

Joanna Sadlej

Woda – czy bliżej do poznania tajemnicy struktury cieczy?

Water – are we closer to get to know the secret of liquid structure?

Narodowy Instytut Leków

STRESZCZENIE

Cząsteczka wody jest prosta, podczas gdy ciekła woda jest jedną z najbardziej skomplikowanych i zarazem tajemniczych substancji. Charakteryzuje się wieloma anomalnymi właściwościami, np. rozszerza się w czasie zamarzania, a także wieloma innymi. Właściwości te są kojarzone ze strukturą sieci, którą tworzą cząsteczki wody powiązane wiązaniami wodorowymi. Jest przedmiotem badań od bardzo wielu lat. W ostatnich latach zostały wykonane nowe doświadczenia, które być może pomogą rozwiązać zagadkę ciekłej wody i o tym jest niniejszy artykuł.

Słowa kluczowe: woda, klastry wody, struktura, wiązanie wodorowe

ABSTRACT

The water molecule is very simple, yet water as a liquid is one of the most complicated substances. Its few anomalous behavior, such as its expansion when freezing and many others are related to the existing of the net of interacting molecules due to hydrogen bonds. Scientists have been trying to understand these properties of liquid water since many years. Much progress has been made recently and this is the subject of the article.

1. Wstęp

Woda jest wszędzie wokół nas: w oceanach, morzach i w rzekach, nad nami w warstwach atmosfery i w głębi ziemi, w naszym ciele, w roślinach, we wszystkich żywych organizmach i w szklance napoju. Jest niezbędna do życia – z tą refleksją jesteśmy oswojeni. Ale czy mając przed sobą szklankę wody zadajemy sobie pytanie, jaka jest struktura tej cieczy, a jeśli tak – czy znamy odpowiedź na to pytanie? Wydaje się bardzo swojska, ale jednocześnie od dawna znane są jej liczne anomalne właściwości, anomalne – bo odmienne od zachowań innych cieczy. W artykule niniejszym zostaną przedstawione kroki milowe na drodze mającej doprowadzić do odpowiedzi na pytanie: jaka jest struktura wody ciekłej i jak daleko jesteśmy od zrozumienia jej przedziwnych właściwości. Okaże się, że choć tak pospolita i dobrze nam znana, jednocześnie kryje w sobie ciągle wiele tajemnic, pomimo ponad 100-letniej historii jej badań.

2. Woda jest zadziwiającą cieczą

Woda jest jedyną substancją naturalnie występującą w trzech stanach skupienia na Ziemi: znana jest w postaci gazowej (para wodna), ciekłej i stałej (lód). Pokrywa około 70% powierzchni Ziemi, w organizmie ludzkim stanowi do 60% jego masy i obecna jest aż w 90% w ludzkiej krwi. Najważniejsza jej tajemnica, czyli jej skład, została odkryta już w 1783 r. przez A. Lavoisiera i o czym dobrze wiemy, cząsteczka wody składa się z dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu, co przy pomocy symboli chemicznych zapisuje się jako H_2O . Oprócz dwóch wiązań chemicznych O-H ma jeszcze dwie wolne pary elektronowe na atomie tlenu – taki obraz dyktuje model zlokalizowany cząsteczki. Nie jest cząsteczką liniową, bardziej przypomina rozwartą literę V, a asymetryczny rozkład ładunku w cząsteczce jest powodem, że chętnie oddziałuje siłami elektrostatycznymi z innymi cząsteczkami [1].

Jeśli mówimy „woda” to mamy na myśli ciecz. Na czym polega jej wyjątkowość, w porównaniu z innymi cieczami i jakie jej właściwości sprawiają, że jest cieczą niezbędną do życia? Z jej właściwości [1,2], wspomnimy tylko te, które są najistotniejsze, aby poznać odpowiedź na powyższe pytania.

