

Загадка молекулярной структуры воды

Международная группа учёных разбиралась, как происходит вращение молекулы воды и каковы её критические свойства и локальная структура.

Как двигается молекула в поле рентгеновского излучения и какова структура жидкостей - всё это нужно для понимания механизмов взаимодействия излучения с веществом и структурой сложных молекулярных систем.

Так, наблюдая за молекулярным движением, ученые используют динамический вращательный эффект Доплера. Наличие изолированных колебательных состояний в Оже-переходах даёт уникальный способ изучения индуцированного молекулярного вращения.

Теоретические предсказания подтверждаются на практике. При помощи современных синхротронов и экспериментальной методики есть возможность изучать сверхбыстрое молекулярное вращение во льду, в газообразном и жидком состоянии воды. Применяя Оже-спектроскопию и рентгеновскую фотоионизацию, специалисты рассматривают поведение молекул воды при высоких энергиях фотонов.



Фарис Хафизович Гельмуханов – доктор физ-мат. наук, ведущий научный сотрудник, профессор Института нанотехнологий, спектроскопии и квантовой химии [Сибирского федерального университета](#) (г. Красноярск), приглашенный исследователь, профессор отделения теоретической химии и биологии Королевского технологического института в Стокгольме (Швеция). Выпускник [Новосибирского государственного университета](#), бывший сотрудник [Института автоматизации и электротехники](#) (г. Новосибирск) – рассказал об актуальных исследованиях по изучению атомных связей в молекуле воды, которые проходили в сотрудничестве с зарубежными специалистами, использующими новейшее оборудование.

Ряд исследований международной команды ученых представлен несколькими значимыми публикациями. Например, в статье, опубликованной в *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 116(11), 4877–4882 (2019) внимание специалистов направлено на изучение движения молекулы углекислого газа (CO) с использованием динамического вращательного эффекта Доплера.

Фарис Гельмуханов пояснил, как меняется молекулярная ориентация, в частности, как возникает индуцированная отдача молекулярного вращения и каковы отличительные особенности Оже-спектров молекулы:

