

Структурные модели воды, описывающие циклические нанокластеры

© *Игнатов И., Мосин О.В.*

Доктор наук, проф. **И. Игнатов** (Болгария)

к.х.н. **О.В. Мосин** (Россия)

Контакт с автором: mosin-oleg@yandex.ru

Аннотация. Сообщается об исследованиях наноструктуры межмолекулярных циклических ассоциатов воды (кластеров) с общей формулой $(\text{H}_2\text{O})_n$ и их кластерных ионов – $[(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ и $[(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ с помощью компьютерного моделирования и методов ДЕНС, ^1H -ЯМР, ИК-спектроскопии, Рамановского, комптоновского рассеяния, EXAFS-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Даны теоретические расчеты полиэдрических нанокластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 3-20$. Рассмотрены основные существующие структурные модели, описывающие нанокластеры воды. Рассчитана средняя энергия водородных связей в процессе формирования кластеров воды, которая составляет $-0,1067 \pm 0,0011$ эВ. Показано, что кластеры, образованные из молекул тяжелой воды ($^2\text{H}_2\text{O}$) являются более стабильными, чем протонированные кластеры из обычных молекул воды из-за изотопных эффектов дейтерия.

Ключевые слова: водородная связь, вода, наноструктура, нанокластеры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вода по аномальным физико-химическим свойствам превосходит все природные вещества. Она играет важную роль в различных биохимических и метаболических процессах и является универсальным растворителем и реагентом для многих химических реакций (гидролиз, окислительно-

восстановительные реакции и др.). Вода обладает амфотерными свойствами, обусловленными способностью воды к ионизации и может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания в химических реакциях обмена и гидролиза.

Современная наука подтвердила роль воды как универсального компонента для поддержания жизни, определяющего структуру и свойства множества объектов живой и неживой природы.

Развитие молекулярных и структурно-химических представлений в последнее время позволило дать объяснение способности молекул воды образовывать водородные связи со многими химическими соединениями. Стала проясняться также роль связанной воды в формировании гидратированных веществ и ионов и их физико-химических свойств и взаимодействий. Большой научно-практический интерес имеет проблема наноструктуры воды и вопрос существования в воде особых надмолекулярных циклических структур – кластеров, рассчитанных с помощью численных методов ЭВМ. Данная статья посвящена изучению и математическому моделированию наноструктуры воды и циклических нанокластеров.

2. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ЖИДКОСТЯХ И КРИСТАЛЛАХ

Особенности химического строения молекулы воды и слабые связи, обусловленные электростатическими силами и донорно-акцепторными взаимодействиями между соседними атомами водорода и кислорода в молекулах воды создают благоприятные возможности для образования направленных межмолекулярных водородных связей (O–H...O) с соседними молекулами H₂O, связывающие их в отдельные межмолекулярные ассоциаты, состав которых выражается общей формулой (H₂O)_n, где n = 3–20 [1]. Водородная связь имеет важное значение в химии межмолекулярных взаимодействий и обусловлена слабыми

электростатическими силами и донорно-акцепторными взаимодействиями с переносом заряда [2]. Она возникает при взаимодействии электронодефицитными электронами атома водорода одной молекулы H_2O с не поделенной электронной парой атома кислорода соседней молекулы H_2O ; структура такой связи может быть представлена следующим образом: $\text{O}\cdots\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$. В результате электрон атома водорода из-за его относительно слабой связи с протоном, легко смещается к электроотрицательному атому кислорода. На атоме O с повышенной электроотрицательностью возникает частичный отрицательный заряд δ^- , а на атоме H – положительный δ^+ , химическая связь при этом поляризуется: $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. В этом процессе протон почти оголяется, и за счет сил электростатического притяжения создаются условия для сближения атомов $\text{O}\cdots\text{O}$ или $\text{O}\cdots\text{H}$, что приводит к реакции обмена протона $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O} \leftrightarrow \text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$. Несмотря на то, что в значительной мере это взаимодействие компенсируется взаимным отталкиванием электронов и ядер молекул; результирующий эффект электростатических сил и донорно-акцепторных взаимодействий для воды достигает 5–10 ккал на моль вещества. Объясняется это незначительным атомным радиусом водорода и отсутствием внутренних электронных оболочек, благодаря чему соседняя молекула получает возможность подойти к атому водорода на очень близкое расстояние, не испытывая сильного электростатического отталкивания.

Молекула H_2O имеет четыре центра образования водородной связи – два некомпенсированных положительных заряда у атомов водорода и два отрицательных заряда на атоме кислорода. Их взаимное расположение характеризуется от направления из центра правильного тетраэдра (ядро атома кислорода) на его вершины. Это позволяет молекуле воды образовывать в конденсированном состоянии до 4-х классических водородных связей, две из которых донорные, а две – акцепторные связи [3].

Водородная связь согласно правилам Бернала-Фаулера [4] характеризуется следующими параметрами:

- Атом кислорода каждой молекулы H_2O связан с четырьмя соседними атомами водорода: с двумя атомами водорода ковалентной связью, с двумя соседними – посредством водородных связей (как это имеет место в кристаллической структуре льда природной конфигурации);

- На линии кислород – кислород может располагаться только один протон H^+ ;

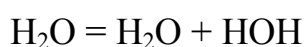
- Протон, участвующий в образовании водородной связи и находящийся между атомами кислорода имеет два равновесных положения и может находиться как вблизи своего атома кислорода на расстоянии приблизительно 1 \AA , так и вблизи соседнего атома кислорода на расстоянии $1,7 \text{ \AA}$, т.е. наряду с обычным димером $\text{HO}-\text{H}\dots\text{OH}_2$ стабильной является также и ионная пара $\text{HO}\dots\text{H}-\text{OH}_2$. Состояние “протон около соседнего кислорода” характерно для границы раздела фаз, т.е. вблизи поверхности вода–твердое тело или вода–газ.

- Пространственная связь тройки $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, где чертой обозначена ковалентная связь, а точками – водородная обладает пространственной направленностью от электронодефицитного атома водорода к электроноизбыточному атому кислорода.

Отличительной особенностью водородной связи является сравнительно низкая прочность; она в 5–10 раз слабее химической ковалентной связи [5]. По энергии водородная связь занимает промежуточное положение между химическими связями и межмолекулярными Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, удерживающими молекулы в твердой или жидкой фазе. Энергия водородной связи составляет 5–10 ккал/моль, в то время как энергия ковалентной связи OH связи в воде – 109 ккал/моль [6]. Величины средней энергии ($\Delta E_{\text{H}\dots\text{O}}$) водородных $\text{H}\dots\text{O}$ -связей между молекулами H_2O составляют $-0,1067 \pm 0,0011 \text{ эВ}$ [7]. При изменении температуры воды средняя энергия водородных $\text{H}\dots\text{O}$ связей в ассоциатах молекул H_2O

изменяется. Поэтому, водородные связи в жидком состоянии относительно слабы и неустойчивы: они могут легко возникать и исчезать в результате тепловых флуктуаций [8].

Другое важное свойство водородной связи – кооперативность взаимодействия. Образование одной водородной связи способствует образованию следующей водородной связи, которая, в свою очередь, способствует образованию следующей водородной связи и т.д. Молекулы воды в жидком состоянии в нормальных условиях (1 атм, 22 °С) подвижны и способны совершать колебательные движения, вращения вокруг своей оси, а также хаотические и направленные перемещения, за счет чего отдельные молекулы могут “перескакивать” из одного места в другое в объеме воды за счет кооперативных взаимодействий. В результате в водных растворах возможен аутопротолиз, т. е. отрыв протона H^+ от одной молекулы воды с последующим перемещением и присоединением H^+ к соседней молекуле H_2O с образованием ионов гидроксония состава: H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ и др. Это приводит к тому, что вода должна рассматриваться как ассоциированная жидкость из совокупности молекул H_2O , соединённых водородными связями и слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами, основанными на диполь-дипольных взаимодействиях [9]. Примером подобного ассоциата является димер воды:



Водородные связи легко разрушаются и быстро образуются вновь, что делает структуру воды непостоянной и изменчивой во времени [10]. Этот процесс приводит к неоднородностям в структуре воды, характеризующую воду как ассоциированную неоднородную 2-х фазовую жидкость с ближним порядком, т. е. упорядоченностью во взаимном расположении атомов и молекул, которая повторяется на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между атомами. Жидкость в отличие от твердого тела

является динамической системой: атомы, ионы или молекулы, сохраняя ближний порядок во взаимном расположении, участвуют в тепловом движении, характер которого гораздо более сложный, чем в кристаллах. Беспорядочное движение молекул жидкости приводит к непрерывному изменению расстояний между ними. Статистический характер упорядоченного расположения молекул жидкости приводит к флуктуациям – непрерывно происходящим отклонениям не только от средней плотности, но и от средней ориентации, так как молекулы жидкости способны образовывать группы, в которых преобладает определенная ориентация. При этом, чем меньше величина этих отклонений, тем чаще они встречаются.