1. Znamy to zjawisko: woda zamarzając, czyli przechodząc w stan stały rozszerza się. Jest to zachowanie przeciwne do innych cieczy. Związane jest to z następującym faktem: woda osiąga maksimum gęstości w temperaturze 4° C. Jest to jedyna znana substancja, która wykazuje maksimum gęstości w stanie ciekłym. Objętość lodu jest ca 9% większa, niż objętość wody, z której powstał. A co z tego wynika? Lód tworzy się na powierzchni zbiorników wodnych, kry i góry lodowe pływają, a pod lodem toczy się życie biologiczne, które byłoby niemożliwe, gdyby woda krzepła od dołu.
2. Woda charakteryzuje się dużym ciepłem parowania cieczy; ten parametr jest ok. 7 razy większy niż dla lodu, co sprzyja łagodnym zmianom temperatury przy przechodzeniu pomiędzy porami roku.
3. Ciepło właściwe wody (ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 kg wody o 1° K.) jest bardzo duże, dzięki czemu nie następują gwałtowne skoki temperatur przy zmianach pór roku, czy pór dnia, chroniąc Ziemię przed zbyt wysokimi i zbyt ujemnymi temperaturami. Co więcej, ma ono wartość minimalną w temperaturze ok. 37° C, czyli w temperaturze, w której zachodzą skomplikowane reakcje biochemiczne w organizmach żywych, warunkując tym samym korzystny stan energetyczny układu.
4. Woda ma szczególnie dużą przenikalność dielektryczną (tendencja do oddziaływania z polem elektrycznym), co warunkuje zdolność wody do rozpuszczania różnych związków chemicznych. Z tego powodu woda jest idealnym rozpuszczalnikiem, w którym zachodzić mogą reakcje biochemiczne.
5. Ciekła woda absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne, poza wąskim oknem w obszarze światła widzialnego. Właśnie to „okno” jest niezwykle ważne w procesach fotolizy i bezpośrednio lub pośrednio wpłynęło na rozwój życia na Ziemi.
6. I na zakończenie tej listy, anomalna temperatura wrzenia. Dla cieczy o tak lekkich cząsteczkach (molekułach) jak woda, jej temperatura wrzenia winna być ok. -90°C. To oznacza, że woda w warunkach normalnych powinna być gazem. Co jest odpowiedzialne za fakt, że jest inaczej?

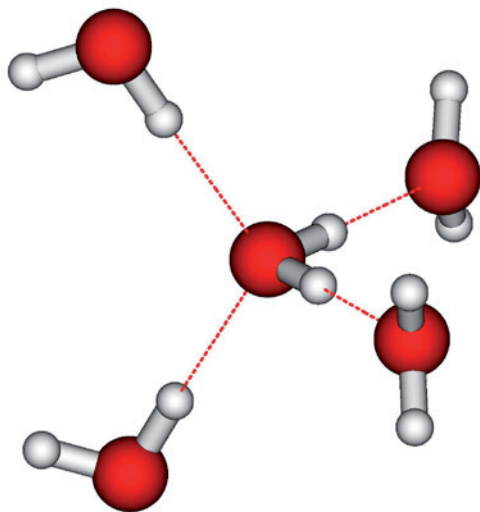
Aby móc odpowiedzieć na to pytanie, trzeba zajrzeć w głąb cieczy i przenieść się na poziom mikroskopowy, poszukując rozwiązania tej zagadki w jej strukturze.