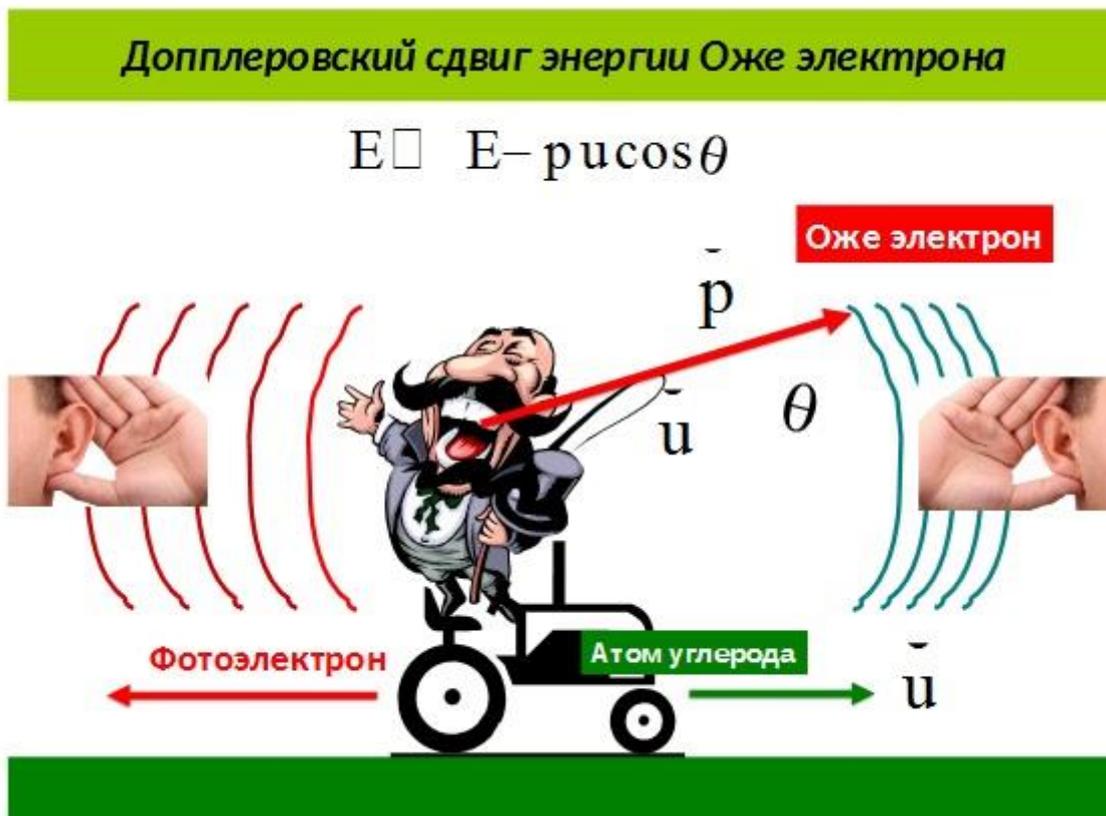


Рис.1

«Эффект Доплера имеет место для любых волн – звуковых волн, волн на воде, фотонов, электронов и так далее. Эффект Доплера мы наблюдаем и в повседневной жизни: если машина скорой помощи с включённой сиреной приближается к вам, вы слышите высокую частоту. Как только автомобиль проедет мимо – вы слышите низкий звук (см. Рис. 1).

Поскольку молекулы двигаются, эффект Доплера можно наблюдать и по характерному сдвигу частоты или энергии испущенного фотона или электрона. Важно отметить, что эффект Доплера можно наблюдать как при поступательном движении молекул, так и при их вращении (вращательный эффект Доплера). Однако длительное время считалось невозможным обнаружить вращения в рентгеновских спектрах в силу сверхбыстрого характера рентгеновского процесса, длительность которого была слишком короткой по сравнению с периодом медленных молекулярных вращений. Тем самым делая невозможным “увидеть” вращение молекулы».

Профессор выделяет два ключевых момента исследованного явления: «Первый момент заключается в переводе молекулы в состояние сверхбыстрого вращения. Для этого исследователи ионизовали молекулу CO фотонами большой энергии (около 10 кэВ). Подобно снаряду, вылетевший из атома углерода быстрый фотоэлектрон, сообщил этому атому момент импульса. В результате этой отдачи, молекуле была сообщена большая

скорость вращения с характерной вращательной температурой, близкой к температуре на поверхности солнца (10 000 К)».

