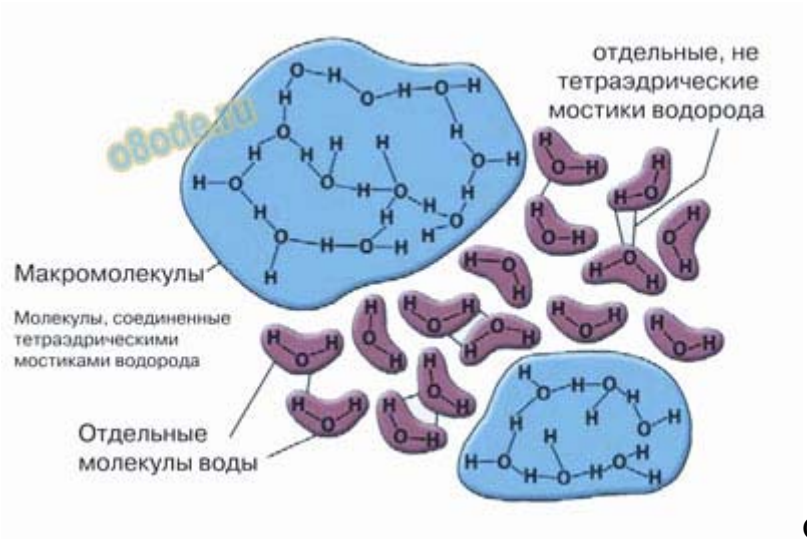
СОВРЕМЕННАЯ МОДЕЛЬ ВОДЫ

Особенности физических свойств воды и многочисленные короткоживущие водородные связи между соседними атомами водорода и кислорода в молекуле воды создают благоприятные возможности для образования особых структур-ассоциатов (кластеров), воспринимающих, хранящих и передающих самую различную информацию.

Одна из первых моделей воды – модель Фрэка и Уэна [Frank & Wen, 1957]. В соответствии с ней водородные связи в жидкой воде непрерывно образуются и рвутся, причем эти процессы протекают кооперативно в пределах короткоживущих групп молекул воды, названных “мерцающими кластерами”. Их время жизни оценивают в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-11} с. Такое представление правдоподобно объясняет высокую степень подвижности жидкой воды и ее низкую вязкость. Считается, что благодаря таким свойствам вода служит одним из самых универсальных растворителей.



Однако модель “мерцающи кластеров” не может объяснить множество уже давно известных фактов, и тех, что стали стремительно нарастать в последнее время.

Но во второй половине XX века возникли две группы „смешанных“ моделей: кластерные и клатратные. В первой группе вода представала в виде кластеров из молекул, связанных водородными связями, которые плавали в море молекул, в таких связях не участвующих. Модели второй группы рассматривали воду как непрерывную сетку (обычно в этом контексте называемую каркасом) водородных связей, которая содержит пустоты; в них размещаются молекулы, не образующие связей с молекулами каркаса. Нетрудно было подобрать такие свойства и концентрации двух микрофаз кластерных моделей или свойства каркаса и степень заполнения его пустот клатратных моделей, чтобы объяснить все свойства воды, в том числе и знаменитые аномалии.

Среди кластерных моделей наиболее яркой оказалась модель Г. Немети и Х. Шераги: предложенные ими картинки, изображающие кластеры связанных молекул, которые плавают в море несвязанных молекул, вошли во множество монографий.

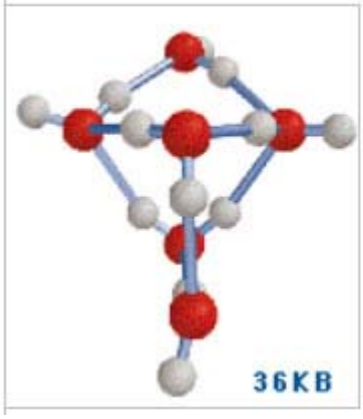
Модель клатратного типа предложил О.Я. Самойлов в 1946 году: в воде сохраняется подобная гексагональному льду сетка водородных связей, полости которой частично заполнены мономерными молекулами. Л. Полинг в 1959 году создал другой вариант, предположив, что основой структуры может служить сетка связей, присущая некоторым кристаллогидратам.

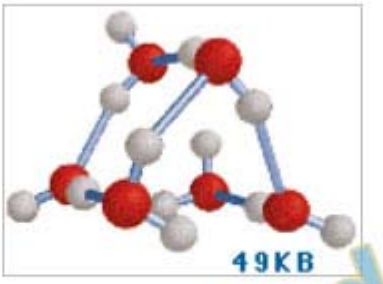
В течение второй половины 60-х годов и начала 70-х наблюдается сближение всех этих взглядов. Появлялись варианты кластерных моделей, в которых в обеих микрофазах молекулы соединены водородными связями. Сторонники клатратных моделей стали допускать образование водородных связей между пустотными и каркасными молекулами.

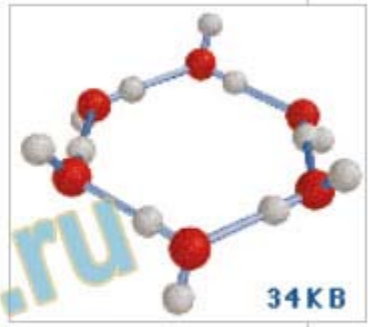
В 1990 г. чл.-корр. АН СССР Г.А. Домрачев (Ин-т металлоорганической химии РАН) и физик Д.А. Селивановский (Ин-т прикладной физики РАН) сформулировали гипотезу о существовании механохимических реакций радикальной диссоциации воды [Домрачев, 1995]. Они исходили из того, что жидкая вода представляет собой динамически нестабильную полимерную систему и что по аналогии с механохимическими реакциями в полимерах при механических воздействиях на воду поглощенная водой энергия, необходимая для разрыва H-OH, локализуется в микромасштабной области структуры жидкой воды. Реакцию разрыва H-OH связи можно записать так: $(H_2O)_n(H_2O...H\text{-}|\text{-}OH)(H_2O)_m + E\,(H_2O)_{n+1}(H\ ) + (\ OH)\,(H_2O)_m$, где “ E” обозначает не спаренный электрон.

Поскольку диссоциация молекул воды и реакции с участием радикалов H и OH происходит в ассоциированном состоянии жидкой воды, радикалы могут иметь громадные (десятки секунд и более) продолжительности жизни до гибели в результате реакций рекомбинации [Blough et al., 1990].

