеми молекулами воды одинакова, в нанокластерах, адсорбированных на металле, имеет место чередование «сильных и слабых» водородных связей и, соответственно, чередование меньших и больших расстояний между мономерами. Причиной этому является конкуренция между связыванием молекул со своими соседями и с решеткой металла. Отметим, что на поверхности металлов могут также

образовываться квазиодномерные цепи [30, 31].

4. Структура жидкой воды (современные представления)

Вплоть до конца 20 века основными источниками информации о структуре воды служили данные нейтронной и рентгеновской дифракции, а также комбинационной (рамановской) спектроскопии. Результаты дифракционных измерений позволяют рассчитать функцию радиального распределения плотности (O или H), следовательно, вероятность обнаружения молекул на расстоянии r от некоторой произвольно выбранной молекулы. Для дальнейшего анализа были разработаны компьютерные программы, получившие название методов молекулярной динамики (МД). Типичная постановка МД задачи заключалась в том, чтобы, задав в пространстве случайный ансамбль из N молекул и выбрав подходящие потенциалы межатомных взаимодействий, проследить пошагово эволюцию ансамбля, добиваясь наилучшего согласования с дифракционными данными. Полученные пространственные расположения экстраполировались на реальную структуру воды, использовались при расчете термодинамических параметров и т.д.

Несмотря на растущую производительность компьютеров, подобный подход, основанный на классических представлениях, рано или поздно должен был себя исчерпать хотя бы из-за невозможности учета кооперативных взаимодействий (интерференционных эффектов), присущих воде благодаря водородным связям. Он не позволяет получить надежные данные об угловых корреляциях, которые необходимы для определения локальной геометрии в воде. Структурная информация, извлекаемая из рамановских спектров, опирается на корреляции между значениями частот и длин водородных связей, поэтому также довольно ограничена. (Однако у рамановской спектроскопии имеются дополнительные преимущества в отношении изучения переходных процессов [32, 33]).

Данные о надмолекулярном строении воды, включая информацию о взаимной ориентации молекул, можно получить с помощью рентгеновской спектроскопии, например, путем анализа тонких деталей спектров поглощения вблизи K-края атома кислорода (EXAFS: extended X-ray absorption fine structure [34]); реально это стало работать только недавно, благодаря усовершенствованию синхротронных рентгеновских источников. Кроме того, используются методики эмиссионной спектроскопии, рамановского, комптоновского и малоуглового рассеяния. Собираемая информация соответствует субфемтосекундным временам, т.е. мгновенной картине в масштабах молекулярных движений. Для теоретического анализа экспериментальных данных более адекватной, чем МД, является

теория функционала плотности (ТФП). Яркий пример использования новых методов, позволивший пролить свет на природу Н-связи, упомянут выше. О двух других важнейших исследованиях речь пойдет ниже.

4.1. Как устроена первая координационная сфера

В EXAFS-спектроскопии рентгеновские кванты возбуждают электроны внутренней оболочки атома (в данном случае кислорода) в незаполненные верхние электронные состояния. Вероятности подобных переходов в конденсированной фазе и, следовательно, особенности контура спектра поглощения, сильно зависят от химического окружения. Это позволяет, варьируя энергию квантов, изучать распределение связей $\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$ по длинам и углам со стороны ковалентно связанного водородного атома, т.е. силу двух потенциально донорных Н-связей молекулы. Спектр рамановского рассеяния вблизи К-края атома кислорода также чувствителен к состоянию донорной водородной связи. Оба метода были использованы, чтобы получить статистическую информацию о молекулярной структуре воды в первой координационной сфере [35]. Т.к. время возбуждения гораздо меньше времен колебательных движений в жидкости, рентгеновское зондирование электронной структуры дает информацию о распределении мгновенных конфигураций.