Водородные связи пространственно ориентированы. Поскольку каждая молекула H_2O имеет четыре центра образования водородной связи (две не поделенные электронные пары у атома кислорода и два некомпенсированных положительных заряда у атомов водорода), одна молекула H_2O в конденсированном состоянии способна образовывать водородные связи с четырьмя молекулами H_2O , что приводит к возникновению тетраэдрической кристаллической структуры.

В настоящее время известно 14 кристаллических модификаций льда, каждая из которых обладает собственной структурой (таблица). Кристаллы всех модификаций льда построены из молекул H_2O , соединённых водородными связями в трехмерный каркас, состоящий из отдельных тетраэдров, образованных четырьмя молекулами воды. Наиболее изученным является лед природной конфигурации I_h [11]. В кристаллической структуре природного льда I_h водородные связи направлены к вершинам тетраэдра под строго определенными углами, равными $109^\circ 28'$ (в жидкой воде этот угол равен $104^\circ 5'$). В структурах льда I_c , VII и VIII этот тетраэдр приближается к правильному тетраэдру. В структурах льда II, III, V и VI структуры тетраэдра заметно искажены. В структурах льда VI, VII и VIII выделяют 2 взаимоперекрещивающиеся

системы водородных связей. В центре тетраэдра находится атом кислорода, в двух вершинах – по атому водорода, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины тетраэдра занимают пары валентных электронов кислорода, которые участвуют в образовании 2-х водородных связей с атомами водорода соседних молекул H_2O . Каркас из водородных связей располагает молекулы H_2O в виде пространственной гексагональной сетки с полыми внутренними каналами. В узлах этой сетки атомы кислорода выстроены упорядоченно, образуя правильные шестиугольники, а атомы водорода занимают различные положения вдоль связей.

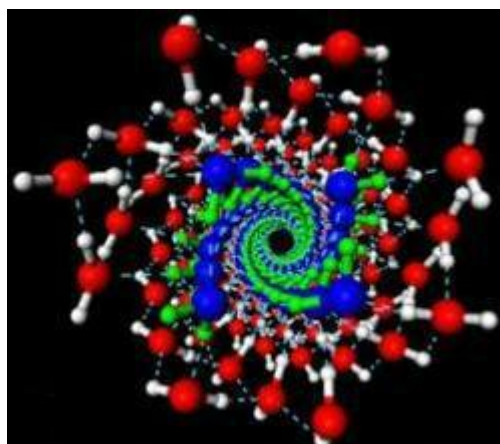
Таблица

Кристаллические модификации льда и элементы их структуры

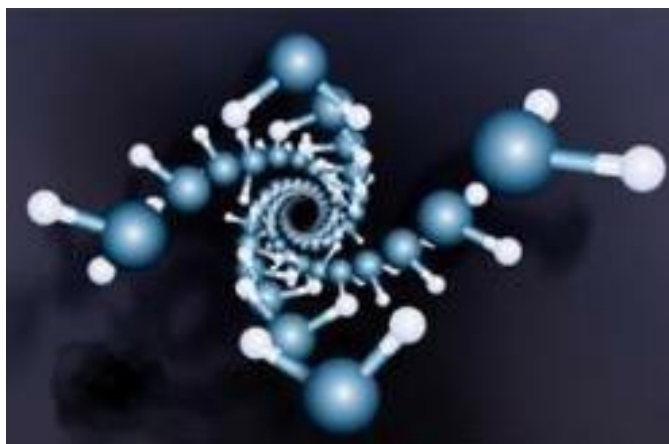
Модификация	Кристаллическая структура	Длины водородных связей, Å	Углы Н–О–Н в тетраэдрах, °
I _h	Гексагональная	2,76	109,5
I _c	Кубическая	2,76	109,5
II	Тригональная	2,75–2,84	80–128
III	Тетрагональная	2,76–2,8	87–141
IV	Ромбическая	2,78–2,88	70,1–109
V	Моноклинная	2,76–2,87	84–135
VI	Тетрагональная	2,79–2,82	76–128
VII	Кубическая	2,86	109,5
VIII	Кубическая	2,86	109,5
IX	Тетрагональная	2,76–2,8	87–141
X	Кубическая	2,78	109,5
XI	Гексагональная	4,50	90
XII	Тетрагональная	4,01	90

XIII	Моноклинная	7,47	90–109,7
XIV	Ромбическая	4,08	90

Как показало компьютерное моделирование, при высоком давлении и низких температурах молекулы воды образуют в углеродных нанотрубках кристаллические наноструктуры наподобие двойной спирали ДНК [12]. Для этого вода в модельном эксперименте помещалась в углеродные нанотрубки диаметром 1,35–1,90 нм и замерзала под давлением 10–40000 атм и температуре -23 °С. В данных условиях водородные связи в кристалле льда деформируются, что приводит к образованию спирали с двойной стенкой. Внутренняя стенка этой структуры является скрученной вчетверо спиралью, а внешняя состоит из четырёх двойных спиралей, напоминающих спираль молекулы ДНК (рис. 1).



a)



б)

Рис. 1. Кристаллические наноструктуры воды в углеродных нанотрубках по данным компьютерного моделирования [12] (диаметр нанотрубки 1,35–1,90 нм; давление 10–40000 атм; температура -23 °С): а) – общий вид структуры кристаллической воды в нанотрубках; б) – внутренняя стенка структуры воды.

Сообщения о возможном существовании циклических ассоциатов воды в специальных условиях становятся за последнее время все более частыми в научной литературе [13]. Например, при замораживании молекул воды до 17 К на гидрофобных поверхностях металлов Cu и Ag и их солей методом сканирующей туннельной микроскопии удалось получить изображение гексамера – плоского нанокристалла льда, состоящего из шести соединенных между собой молекул воды.

3. СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ ВОДЫ

Существуют несколько групп математических моделей, описывающих наноструктуру жидкостей – микрокристаллические, квазикристаллические, фрактальные и фрактально-клатратные модели. Микрокристаллическая модель Дж. Бернала и П. Фаулера предполагает, что в жидкости существуют группы молекул – микрокристаллы, содержащие несколько десятков или сотен молекул [14]. Внутри каждого микрокристалла в точности сохраняется порядок твердого тела. Поскольку вода плотнее льда, предполагается, что молекулы в ней расположены не так, как во льду, а подобно атомам кремния в минерале тридимите или в более плотной модификации. Увеличение плотности воды при нагревании от 0 до 3,98 °С объясняется присутствием при низкой температуре тридимитовой компоненты.

Согласно кинетической теории жидкости Я.И. Френкеля структурные свойства жидкостей связаны с особенностями теплового движения их молекул. Тепловое движение молекул воды описывается двумя параметрами: периодом колебаний молекулы около положения равновесия и временем “оседлой жизни”, т. е. временем колебаний около одного определенного положения равновесия [15]. Среднее время “оседлой жизни”

τ молекулы, в течение которого молекулы воды сохраняют неизменную равновесную ориентацию называется временем релаксации τ :

$$\tau = \tau_0 \times e^{W/RT},$$

где τ_0 – средний период колебаний молекулы около положения равновесия (сек), W – величина барьера потенциальной энергии, отделяющего друг от друга два соседние положения равновесия (Дж), R – постоянная Больцмана (Дж/К), T – абсолютная температура (К).