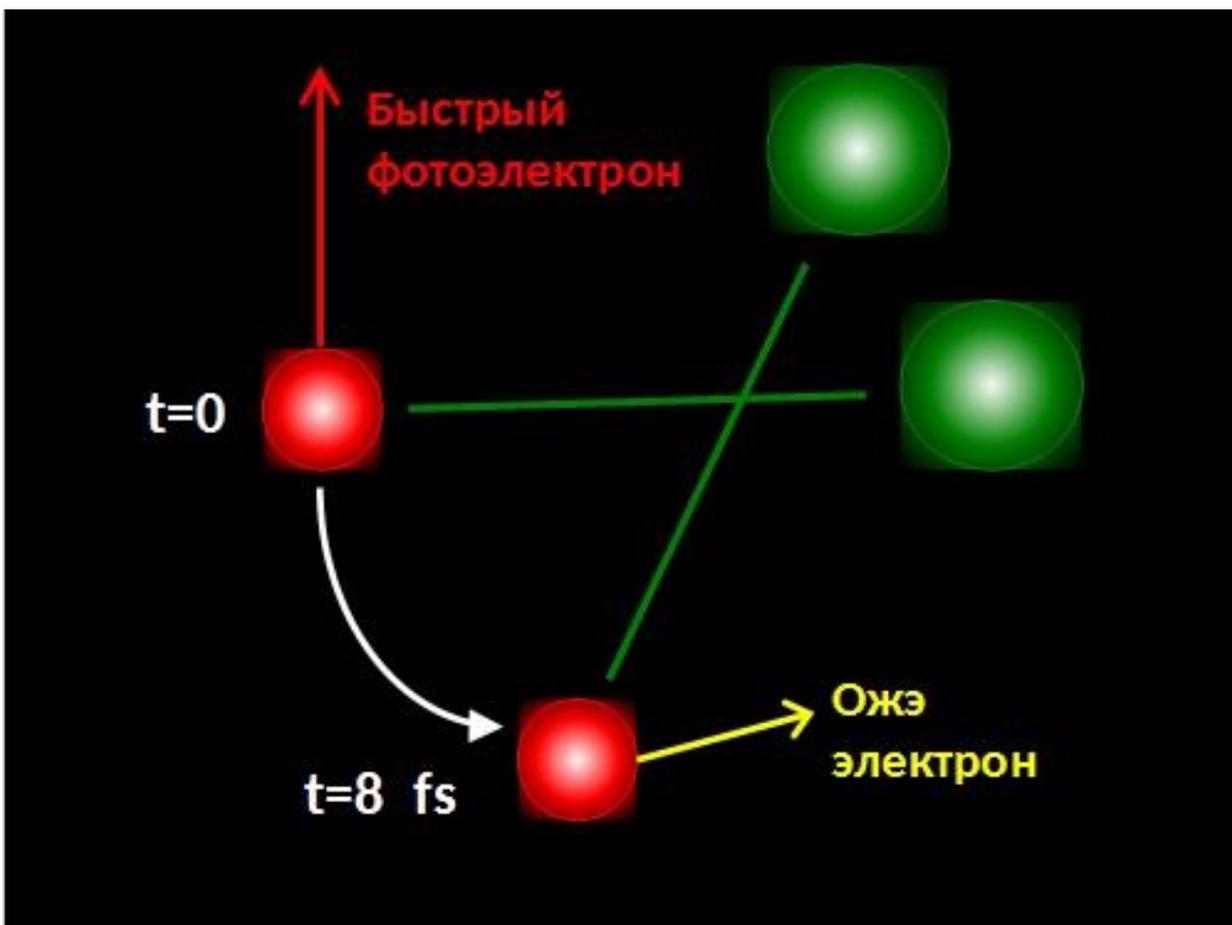


Рис. 2. Быстрый фотоэлектрон при вылете из атома углерода (красный шарик) толкает за счет отдачи и приводит к сверхбыстрому вращению молекулы CO. Через 8 fs влетает Оже-электрон. Оже-спектр дает информацию о повороте оси молекулы за время жизни $1s$ -дырочного состояния (8 fs).

«Следует отметить, что фотоэлектрон с той же самой вероятностью влетает в противоположную сторону. Тем самым у нас будут молекулы сверхбыстрого вращения в противоположную сторону. Мы детектировали это вращение, измеряя энергию испущенного Оже-электрона (см. Рис. 2).

Вращение молекулы сдвигает энергию Оже-электрона в сторону увеличения или уменьшения. Это зависит от направления вращения. Так как у нас половина молекулы крутится в одну сторону, а другая половина в противоположную сторону, то Оже-резонанс расщепляется на два пика (см. Рис. 3а), – поясняет профессор Гельмуханов и продолжает далее –

Но молекула, благодаря этому сверхбыстрому вращению, могла успеть повернуться на заметный угол за короткое время (порядка 8 фемтосекунд) рентгеновского процесса (см. Рис. 2)».

Второй ключевой момент работы, по словам Фариса Гельмуханова, заключается «в детектировании этого угла поворота. В качестве такого временного детектора использовался тот самый Оже-электрон, вылетевший через приблизительно 8 фемтосекунд после ионизации. Оказалось, что сверхбыстрый поворот молекулы приводит к зависящему от времени Допплеровскому сдвигу Оже-резонанса и характерной асимметрии спектральной формы этого резонанса (см. Рисунок 3). Варьируя энергию рентгеновского фотона, а, следовательно, и скорость индуцированного вращения, удалось визуализировать динамику этого вращения».