Таким образом, существуют достаточно убедительные свидетельства в пользу того, что в жидкой воде присутствуют весьма устойчивые полимерные структуры. В 1993 году американский химик Кен Джордан предложил свои варианты устойчивых “квантов воды”, которые состоят из 6 её молекул [Tsai & Jordan, 1993]. Эти кластеры могут объединяться друг с другом и со “свободными” молекулами воды за счет экспонированных на их поверхности водородных связей. Интересной особенностью этой модели является то, что из нее автоматически следует, что свободно растущие кристаллы воды, хорошо известные нам снежинки, должны обладать 6-лучевой симметрией.







o8ode.ru

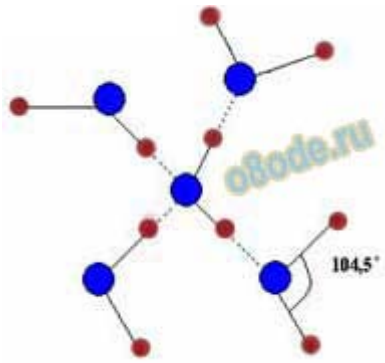
В 2002 году группе д-ра Хэд-Гордона методом рентгеноструктурного анализа с помощью сверхмощного рентгеновского источника Advanced Light Source (ALS) удалось показать, что молекулы воды способны за счет водородных связей образовывать структуры - "истинные кирпичики" воды, представляющие собой топологические цепочки и кольца из множества молекул.

Другая исследовательская группа Нильссона из синхротронной лаборатории всё того же Стенфордского университета, интерпретируя полученные экспериментальные данные как наличие структурных цепочек и колец, считает их довольно долгоживущими элементами структуры.

Несмотря на то, что разные модели предлагают отличающиеся по своей геометрии кластеры, все они постулируют, что молекулы воды способны объединяться с образованием полимеров. Но классический полимер – это молекула, все атомы которой объединены ковалентными связями, а не водородными, которые до недавнего времени считались чисто электростатическими. Однако в 1999 г. было экспериментально показано, что водородная связь между молекулами воды во льду имеет частично (на 10%) ковалентный характер [Isaacs E. D., et al.,1999]. Даже частично ковалентный характер водородной связи "разрешает", по меньшей мере, 10% молекул воды объединяться в достаточно долгоживущие полимеры (неважно, какой конкретной структуры). А если в воде есть полимеры воды, то даже слабые воздействия на абсолютно чистую воду, а тем более ее растворы, могут иметь важные последствия.

В химии полимеров хорошо известен тот факт, что под действием механических напряжений, в частности – звуковой обработки, растяжения, продавливания полимера через тонкие отверстия, молекулы полимеров могут "рваться". В зависимости от строения полимера, условий, в которых он находится, эти разрывы сопровождаются либо образованием новых беспорядочных связей между "обрывками" исходных молекул, либо уменьшением их молекулярной массы. Такие процессы служат, в частности, причиной старения полимеров. Редко уточняют, что фрагментация полимеров при подобных воздействиях – явление нетривиальное. Так, например, интактные молекулы ДНК, составленных из сотен тысяч и миллионов мономеров-нуклеотидов, легко распадаются на более мелкие фрагменты от простого перемешивания препарата палочкой. При этом, чем меньше фрагменты, тем более высокой плотности требуется энергия для дальнейшего дробления. Во всех случаях – и в длинных и в коротких полимерах разрываются химически идентичные ковалентные связи. Следовательно, если для разрыва ковалентной связи между двумя атомами в малой молекуле необходимо приложить энергию, эквивалентную энергии кванта УФ- или по меньшей мере видимого света, то такая же связь в полимере может разорваться при воздействии на него механических колебаний. В первом случае частота колебаний соответствует величинам порядка 1015 Гц, во втором – герцам – килогерцам. Значит, молекула полимера может выступать в роли своеобразного трансформатора энергии низкой плотности в энергию высокой плотности. Образно говоря, полимеры превращают тепло в свет. А тогда, если жидкая вода может хоть в какой-то степени рассматриваться как квази-полимер, то и в ней могут осуществляться подобные процессы.

Модель структурированной воды определяет почти все её аномальные свойства, имеющие огромное практическое значение - вода самое аномальное из всех известных природе веществ. Диаметр молекулы воды 2,8 А (1 ангстрем = 10-10м). Если рассматривать воду как простую совокупность молекул H_2O, то оказывается, что её удельный вес должен составлять 1,84 г/см3, а температура её кипения будет равна 63,5°С. Но, как известно, при нормальной температуре и давлении удельный вес воды равен 1 г/см3, а кипит вода при 100°С. Исходя из этого, следует предположить, что внутри воды должны быть пустоты, где нет молекул H_2O, то есть воде присуща особая структура. Это принципиальное открытие было сделано английским физиком Берналом. С тех пор в этой области проведено множество исследований, но полной ясности в этом вопросе еще нет.



Способность молекул воды образовывать определенные структуры, основана на наличии так называемых водородных связей. Эти связи не химической природы. Они легко разрушаются и быстро восстанавливаются, что делает структуру воды исключительно изменчивой. Именно благодаря этим связям в отдельных микрообъемах воды непрерывно возникают своеобразные ассоциаты воды, её структурные элементы. Связь в таких ассоциатах называется водородной. Она является очень слабой, легко разрушаемой, в отличие от ковалентных связей, например, в структуре минералов или любых химических соединений.

Интересно, что свободные, не связанные в ассоциаты молекулы воды присутствуют в воде лишь в очень небольшом количестве. В основном же вода – это совокупность беспорядочных ассоциатов и «водяных кристаллов», где количество связанных в водородные связи молекул может достигать сотен и даже тысяч единиц.

«Водяные кристаллы» могут иметь самую разную форму, как пространственную, так и двухмерную (в виде кольцевых структур). В основе же всего лежит тетраэдр (простейшая пирамида в четыре угла). Именно такую форму имеют распределенные положительные и отрицательные заряды в молекуле воды. Группируясь, тетраэдры молекул H2O образуют разнообразные пространственные и плоскостные структуры. И из всего многообразия структур в природе базовой, судя по всему (пока лишь не точно доказанное предположение) является всего одна – гексагональная (шестигранная), когда шесть молекул воды (тетраэдров) объединяются в кольцо.

Такой тип структуры характерен для льда, снега, талой воды, клеточной воды всех живых существ.

