

03:07

Модель кооперативного характера водородной связи в воде

© В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: ivanov.ivom@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2011 г.

Излагается упрощенный подход к количественному описанию водородной связи в жидкой воде, в основу которого положено представление о водородной связи, как связи, возникающей в результате обмена протонами между ближайшими гидроксильными группами в адиабатических по отношению к электронной системе условиях. Применение модели иллюстрируется на примере анализа ИК-спектра тонких слоев воды. Показано, что в слое воды толщиной порядка $1 \mu\text{m}$ наблюдается отличие ее структуры от объемной воды.

Важность проблемы водородной связи состоит в том, что именно она превращает ансамбль молекул воды при охлаждении в жидкость, а при дальнейшем охлаждении в столь твердое образование, как лед. Известно также, что водородные связи в жидкой воде благодаря их кооперативному характеру, обусловленному взаимодействиями ближайших связей, ответственны за уширение линий поглощения ее колебательного спектра и сдвиг их характерных частот относительно частот колебаний изолированных молекул H_2O . Динамический характер сетки водородных связей в жидкой воде делает ее чувствительной к внешнему окружению, например, конфайнменту в ограниченные полости. Именно в таком состоянии оказывается вода в растительных и животных тканях. В настоящем сообщении для описания кооперативного характера водородных связей и их динамической сетки предлагается модель, учитывающая обмен протонами в ансамбле гидроксильных групп.

Если для описания динамической сетки водородных связей в системе, содержащей некоторое число достаточно равномерно распределенных по объему гидроксильных групп ОН, применить модель протонных волн, распространяющихся в сетке кислородных остатков, то можно получить ряд интересных возможностей для приближенного описания ИК-колебательных спектров в таких системах. Предположим,

что протон, реализующий водородную связь, совершает относительно атома кислорода в гидроксильной группе гармонические колебания с частотой ω . Расстояние a между атомами кислорода в ближайших гидроксильных группах можно принять за длину водородной связи, и тогда в сетке водородных связей может распространяться гармоническая протонная волна. Дальнейшее приближение состоит в аппроксимации сетки водородных связей линейной цепочкой с параметром a . В этом случае мы получаем закон дисперсии для упругих колебаний одномерной цепочки [1]:

$$\omega = \omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (1)$$

где $k = \pi/L$ для цепочки длиной L и $a = 0.276$ nm есть удвоенный ковалентный радиус кислорода, т.е. минимально возможная длина водородной связи, а $\omega_0 = 3756$ cm⁻¹ определяет собственную частоту колебания протона в изолированной ОН-группе [2]. Соотношение (1) позволяет вычислить сдвиг частоты колебаний гидроксильной группы, участвующей в обмене протоном с соседними гидроксильными группами (т.е. охваченной водородной связью), относительно частоты колебаний изолированной гидроксильной группы (свободной от водородной связи). Предложенная модель позволяет оценить длины цепочек водородных связей в различных веществах, содержащих гидроксильные группы [3]. Действительно, учитывая, что в цепочке водородных связей длиной L может распространяться волна с волновым вектором $k = \pi/L$, и применяя выражение (1), получаем оценку длины цепочек, по которым распространяется протонная волна, охватывающая соседние гидроксильные группы:

$$L = \frac{\pi a}{2 \arcsin\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)}. \quad (2)$$

Модель распространяющейся протонной волны может отражать хорошо известный коллективный характер водородной связи [4], заключающийся, в частности, в том, что соседние водородные связи взаимодействуют друг с другом путем обмена протонами. Хотя реальная сетка водородных связей есть, несомненно, трехмерное образование, принятое приближение позволит оценить линейные размеры кластеров или кластеров, в которые объединяются молекулы воды, во всяком случае в их упорядоченной области. В этом случае размер кластера задает длину цепочки водородных связей L , реализующихся в этом кластере,