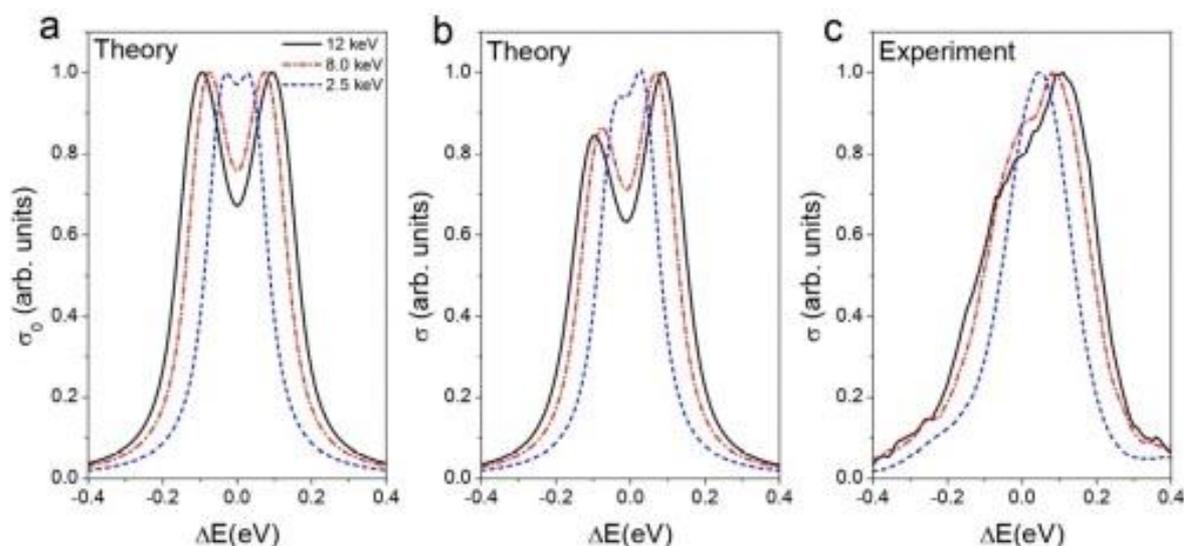


Рис.3. а) вращательный эффект Доплера приводит к расщеплению Оже-резонанса на два пика с одинаковой интенсивностью; б) теория предсказывает, что проворот оси молекулы за время жизни ионизованного состояния молекулы CO приводит к асимметрии дуплета в) экспериментальный спектр

В этой работе по изучению Динамического эффекта Доплера воды участвовали теоретики и экспериментаторы. Группу теоретиков возглавил профессор Фарис Гельмуханов. Эксперимент был выполнен на синхротроне SOLEIL (Париж, Франция).

Следующий этап исследований был посвящен изучению локальной структуры жидкой воды. Результаты этой работы опубликованы в престижном журнале *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 116 (10) 4058-4063 (2019).

По словам Фариса Гельмуханова, «общепринято, что вода состоит из молекул H_2O , объединенных в группы так называемыми водородными связями (ВС). Не связанные в кластеры молекулы воды присутствуют в ней лишь в небольшом количестве. Часто водородную связь рассматривают как электростатическое взаимодействие, усиленное небольшим размером водорода, которое разрешает близость взаимодействующих диполей. Особенности водородной связи, по которым её выделяют в отдельный вид, является её не очень высокая прочность, её распространенность и важность, особенно в органических соединениях. Для возникновения водородных связей важно, чтобы в молекулах вещества были атомы водорода, связанные с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: O, N, F».

Суть исследований помог понять профессор Гельмуханов: «Существует две модели жидкой воды. Большинство экспериментальных данных указывает на то, что вода является однородной, с плотностью 1 г/см^3 . Несмотря на это, многие ученые думают, что вода есть флуктуирующая смесь кластеров двух типов, в одном из которых молекулы связаны друг с другом водородной связью как во льду, а в другом связи нарушены. Благодаря чему эти кластеры более плотные. Наши недавние теоретические и экспериментальные исследования показали, что жидкая вода все-таки является однородной».