3. Pierwsze modele wody

Jeśli myślimy „struktura”, to natychmiast pojawia się skojarzenie „Roentgen”. Oczywiście, promienie X, czyli Roentgena stosowane są do badania struktury kryształów, ciał stałych i cieczy (od 1922 r.), kiedy zostały przeprowadzone pierwsze badania rentgenograficzne wody [1]. Na tych pierwszych rentgenogramach widoczne były charakterystyczne pierścienie dyfrakcyjne, co wskazywało na obecność prawidłowości strukturalnych w cieczy. Jednakże na tych rentgenogramach wody „widać” tylko atomy ciężkie, czyli atomy tlenu (wynika to z właściwości metody). Jak ułożone są atomy wodorów w przestrzennej sieci można się tylko domyślać. Z badań tych wynikały jednakże ważne wnioski: po pierwsze – cząsteczki wody w wodzie tworzą sieć trójwymiarową dzięki tzw. wiązaniu wodorowemu, czyli międzymolekularnemu wiązaniu utworzonemu pomiędzy wiązaniem chemicznym O-H jednej cząsteczki wody a atomem tlenu drugiej cząsteczki wody. Ten typ wiązania oznacza się symbolicznie O-H...O (gdzie kropki oznaczają utworzenie wiązania międzymolekularnego); po drugie – wyznaczona została tzw. liczba koordynacyjna, czyli liczba najbliższych sąsiadów danej cząsteczki wody. W latach 30. XX w. otrzymano wartość ok. 3,5–4,0, co oznaczało, że każda cząsteczka wody jest połączona przy pomocy wiązań wodorowych z czterema sąsiadami, rozmieszczonymi tetraedrycznie (rys. 1a) i znajdującymi się w odległości ok. 0,267 nm od centralnego atomu tlenu. Dwa z tych wiązań utworzone są przez atomy wodoru, a dwa przez dwie wolne pary elektronowe atomu tlenu. Cząsteczka wody jest zarówno donorem protonów do innych cząsteczek wody, jak i akceptorem protonów od innych cząsteczek wody (rys. 1a). Jednakże konfiguracji z wiązaniami wodorowymi wody ciekłej nie można „zobaczyć” metodą dyfrakcji promieniowania X. W przeciwieństwie do wody ciekłej, struktura heksagonalna lodu jest znana od dawna (tzw. lód I – rys.1b). Wiązania wodorowe ważne są, jak okazało się nieco później, nie tylko w wodzie. Determinują one strukturę białek i DNA dzięki wiązaniom międzymolekularnym typu N-H...O.

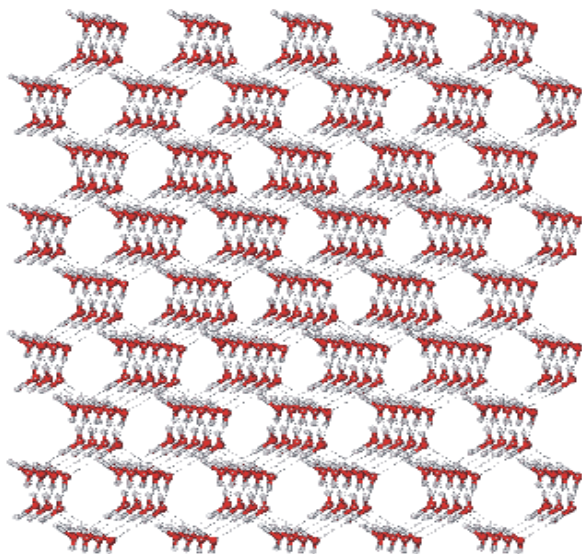
Równoległe do prac doświadczalnych prowadzone były badania teoretyczne. Wymienię dwie najważniejsze hipotezy. Koncepcja Roentgena, sformułowana zanim pojawiły się wyniki badań dyfraktometrycznych (1892 r.), treścią której jest założenie współistnienia w ciekłej wodzie dwóch głównych struktur: „kawałków lodu”, czyli powiązanych wiązaniami wodorowymi cząsteczek (H₂O)_n i pojedynczych (monomerów) cząsteczek wody. Ten model „dwustrukturalny”, zwany również „mieszanym” ożyje w ostatnich latach, dlatego w tym miejscu wspominamy o nim. Model drugi, zwany „modelem ciągłym”, autorstwa Bernala i Fowlera (1933 r.) opisuje ciekłą wodę w warunkach normalnych jako sieć, która charakteryzuje się koordynacją cząsteczek wody tworzą-

cych mniej lub bardziej foremny czworościan (tetraedr), chociaż ruchy termiczne mogą oczywiście powodować pewne zaburzenia struktury (rys. 1a).



Rys.1 a. Wiązania wodorowe O-H...O w wodzie; atomy wodoru – małe kulki, atomy tlenu – duże. Kropki oznaczają wiązanie wodorowe. Układ tworzy strukturę tetraedryczną.