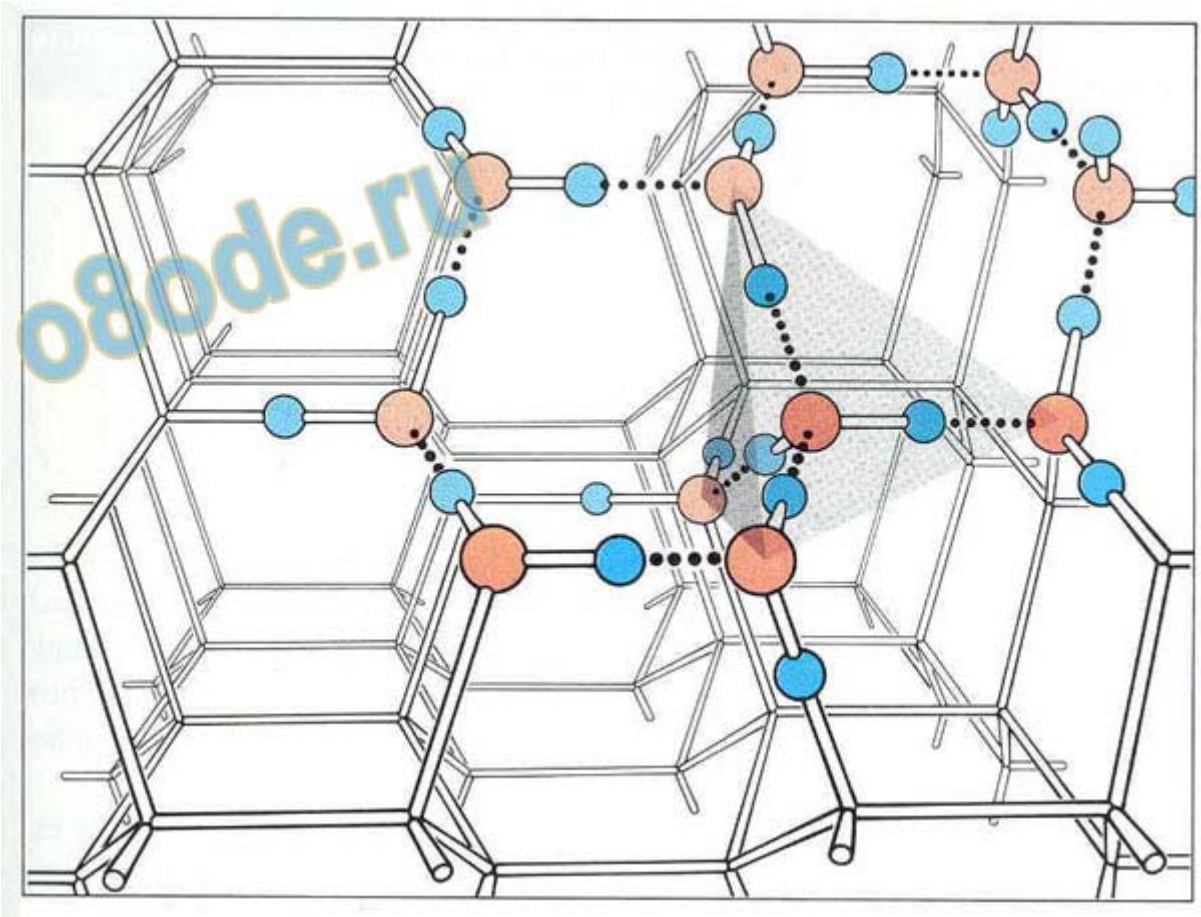
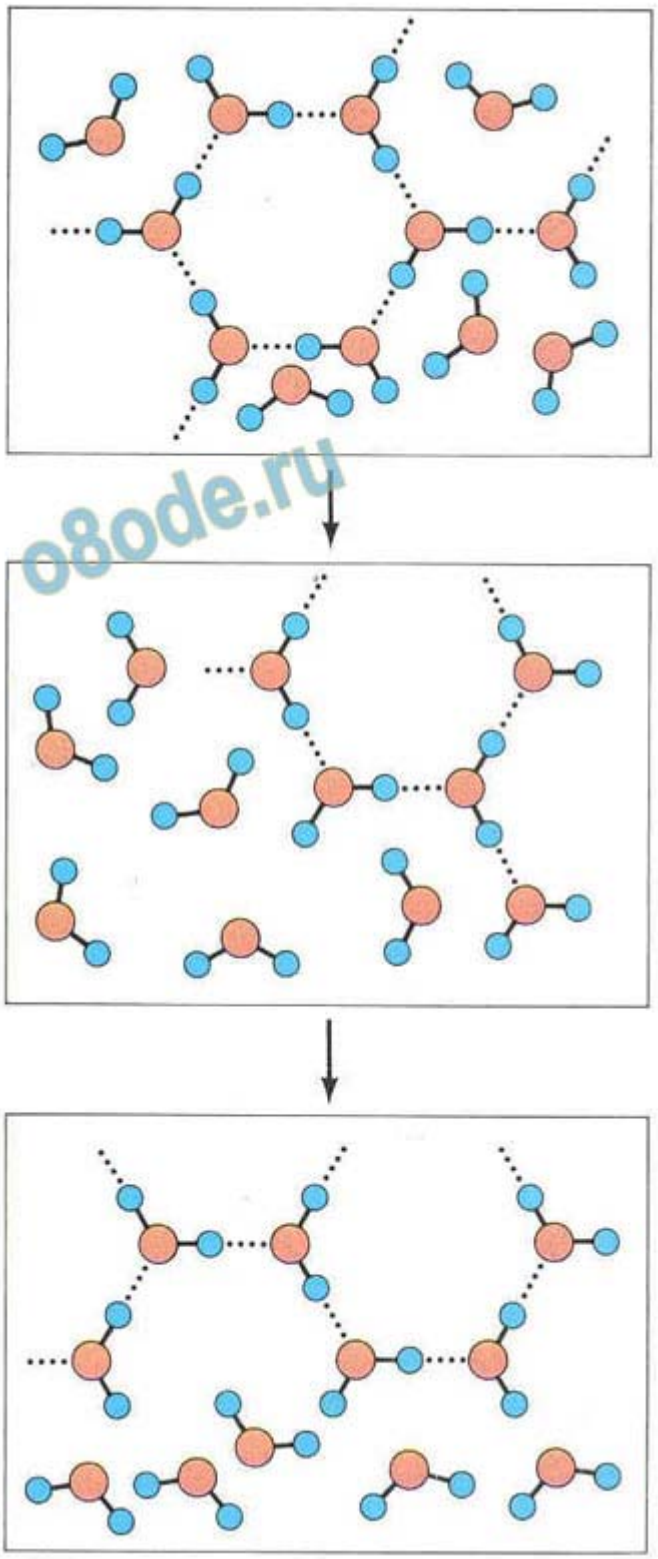