Время релаксации составляет при комнатной температуре 10^{-11} сек. Время одного колебания молекул воды значительно меньше – 10^{-12} – 10^{-13} сек. Поэтому каждая молекула воды совершает около 100 колебаний относительно одного и того же положения равновесия, прежде чем сменить свое место. Благодаря тепловым флуктуациям молекула воды в течение времени “оседлой жизни” колеблется в положении равновесия, совершая колебательные движения, а затем перескакивает на другое место, имея тем самым возможность перемещаться по всему объему жидкости, что объясняет высокую текучесть воды. С повышением температуры время “оседлой жизни” молекул воды уменьшается, что приближает структуру воды к газу, в котором преобладают поступательные и вращательные движения молекул. Тепловое движение молекул воды приводит к непрерывному изменению расстояний между ними, что приводит к флуктуациям – непрерывно происходящим отклонениям не только от средней плотности, но и от средней ориентации, так как молекулы воды способны образовывать группы, в которых преобладает определенная ориентация. При попытке изменить объем воды (даже на малую величину) начинается деформация самих молекул воды, находящихся друг возле друга на расстояниях соизмеримых с размерами самих молекул, для чего нужны очень большие силы. Этим объясняется малая сжимаемость воды. При

плавлении льда происходит ослабление и деформация водородных связей, что делает воду более плотной, чем лед. При температуре 3,98 °С наступает аномальное состояние воды, когда квазикристаллическая фаза максимально уплотнена за счет некоторого заполнения пустот каркаса льда молекулами воды. По мере повышения температуры и увеличения энергии теплового движения молекул воды происходит постепенный распад ассоциативных образований и частичный разрыв водородных связей с нарастающим уменьшением времени “оседлой жизни” каждой молекулы воды в ассоциатах.

Квазикристаллическая модель [16] предполагает, что относительное расположение частиц в жидкости приближается к существующему расположению в кристалле; отступление от правильности увеличивается с расстоянием по мере удаления от исходной молекулы – на большом расстоянии не наблюдается правильности в расположении молекул. Каждая молекула воды окружена соседними молекулами воды, которые располагаются вокруг нее почти так же, как и в кристалле льда. Однако во втором слое появляются отклонения от упорядоченности, увеличивающиеся по мере отдаления от исходной молекулы. Изучение рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях, состоящих из многоатомных молекул, показало не только упорядоченное расположение молекул, но и закономерность во взаимной ориентации частиц. Эта ориентация усиливается для полярных молекул и если проявляется действие водородной связи.

“Фрактальные” модели рассматривают воду как сложную динамическую систему, состоящую из замкнутых пространственных ассоциатов – нанокластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ и кластерных ионов $[(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ и $[(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, в основе молекулярной структуры которых лежит объемный скелет (ячейка) из отдельных молекул воды, объединенных с друг другом в многомолекулярный ассоциат наподобие клатрата (аналогично газогидратам), имеющий форму правильного полиэдра [17]. С

геометрической точки зрения такая модель кластера не представляет наиболее плотную упаковку шаров. Пентагональная упаковка шаров, изображенная на рис. 2б, является более плотной, чем шаровая модель на рис. 2а (ее плотность составляет 72 %).

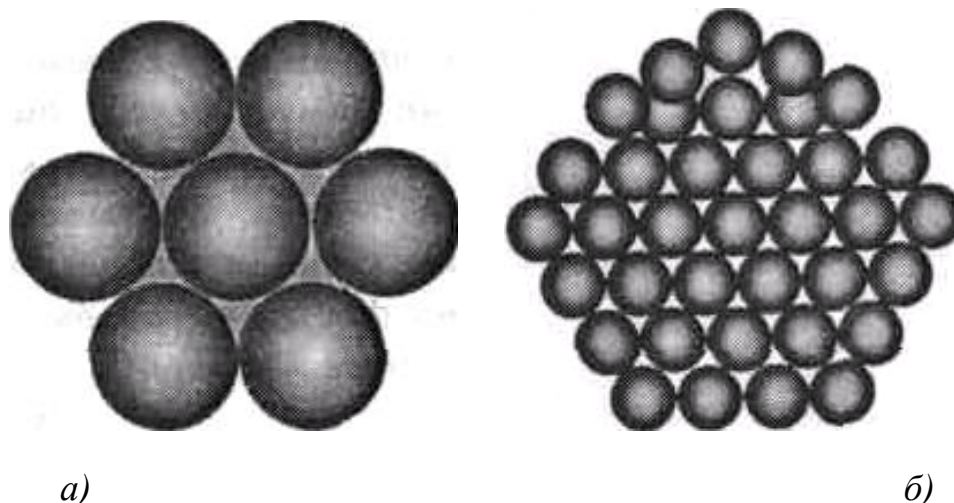
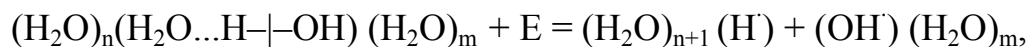


Рис. 2. Шаровая (а) и пентагональная (б) упаковка шаров (молекул воды) в нанокластерах.

В 1957 г. С. Фрэнк и У. Уэн предложили модель воды, предусматривающую произвольные образования из ассоциатов воды – “мерцающих кластеров”, находящихся в динамическом равновесии со свободными молекулами воды [18]. Водородные связи в воде непрерывно образуются и рвутся; эти процессы протекают кооперативно в пределах короткоживущих ассоциативных групп молекул воды, времена жизни которых по расчетам составляют от 10^{-10} до 10^{-11} сек.

В 1990 г. Г. А. Домрачев и Д. А. Селивановский сформулировали гипотезу о существовании механохимических реакций ионизации и диссоциации воды [19]. Вода рассматривалась как динамически нестабильный квазиполимер состава $(\text{H}_2\text{O})_n$ с частично ковалентной на 10 % водородной связью. По аналогии с механохимическими реакциями в полимерах, при механических воздействиях на воду поглощенная водой энергия, необходимая для разрыва Н–ОН, локализуется в микромасштабной области структуры жидкой воды.

Реакция разрыва Н–ОН связи в ассоциатах воды обозначается следующим уравнением:



где E – энергия ковалентной Н–ОН связи, 460 кДж/моль;

точка “|” обозначает не спаренный электрон.

Разрывы ковалентной Н–ОН связи сопровождаются либо образованием новых беспорядочных связей между “обрывками” исходных молекул, приводящие к образованию областей флуктуаций с различной плотностью, что наблюдается в водных растворах.

Другое физическое явление было открыто в 1995 г А. Антоновым (Болгария). Экспериментально было установлено, что при испарении капли воды, угол смачивания θ уменьшается дискретно до нуля, причем диаметр капли изменяется незначительно. Путем измерений этого угла через равные интервалы времени определяется функциональная зависимость $f(\theta)$, которая обозначается спектром состояния воды [20]. Для практических целей за счет измерения спектра состояния воды возможно получить информацию об усредненном значении энергии водородных связей в пробе воды. Для этого используется модель У. Лукка, рассматривающая воду как ассоциированную жидкость, состоящую из О–Н...О–Н групп [21]. Большая часть этих групп определяется энергией водородных связей ($-E$), а остальные свободны ($E = 0$). Функция распределения по энергиям $f(E)$ измеряется в электронвольтах (эВ^{-1}) и может изменяться под воздействием различных внешних воздействий на воду.

Для практических расчетов функции $f(E)$ используется экспериментальная зависимость между поверхностным натяжением воды (θ) и энергией водородных связей между ее молекулами (E):

$$f(E) = b \times f(\theta) / [1 - (1 + b \times E)^2]^{1/2},$$

где $b = 14,33 \text{ эВ}^{-1}$

Энергия водородных связей (E) измеряется в электронвольтах (эВ) и определяется спектром распределения по энергиям. Спектр воды характеризуется неравновесным процессом испарения капель воды, поэтому используется термин “неравновесный энергетический спектр воды” (НЭС).

Разница: $\Delta f(E) = f(\text{пробы воды}) - f(\text{контрольной пробы воды})$ - называется “дифференциальный неравновесный энергетический спектр воды” (ДНЭС).

ДНЭС является мерой изменений структуры воды в результате внешних воздействий. Совокупное влияние всех остальных факторов одинаково для контрольной пробы воды и пробы воды, на которую оказывается данное воздействие.

Методом Рамановской спектроскопии Р. Сейкали (США) в 2005 г. рассчитал возможное число водородных связей в зависимости от количества молекул воды в нанокластерах воды (рис. 3) [22]. Показано, что водородные связи между молекулами воды динамичны; они постоянно разрываются и образуются вновь.