Pic. 1a. The hydrogen bond O-H...O in water; small balls – protons, big balls – oxygen. Hydrogen bonds are denoted by dots.



1b. Struktura lodu heksagonalnego I.

1b. The structure of hexagonal ice I.

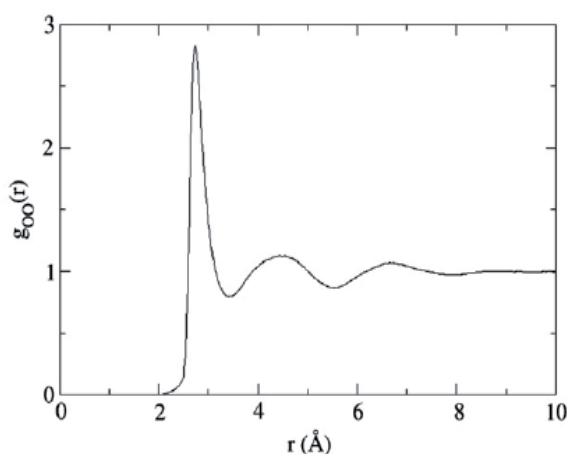
4. Woda, jako dynamiczna sieć cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi

Poszukiwania bardziej adekwatnego modelu wody, który byłby w stanie opisać większość makroskopowych właści-

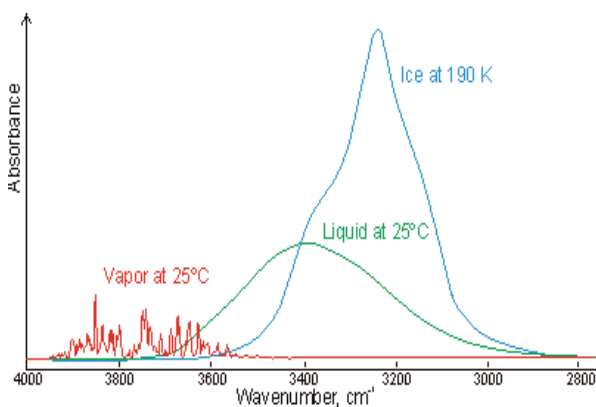
wości cieczy, m. in. wyjaśnić termodynamiczne cechy wymienione wyżej, trwały przez drugą połowę XX w. Ten okres – to czas wprowadzenia, z wielkim sukcesem, nowych metod doświadczalnych badania struktury cieczy, takich jak metody spektroskopii w podczerwieni i Ramana, a także rozpraszania neutronów. Wprowadzone zostały także dwa nowe sposoby badania cząsteczek i ich dużych zbiorów metodami teoretycznymi, czyli metody modelowania komputerowego, co stało się możliwe dzięki wykorzystywaniu komputerów dużej mocy w badaniach. Są to, z jednej strony, metody Monte Carlo (MC) i klasycznej Dynamiki Molekularnej (MD), pozwalające na modelowanie układów złożonych z dużej liczby cząsteczek, a z drugiej strony – metody chemii kwantowej badania struktury geometrycznej i elektro- nowej cząsteczek.