Спектры воды сравнивались со спектрами обычного льда Ih в объеме и вблизи поверхности, результаты анализа использовались для построения, посредством моделирования методом ТФП, расчетных спектров; взаимное согласование экспериментальных и расчетных спектров рассматривалось как подтверждение правильности анализа. В спектрах отчетливо различались три основные области: предкраевая, краевая, и пост-краевая. В спектре льда доминирует по интенсивности область пост-края и слабо выражена краевая область. Спектры воды имеют слабую интенсивность в предкраевой области, сильно выражены в краевой области, и менее интенсивны по сравнению со спектрами объемного льда в области пост-края. Спектры жидкой воды сильно напоминают спектры поверхности льда и отличаются от спектров объема льда. Поскольку ранее было установлено, что большая часть молекул в поверхностном слое льда имеет только одну донорную связь, то было заключено, что в жидкой воде при комнатной температуре преобладают молекулы с одной сильной и одной разорванной или слабой водородно-связанной ОН-группой.

Сравнение рамановских спектров при изменении температуры воды от 25 до 90 °С показывает, что по мере нагрева интенсивности предкраевой и краевой областей

увеличиваются, а пост-краевой уменьшаются, однако все эти изменения малы в сравнении с различиями в спектрах льда и жидкости. Рис. 8 иллюстрирует геометрию первой координационной сферы и критерий оценки степени водородной связи, где r есть расстояние O-O, а ∇ угол между ближайшими H_2O молекулами. В идеальной тетраэдрической координации имеет две донорные (DD) связи, Н-связи молекулы линейны (все $\nabla = 0$, а $r = 0,275$ нм) и в обозначениях рис. 7 ей соответствует конфигурация AA. В конфигурации AB молекула обладает только одной донорной (следовательно, и акцепторной) связью (SD-молекула).

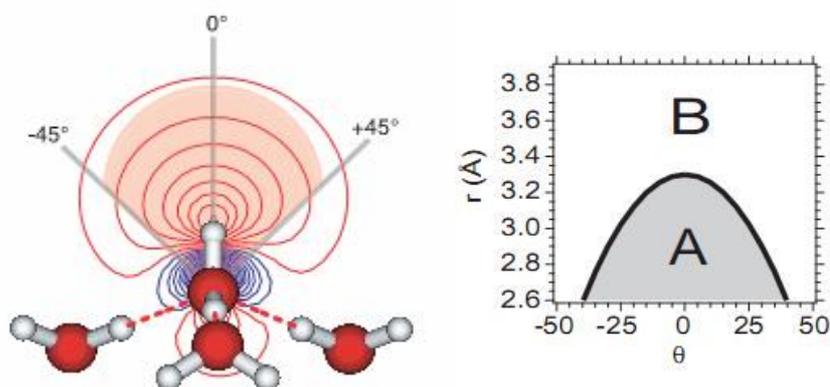


Рис. 8. Базовая геометрическая схема связывания четырех молекул H_2O (слева) с нанесенным на нее контурным графиком типичной незанятой орбитали, порождающей предкраевую область спектра для молекулы с разорванной Н-связью, и кривая $r(\nabla)$ (справа), разделяющая зоны существования и отсутствия донорной связи [35] (пояснения в тексте).

В итоге был сделан вывод, что в жидкой воде распределение молекул по степени координации неравномерно. Большинство молекул (до 80%) имеют две водородные связи - одну сильную донорную и одну сильную акцепторную. Остальные, за небольшим исключением (ND молекулы с полностью разорванными связями), тетраэдрически координированы. По мере нагревания от 25 до 90 °C количество молекул с симметричной DD координацией уменьшается примерно на треть за счет перехода в категорию SD молекул с асимметричной связью.

При усреднении по всем конфигурациям хорошо воспроизводятся радиальные функции распределения, полученные из дифракционных измерений. В них, как отмечалось выше, информация о взаимной ориентации молекул потеряна, но именно на них опирались прежние представления. Поэтому была предпринята дополнительная проверка. Мгновенные картины молекулярных ансамблей, найденные в данной работе, были приняты за исходные, чтобы изучить, во что они трансформируются при анализе МД методами. В

последовательности временных шагов воспроизводились структуры с многократно преувеличенным числом тетраэдрических конфигураций. Спектры, рассчитанные для таких геометрий, сильно отличались от экспериментально зарегистрированных..

