

Опровергнута самая популярная теория строения воды

Учёные СФУ совместно с коллегами из Королевского института технологий Швеции опровергли самую популярную ныне кластерную теорию строения воды. В ходе работы исследователи предложили новую теорию, согласующуюся с результатами их эксперимента. Работа [опубликована](#) в журнале Nature Communications. Исследования поддержаны [грантом](#) Российского научного фонда.



Вода — одно из самых распространённых, но в то же время необычных веществ на Земле. Она обладает рядом нетипичных свойств, объясняемых её особой структурой, например, высокой теплоёмкостью и низкой электропроводностью. Общепринято, что вода состоит из молекул H_2O , объединённых в группы так называемыми водородными связями. Их наличие обусловлено притяжением между положительно заряженными атомами водорода и отрицательно заряженными атомами кислорода. Свободные, не входящие в кластеры (группы молекул, связанных водородными связями) молекулы присутствуют лишь в небольшом количестве. Многие учёные считают, что вода — постоянно изменяющаяся смесь кластеров лёгкого и тяжёлого типов. В первом молекулы связаны друг с другом (как во льду), а во втором связи нарушены, благодаря чему такие системы более плотные. Наличие этих фаз можно обнаружить при помощи резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов водой. При этом виден переход, в котором электрон с занятой молекулярной орбитали заполняет дырку, на месте которой был выбитый ранее фотоном электрон. Эксперимент с жидкой водой показывает расщепление резонанса на два пика. В научной литературе получившийся дублет приписывается кластерам лёгкого и тяжёлого типов.

Чтобы пролить свет на эту фундаментальную проблему, авторы работы провели эксперимент с парами воды, где нет водородных связей. В ходе исследования они измерили спектр резонансного неупругого рассеяния изолированной молекулы. Эксперименты привели к неожиданному результату и показали, что точно такое же расщепление резонанса на два пика присутствует в рентгеновских спектрах рассеяний молекул воды в газовой фазе. Более того, выполненные теоретические расчёты однозначно объясняют расщепление на спектре сверхбыстрым распадом (диссоциацией) молекулы воды на ионы H^+ и OH^- . Таким образом, исследование свидетельствует о динамической природе расщепления резонанса и опровергает структурный механизм, тем самым демонстрируя, что структура воды однородна.

Второй не менее важный результат этой работы — получение детальной структурной информации о том, как влияют водородные связи на силу OH -связи. Колебательная инфракрасная (ИК) спектроскопия — общепринятый инструмент для исследования водородных связей в жидкостях. Но в них ИК-спектроскопия показывает лишь наиболее интенсивный переход в состояние с минимальной энергией колебаний, которое «слабо чувствует» межмолекулярное взаимодействие. Спектроскопия резонансного неупругого рассеяния воды качественно отличается от ИК-спектроскопии тем, что, получив энергию от рентгеновского фотона, электрон кислорода переходит с самой глубокой орбитали на первую незанятую. В результате молекула воды быстро диссоциирует. В процессе возбуждённый электрон переходит обратно на самый глубокий уровень, испуская рентгеновский фотон. Частота колебаний испущенного фотона отличается от возбуждающего фотона, так как при этом переходе электрон попадает на уровни с большей энергией. Таким образом, в отличие от ИК-спектра, спектр резонансного неупругого рассеяния состоит из протяжённого набора колебательных пиков. Чем выше колебательное состояние, тем дальше атомы водорода удаляются от кислорода в процессе колебаний связи между O и H и тем сильнее это колебание чувствует взаимодействие с ближайшей молекулой воды, а именно

водородную связь. Резонансное неупругое рассеяние даёт уникальную возможность исследовать водородные связи, в частности определить на основании спектра, как влияют соседние молекулы через водородную связь на потенциал взаимодействия ОН-связи.

«Важно отметить, что, в отличие от изолированной молекулы воды с одной энергией взаимодействия О и Н, в жидкости имеется набор (распределение) таких энергий в силу многообразия ближайшего окружения молекулы воды. Таким образом, второй результат работы — измерение распределения ОН-потенциалов в сети постоянно изменяющихся водородных связей. На следующем этапе исследований необходимо выяснить, возможно ли из спектров резонансного неупругого рассеяния воды определить такой важный структурный параметр, как среднее число связей молекулы. Он определяет энергию взаимодействия последней с её окружением, а значит, и такие свойства, как скорость звука в воде и её теплоёмкость», — дополняет

Фарис Гельмуханов, доктор физико-математических наук, профессор Королевского технологического института (Стокгольм, Швеция), старший научный сотрудник Сибирского федерального университета.



В работе также приняли участие учёные из Университета Потсдама (Германия), Университета Цюриха (Швейцария) и Университета Турку (Финляндия).

Рисунки

- А) Молекула воды, поглотив фотон, возбуждается из основного состояния (0) в высоковозбуждённое диссоциативное состояние (с), где атом водорода быстро покидает точку равновесия. В процессе диссоциации возбуждённая молекула возвращается в основное (0) или конечное состояние (f) испуская другой фотон и формируя спектр вблизи 535 эВ и 526 эВ, соответственно.
- Б) рентгеновский спектр поглощения воды.
- В) Спектры испускания $s \rightarrow f$ и $s \rightarrow 0$ вблизи 526 эВ и 535 эВ, соответственно. Эмиссионный спектр $s \rightarrow f$ вблизи 525 эВ показывает динамическое формирование (в процессе диссоциации) дублета с расщеплением Δ (см. панель А). При возвращении молекулы в основное состояние $s \rightarrow 0$ в процессе диссоциации заселяются высокие колебательные уровни, что формирует протяжённую колебательную прогрессию в районе 535 эВ.
- Г) В работе решена обратная задача восстановления из колебательной прогрессии распределения ОН-потенциалов воды в жидкой фазе.

Пресс-служба РФФ, пресс-служба СФУ, 15 апреля 2019 г.

© Сибирский федеральный университет. Редакция сайта: +7 (391) 246-98-60, info@sfu-kras.ru.

Адрес страницы: <https://news.sfu-kras.ru/node/21631>