Как сообщил Фарис Гельмуханов, «было проведено два типа экспериментов: во-первых, измерение рентгеновских спектров поглощения (RSP) газообразной воды, жидкой воды и льда в широком диапазоне энергии. Измерение RSP вдали от порога ионизации 1S электрона атома кислорода в воде было необходимо, чтобы откалибровать по интенсивности RSP паров воды, жидкой воды и льда (в этой области RSP всех трёх фаз

воды строго совпадают). Измерение RSP до порога ионизации позволило нам количественно сравнить вероятность перехода $1s$ электрона на первую незанятую молекулярную орбиталь. Сравнение вероятности этого перехода в газе, жидкой воде и во льду было ключевым моментом нашего эксперимента. Из этого сравнения мы извлекли такой фундаментальный параметр жидкой воды, как среднее число водородных связей, приходящееся на одну молекулу. Это число оказалось равным 3.5, что близко к числу водородных связей во льду (=4). Тем самым мы показали, что локальная структура воды очень близка к структуре льда. Данный эксперимент был выполнен на пучке жестких рентгеновских фотонов «ID20» синхротрона (European Synchrotron Radiation Facility, в Гренобле, (Франция)).

Во втором случае измерялся спектр резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения (РНРПИ) газообразной и жидкой водой. Для этого использовался спектрометр SAXES на пучке рентгеновских фотонов “ADDRESS” синхротрона “Swiss Light Source” в Швейцарии.

Что представляет собой РНРПИ метод? Как объяснил профессор, «резонансное неупругое рассеяние рентгеновского излучения может приблизительно рассматриваться как 2-этапный процесс. На первом этапе молекула поглощает падающий рентгеновский фотон и переходит из основного в высоковозбужденное промежуточное состояние с «дыркой» на $1s$ -уровне соответствующего атома. Это промежуточное состояние неустойчиво и оно распадается в конечное состояние, испустив конечный рентгеновский фотон. Очевидно, энергия испустившего фотона меньше энергии начального фотона на разницу энергии конечного и начального состояния молекул».

Далее, экспериментальный материал был детально проанализирован теоретиками при помощи соответствующих расчетов и опубликован в престижном международном журнале *Nature Communications* 10: 1013 (2019). Здесь акцент ставится на прочности водородной связи в жидкой воде, а в основе лежат показания, снятые при помощи метода РНРПИ.

Фарис Гельмуханов подробно прокомментировал основные положения этого исследования: «Многие ученые считают, что вода есть флуктуирующая смесь кластеров двух типов (лёгкая и тяжёлая фракции), в одном из которых молекулы связаны друг с другом, как во льду, а в другом связи нарушены, благодаря чему эти кластеры более плотные. Но так ли это? Если изучать резонансное неупругое рассеяние рентгеновского излучения водой, то можно увидеть эмиссионный переход, в котором электрон с занятой молекулярной орбитали $1b_1$ заполняет дырку, созданную падающим фотоном в глубоком $1s$ уровне атома кислорода. Эксперимент с жидкой водой показывает расщепление этого резонанса на два пика. В научной литературе часть ученых приписывает этот дублет двум вышеупомянутым структурным мотивам. Из этого делают далеко идущие заключения о локальной структуре и критических свойствах воды. Чтобы пролить свет на эту фундаментальную проблему, авторы данной работы выполнили недавно РНРПИ-эксперимент с парами воды, т.е. измерили РНРПИ-спектр изолированной молекулы воды».

Как заверил профессор Гельмуханов, «эксперименты привели к неожиданному результату и показали, что точно такое же расщепление присутствует в рентгеновских спектрах рассеяний молекул воды в газовой фазе, где очевидно водородная связь отсутствует и вопрос о легкой и тяжелой фракциях не возникает. Более того, выполненные теоретические расчёты однозначно объясняют данное расщепление сверхбыстрой диссоциацией молекулы воды в $1s$ -дырочном состоянии. Таким образом, данное исследование, однозначно свидетельствуя о динамической природе расщепления $1b_1$ резонанса, опровергает структурный механизм, тем самым свидетельствуя, что структура воды однородна».