Рис. 1. Кристаллическая структура льда



Каждая молекула воды в кристаллической структуре льда участвует в 4 водородных связях, направленных к вершинам тетраэдра. В центре этого тетраэдра находится атом кислорода, в двух вершинах — по атому водорода, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины занимают пары валентных электронов кислорода, которые не участвуют в образовании внутримолекулярных связей. При взаимодействии протона одной молекулы с парой неподеленных электронов кислорода другой молекулы возникает водородная связь, менее сильная, чем связь внутримолекулярная, но достаточно могущественная, чтобы удерживать рядом соседние молекулы воды. Каждая молекула может одновременно образовывать четыре водородные

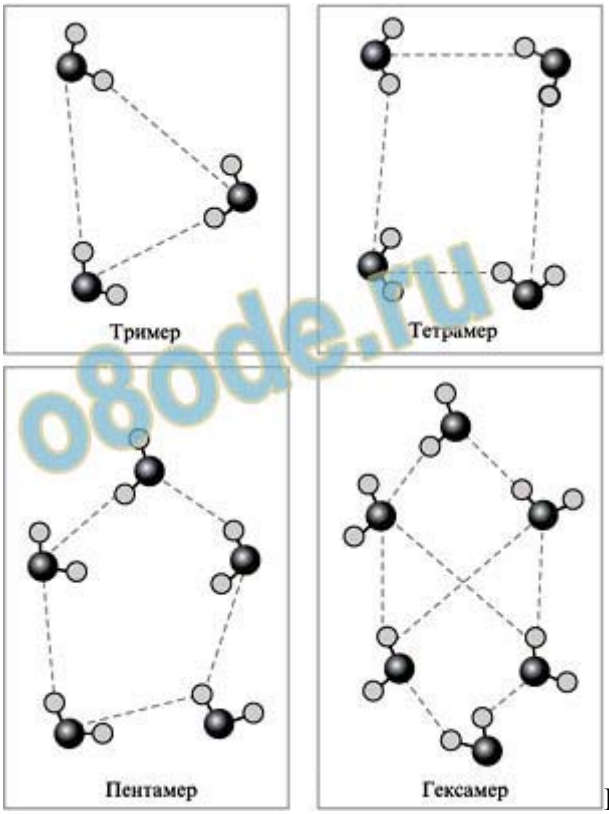
связи с другими молекулами под строго определенными углами, равными 109°28', направленных к вершинам тетраэдра, которые не позволяют при замерзании создавать плотную структуру (при этом в структурах льда I, Ic, VII и VIII этот тетраэдр правильный).

Когда лёд плавится, его тетрагональная структура разрушается и образуется смесь полимеров, состоящая из три-, тетра-, пента-, и гексамеров воды и свободных молекул воды. Схематически этот процесс показан ниже.

Рис. слева - Структура жидкой воды. В воде кластеры периодически разрушаются и образуются снова. Время перескока составляет 10^{-12} секунд.

Изучить строение этих образующихся полимеров воды оказалось довольно сложно, поскольку вода – смесь различных полимеров, которые находятся в равновесии между собой. Сталкиваясь друг с другом, полимеры переходят один в другой, разлагаются и вновь образуются.

Разделить эту смесь на отдельные компоненты тоже практически невозможно. Лишь в 1993 году группа исследователей из Калифорнийского университета (г. Беркли, США) под руководством доктора Р.Дж.Сайкалли расшифровала строение триммера воды, в 1996 г. – тетрамера и пентамера, а затем и гексамера воды. К этому времени уже было установлено, что жидкая вода состоит из полимерных ассоциатов (кластеров), содержащих от трех до шести молекул воды.



o8ode.ru

На рисунке ниже показано строение три-, тетра-, пента-, и гексамера воды. Все они цикличны, т. е. образуют довольно устойчивые «кольца».

Более сложным оказалось строение гексамера. Самая простая структура – шесть молекул воды в вершинах шестиугольника, – как выяснилось, не столь прочна, как структура клетки. Более того, структуры призмы, раскрытой книги или лодки тоже оказались менее

устойчивыми. В шестиугольнике может быть только шесть водородных связей, а экспериментальные данные говорят о наличии восьми. Это значит, что четыре молекулы воды связаны перекрёстными водородными связями.

Структуры кластеров воды были найдены и теоретически, сегодняшняя вычислительная техника позволяет это сделать. Более того, именно сопоставлением экспериментально найденных и рассчитанных параметров удалось доказать, что полимеры имеют то строение, которое описано выше.

В 1999 г. Станислав Зенин провёл совместно с Б. Полануэром (сейчас в США) исследование воды в ГНИИ генетики, которые дали интереснейшие результаты. Применив современные методы анализа, как-то рефрактометрического, протонного резонанса и жидкостной хроматографии исследователям удалось обнаружить полиассооциаты - "кванты" воды.

