

УДК 532.74

Гудь В. М., к.ф.-м.н. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

НАДМОЛЕКУЛЯРНА СТРУКТУРА РІДКОЇ ВОДИ

Проведено огляд робіт присвячених дослідженню надмолекулярної структури рідкої води. Розглянуто стан проблеми та приведено результати експериментальних досліджень з даного питання. Показано, що у воді в рідкому стані мають місце міжмолекулярні зв'язки.

Ключові слова: рідка вода, надмолекулярна структура води, міжмолекулярні зв'язки, кластер.

Вступ. Дослідженням структури води присвячено не один десяток тисяч наукових публікацій. Проте незважаючи на величезний об'єм даних її структура у рідкому стані залишається невстановленою. Дане питання віднесено до числа проблем сучасної науки, які повинні бути вирішені найближчим часом [1]. Зважаючи на величезну кількість робіт, їх огляд провести в межах однієї публікації неможливо. При цьому показано [2], що єдиної теорії води в рідкому стані, яка б пояснювала її аномальні властивості ще не розроблено. Тому проведемо огляд найбільш вагомих для розв'язання даної проблеми робіт.

Структура молекули води. Загальновідомим фактом є те, що вода складається із атомів оксигену та гідрогену [3, 4]. При цьому, до складу води входять H_2^{18}O -0,2%, H_2^{17}O -0,4% та HDO -0,03%. Структура молекули води має вид рівнобедреного трикутника [5] з довжиною OH – зв'язку в віртуально рівноважному стані (за відсутності коливального та обертального рухів) $r_e = (0,09542 \pm 0,00003)$ нм та валентним кутом H-O-H $2\alpha = (104,523 \pm 0,005)^\circ$.

Встановлено [6], що енергія дисоціації O-H та H-OH зв'язків складає $101,5 \pm 0,5$ ккал/моль і $117,8 \pm 0,5$ ккал/моль відповідно.

При цьому, в основному стані коливання вільних молекул води відносно положення рівноваги, згідно гіпотези Фур'є, описується обмеженою кількістю коливань, яким відповідають характеристичні частоти [7] $\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$. Електронографічним методом показано [8], що середня амплітуда коливань

груп О-Н становить $r_e = (0,00666)$ нм, а незв'язаних атомів Н-Н складає $r_e = (0,011292 \div 0,011294)$ нм [9]. Це перевищує амплітуду коливань зв'язаної пари ОН.

Структура води в рідкому стані. Історично першою була запропонована модель двох станів води [2]. Відповідно до неї, вода складається із суміші молекул двох типів: структура перших, подібна молекулам, що утворюють кристали льоду, об'єднані в асоціати; інші – мономерні молекули, які мають структуру водяної пари.

Авторами [10] запропоновано тетраїдну модель неперервної сітки, в рамках якої вважалось, що у воді молекули з'єднані водневими зв'язками, котрі утворюють неперервну тривимірну сітку. Однак, на відміну від моделі двох станів, вона не дозволяла пояснити немонотонний характер зміни багатьох властивостей води при зміні температури.

В роботі [11] стверджують, що у воді зберігається сітка водневих зв'язків, подібна до структури гексагонального льоду Ih, яка частково заповнена мономерними молекулами. Згідно [12], основа сітки водневих зв'язків, подібна структурі клатарного гідрата Cl.

В [13] запропоновано кластерну модель, відповідно до якої, воду розглядають як суміш двох «мікрофаз», котрі відрізняються стисливістю, густиною, в'язкістю та іншими властивостями. Вважається, що в мікрофазі із меншою густиною, молекули зв'язані між собою у кластери чотирма водневими зв'язками час існування яких складає $\approx 10^{-10} \div 10^{-11}$ с, після чого вони руйнуються та утворюють нові структури. На поверхні кластерів містяться молекули, які зв'язані одним, двома або трьома зв'язками. В той же час, іншу мікрофазу заповнюють мономерні молекули H₂O.

Показано [14], що для тримірної сітки, кожен вузол котрої утворює чотири зв'язки, мінімальна кількість зв'язків, яка припадає на один вузол, становить порядку 1,6-1,7. В той же час, розрахунок в рамках кластерної моделі [13] дає значення 1,85, які вищі порогу перколяції, що ставить під сумнів кластерну модель.

На основі квантово-механічних уявлень, в [15] стверджується, що вода може мати лише два водневих зв'язки або немати жодного. Тобто, при розриві гідрогенного зв'язку будь-якої ланки, руйнуються всі гідрогенні зв'язки ансамблю. Однак, при розрахунку не було враховано той факт, що гідрогенні зв'язки повинні бути прямолінійними [12].