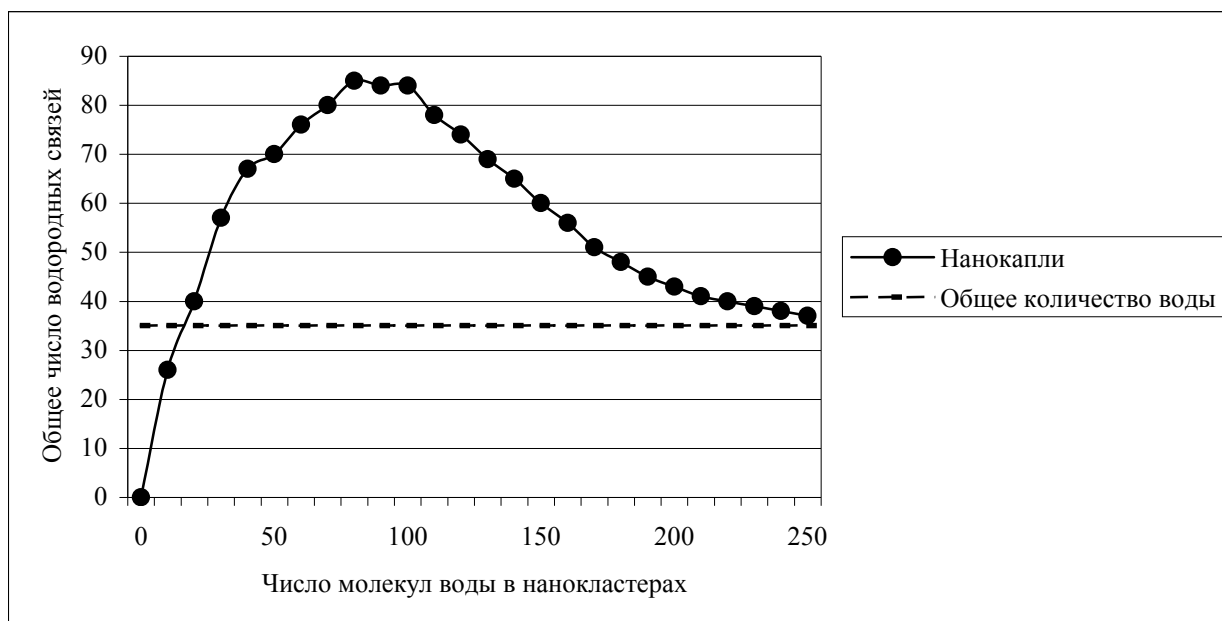


Рис. 3. Возможное число водородных связей в зависимости от количества молекул воды в нанокластерах [22].

Установлено и возможное число водородных связей (до 100) в зависимости от количества молекул воды (до 250) в нанокластерах [23]. О. Лобода и В. Гончарук приводят данные о существовании нанокластеров воды, состоящих из 280 молекул воды, размером до 3 нм [24]. Эти результаты коррелируют с нашими исследованиями ДНЭС-спектра воды в диапазоне энергий от -0,08 до -0,14 эВ (рис. 4). Спектральный диапазон находится в среднем ИК-диапазоне от 8 до 14 мкм (“окно” прозрачности земной атмосферы для электромагнитного излучения). В этих условиях относительная стабильность кластеров воды зависит от внешних факторов, прежде всего от температуры. Вода отличается по своей структуре, и сходство в ДНЭС-спектре воды может наблюдаться при одинаковых внешних условиях. Также было показано, что молекулы воды изменяют свое положение в нанокластерах в зависимости от энергии межмолекулярных водородных Н...О-связей. Величина средней энергии ($E_{H...O}$) водородных связей между молекулами H_2O в процессе формирования кластерных ассоциатов формулы $(H_2O)_n$ составляет -

0,1067±0,0011 эВ. По мере того как увеличивается энергия водородных связей между молекулами воды до -0,14 эВ, кластерная формация воды “деструктурируется”. При этом наблюдается перераспределение по энергиям между отдельными молекулами воды (рис. 4).

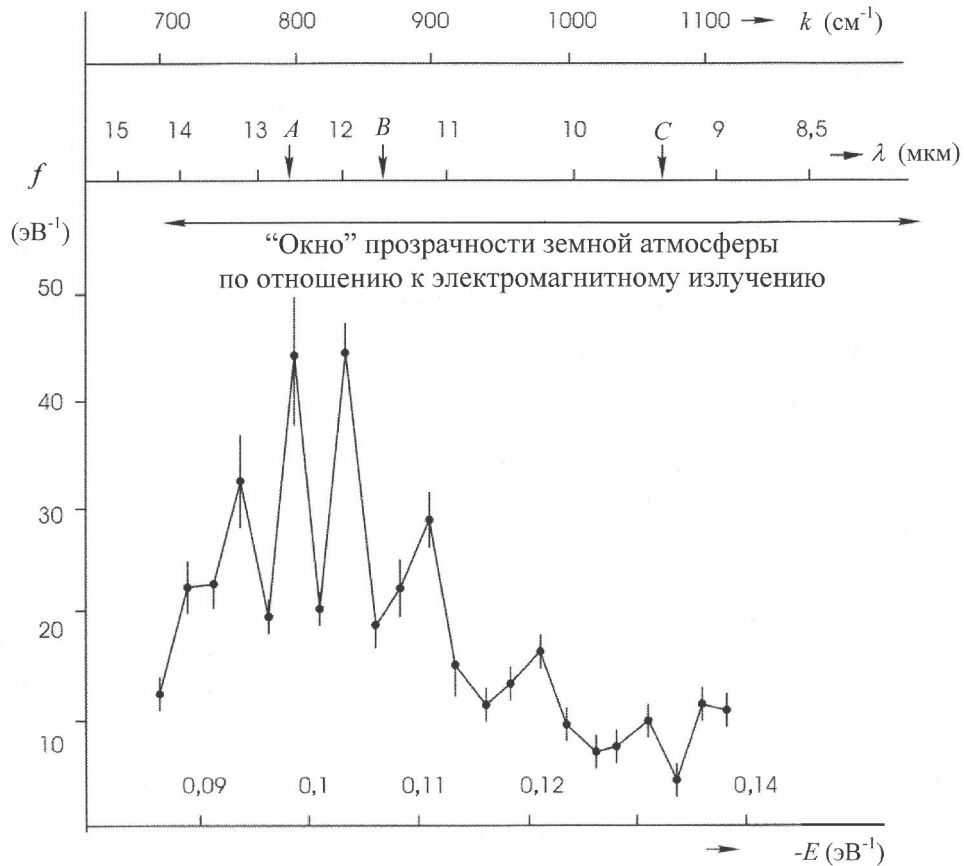


Рис. 4. Дифференциальный неравновесный энергетический спектр (ДНЭС) деионизированной воды (хим. чистота 99,99 %, рН = 6,5–7,5, общая минерализация 400 мг/л, удельная электропроводность 10 мк·См/см). По оси абсцисс показана энергия водородных Н...О связей в ассоциатах молекул $H_2O - E$ (эВ). По оси ординат – функция распределения по энергиям $-f$ (эВ $^{-1}$). k – волновое число (см $^{-1}$); λ – длина волны (мкм). Стрелками показано “окно” прозрачности земной атмосферы по отношению к электромагнитному излучению в среднем ИК-диапазоне.

Вышеперечисленные данные свидетельствуют о том, что вода – сложная по составу ассоциированная жидкость, состоящая из ассоциативных групп, содержащих, по современным данным, от 3 до 50 отдельных молекул H_2O [25]. При комнатной температуре степень ассоциации воды может варьировать от 3 до 6 и более молекул H_2O . В 1993 г. К. Джордан (США) [26] рассчитал структурные модификации устойчивых циклических кластеров воды, состоящих из 6 молекул (рис. 5 а-в). Впоследствии было показано, что молекулы воды способны за счет водородных связей образовывать структуры, представляющие собой топологические цепочки и кольца из множества молекул H_2O [27]. Интерпретируя полученные экспериментальные данные, они считаются довольно стабильными элементами структуры. По данным компьютерного моделирования, кластеры способны к взаимодействию друг с другом за счет экспонированных на наружных поверхностях водородных связей [28].