Авторы отметили, что число водородных связей в жидкой воде (2,2), намного меньше ожидаемого (3,3), и это, на первый взгляд, входит в противоречие с малой теплотой плавления по сравнению с теплотой сублимации льда. Однако согласно квантово-химическим расчетам, каждая связь в SD конфигурации сильнее средней связи в четырехкратной координации из-за эффектов антикооперативности [36]. Поэтому большое число слабых или разрушенных Н-связей приводит лишь к небольшому изменению энергии. Это согласуется с выводом о преобладании в воде кольцевых структур, сделанном в работах [36, 37]. Авторы заключили, что большинство молекул устроено в виде цепей или колец, погруженных в сетку разупорядоченных кластеров с преимущественно слабыми Н-связями.

Выводы о двух типах локальной организации воды получили поддержку в экспериментах с использованием рентгеновской эмиссионной спектроскопии [38]. Новая концепция резко отличается от традиционных представлений о структуре воды и поэтому не могла не вызвать острых дебатов [39-43]. Критические замечания опираются, главным образом, на то, что «мгновенная» ($< 10^{-15}$ с) структура воды, реконструируемая из рентгеновских спектров, не гарантирует правильного отражения картины в больших временных масштабах ($> 10^{-9}$ с), определяемой МД методами. Недавно выполненный комплексный эксперимент, целью которого было получить или опровергнуть гипотезу о кластерной структуризации воды [44], вероятно, положит конец затянувшейся дискуссии.

4.2. Обнаружение кластеров

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) аналогичен оптическому методу идентификации малых частиц в суспензиях и аэрозолях и наиболее удобен для зондирования наноразмерных флуктуаций плотности в воде [45]. С этой целью в экспериментах [44] использовался рентгеновский пучок с энергией 11,4 кэВ ($\lambda \approx 0,11$ нм). Для определения размера неоднородностей электронной плотности порядка a индикатриса рентгеновского рассеяния должна быть измерена в интервале углов $\theta < \lambda/a$ и затем экстраполирована к $\theta = 0$. В однородной жидкости, например, CCl_4 , индикатриса изменяется монотонно, но в среде с наноразмерными структурными неоднородностями интенсивность рассеяния имеет дополнительный подъем в области малых значений θ . Это проще всего заметить на зависимости т.н. структурного фактора S от вектора рассеяния $Q \approx 4\pi \sin \frac{\theta}{2} / \lambda$ [46]. Данные,

полученные в [44] для воды и CCl_4 показаны на рис. 9.

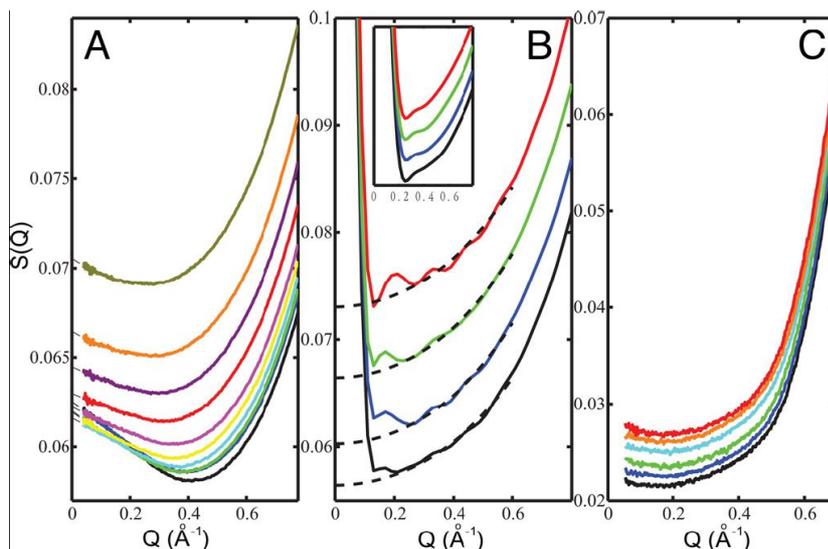


Рис. 9. Результаты измерений малоуглового рентгеновского рассеяния в воде и CCl_4 и сравнение с данными МД моделирования. (А) Экспериментальный (нормализованный) структурный фактор $S(Q)$ для воды. Кривые, снизу вверх, соответствуют увеличению температуры 7, 11, 16, 20, 25, 29, 38, 47, 56 и 74 °С. (В) МД моделирование структурного фактора в H_2O для 5, 25, 47 и 67 °С в выборке из $N = 40\,000$ молекул и счете $t = 300\text{--}440$ ps. На врезке то же, но для $N = 5\,000$, $t = 2$ ns. (С) Экспериментальный структурный фактор $S(Q)$ для CCl_4 при температурах, снизу вверх, 6, 11, 16, 21, 25 и 30 °С [44].