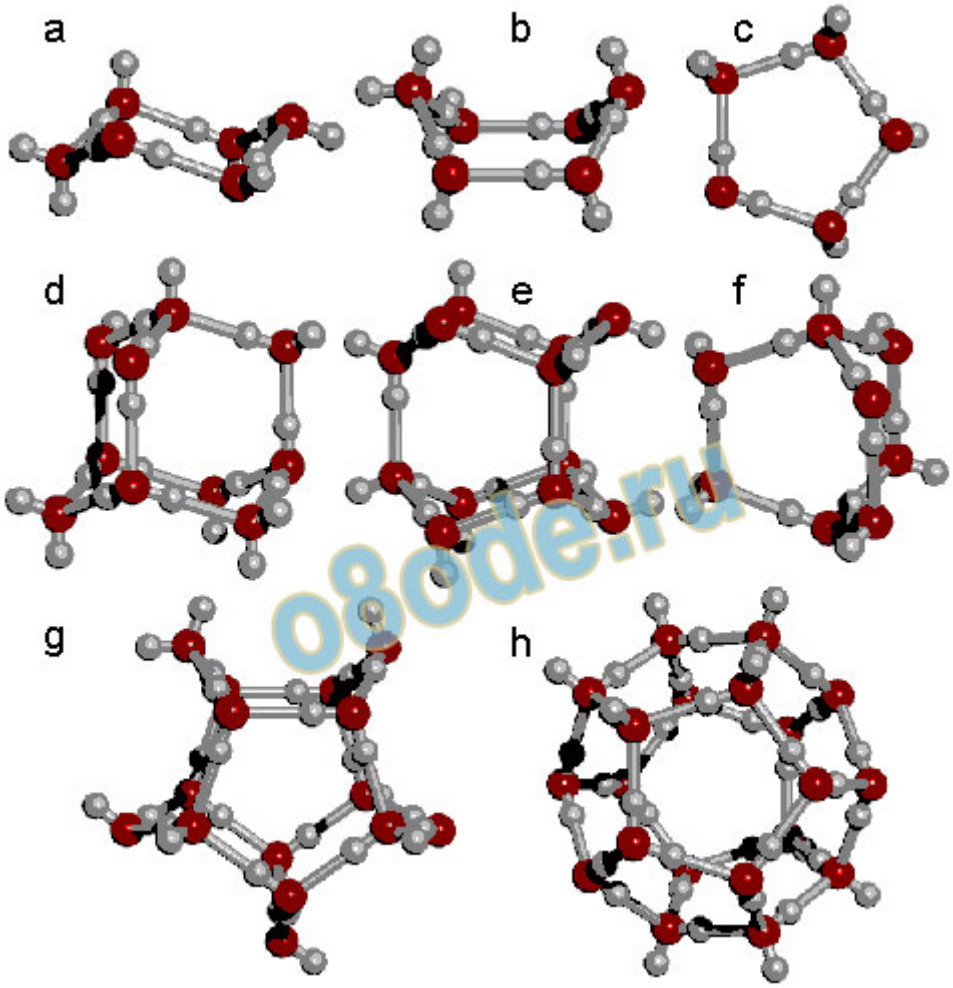


Рис. Возможные кластеры воды

Объединяясь друг с другом, кластеры могут образовывать более сложные структуры:

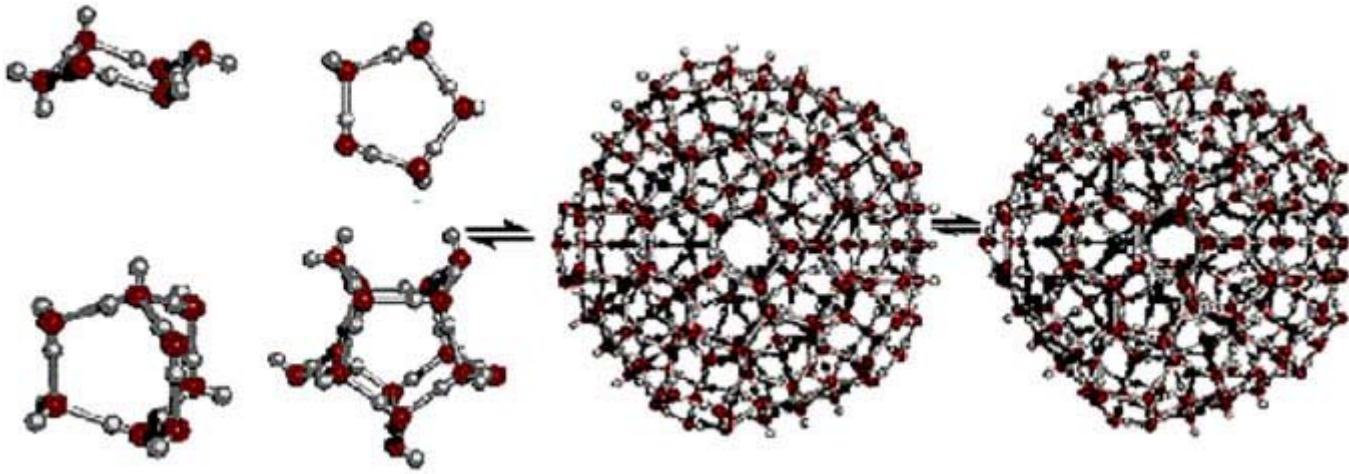
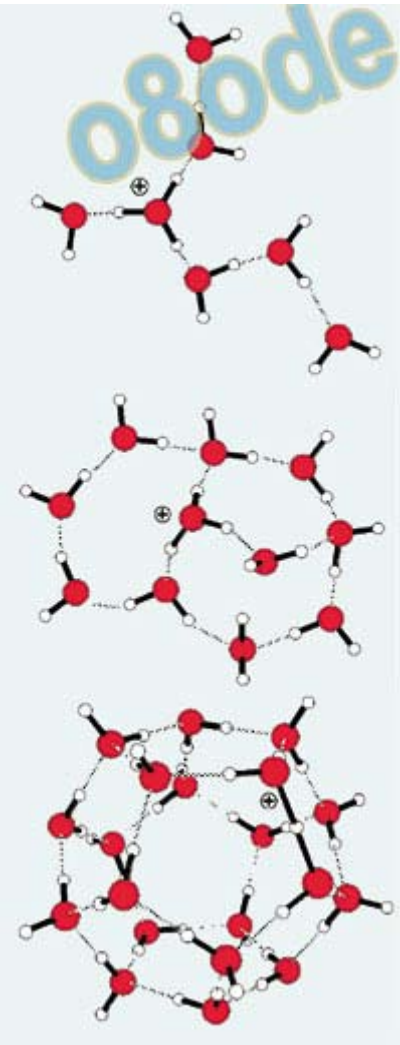