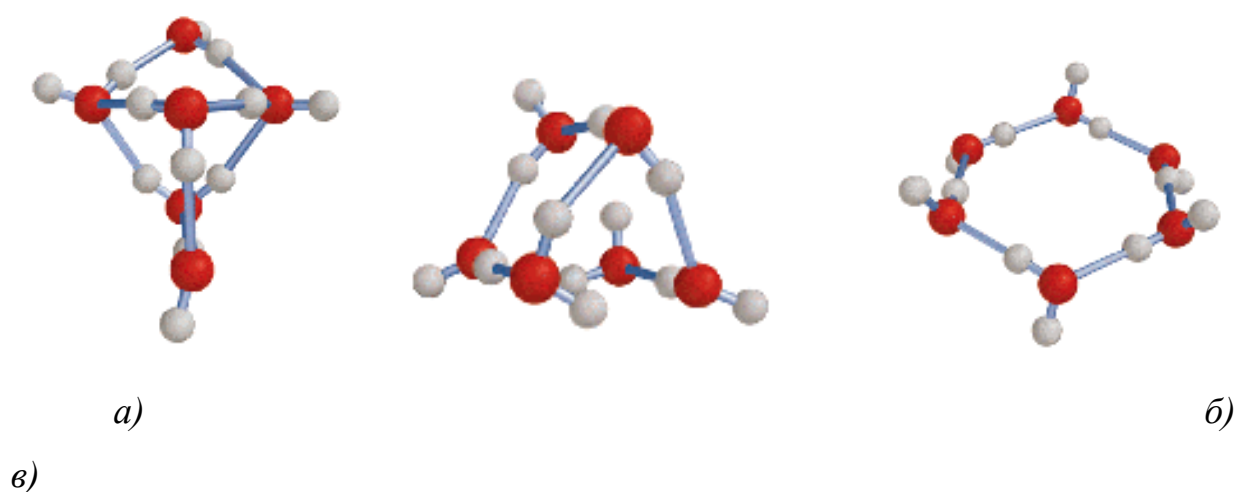


Рис. 5. Варианты структуры нанокластеров воды (а–в) общей формулы $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 6$ [26].

В 1999 г. группа исследователей из Калифорнийского университета (США) под руководством Р. Сайкалли расшифровала строение тримера воды, в 2001 г. – тетрамера и пентамера, а затем и гексамера воды [29]. Структуры кластеров воды формулы $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 3-5$, напоминают

структуру клетки. Гексагональная структура, состоящая из шести молекул воды, расположенных в вершинах шестиугольника, является менее устойчивой, чем структура клетки. В шестиугольнике четыре молекулы H_2O связаны между собой перекрёстными водородными связями (рис. 6).

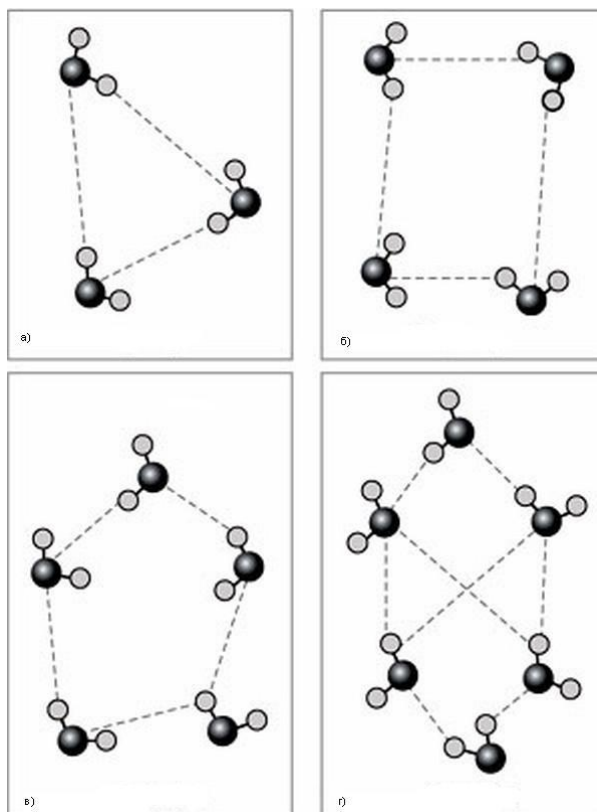


Рис. 6. Строение нанокластеров воды общей формулы $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 3-6$:
а) – тример, б) – тетрамер, в) – пентамер, г) – гексамер [29].

Квантово-химические расчеты нанокластеров общей формулы $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 6-20$, показали, что самые устойчивые структуры образуются посредством взаимодействия тетрамерных и пентамерных кольцевых структур (рис. 7) [30]. При этом структуры с формулой $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 8, 12, 16$, и 20 являются кубическими, а структуры $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ и $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ – пентамерными. Другие кластерные структуры с $n = 9, 11, 13, 14, 17, 18$ и 19 имеют смешанное строение. Рассчитаны и крупные тетрагональные кластеры $(\text{H}_2\text{O})_{196}$, $(\text{H}_2\text{O})_{224}$, $(\text{H}_2\text{O})_{252}$, состоящие из более мелких кластеров.

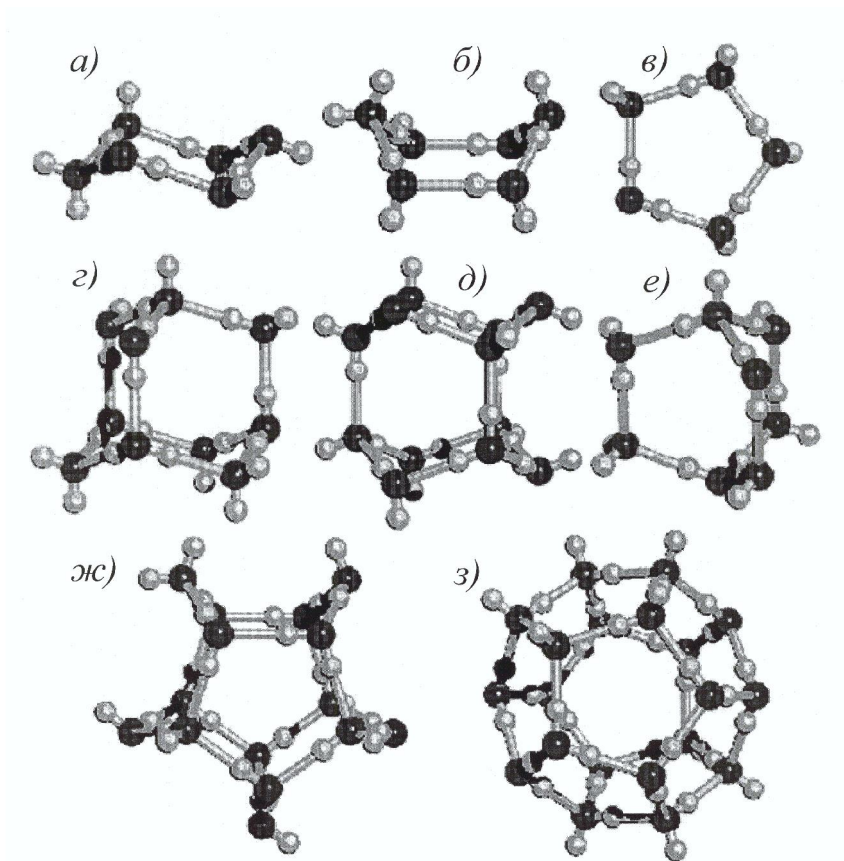
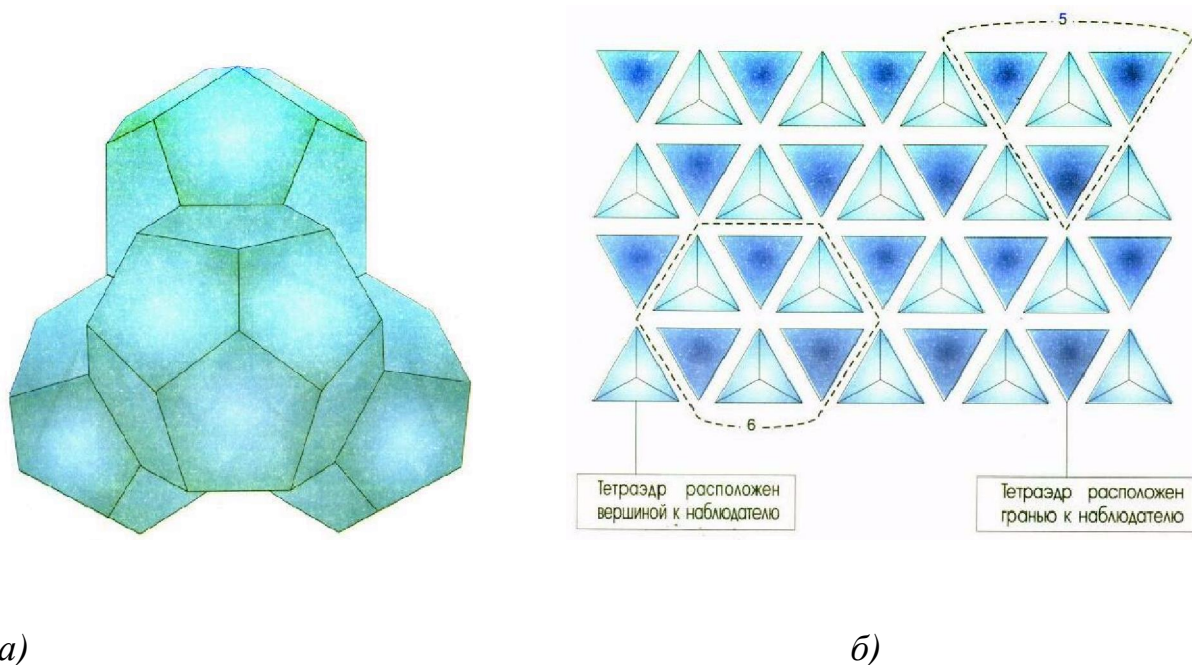