Как видно из рис. 9А, на экспериментальных зависимостях для воды во всем температурном диапазоне от $T_1 = 7$ до $T_{10} = 74$ °С наблюдается отчетливый минимум вблизи $Q = (0.4 - 0.5) \text{ \AA}^{-1}$, что прямо указывает на присутствие неоднородностей плотности. По мере снижения температуры они выделяются резче, так как амплитуда наблюдаемых флуктуаций возрастает. Это отличает воду от «нормальных» жидкостей, подобных CCl_4 , где тепловые флуктуации с охлаждением уменьшаются. Воспроизвести минимум на зависимости $S(Q)$ для воды посредством МД моделирования не удастся (рис. 8В), зато МД картина хорошо воспроизводит свойства CCl_4 (см. рис. 9С). Таким образом, моделирование воды стандартными МД методами фактически воспроизводит картину, сходную с температурным поведением типичной нормальной жидкости.

Посредством экстраполяции определены значения $S_i(0) \approx f(T_i)$ (см. рис. 9А), связанные, в свою очередь, с изотермической сжимаемостью κ_T термодинамическим соотношением [47]:

$$S(0) \approx kTn\kappa_T,$$

где n есть молекулярная числовая плотность. Рассчитанные таким образом значения $\kappa_T(T_i)$ вместе с экспериментальной кривой, известной из измерений скорости звука в воде [48], показаны на рис. 10. Обе зависимости замечательно совпадают, и это, указывают авторы, подтверждает как качество полученных данных, так и связь неоднородностей плотности с

флуктуациями Н-связной сети.

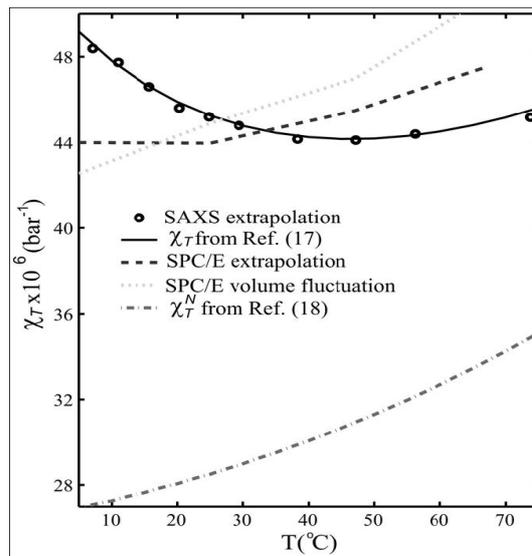


Рис. 10. Изотермическая сжимаемость как функция температуры. Точки получены экстраполяцией $S(Q)$ к $S(Q=0)$ [44], сплошная кривая – $\chi_T(T)$ из работы [48]. (Пунктирные кривые вверх – расчеты МД методами для воды, внизу – то же для «нормальной» жидкости).

Для выяснения дальнейших деталей в той же работе были дополнительно применены методы рентгеновского поглощения (EXAFS), рентгеновского рамановского рассеяния, рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Теоретический анализ данных проводился с помощью ТФП. В результате было установлено, что контраст, наблюдаемый в картине рассеяния, обусловлен флуктуациями, связанными с сосуществованием в воде неоднородностей двух типов, большей и меньшей плотности, и примерно одинакового размера 1-2 нм.

Неоднородности меньшей плотности были идентифицированы как структуры из тетраэдрически связанных молекул (низкоплотные кластеры, НПК), а неоднородности большей плотности (высокоплотные кластеры, ВПК) как кластеры с нарушенными водородными связями. Нарушения связей в ВПК нарастают с повышением температуры, в то время как тетраэдрическая координация в НПК сохраняется, а их размер уменьшается незначительно. Отношение интенсивности линий в спектрах рентгеновской эмиссии, соответствующих ВПК и НПК, зависит от температуры и при 25 $^{\circ}\text{C}$ составляет примерно 2,5:1.