а частота волны ω в уравнении (1) задает частоту поглощения ИК-излучения с учетом коллективного характера водородной связи. Таким образом, открывается возможность установления корреляции между формой контура поглощения и длинами цепочек водородной связи и соответственно размерами участвующих в поглощении кластеров воды. Применение развитой модели иллюстрируется примером анализа ИК-спектров жидкой воды, подвергнутой конфайнменту в полостях, ограниченных стенками из материалов, различающихся по характеру их взаимодействия с водой, но прозрачных в актуальной области спектра. Капля дистиллированной воды наносилась на полированную пластину германия и накрывалась пластинами из сапфира (Al_2O_3) или флюорита (CaF_2). Прозрачность пластин в видимой области спектра позволяла контролировать размеры, сплошность и форму капли. Прижатием пластин удавалось достичь толщины водного слоя порядка нескольких десятых микрона при достаточной для оптических измерений площади. Измерения ИК-спектров подготовленных таким методом образцов воды производились при комнатной температуре (22°C) с помощью фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S с разрешением 4 cm^{-1} . Толщина слоя воды определялась по измерению коэффициента пропускания образца с помощью известной величины коэффициента поглощения [5]. Заметных изменений в форме спектров поглощения при замене пластины сапфира на пластину CaF_2 при исследованных толщинах жидкого слоя не наблюдалось. На рис. 1 представлена зависимость частоты поглощения гидроксильной группой от длины цепочки водородной связи согласно формуле (2). Видно, что красный сдвиг полосы поглощения гидроксильной группы почти пропорционален длине цепочки. В дальнейшем зависимость (2) будет использована как своеобразная градуировочная кривая для пересчета частоты поглощения в длины цепочек в исследованных экспериментальных спектрах поглощения. На рис. 2 приводятся полосы поглощения валентными колебаниями гидроксильных групп в слоях жидкой воды двух толщин: 4.3 и 0.8 μm . Эта полоса наиболее значительна в спектре поглощения воды, и ее уширение в существенно большей степени, чем у других полос, связано с влиянием водородной связи [6]. Плоская вершина этой полосы в жидкой воде наблюдалась неоднократно ранее, и было показано в [7], что ее форма соответствует возбуждению полного набора клатратных структур при комнатной температуре. Видно, что с уменьшением толщины слоя происходит заметное сужение линии поглощения валентными колебаниями гидроксильных групп. Следует

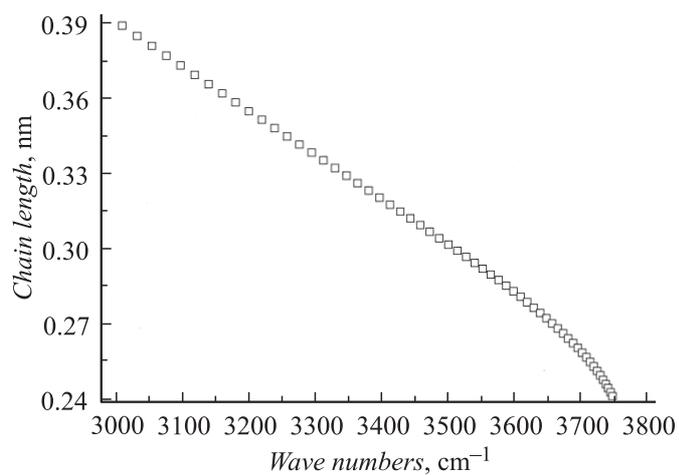


Рис. 1. Корреляция длин цепочек водородной связи и частот поглощения.

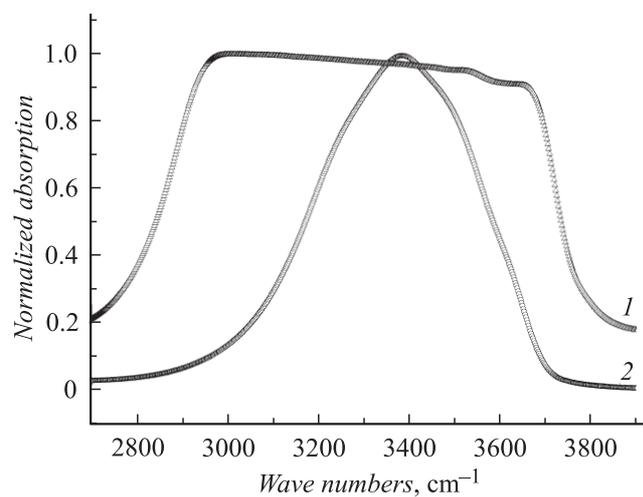


Рис. 2. Полосы поглощения слоев воды различной толщины: 1 — 4.3 μm; 2 — 0.8 μm.