Рис. 7. Возможные структуры и конформации кластеров воды (а–и) состава $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 5\text{--}20$ [30]. Темным цветом обозначены атомы кислорода, серым – атомы водорода: а, б – 6; в – 5; г – 10; д – 12; е – 8; ж – 15; з – 20.

С.В. Зенин [31] рассчитал модель воды, в основе которых лежит минимальный “квант” воды, представляющий собой додекаэдрический тетраэдр, состоящий из 57 молекул воды, взаимодействующих друг с другом за счет свободных водородных связей (рис. 8а). Каждый из додекаэдров имеет 12 пятиугольных граней, 30 ребер, 20 вершин (в каждой соединяются три ребра, вершинами являются атомы кислорода, ребром служит водородная связь $\text{O}\text{--}\text{H}\dots\text{O}$). Из 57-и молекул воды “кванта” 17 составляют тетраэдрический полностью гидрофобный (т.е. насыщенный четырьмя водородными связями) центральный каркас, а в четырех додекаэдрах на поверхности каждого находятся по 10 центров образования

водородной связи (О–Н или О). На уровне первой стадии образования стабильного структурного элемента из 57-и молекул воды (додекаэдрический тетраэдр – “квант”) возникает новый вид межмолекулярного взаимодействия – комплементарное (взаимодополняемое) образование шести водородных связей между гранями различных тетраэдров – “квантов”. 16 “квантов” воды, образуют геометрическую структуру, аналогичную тетраэдру из 912 молекул воды. Водная среда рассматривается как квазикристалл, состоящих из плотно упакованных “квантов” (рис. 8б).



а)

б)

Рис. 8. Структурная модель воды по С.В. Зенину: а) – “квант” воды из 57-и молекул в виде тетраэдра из четырех додекаэдров; б) – объемная упаковка “квантов” воды.

В последнее время предложены другие альтернативные модели воды, описывающие ее аномальные свойства. Так, М. Чаплин (London South Bank University, Великобритания) [32] рассчитал структуру воды, в основе которой лежит икосаэдр (рис. 9). Структура основана на минимальном

тетрагональном кластере воды, состоящем из 14 молекул H_2O . 20 минимальных кластеров формируют икосаэдр, состоящий из 280 молекул H_2O . 13 икосаэдров в свою очередь могут образовать более крупный кластер (триаконтаэдр), состоящий из 1820 молекул воды, что в два раза больше, чем в предыдущей модели.

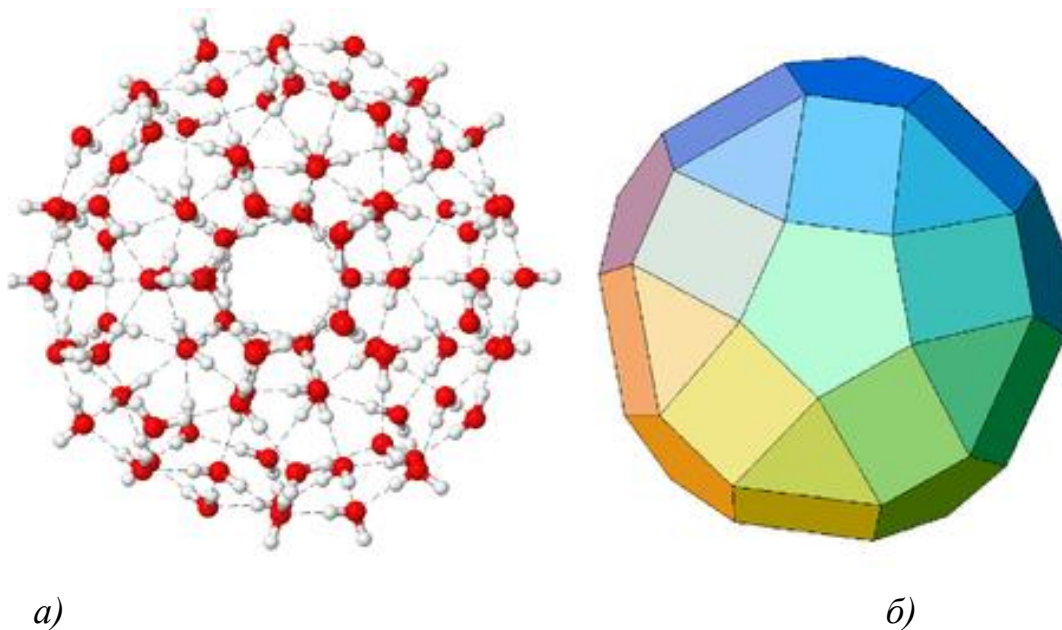


Рис. 9. Икосаэдрический кластер, состоящий из 100 молекул H_2O (а) и его структура (б).

Кластеры довольно устойчивы и могут находиться короткое время в изолированном состоянии. Есть основания считать, что заряженные ионы стабилизируют кластеры. Поэтому можно подразделить кластеры на заряженные кластерные ионы – $[(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ и $[(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ и не имеющие заряда – нейтральные кластеры формулы $(\text{H}_2\text{O})_n$. Согласно исследованиям воды методами ИК- и фемтосекундной лазерной спектроскопии и масс-спектрометрии, кластеры, содержащие в своём составе 20 молекул H_2O и протон в составе иона гидроксония H_3O^+ (т. н. магическое число), формируют кластерные ионы состава $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_3\text{O}^+$ или $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, которые оказались наиболее устойчивыми (рис. 10) [33]. Предполагается, что устойчивость таких кластерных ионов объясняется особой клатратной, т.е.

имеющий полости, структурой, в которой 20 молекул воды формируют 12-тигранный многоугольник – додэкаэдр, в полостях которого располагается протон в виде иона гидроксония H_3O^+ . Это объясняется тем, что из всех кластеров только додэкаэдр обладает достаточно большими полостями, способными вместить в себя ион гидроксония H_3O^+ , который помещается внутри додэкаэдра. Впоследствии, ион гидроксония H_3O^+ способен перемещаться к поверхности кластера и терять протон H^+ , что приводит к формированию ионов гидроксония состава H_5O_2^+ , H_7O_3^+ и H_9O_4^+ , фиксируемых на поверхности кластера.