Рис. Более сложные ассоциаты кластеров воды

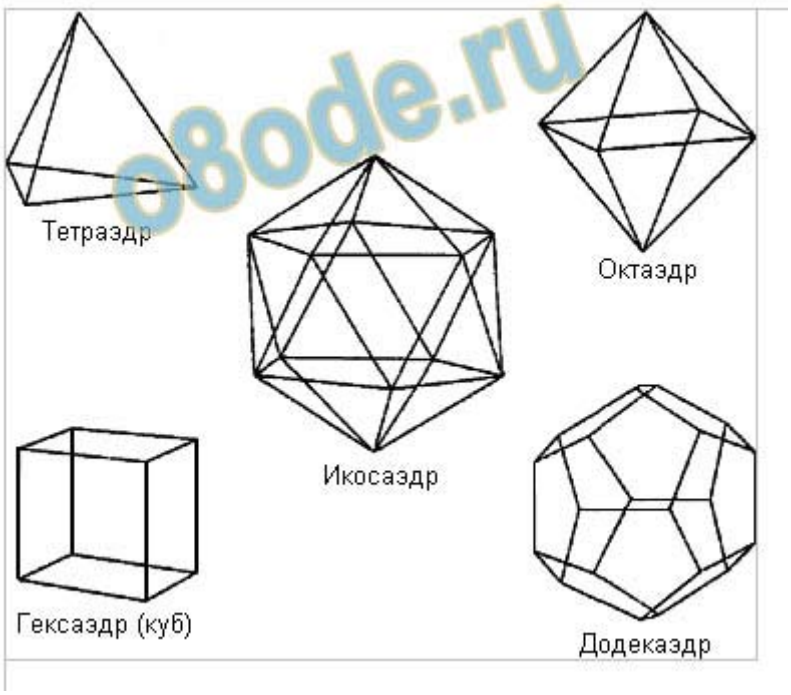


Кластеры, содержащие в своём составе 20 молекулу оказались более стабильными.

Рис. слева - Формирование кластера из 20 молекулы воды.

Согласно гипотезе С.В. Зенина вода представляет собой иерархию правильных объемных структур "ассоциатов" (clathrates), в основе которых лежит кристаллоподобный "квант воды", состоящий из 57 ее молекул, которые взаимодействуют друг с другом за счет

свободных водородных связей. При этом 57 молекул воды (квантов), образуют структуру, напоминающую тетраэдр. Тетраэдр в свою очередь состоит из 4 додекаэдров (правильных 12-гранников). 16 квантов образуют структурный элемент, состоящий из 912 молекул воды. Вода на 80% состоит из таких элементов, 15% - кванты-тетраэдры и 3% - классические молекулы H_2O. Таким образом, структура воды связана с так называемыми платоновыми телами (тетраэдр, додекаэдр), форма которых связана с золотой пропорцией. Ядро кислорода также имеет форму платонова тела (тетраэдра).



Элементарной ячейкой воды являются тетраэдры, содержащие связанные между собой водородными связями четыре (простой тетраэдр) или пять молекул H_2O (объемно-центрированный тетраэдр).

Рис. слева - Тетраэдр

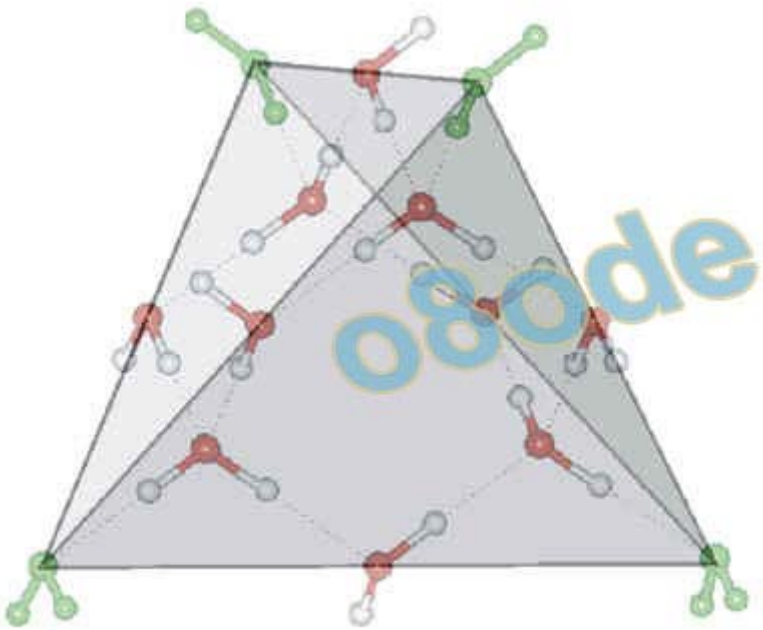
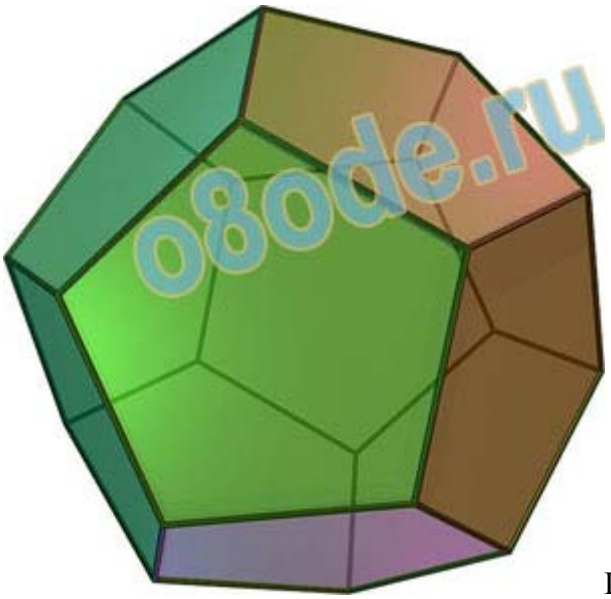


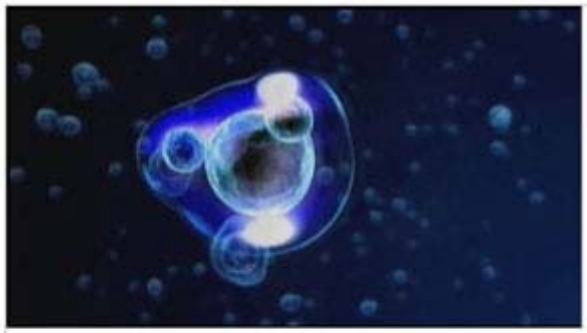
Рис. Тетраэдр воды

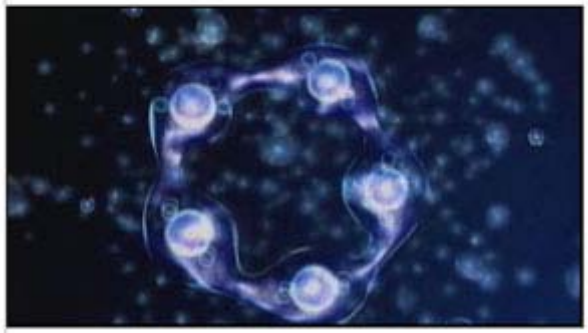


При этом у каждой из молекул воды в простых тетраэдрах сохраняется способность образовывать водородные связи. За счет их простые тетраэдры могут объединяться между собой вершинами, ребрами или гранями, образуя различные кластеры со сложной структурой, например, в форме додекаэдра.