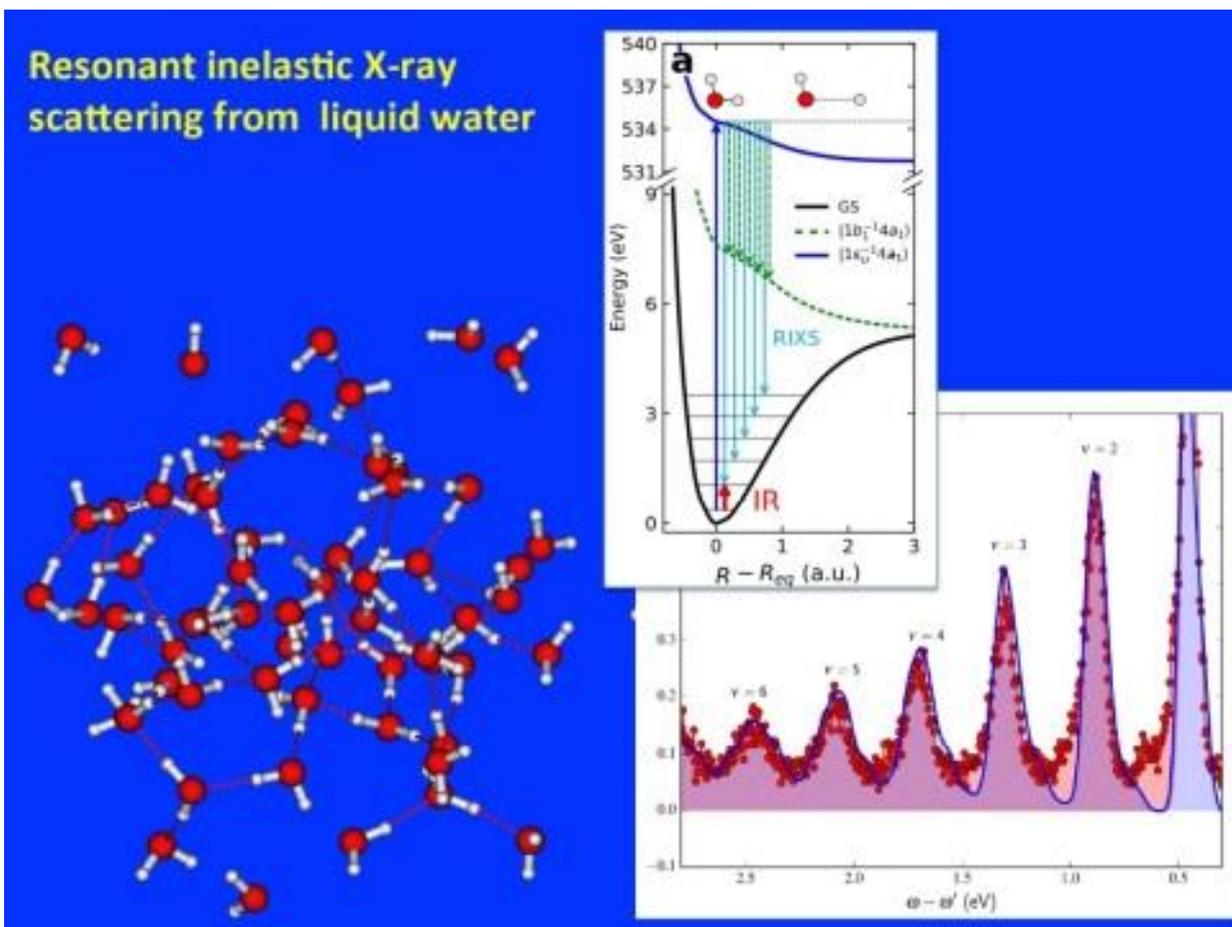


Рис. 4. Левая панель показывает распределение молекул воды в жидкой фазе. Средняя врезка показывает процесс неупругого рассеяния молекулой воды, а правый рисунок показывает колебательную d -структуру в РНРРИ спектре.