На основі даних отриманих методами протонного магнітного резонансу [16], рефрактометрії [17] та високоефективної рідинної хроматографії [18] встановлено [19], що вода є ієрархією правильних об'ємних

структур основою яких виступає кристалоподібний "квант води", який складається із 57 молекул. При взаємодії між собою "кванти води" утворюють структури другого рівня у вигляді шестикутників. У свою чергу, 16 квантів утворюють структурний елемент, що містить 912 молекул води, котрі практично не можуть вступати у взаємозв'язки із утворенням гідрогенних зв'язків.

Показано [20], що вода здатна накопичувати та зберігати інформацію, від типу і кількості якої залежить форма кристалів замороженої води.

На думку авторів [21], структуру води необхідно представляти у виді набору кореляційних функцій, які описують розподіл квадратів відстаней між атомами. При цьому, доцільно користуватись поняттям густини ймовірностей, а функцію радіального розподілу визначати методом дифракції нейтронів [22-25]. Так, при температурах $T \approx 293$ К функція g_{OO} [24] характеризується наявністю трьох максимумів при $r_{OO} \approx 2,8, 4,5$ та $0,67$ нм. Перший з яких відповідає відстані до найближчих сусідів, положення другого досить близьке до довжини грані тетраедра, побудованого навколо атому кисню, відстань від якого до вершин складає $0,28$ нм. Третій максимум виражений досить слабо. Припускається, що він відповідає відстані до третіх сусідів по сітці гідрогенних зв'язків. На відміну від g_{OO} функція g_{HH} [158] містить два максимуми при $r_{HH} \approx 0,24$ та $0,38$ нм. Перший із них відповідає відстані від атому гідрогену молекули води, який знаходиться на лінії гідрогенного зв'язку до атомів гідрогену сусідніх зв'язаних молекул. Другий – відстані між атомами гідрогену, які не приймають участь у зв'язку між молекулами. Два максимуми функції g_{OH} відносяться до відстаней між атомами гідрогену та кисню сусідніх молекул. В роботі [26] запропоновано метод «Емпіричних потенціалів уточнення структури» для визначення можливих молекулярних структур води, при яких міжмолекулярні потенціали взаємодії будуть найбільш близькими до даних радіальних функцій розподілу. Однак, дані отримані даним методом нечутливі для отримання інформації про потенціали взаємодії води.

Дослідження гідрогенних зв'язків з використанням рентгенівських променів на межі К-смуги випромінювання кисню показали [27], що молекули води приймають участь в $2,5 \div 2,8$ зв'язках. Однак, ці значення відрізняються від результатів отриманих іншими авторами [12, 13].

На основі даних комбінаційного розсіювання стверджують [28], що неоднорідність просторової сітки гідрогенних зв'язків води пов'язана із роздвоєнням Н-зв'язків. Причиною цього є наявність в сітці Н-зв'язків дефектних областей, в яких молекула H_2O утворює п'ять водневих зв'язків.

В роботі [29] спостерігали повільну зміну спектру розсіювання світла при низьких температурах, яку пояснили структурною перебудовою сітки тетраїдів води.

Показано [30], що молекула води може бути приєднаною до циклічної конфігурації у випадку коли вона є акцептором протона. Відповідно, зміна структури відбувається у випадку, коли вода виступає в ролі донора протона. Величина енергії, яка виділяється при створенні гідрогенного зв'язку показує, що перший та другий зв'язки набагато міцніші від наступних.

Встановлено [31], що для дистильованої води характерне слабке свічення в ближній ультрафіолетовій та видимій областях спектру, який містить два основні максимуми при 260 і 310 нм та широкі смуги в області 360 і 410 нм. Їх положення, залежать від властивостей води та чутливе до електромагнітних полів.

За даними розподілу електронів молекули води, опроміненої рентгенівськими променями, на основі методу нейтронної дифракції [27] показано [31], що величина ефективного дипольного моменту становить 2,9 Д і узгоджується із теоретичними розрахунками [25].