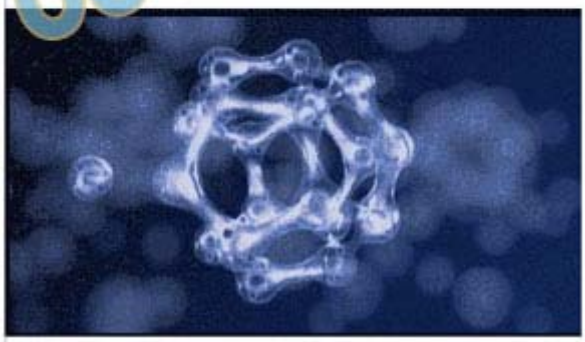
Рис. справа - Додекаэдр

Таким образом, в воде возникают стабильные кластеры, которые несут в себе очень большую энергию и информацию крайне высокой плотности. Порядковое число таких структур воды так же высоко, как и порядковое число кристаллов (структура с максимально высоким упорядочением, которую мы только знаем), потому их также называют «жидкими кристаллами» или «кристаллической водой». акая структура энергетически выгодна и разрушается с освобождением свободных молекул воды лишь при высоких концентрациях спиртов и подобных им растворителей [Зенин, 1994]. "Кванты воды" могут взаимодействовать друг с другом за счет свободных водородных связей, торчащих наружу из вершин “кванта” своими гранями. При этом возможно образование уже двух типов структур второго порядка. Их взаимодействие друг с другом приводит к появлению структур высшего порядка. Последние состоят из 912 молекул воды, которые по модели Зенина практически не способны к взаимодействию за счет образования водородных связей. Этим и объясняется, например, высокая текучесть жидкости, состоящей из громадных полимеров. Таким образом, водная среда представляет собой как бы иерархически организованный жидкий кристалл.





o8ode.ru



Изменение положения одного структурного элемента в этом кристалле под действием любого внешнего фактора или изменение ориентации окружающих элементов под влиянием добавляемых веществ обеспечивает, согласно гипотезе Зенина, высокую чувствительность информационной системы воды. Если степень возмущения структурных элементов недостаточна для перестройки всей структуры воды в данном объеме, то после снятия возмущения система через 30-40 мин возвращается в исходное состояние. Если же перекодирование, т. е. переход к другому взаимному расположению структурных элементов воды оказывается энергетически выгодным, то в новом состоянии отражается кодирующее действие вызвавшего эту перестройку вещества [Зенин, 1994]. Такая модель позволяет Зенину объяснить "память воды" и ее информационные свойства [Зенин, 1997].

Рис. слева - Формирование отдельного кластера воды (компъютерное моделирование)

В дистиллированной воде кластеры практически электронейтральны. Однако Зенин обнаружил, что их электропроводность можно изменить. Если помешать магнитной мешалкой, связи между элементами клстеров будут разрушены и вода превратится в мертвое, неупорядоченное месиво.

Если поместить в воду предельно малое количество другого вещества (хоть одну молекулу) - кластеры начнут "перенимать" его электромагнитные свойства. Это свойство объясняет чрезвычайно лабильный, подвижный характер их взаимодействия. Его природа обусловлена дальними кулоновскими силами, определяющими новый вид зарядово-комплементарной связи. Именно за счет этого вида взаимодействий осуществляется построение структурных элементов воды в ячейки (клатраты) размером до 0,5-1 микрон. Их можно непосредственно наблюдать при помощи контрастно-фазового микроскопа.

Структурированное состояние воды оказалось чувствительным датчиком различных полей. С. Зенин считает, что мозг, сам состоящий на 90% из воды, может, тем не менее, изменять её структуру.

Опираясь на подобные представления о структуре воды, учёные выяснили интересные подробности. Недавно, как сообщил российские исследователи Высоцкий и Корнилова, развивая идеи Ю.И. Наберухина, провели расчет энергетических характеристик, необходимых для перехода свободных молекул воды из несвязанного состояния в полость клатрата и обратно.

С помощью этих расчетов они показали, что структурой воды - количеством свободных молекул воды в полостях клатратов и вне их, - можно управлять с помощью давления, температуры, магнитного поля и т. д. Причем вода может использоваться для медицинских целей, как самостоятельно, так и в качестве "упаковки" для молекул лекарственных веществ. Такой гипотетической "упаковкой", способной донести лекарства до внутренних органов больного, не растратив их по пути, служат клатраты, в полостях которых могут быть размещены лекарственные молекулы при определенных режимах их приготовления.

В природных условиях полости в клатратах воды могут занимать молекулы природных газов, образуя кристаллогидраты. Наиболее распространенным кристаллогидратом, встречающимся в вечной мерзлоте и на дне морей и океанов, является кристаллогидрат углеводородного газа метана. Он представляет собой массу, похожую на мокрый снег. Такие кристаллогидраты, в принципе, могут использоваться в качестве топлива альтернативного нефти и газу, но, вместе с тем, могут представлять большую опасность для жизни на Земле.

Модель кластерного строения воды имеет много спорных дискутируемых моментов, но отвергать её совершенно несправедливо. Например, Зенин предполагает, что основной структурный элемент воды — кластер из 57 молекул, образованный слиянием четырёх додекаэдров. Они имеют общие грани, а их центры образуют правильный тетраэдр. То, что молекулы воды могут располагаться по вершинам пентагонального додекаэдра, известно давно; такой додекаэдр — основа газовых гидратов. Поэтому ничего удивительного в предположении о существовании таких структур в воде нет, хотя уже говорилось, что никакая конкретная структура не может быть преобладающей и существовать долго. Поэтому странно, что этот элемент предполагается главным и что в него входит ровно 57 молекул. Из шариков, например, можно собирать такие же