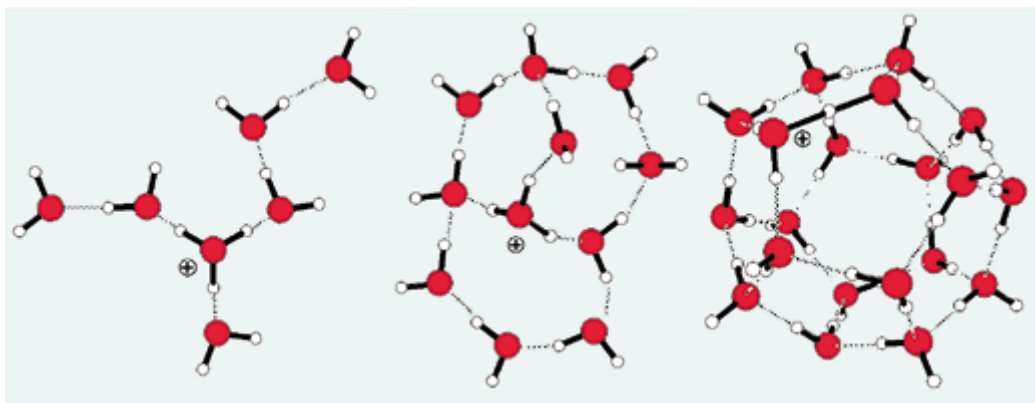


Рис. 10. Формирование кластерного иона состава $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_3\text{O}^+$ из 20 молекул воды с протоном H^+ в составе иона гидроксония H_3O^+

4. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ ВОДЫ

Структуры нанокластеров в воде были рассчитаны теоретически и подтверждены методами ^1H -ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, Рамановского, комптоновского рассеяния, EXAFS-спектроскопии, дифракцией рентгеновских лучей [34, 35]. Информация, получаемая современными методами соответствует фемтосекундным временам, т.е. мгновенной динамики межмолекулярных взаимодействий в молекулярных масштабах. Наличие водородных связей сказывается на колебательных, электронных и ЯМР-спектрах. Характеристические частоты колебаний

групп, содержащих водород, снижаются, если водород входит в состав водородной связи. Инфракрасные полосы поглощения, например О-Н группы, сильно расширяются при возникновении водородной связи, а их интенсивность увеличивается. Энергия водородной связи лежит в интервале от 2,3 ккал/моль для N–H...O-связей до 7,0 ккал/моль для связей с фтористым водородом F–H...F.

В рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS-спектроскопия) рентгеновское излучение возбуждает электроны внутренней оболочки атома кислорода и способствует их переходу в незаполненные верхние электронные уровни [36]. Вероятность переходов электронов и особенности контура поглощения зависят от молекулярного окружения. Это позволяет, варьируя энергию рентгеновского излучения, изучать распределение связей НОН...ОН₂ по длинам связей и углам со стороны ковалентно связанного атома водорода в молекуле. Спектр EXAFS вблизи атома кислорода также чувствителен к водородной связи. Данный метод используется, чтобы получить информацию о молекулярной структуре воды в первой координационной сфере. Поскольку время возбуждения электронов гораздо меньше времени колебательных движений в жидкости, рентгеновское зондирование электронной структуры дает информацию об изменении мгновенных конфигураций структуры воды.

Дифракционные методы (дифракция рентгеновских лучей и нейтронов) в жидкой воде позволяют рассчитать функцию радиального распределения плотности (О или Н) и вероятность обнаружения молекул воды на расстоянии r от некоторой произвольно выбранной молекулы воды [37]. Это позволяет детектировать неоднородности в воде посредством построения функции радиального распределения, т.е. расстояния между атомами кислорода, водорода и кислорода-водорода в молекуле Н₂О и ее ближайшими соседями. Так, распределение расстояний между атомами кислорода при температуре, близкой к комнатной, даёт три основных максимума при 2,8, 4,5 и 6,7 Å. Первый максимум соответствует

расстоянию до ближайших соседей и его значение примерно равно длине водородной связи. Второй максимум близок к средней длине ребра тетраэдра, поскольку молекулы воды в кристаллической структуре льда I_h располагаются по вершинам тетраэдра, описанного вокруг центральной молекулы. Третий максимум, выраженный очень слабо, соответствует расстоянию до третьих и более далёких соседних молекул H_2O по водородной сетке. В 1970 г. И. С. Андрианов и И. З. Фишер вычислили расстояния вплоть до восьмой соседней молекулы H_2O , при этом до пятой соседней молекулы H_2O оно оказалось равным 3 \AA , а до шестой — $3,1 \text{ \AA}$. Это позволяет сделать выводы о геометрии водородных связей и дальнем окружении молекул H_2O .

Другой метод исследования структуры – нейтронная дифракция осуществляется аналогично рентгеновской дифракции. Однако из-за того, что длины нейтронного рассеяния различаются у разных атомов незначительно, этот метод лимитируется в случае изоморфного замещения атомов водорода и молекуле воды на дейтерий (2H). На практике обычно работают с кристаллом, у которого молекулярная структура уже приблизительно установлена другими методами. Затем для этого кристалла измеряют интенсивности нейтронной дифракции. По этим результатам проводят преобразование Фурье, в ходе которого используют измеренные нейтронные интенсивности и фазы, вычисляемые с учётом не водородных атомов, т. е. атомов кислорода, положение которых в модели структуры известно. Затем на полученной Фурье-карте атомы водорода и дейтерия представляются с гораздо большими атомными весами, чем на карте электронной плотности, т.к. вклад этих атомов в нейтронное рассеяние очень большой. По полученной карте плотности определяются положения атомов водорода 1H (отрицательная плотность) и дейтерия 2H (положительная плотность). Разновидность метода состоит в том, что кристалл из обычной протонированной воды, перед измерениями выдерживают в тяжёлой воде (2H_2O). В этом случае нейтронная дифракция

не только позволяет установить места локализации атомов водорода, а также выявить те из них, способные обмениваться на дейтерий, что особенно важно при изучение изотопного (^1H – ^2H)-обмена. Подобная информация в некоторых случаях помогает подтвердить правильность установленной структуры воды.

Кластеры, состоящие из молекул тяжелой воды ($^2\text{H}_2\text{O}$) более прочны и устойчивы из-за изотопных эффектов дейтерия, обусловленных увеличением молекулярной массы $^2\text{H}_2\text{O}$ (20,028 г/моль) на 10 % по сравнению с H_2O (18,015 г/моль). Разница в молекулярных массах $^2\text{H}_2\text{O}$ и H_2O приводит к существенным различиям в физических и химических свойствах тяжелой воды. Тяжелая вода кипит при $101,44\text{ }^\circ\text{C}$, замерзает при $3,82\text{ }^\circ\text{C}$, имеет плотность при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $1,10539\text{ г/см}^3$, причём максимум плотности приходится не на $3,98\text{ }^\circ\text{C}$, как у обычной воды, а на $11,2\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,106\text{ г/см}^3$). Кристаллы $^2\text{H}_2\text{O}$ имеют такую же структуру, как и обычный лёд; различие в размерах элементарной ячейки очень мало (0,1 %). Но они более тяжёлые ($0,982\text{ г/см}^3$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с $0,917\text{ г/см}^3$ для обычного льда). Тяжелая вода слабее ионизирована, чем H_2O . Константа ионизации $^2\text{H}_2\text{O}$ при $298,15\text{ К}$ $\lg K_{\text{H}} = 14,71$. Значения константы ионизации ($\lg K_{\text{H}} = 78,06$ при $298,15\text{ К}$), дипольного момента ($6,24 \cdot 10^{-30}$ Клм) и диамагнитной проницаемости (при $293,15\text{ К}$ - $1,295 \cdot 10^{-5}$ Клм) у $^2\text{H}_2\text{O}$ и H_2O почти не отличаются. Подвижность ионов $^2\text{H}_3\text{O}^+$ на 28,5 % ниже H_3O^+ , а O^2H^- - на 39,8 % ниже OH^- . Все эти эффекты приводят к тому, что связи, сформированные атомами дейтерия различаются по прочности и энергии от аналогичных водородных связей, образованных с участием водорода (дейтериевые связи несколько прочнее водородных связей). В целом, изотопные эффекты стабилизируют водородные связи с дейтерием, что приводит к несколько большей устойчивости ассоциатов, образованных из молекул $^2\text{H}_2\text{O}$ [38].