Авторы заключили, что НПК отвечает низкой энергии и низкой энтропии, а ВПК – высокая энергия и высокая энтропия, так что, в целом, между ними существует флуктуирующее равновесие, подчиненное противоположным требованиям минимизации энтальпии (сильные водородно-связанные соседи) и максимизации энтропии (нарушенные Н-

связи). При этом было подчеркнуто, что структурные детали кластеров пока не определены.

Результаты этой многогранной и изящной работы коллектива ученых из 8 научных учреждений трех стран, выполненной под руководством А. Нильсона, оказались столь неожиданными и убедительными, что до сих пор (март 2011) никто не решается публично их комментировать. На качественном уровне их можно согласовать с гипотезой о существовании фазового перехода первого рода между ассоциатами высокой и низкой плотности [22], хотя влияние второй критической точки на расширение области флуктуации плотности кажется чрезмерным. Если такое предположение удастся надежно подтвердить, то структурная кинетика воды получит простое объяснение: при повышенных температурах равновесие в ней смещено в сторону доминирования ассоциатов с нарушенными Н-связями, в то время как льдоподобные кластеры преобладают при низких температурах. Это, по-видимому, можно также согласовать с данными инфракрасной рамановской спектроскопии [33].

Заключение

120 лет назад Рентген высказал идею структурной гетерогенности жидкой воды, но спустя сорок лет Бернал и Фаулер противопоставили ей альтернативную гипотезу воды как трехмерной сетки водородных связей, искаженной по отношению к решетке гексагонального льда. С тех пор оба подхода сосуществовали, хотя сторонники первого из них, начиная с 70-х годов, оказались в явном меньшинстве. Причиной тому стало бурное развитие компьютерного моделирования воды методами молекулярной динамики, принципы которой органично сочетаются с концепцией Бернала и Фаулера. Авторитет подобных методов настолько возрос, что появился термин «стандартная модель» для жидкой воды [42].

Хотя публичных признаний в том пока нет, но точка зрения Рентгена, по-видимому, побеждает. Курьезно, что решающие доказательства пришли из экспериментов по зондированию воды рентгеновскими пучками. Структура воды явно неоднородна: число водородных связей, образуемых ее типичной молекулой, значительно меньше, чем ранее предполагалось, но они более сильные и имеют бимодальное распределение [35]. В надмолекулярном аспекте, вода есть флуктуирующая смесь кластеров (1-2 нм) двух типов, в одном из которых молекулы связаны друг с другом как во льду, а в другом связи нарушены, благодаря чему кластеры более плотные [44].

С получением этих важных свидетельств развитие науки о воде, вероятно, ускорится. Одним из самых серьезных вызовов, на наш взгляд, является вопрос: что вынуждает воду распадаться на кластеры? В этой связи многим кажется перспективной гипотеза о второй

критической точке [22], выдвинутая вскоре после открытия фазового перехода первого рода между двумя модификациями аморфного льда [49]. Две структурные единицы воды могли бы быть аналогами низкоплотного и высокоплотного аморфного льда, что косвенно подкрепляются результатами экспериментального изучения сверхохлажденной воды [50] и близко к идеям, которые развивались под руководством Робинсона [23].

Все же не исключено, что вода преподнесет нам еще не один сюрприз. Практически не изучено влияние на ее структуру растворенных атмосферных газов, хотя оно, по-видимому, значительно. Это следует из сообщения, что по мере нагревания от 20 до 40 °С электропроводность воды испытывает серии скачков в узких температурных интервалах, часть которых связана с присутствием азота, а часть – с присутствием кислорода [51]. Интерпретированные как структурные переходы в гидратных слоях вокруг молекул данных газов, они аналогичны фазовым переходам в комплексах «белок-вода» [52]; факт наблюдения скачков указывает на достаточно сложное строение этих слоев. Отсюда следует, что растворенный газ может индуцировать образование кластеров нового типа. Другой интригующей проблемой является роль, которую в структурировании воды играют ее ядерные орто и пара спин-изомеры [53]. Насколько эти направления исследований окажутся действительно плодотворными, покажет будущее.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-02-90301-Вьет_а.