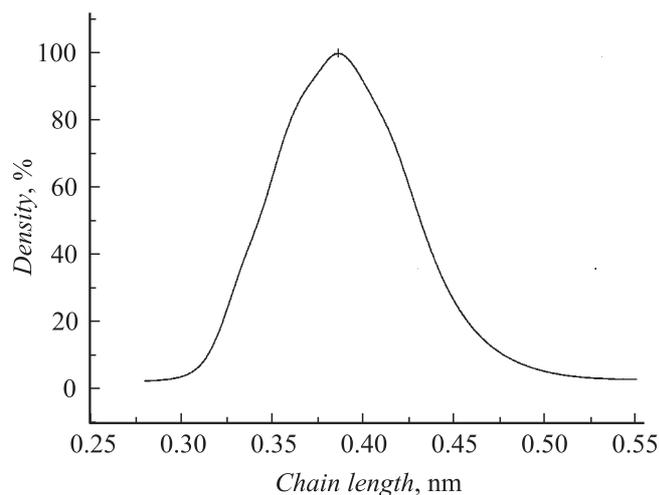


Рис. 3. Распределение цепочек водородных связей по длине в слое воды толщиной $0,8 \mu\text{m}$.

обратить внимание, что даже в случае наиболее тонкого слоя воды его толщина более чем на три порядка превышает размер молекул воды. Потому не следует ожидать, что такой лишь частичный конфайнмент может оказать влияние на форму линии поглощения колебаниями изолированных молекул воды, но может свидетельствовать о частичном возмущении клатратных структур. Во всяком случае речь может идти о некотором выстраивании цепочек водородных связей. Для приблизительной оценки размеров клатратов воды отождествим по порядку величины их размер с размером линейных цепочек водородных связей, делая это в развитом выше приближении. Будем предполагать, что поглощательная способность цепочек водородной связи пропорциональна их концентрации. На рис. 3 приведена функция распределения цепочек водородной связи по размерам для наиболее тонкого слоя воды, построенная с использованием экспериментальной формы полосы поглощения (рис. 2) и корреляционной зависимости (рис. 1). Наибольшую плотность имеют цепочки со средней длиной $0,386 \text{ nm}$, что заметно меньше плотности цепочек средней длины ($0,334 \text{ nm}$) в объемной воде с развитой клатратной структурой, как нетрудно убедиться, сравнивая данные, приведенные на рис. 1 и 2. Таким

образом, конфайнмент уменьшает содержание длинных цепочек в слое воды, и толщина слоя воды порядка μm оказывается критичной для формирования клатратной структуры воды при комнатной температуре. И при большей толщине слоя воды она должна сохранять свои нормальные свойства. Эти результаты сопоставимы с данными о том, что образованный водородными связями при 0°C кластер состоит примерно из 400 молекул воды [4]. Можно также полагать, что развитая модель и приведенные выше результаты исследования ИК-спектров воды в условиях частичного конфайнмента окажутся полезными при интерпретации ИК-спектров воды в наноразмерных полостях природных минералов и тканей животного и растительного происхождения.

Список литературы

- [1] *Зегря Г.Г., Перель В.И.* // Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2009. С. 55.
- [2] *Bernath P.F.* // Phys. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1501.
- [3] *Иванов-Омский В.И., Ястребов С.Г.* // ФТП. 2005. Т. 39. В. 8. С. 976.
- [4] *Luck W.A.P.* // J. Molecular Structure. 1998. V. 448. P. 131142.
- [5] *Hale G.M., Querry M.R.* // Appl. Opt. 1973. V. 12. P. 555.
- [6] *Keutsch F.N., Saykally R.J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2001. V. 98. P. 10533.
- [7] *Yokono T., Shimokava S., Yokono M., Hattori H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 7. P. 3005.