Pierwsza grupa metod, o której wspominaliśmy, to metody MC i/lub MD. Pozwalają one na obserwację danego zbioru cząsteczek, wybranych losowo ze zbioru. Wykorzystując model statystyczny oraz empiryczny potencjał oddziaływania pomiędzy cząsteczkami, można wyznaczyć współrzędne każdej z cząsteczek (obliczenia MC, pierwsze w 1969 r.), można śledzić zmiany położenia w czasie i wyznaczyć prędkości ruchu cząsteczek wody w polu pozostałych (obliczenia MD, pierwsze w 1962 r.) i stąd wyznaczyć parametry makroskopowe. Mimo że wiele opracowano modeli wody w ramach metod statystycznych (nie do wiary, ponad 100), nie wszystkie parametry termodynamiczne wody obliczone tymi metodami są zadowalające. Główną przyczyną tego braku jest fakt, że obie metody nie są w stanie uwzględnić zrywania i tworzenia się wiązań wodorowych w cieczy. A ciecz jest przecież układem dynamicznym. Zatem nasuwa się pytanie, co jest ważnym odkryciem, dokonany za pomocą tego typu symulacji? Rys. 2a przedstawia doświadczalnie zmierzoną tzw. funkcję rozkładu dla rozpraszania promieniowania X. Funkcja ta pokazuje, jaka jest najbardziej prawdopodobna wartość odległości pomiędzy atomami tlenu O...O tworzącymi pierwszą warstwę koordynacyjną: otrzymano liczbę 3,4 Å. Z wykresu tego można odczytać ponadto pole pod pierwszym z lewej strony sygnałem; mówi ono o liczbie koordynacyjnej centralnej wody. Z przedstawionych danych wynika, że liczba koordynacyjna jest oszacowana pomiędzy 4 a 5. To jest niezwykle ważny wynik. Niestety, nie daje odpowiedzi na pytanie, czy bardziej prawdopodobny jest model wody ciągły czy mieszany.

Były nadzieje, że może uda się „zobaczyć” różne wirtualne twory, doświadczalnie rejestrując widma w podczerwieni i Ramana; niestety – to co daje się zaobserwować – to szerokie pasmo, w którym nie wiadomo, od ilu i jakich struktur pochodzi (rys. 2b). Są też nadzieje, że badając małe formacje paru-parunastu cząsteczek wody, tzw. klastry wody $(H_2O)_n$ [3] można będzie zrozumieć naturę



Rys. 2a. Zmierzona dystrybucja funkcji rozkładu $g(O...O)$.
Pic. 2a. Experimental radial distribution function $g(O...O)$



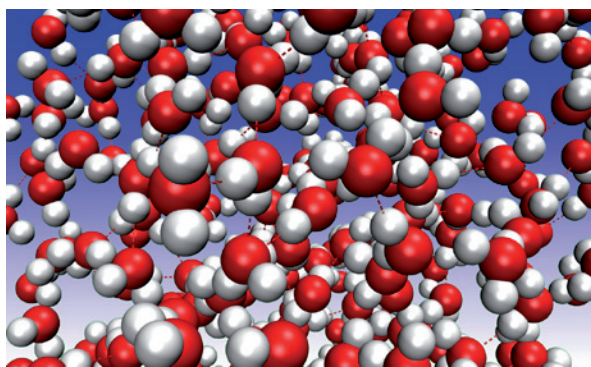
2b. Widmo oscylacyjne w obszarze drgań grupy OH dla pary, cieczy i lodu w obszarze $2800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
2b. The IR spectrum of the OH stretching mode for vapor, liquid water and ice in the Region $2800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$

tych związków. Klastry takie można otrzymywać i badać doświadczalnie w niskich temperaturach.

Zatem może pomocy poszukiwać w obliczeniach, wykorzystując nie równania klasyczne ruchu, tylko metodologię kwantową, skoro żyjemy od 100 lat w wieku kwantów? Zaiste, zamiast korzystać z empirycznych potencjałów opisujących oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami wody w symulacjach MC lub MD (rys. 3), wykorzystuje się w ostatnich latach potencjały obliczone metodami chemii kwantowej, np. potencjał dla dwóch cząsteczek wody, czyli dimeru wody. Niestety, niewiele nowego wynika z tych obliczeń, poza bardzo dobrą znajomością dimeru wody i ocenieniu efektów wielociałowych, np. w trimerze wody.