Вторым не менее важным результатом данной работы, по словам российского ученого, является «извлечение из эксперимента более детальной структурной информации, а именно, как влияет водородная связь (ВС) на силу ОН связи. Колебательная инфракрасная (ИК) спектроскопия является общепринятым инструментом для исследования ВС в жидкостях. Однако в жидкостях ИК-спектроскопия исследует лишь наиболее интенсивный переход в первое колебательное состояние, которое «слабо чувствует» межмолекулярное взаимодействие (см. Рис. 4) в силу малой амплитуды колебаний. Спектроскопия РНРРИ воды качественно отличается от ИК спектроскопии тем, что при возбуждении рентгеновским фотоном глубокого $1s$ электрона кислорода на первую незанятую молекулярную орбиту, молекула воды быстро диссоциирует. В процессе этой сверхбыстрой диссоциации возбуждённый электрон переходит обратно на $1s$ уровень, испуская рентгеновский фотон. Частота испущенного фотона отличается от возбуждающего фотона, так как при этом переходе заселяются более высокие колебательные уровни (см. Рис. 4). Таким образом, в отличие от ИК-спектра, РНРРИ спектр состоит из протяжённого набора колебательных пиков. Чем выше колебательное состояние (см. Рис. 4), тем дальше атомы водорода удаляются от кислорода в процессе ОН колебаний и тем сильнее данное колебание «чувствует» взаимодействие с ближайшей молекулой воды, а именно водородную связь».

Итак, «РНРРИ даёт уникальную возможность исследовать ВС, а именно, извлечь из экспериментального спектра количественную информацию о влиянии соседних молекул через ВС на потенциал взаимодействия ОН связи. Важно отметить, что в отличие от изолированной молекулы воды с одним ОН потенциалом, в жидкости имеется набор (распределение) ОН потенциалов в силу флуктуирующего многообразия ближайшего

окружения молекулы воды. Таким образом, вторым результатом работы является «измерение» распределения ОН потенциалов в сети флуктуирующих водородных связей», - заключил физик.

В этой многоаспектной работе по изучению структуры жидкой воды участвовало две группы: теоретики и экспериментаторы. Группу теоретиков возглавлял профессор Фарис Гельмуханов. Сюда вошли специалисты из разных научных учреждений, в частности, из Королевского технологического института (Стокгольм), Стокгольмского университета и российские ученые Сибирского федерального университета (доктор Сергей Полюттов и аспирантка Нина Игнатова).

Руководителем экспериментальной группы был профессор Александр Фёхлиш (Alexander Föhlisch) из Института методов и приборов для исследования синхротронного излучения (Берлинский центр материалов и энергии имени Гельмгольца, Берлин, Германия). Она представлена учеными из Германии и Швейцарии (синхротрон «Swiss Light Source»).

Важно, что вторая практическая работа, выводы которой обнародованы в *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 116 (10) 4058-4063 (2019), выполнена на двух синхротронах: это Европейская установка синхротронного излучения «European Synchrotron Radiation Facility» в Гренобле (Франция) и «Swiss Light Source» в Швейцарии. По замечанию профессора Гельмуханова, «Swiss Light Source «уникальный спектрометр, который обладает в настоящее время лучшим в мире по спектральному разрешению. Поэтому мы измеряем на нем, чтобы увидеть в РНРРИ-спектре колебательную структуру воды в жидкой фазе, связанную с колебаниями ОН-связи в молекуле воды».

Итогом длительной работы ученых стало обнаружение нового физического эффекта – Динамического вращательного эффекта Доплера, а также детальное исследование роли структуры и ядерной динамики на рентгеновские спектры паров воды, жидкой воды и льда. Впервые удалось визуализировать Динамику индуцированного вращения. Экспериментальные данные, дополненные теоретическими расчетами позволили получить детальную структурную информацию о жидкой воде, и было показано, что структура воды однородна.

Олеся Фарберович

Источники:

[Загадка молекулярной структуры воды](#) – Научная Россия (scientificrussia.ru), Москва, 29 июня 2019.