Литература

1. M. Chaplin. Water structure and science. www.btinternet.com/~martin.chaplin/index.
2. W.C. Röntgen. Ueber die constitution des flüssigen wassers. Ann. d. Phys. u. Chem. N.F., XLV,91-97 (1891).
3. Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1945.
4. J.A. Barker, R.O. Watts. Structure of water; A Monte Carlo calculation. Chem.Phys. Lett., 3, 144-145 (1969).
5. G.G. Malenkov. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties. J. Phys.: Condens. Matter, 21, 283101 (2009).
6. Г.Н. Саркисов. Структурные модели воды. УФН, 176, 833-845 (2006).
7. N. A. Chumaevskii, M. N. Rodnikova. Some peculiarities of liquid water structure. J. Mol. Liq., 106, 167-177 (2003).
8. L. Pauling, The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. J. Am. Chem. Soc., 57, 2680-2684(1935).

9. E.D. Isaacs, A. Shukla, P.M. Platzman, D.R. Hamann, B. Barbiellini, C.A. Tulk. Covalency of the hydrogen bond in ice: a direct X-ray measurement. *Phys. Rev. Lett.*, 82(3), 600-603 (1999).
10. E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini and C. A. Tulk. Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice, *J. Phys. Chem. Solids*. 61, 403-406 (2000).
11. B. Barbiellini, A. Shukla. Ab initio calculations of the hydrogen bond. *Phys. Rev.*, B 66, 235101 (2002).
12. <http://www.iupac.org/web/ins/2004-026-2-100>.
13. C. Swarbrick, B. L. Rogers, N. R. Champness, P. H. Beton. Hydrogen-bonded PTCDA–melamine networks and mixed phases. *J. Phys. Chem. B*, 110, 6110–6114 (2006).
14. J. Chen, I. Ratera, J. Y. Park, M. Salmeron. Velocity dependence of friction and hydrogen bonding effects. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 236102 (2006).
15. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 180 с.
16. L. Pauling The structure of water. In: *Hydrogen bonding*, Ed. D. Hadzi, H. W. Thompson, Pergamon Press, London, 1959, pp 1-6.
17. H.S. Frank, W.Y. Wen. Structural aspects of ion-solvent interaction aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss Faraday Soc.*, 24, 133-140 (1957).
18. G. Nemethy, H.A. Scheraga. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 36, 3382-3400 (1962).
19. G. Nemethy, H.A. Scheraga. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. II. Model for the thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 36, 3401-3417 (1962).
20. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Vol 1, 2nd edn., Plenum Press, New York, 1998.
21. H. Yao, J. Lee, G. W. Robinson. Water structure affected by a weak base. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5698–5700 (1990).
22. P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley. Phase-behavior of metastable water. *Nature*, 360, 324–328 (1992).
23. J. Urquidi, S. Singh, C.H. Cho, G.W. Robinson. Origin of temperature and pressure effects on the radial distribution function of water. *Phys. Rev. Lett.*, 83, 2348-2350 (1999).
24. А.Б. Соловей, В.И. Лобышев. Промежуточный максимум на кривой радиального

распределения воды и его связь с топологией сетки водородных связей в жидкой воде. Ж. физ. химии, 80,1778-1783 (2006).

25. C.J. Tsai, K.D. Jordan. Theoretical study of small water clusters: low-energy fused cubic structures for $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 8, 12, 16$, and 20 . J. Phys. Chem., 97, 5208-5210 (1993).

26. T.R. Dyke, J.S. Muentzer. Molecular beam electric deflection studies of water polymers. J. Chem. Phys., 57, 5011-5012 (1972).

27. B.D. Kay, A.W. Castleman Jr. Molecular beam electric deflection study of the hydrogen-bonded water, methanol, and ethanol clusters $(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{CH}_3\text{OH})_N$, and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_N$. J. Phys. Chem., 89, 4867-4868 (1985).

28. K. Nauta, R.E. Miller. Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: The smallest piece of ice. Science, 287, 293-295 (2000).

29. A. Michaelides, K. Morgenstern. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. Nature Mater., 6, 597-601 (2007).