5. Zapowiedź nowych odkryć

Oczywiście, doświadczenie jest najważniejsze, szczególnie nowe doświadczenia. W ostatnich latach, dzięki



Rys.3. Model wody w $T=298\text{ C}$, uzyskany z symulacji MD
Pic. 3. Water model ($T=298\text{ C}$) from MD simulations

dużemu postępowi w technologii laserowej możliwe jest obserwowanie cząsteczek wody w skali femtosekund, czyli w skali 10^{-15} s , co pozwala na śledzenie dynamiki sieci cząsteczek wody powiązanych wiązaniami wodorowymi, czyli zmian w strukturze wiązań międzycząsteczkowych. Pierwsza z kontrowersyjnych publikacji ukazała się w *Science* w 2004 r. [4] Głównym wnioskiem tej pracy jest stwierdzenie, że woda tworzy sieć, w której cząsteczki wody związane są tylko z dwoma sąsiadami wiązaniami wodorowymi, a nie, jak sądzono dotychczas, z czterema sąsiadami, jak w lodzie. To oznacza, że łańcuchy i/lub pierścienie są najbardziej prawdopodobnymi strukturami w ciekłej wodzie. Zawrzało w prasie naukowej, bo została podważona hipoteza (a niektórzy sądzą, że dogmat) o tetraedrycznej strukturze wody ciekłej. Niebawem, po ukazaniu się wyżej wspomnianej publikacji ukazała się w *Chemical Physics Letters* [5] w 2008 r. następną publikacją wykonaną także w Stanford Synchrotron Radiation Lightsource w USA, we współpracy z Japonią i Szwecją, przedstawiająca tezę, że w wodzie istnieją dwie różne struktury: obszar cząsteczek tworzących konfigurację tetraedralną o niższej gęstości oraz obszar o większej gęstości zawierający odkształcone (zdeformowane) cząsteczki wody. Czyżby powrót do hipotezy Roentgena sprzed ponad 100 lat i powrót do koncepcji modelu dwustrukturalnego? Ciekawe, odkrycie to zostało dokonane przy pomocy promieni Roentgena, tylko oczywiście w połączeniu z nowymi technologiami.

6. Podsumowania

Autorzy ostatnich dwóch publikacji są zdania, że to jeszcze nie wszystkie tajemnice, jakie kryje w sobie woda ciekła. Historia badań struktury i właściwości ciekłej wody przypomina nieco schemat opowieści kryminalnej: od dawna podejrzewano, że to sieć wiązań wodorowych w wodzie jest odpowiedzialna za wiele jej anomalnych cech. Ze wszystkich dotychczasowych badań doświadczalnych wynika, że to jest prawdą. Ale na to

trzeba jeszcze mieć dowody, co oznacza – trzeba poznać dynamikę układu i jego strukturę w skali femtosekundowej.

Dlaczego jest takie ważne, aby poznać strukturę wody ciekłej? Na powyższe pytanie odpowiadamy innym pytaniem: jak można zrozumieć bardziej złożone substancje, np. białka, czy DNA jeśli nie znano by struktury wody? Jak można zrozumieć, dlaczego woda jest tak niezbędna do życia, jeśli nie znalibyśmy jej struktury i nie rozumielibyśmy jej wielu anomalnych właściwości? Choć czasami przypomina się także myśl poety:

„Widzę baśń zwierciadlaną, kędy zamiast słońca,
nad zwłokami praistnień orszak gromnic czuwa.

Baśń, co się sama z siebie bez końca wysnuwa

po to, aby się nigdy nie dosnuć do końca... „

B. Leśmian, Prolog z „Księgi przeczuc”

Piśmiennictwo

1. Eisenberg D, Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Clarendon Press. Oxford 1969.
2. strona www M. Chaplin: www.lsbu.ac.uk/water.
3. Sadlej J. *Water cage clusters (H₂O)_n, from n=6 to 12: do they model liquid water?* Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Chemistry 2002;50:403.
4. Werner PH, Nordlund D, Bergmann U, Cavallieri M, Odellius M, Ogasawara H, Naslund LA, Hirsch TK, Ojamae L, Glatzel P, Petterssen LGM, Nilsson A. *The structure of the first coordination shell in liquid water*, Science 2004;304: 995.
5. Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, Senda Y, Ohashi H, Petterssen LM, Nilsson A, Shin S. *High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: the observation of two structural motifs*. Chemical Physics Letters 2008;460:387.

Adres do korespondencji / Mailing address:

Joanna Sadlej
Narodowy Instytut Leków
e-mail: jsadlej@il.waw.pl,
sadlej@chem.uw.edu.pl