В результате экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов был измерен важнейший параметр – коэффициент самодиффузии воды при

различных давлениях и температурах. Чтобы судить о коэффициенте самодиффузии по квазиупругому рассеянию нейтронов, необходимо знать характер движения молекул. Если они движутся в соответствии с моделью Я.И. Френкеля, тогда время “осёдлой“ жизни (время между прыжками) молекулы воды составляет 3,2 пс. Новейшие методы фемтосекундной лазерной спектроскопии позволили оценить время жизни разорванной водородной связи: протону требуется 200 фс для того, чтобы найти себе партнёра. Изучить детали строения ассоциативных элементов молекул H_2O можно, учитывая все изученные параметры при помощи компьютерного моделирования или численного эксперимента. Для этого в заданном пространстве выбирается случайный ансамбль из N молекул воды и выбираются оптимальные параметры – энергия межатомных взаимодействий, длина связей, расположение атомов и молекул и др., наиболее согласующиеся с дифракционными данными. Полученные таким образом данные затем экстраполируются в реальную структуру воды и используются при расчете термодинамических параметров. Данные, полученные с помощью ЭВМ, свидетельствуют, что характер теплового движения молекул в жидкости соответствует в общих чертах теории Я. И. Френкеля о колебании отдельных молекул воды около центров равновесия, с редкими перескоками в новые положения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные за последние годы научные данные свидетельствуют о том, что вода - сложная динамическая ассоциативная система, состоящая из десятков, сотен и, возможно, даже тысяч отдельных молекул, находящихся в состоянии динамического равновесия. Уже сейчас научно доказано существование в воде ассоциативных структур – нанокластеров общей формулы $(H_2O)_n$, где $n = 3 \dots 50$. Существующие структурные модели, хотя и объясняют многие аномальные свойства воды и хорошо согласуются с

экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов на поверхности водных кристаллов и жидкой воды, Рамановского, комптоновского рассеяния и EXAFS-спектроскопии, труднее всего они согласуется с динамическими свойствами воды – текучестью, вязкостью и малыми временами релаксации, которые измеряются пикосекундами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Эйзенберг, В. Кауцман. Строение и свойства воды. Ленинград: “Гидрометеиздат”, 1975, 431 с.
2. L. Pauling (ed.) The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. New York: “Cornell University Press”, 1960, 644 p.
3. П. Хобза, Р. Заградник. Межмолекулярные комплексы: Роль Ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. Москва: “Наука”, 1989, 376 с.
4. Дж. Бернал, Р. Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов // Успехи физических наук. 1934, Т. 14(5). с. 587–644.
5. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь, пер. с англ., Москва: “Наука”, 1964, 462 с.
6. И.В.. Петрянов. Самое необыкновенное вещество в мире. Москва: “Педагогика”, 1981, 95 с.
7. А. Antonov, Т. Galabova. Reports from the 6th Nat. Conference of Biomedical Physics and Engineering. Sofia, 1992, 67 p.
8. I. Ignatov, O.V. Mosin. Isotopic Composition of Water and its Temperature in Modeling of Primordial Hydrosphere Experiments // Science Review. 2013, №1. p. 17–27.
9. С.П. Губин. Химия кластеров. Москва: “Наука”, 1987, 264 с.

10. В.Я. Антонченко, Н.С. Давыдов, В.В. Ильин. Основы физики воды. Киев: “Наукова думка”, 1991, 667 с.
11. О.В. Мосин, И. Игнатов. Загадки ледяных кристаллов // Сознание и физическая реальность. 2013, Т. 17, №. 5. с. 21–31.
12. J. Bai, J. Wang, C. Zeng. Multiwalled Ice Helixes and Ice Nanotubes // Proc. Natl. Acad. Sci. 2006, Vol. 3, p. 104–117.
13. A. Michaelides, K. Morgenstern. Ice Nanoclusters at Hydrophobic Metal Surfaces // Nat. Mat. 2007, Vol. 6, p. 597–599.
14. S. Timothy, S. Zwier. Chemistry: the Structure of Protonated Water Clusters // Science. 2004, Vol. 304 (5674), p. 1119–1120.
15. J.A. Pople. Molecular Association in Liquids: A Theory of the Structure of Water // Proceedings of the Royal Society. 1951, Vol. 205, p. 1081–1089.
16. А.В. Немухин. Многообразие кластеров // Российский химический журнал. 1996, Vol. 40(2), с. 48-56.
17. О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Москва: “Изд-во АН СССР”, 1957, 180 с.
18. S. Henry, S. Frank, W. Wen-Yang. Ion-solvent interaction. Structural Aspects of Ion-solvent Interaction in Aqueous Solutions: a Suggested Picture of Water Structure // Discuss. Faraday Soc. 1957, Vol. 24, p. 133–140.
19. G.A. Domrachev, D.A. Selivanovsky. The Role of Sound and Liquid Water as Dynamically Unstable Polymer System in Abiogenous Production of Oxygen and the Origin of Life on the Earth. Preprint N 1'90. Gorky: Inst. of Organometallic Chem. of the USSR Acad. Sci., 1990, p. 20–26.
20. А. Antonov. Research of the Nonequilibrium Processes in the Area in Allocated Systems, Thesis for Degree ”Doctor of Physical Sciences”. Sofia: “Blagoevgrad”, 2005, p. 1–255.

21. W. Luck, D. Schiöberg, S. Ulrich. Infrared Investigation of Water Structure in Desalination Membranes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1980, Vol. 2, № 76, p. 136–147.
22. R. Saykally. Unified Description of Temperature-Dependent Hydrogen Bond Rearrangements in Liquid Water // PNAS. 2005, Vol. 102, № 40, p. 14171–14174.
23. M. Sykes. Simulations of RNA Base Pairs in a Nanodroplet Reveal Solvation-Dependent Stability // PNAS. 2007, Vol. 104, № 30, p.12336–12340.
24. O. Loboda, V. Goncharuk. Theoretical study on icosahedral water clusters // Chemical Physics Letters. 2010, Vol. 484 (4–6), p. 144–147.
25. A.M. Tokmachev, A.L. Tchougreeff, R. Dronkowski. Hydrogen-Bond Networks in Water Clusters (H₂O)₂₀: An Exhaustive Quantum-Chemical // European Journal of Chemical Physics And Physical Chemistry. 2010, Vol. 11(2), p. 384–388.
26. R.A. Christie, K.D. Jordan. Monte Carlo Simulations of the Finite Temperature Properties of (H₂O)₆ / in: Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years, A Volume of Technical and Historical Perspectives, Ed. C.E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. Scuseria. New York: “Theochem”, 2005, p. 995–1006.
27. T.N. Choi, K.D. Jordan. Application of the SCC-DFTB Method to H⁺(H₂O)₆, H⁺(H₂O)₂₁, and H⁺(H₂O)₂₂ // J. Phys. Chem. B. 2010, Vol. 114, p. 6932–6936.
28. С.В. Зенин, Б.В. Тяглов. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды // Журнал физической химии. 1994, Т. 68(4), с. 636–641.
29. F. Keutsch, R. Saykally. Water Clusters: Untangling the Mysteries of the Liquid, One Molecule at a Time // PNAS. 2011, Vol. 98 (19), p. 105330–10540.
30. S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A.D. Kulkarni, S.R. Gadre. Structure and Stability of Water Clusters (H₂O)_n, n=8-20: An Ab Initio Investigation // J. Phys. Chem. 2001, Vol. 105, p. 10525–10537.

31. С.В. Зенин. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем, Диссертация. д.б.н., Москва: Государственный научный Центр “Институт медико-биологических проблем” (ГНЦ “ИМБП”), 1999, 207 с.
32. M. Chaplin. The Water Molecule, Liquid Water, Hydrogen Bonds and Water Networks / in: Water The Forgotten Biological Molecule, D. Le Bihan and H. Fukuyama, (eds.), Singapore: “Pan Stanford Publishing Ltd.”, 2011, p. 3–19.
33. J. Cui, H. Liu, K.D. Jordan. Theoretical Characterization of the $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ Cluster: Application of an n-body Decomposition Procedure // J. Phys. Chem. 2006, Vol. 110, p. 18872–18878.
34. О.В. Мосин, И. Игнатов И. Структура воды и физическая реальность // Сознание и физическая реальность. 2011, Т. 10(1), с. 32–48.
35. I. Ignatov. Energy Biomedicine, Structure of Water. Sofia, Moscow, Munich: “Gea-Libris, ICH”, 2005, p. 24-48.
36. Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann. The structure of the first coordination shell in liquid water // Science. 2004, Vol. 304, p. 995–999.
37. T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi // High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs // Chem. Phys. Lett. 2008, Vol. 460, p. 387–400.
38. О.В. Мосин, И. Игнатов. Структура воды // Химия. 2013, № 1, с. 12–32.