30. T. Yamada, S. Tamamori, H. Okuyama, T. Aruga. Anisotropic water chain growth on Cu(110) observed with scanning tunneling microscopy. Phys. Rev. Lett. 96, 036105 (2006).

31. J. Carrasco, A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval, A. Hodgson. A one-dimensional ice structure built from pentagons. Nature Mater., 8, 427-431 (2009).

32. S.M. Pershin, Harmonic oscillations of the concentration of h-bonds in liquid water. Laser Physics, 16, 1184-1190 (2006).

33. С.М. Першин, А.Ф. Бункин, В.А. Лукьянченко. Эволюция спектральной компоненты льда в ОН-полосе воды при температуре 13-99 °С. Квант. электроника, 41, 1146-1148 (2011).

34. J. Stöhr. NEXAFS Spectroscopy. Berlin, Springer-Verlag, 1992.

35. Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L.Å. Naslund, T.K. Hirsch, L. Ojamae, P. Glatze, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson. The structure of the first coordination shell in liquid water. Science, 304, 995-999 (2004).

36. F. Weinhold. Quantum cluster equilibrium theory of liquids: Illustrative application to water. J. Chem. Phys., 109, 373-384 (1998).

37. R. Ludwig. Water: from clusters to the bulk. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 40, 1808-1827 (2001).

38. T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs. Chem. Phys. Lett., 460, 387-400 (2008).

39. A.K. Soper. An asymmetric model for water structure. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, S3273–S3282 (2005).
40. T. Head-Gordon, M.E. Johnson. Tetrahedral structure or chains for liquid water. *PNAS*, 103, 7973–7977 (2006).
41. M. Leetmaa, M. Ljungberg, H. Ogasawara, M. Odelius, L.-Å. Näslund, A. Nilsson, L.G.M. Pettersson. Are recent water models obtained by fitting diffraction data consistent with infrared/Raman and x-ray absorption spectra? *J. Chem. Phys.*, 125, 244510 (2006).
42. D. Prendergast, G. Galli. X-ray absorption spectra for liquid water from first principles calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 215502 (2006).
43. G.N.I. Clark, G.L. Hura, J. Teixeira, A.K. Soper, T. Head-Gordon. Small-angle scattering and the structure of ambient liquid water. *PNAS*, 107, 14003-14007 (2010).
44. C. Huang, K.T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T.M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamae, A.P. Lyubartsev, S. Shin, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. *PNAS*, 106, 15214–15218 (2009).
45. I.L. Smolsky, et al. Biological small angle X-ray scattering facility at Stanford Synchrotron Radiation Laboratory. *J. Appl. Cryst.* 40, 453–458 (2007).
46. M.H.J. Koch, P. Vachette, D.I. Svergun. Small-angle scattering: A view on the properties, structures and structural changes of biological macromolecules in solutions. *Quart. Rev. BioPhys.*, 36, 147–227 (2003).
47. R.W. Hendrick, P.G. Mardon, L.B. Shaffer. X-Ray zero-angle scattering cross-section of water. *J. Chem. Phys.*, 61, 319–322 (1974).
48. G.S. Kell. Isothermal compressibility of liquid water at 1 atm. *J. Chem. Eng. Data*, 15, 119–122 (1970).
49. O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature*, 314, 76-78 (1985).
50. H. Kanno, K. Miyata. The location of the second critical point of water. *Chem. Phys. Lett.*, 422, 507-512 (2006).
51. Г.М. Мантрова. Температуры структурных переходов в воде с растворенным воздухом. *Биомед. радиоэлектроника*, № 7, 58-59 (1999).
52. С.Д. Захаров, А.В. Иванов, Е.Б. Вольф, В.П. Данилов, Т.М. Мурина, К.Т. Нгуен, Е.Г. Новиков, Н.А. Панасенко, С.Н. Перов, С.А. Скопинов, Ю.П. Тимофеев. Структурные перестройки в водной фазе клеточных суспензий и белковых растворов при светоокислородном эффекте. *Квантовая электроника*, т. 33, 149 - 162 (2003).

53. A. F. Bunkin, S. M. Pershin. Observation of rotational resonances of ortho and para spin isomers of the H₂O molecule in hexagonal ice using four-photon laser spectroscopy. *Phys. Wave Phenom.*, 18, 237–239 (2010).