Встановлено [32], що положення першого максимуму в радіальній функції g_{OO} змінюється від $\sim 10,8$ до $17,0 \text{ \AA}^{-1}$, в залежності від довжини хвилі рентгенівського випромінювання. При цьому, показано [33], що за даними рентгенівського аналізу неможна встановити його положення. В той же час, дослідження проведені на двох різних пучках нейтронів, показали незначне розходження піків радіальної функції розподілу при положенні максимуму $30,0 \text{ \AA}^{-1}$. Встановлено [34], що кутова деформація коротких гідрогенних зв'язків у воді значно обмежена. Розрахунок спектрів рентгенівського поглинання для структур води, отриманих в [32] для симетричних та асиметричних гідрогенних зв'язків показав [35], що вони близькі між собою, однак результати не відповідають даним експерименту [34]. При цьому, відбувається обмін імпульсами в області $10 \div 100 \text{ \AA}^{-1}$ [36], що підтверджує наявність міжмолекулярних структур.

Висновки

В результаті проведених досліджень показано, що вода може накопичувати та зберігати інформацію. Встановлено, що запропонована модель ієрархічної структури основою якої є «квант води» не підтверджена та не спростована незалежними дослідженнями. Однак, незважаючи на значну кількість експериментальних та теоретичних робіт, проблема надмолекулярної структури води залишається невирішеною.

1. Kennedy D., Norman C. What Don't We Know? // *Science*. – 2005. – V. 309. N. 5731. – P. 75.
2. Маленков Г. Г. Структура и динамика жидкой воды / Г. Г. Маленков // *Журнал структурной химии*. – Т. 47. – Приложение. – 2006. – С. S5-S35.
3. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды / Г. Н. Зацепина – М. : Издательство Московского университета, 1974. – 167 с.
4. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Под ред. Богородского В. В. – Л. : Гидрометеоздат, 1975. – 280 с.
5. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г. В. Юхневич – М. : Наука, 1973. – 208 с.
6. Cottrell T. L. The strengs of chemical bonds / T. L. Cottrell – London : Butterworths Scientific Publications, 1954. – 310 p.
7. Краснов К. С. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / К. С. Краснов – Л. : Химия, 1979. – 448 с.
8. Shibata S. Electron-Diffraction of Water and Heavy Water / S. Shibata, L. S. Bartell // *Journal of Chemical Physics* – V. 42. – № 4. – 1965. – P. 1147–1151.
9. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. Пер. с английского / С. Сивин – М. : Мир, 1971. – 488 с.
10. Bernal J. D. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions / J. D. Bernal, R. H. Fowler // *Journal of Chemical Physics* – V. 1. – № 8. – 1933. – P. 515–548.
11. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. / О. Я. Самойлов – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 184 с.
12. Pauling L. The structure of Water // Hadži D., Thompson H. W. (Eds): *Hydrogen Bonding*. – London : Pergamon Press, 1959. – 560 p. – Pp. 1–6.
13. Némethy G. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water / G. Némethy, H. A. Scheraga // *Journal of Chemical Physics* – V. 36. – № 12. – 1962. – Pp. 3382–3400.
14. Stanley H. E. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model / H. E. Stanley, J. Teixeira // *Journal of Chemical Physics* – V. 73. – № 12. – 1962. – Pp. 3404–3422.
15. Ageno M. On the Nature of the hydrogen Bond and the Structure of Water / M. Ageno // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* – V. 57. – № 3. – 1967. – Pp. 567–572.
16. Зенин С. В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса / С. В. Зенин // *Доклады РАН*. – 1993. – Т. 332. – № 3. – С. 328–329.
17. Зенин С. В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С. В. Зенин, Б. В. Тяглов // *Журнал физической химии*. – 1994. – Т. 68. – № 4. – С. 636–641.
18. Зенин С. В. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах / С. В. Зенин, Б. В. Тяглов // *Ж. Физ. Химии*, 1994. – Т. 68. – № 3. – С. 500–503.
19. Зенин С. В.

Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем / Диссертация. Доктор биологических наук. Государственный научный Центр «Институт медико-биологических проблем» (ГНЦ «ИМБП»). Защищена 1999. 05. 27. УДК 577.32:57.089.001.66. – 207 с. **20.** Эмото М. Послания воды: Тайные коды кристаллов льда. Перев. с англ. / М. Эмото – М. : ООО Издательский дом «София». – 2005. **21.** Мартынов Г. А. Структура жидкости – что это такое? / Г. А. Мартынов // Журнал структурной химии. – Т. 43. – № 3. – 2002. – С. 547–556. **22.** Postorino P. Water above its boiling point: Study of the temperature and density dependence of the partial pair correlation functions. I. Neutron diffraction experiment / P. Postorino, M. A. Ricci, A. K. Soper // Journal of Chemical Physics. 1994. – V. 101. – № 5. – P. 4123–4132. **23.** Tromp R. H. Neutron diffraction studies of H₂O/D₂O at supercritical temperatures. A direct determination of $g_{HH}(r)$, $g_{OH}(r)$, and $g_{OO}(r)$ / R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M. A. Ricci, A. K. Soper // Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 101. – № 7. – P. 6210–6215. **24.** Soper K. Orientational correlation function for molecular liquids: The case of liquid water / K. Soper // Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 101. – № 8. – P. 6888–7001. **25.** Soper A. K. Site–site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data / A. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci // Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 106. – № 1. – P. 247–254. **26.** Soper A. K. Determination of the orientational pair correlation function of a molecular liquid from diffraction data / A. K. Soper // Journal of Molecular Liquids – V. 78. – № 3. – 1998. – P. 179–200. **27.** Myneni S. Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water / S. Myneni, Y. Luo, L.Å. Näslund, M. Cavalleri, L. Ojamäe, H. Ogasawara, A. Pelmentschikov, Ph. Wernet, P. Väterlein, C. Heske, Z. Hussain, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson // Journal of Physics: Condensed Matter – V. 14. – № 8. – P. L213–L219. **28.** Chumaevskii N. A. Some peculiarities of liquid water structure / N. A. Chumaevskii, M. N. Rodnikova // Journal of Molecular Liquids – V. 106. – № 2-3. – 2003. – P. 167–177. **29.** Aliotta F. Dynamical states in liquid water / F. Aliotta, G. Maisano // Journal of Molecular Liquids – V. 58. – № 1. – 1993. – P. 31–34. **30.** Peeters D. Hydrogen bonds in small water clusters: A theoretical point of view / D. Peeters // Journal of Molecular Liquids – V. 67. – № 1. – 1995. – P. 49–61. **31.** Badyal Y. S. Electron distribution in water / Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haeffner, A. K. Soper // Journal of Chemical Physics – 2000 – V. 12. – № 21. – P. 9206–2908. **32.** Soper A. K. An asymmetric model for water structure / A. K. Soper // Journal of Physics: Condensed Matter – V. 17. – № 45. – 2005. – P. S3273–S3282. **33.** Soper A. K. Joint structure refinement of x-ray and neutron diffraction data on disordered materials: application to liquid water / A. K. Soper // Journal of Physics: Condensed Matter – V. 19. – № 33. – 2007. – 335206. – doi:10.1088/0953-8984/19/33/335206. **34.** Hakala M. Hämäläinen Correlation of hydrogen bond lengths and angles in liquid water based on Compton scattering / M. Hakala, K. Nygård, S. Manninen, S. Huotari, T. Buslaps, A. Nilsson L. G. M. Pettersson, K. Hämäläinen // Journal of Chemical Physics – V. 125. – № 8. – 084504. – 2006. – doi:10.1063/1.2273627 (7 pages). **35.** Leetmaa M. Are recent water models obtained by fitting diffraction data consistent with infrared / Raman and x-ray absorption spectra? / M. Leetmaa, M. Ljungberg, H. Ogasawara, M. Odelius,

L.-A. Näslund, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson // Journal of Chemical Physics. – V. 125. – № 24. – 244510 – (2006). – doi:10.1063/1.240 8419 (12 pages) **36.** Ruocco G. The high-frequency dynamics of liquid water / G. Ruocco, F. Sette // Journal of Physics: Condensed Matter – V. 11. – № 24. – 1999. – P. R259. – DOI: 10.1088/0953-8984/11/24/202.

Рецензент: к.ф.-м.н., доцент Мороз М. В. (НУВГП)

Hood V. M., Candidate of Physical and Mathematical Sciences
(National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF LIQUID WATER

The review of works devoted to the study supramolecular structure of liquid water. The shape issues and results of experimental studies on the subject. It is shown that the water in the liquid state there are intermolecular bonds.

Keywords: liquid water, water supramolecular structures, intermolecular bonds, cluster.

Гудь В. М., к.ф.-м.н. (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОЙ ВОДЫ

Проведен обзор работ посвященных исследованию надмолекулярной структуры жидкой воды. Рассмотрено состояние проблемы и приведены результаты экспериментальных исследований по данному вопросу. Показано, что в воде в жидком состоянии имеют место межмолекулярные связи.

Ключевые слова: жидкая вода, надмолекулярная структура воды, межмолекулярные связи, кластер.