структуры, которые состоят из примыкающих друг к другу додекаэдров и содержат 200 молекул. Зенин же утверждает, что процесс трёхмерной полимеризации воды останавливается на 57 молекулах. Более крупных ассоциатов, по его мнению, быть не должно. Однако если бы это было так, из водяного пара не могли бы осаждаться кристаллы гексагонального льда, которые содержат огромное число молекул, связанных воедино водородными связями. Совершенно неясно, почему рост кластера Зенина остановился на 57 молекулах. Чтобы уйти от противоречий, Зенин упаковывает кластеры в более сложные образования — ромбоэдры — из почти тысячи молекул, причём исходные кластеры друг с другом водородных связей не образуют. Возникает вопрос почему? Чем молекулы на их поверхности отличаются от тех, что внутри? По мнению Зенина, узор гидроксильных групп на поверхности ромбоэдров и обеспечивает информационые свойства воды. Следовательно, молекулы воды в этих крупных комплексах жёстко фиксированы, и сами комплексы представляют собой твёрдые тела. Такая вода не будет течь, а температура её плавления, которая связана с молекулярной массой, должна быть весьма высокой. Поскольку в основе модели лежат тетраэдрические постройки, её можно в той или иной степени согласовать с данными по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. И хотя модель Зенина может объяснить уменьшение плотности при плавлении — упаковка додекаэдров плотнее, чем лёд, труднее согласуется модель с динамическими свойствами воды — текучестью, большим значением коэффициента самодиффузии, малыми временами корреляции и диэлектрической релаксации, которые измеряются пикосекундами.

Следует отметить, что в настоящее время существуют и другие модели воды, описывающие её аномальные свойства. Так, профессор Мартин Чаплин из Лондонского университета (Martin Chaplin Professor of Applied Science Water and Aqueous Systems Research of the London South Bank University) рассчитал и предположил иную структуру воды, в основе которой лежит икосаэдр.

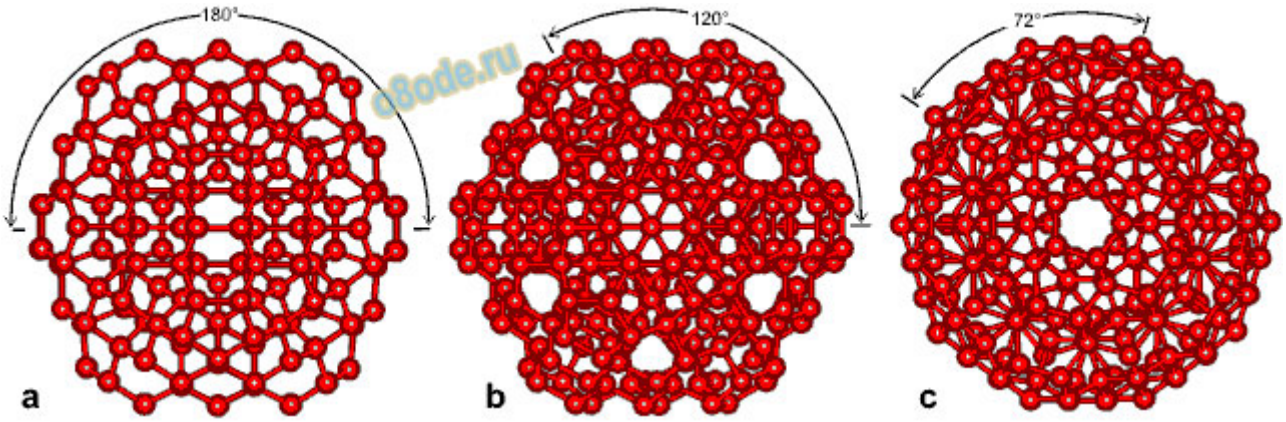


Рис. Формирование икосаэдра воды

Согласно этой модели вода состоит из 1820 молекул воды - это в два раза больше, чем в модели Зенина. Гигантский икосаэдр в свою очередь состоит из 13 более мелких структурных элементов. Причем, так же как и у Зенина, структура гигантского ассоциата базируется на более мелких образованиях.

Совсем недавно д-р Анджелос Микаелидес (Angelos Michaelides) из Центра нанотехнологий в Лондоне и профессор Карина Моргенштерн (Karina Morgenstern) из университета им. Лейбница в Ганновере опубликовали в журнале Nature Materials работу, посвященную изучению свойств кристаллической воды на наноуровне.

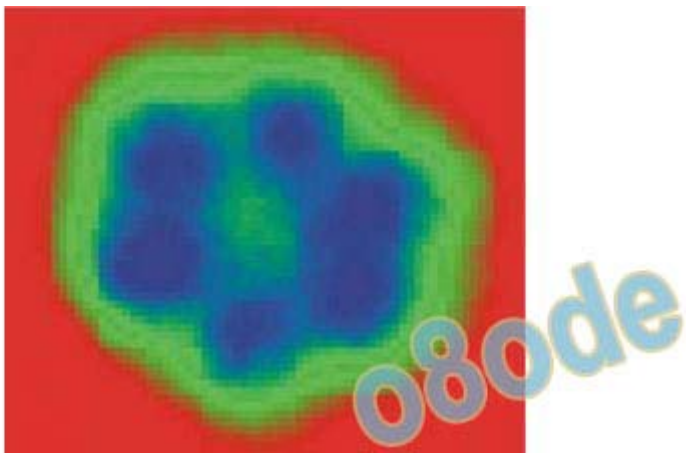


Рис. слева - Изображение гексамера воды, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Размер гексамера в поперечнике - около 1 нм. Фото London Centre for Nanotechnology

Ученые охлаждали водяной пар над поверхностью металлической пластины, находящейся при температуре 5 градусов Кельвина. Вскоре с помощью сканирующего туннельного микроскопа на пластине удалось наблюдать гексамер (шесть соединенных между собой молекул воды) - мельчайшую снежинку. Это самый маленький из возможных кластеров льда. Ученые наблюдали также кластеры, содержащие семь, восемь и девять молекул.

Разработка технологии, позволившей получить изображение гексамера воды - само по себе важное научное достижение. Для наблюдения пришлось сократить зондирующий ток до минимума, что и позволило предохранить слабые связи между отдельными молекулами воды от разрушения вследствие процесса наблюдения. Помимо экспериментов, в работе были использованы теоретические подходы квантовой механики. Комплексный подход дал впечатляющие результаты.

В отличие от кристаллического льда, где между всеми молекулами воды энергия связи одинакова, в нанокластерах есть чередование сильных и слабых связей (и соответствующих расстояний) между отдельными молекулами. Получены также важные результаты о способности молекул воды к распределению водородных связей и к их связи с поверхностью металла.

Рассматривая все эти модели, нужно чётко представлять, что они – пока не более чем модели, лучше всего объясняющие те или иные аномальные свойства воды.

К.х.н. О. В. Мосин

По материалам сайта http://www.o8ode.ru