

**Какова пространственная
конфигурация молекулы воды?**

**Какова пространственная
конфигурация молекулы воды?**

**Почему при замерзании воды
рвутся трубы?**

**Какова пространственная
конфигурация молекулы воды?**

**Почему при замерзании воды
рвутся трубы?**

**Почему водоёмы
промерзают сверху?**

Какова пространственная конфигурация молекулы воды?

Почему при замерзании воды рвутся трубы?

Почему водоёмы промерзают сверху?

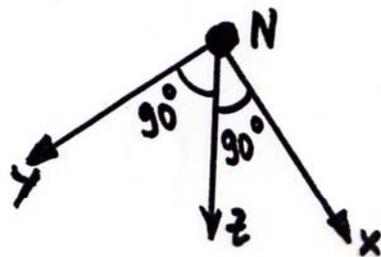
Почему белье сохнет на морозе?

Гибридизация атомных орбиталей в атомах азота, кислорода, серы

$$\text{N: } 1s^2 2s^2 2p^3$$

$$|1\rangle = |2p_x\rangle; |2\rangle = |2p_y\rangle;$$

$$|3\rangle = |2p_z\rangle.$$

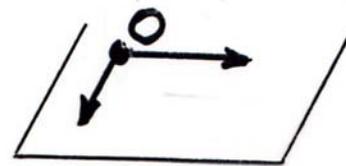


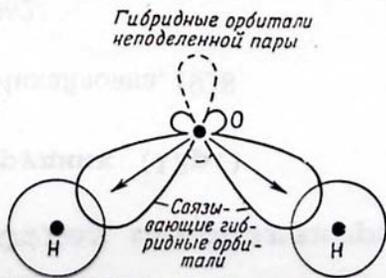
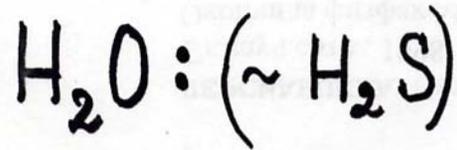
$$\text{O: } 1s^2 2s^2 2p^4$$

$$|1\rangle = |2p_x\rangle; |2\rangle = |2p_y\rangle.$$

$$\text{S: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

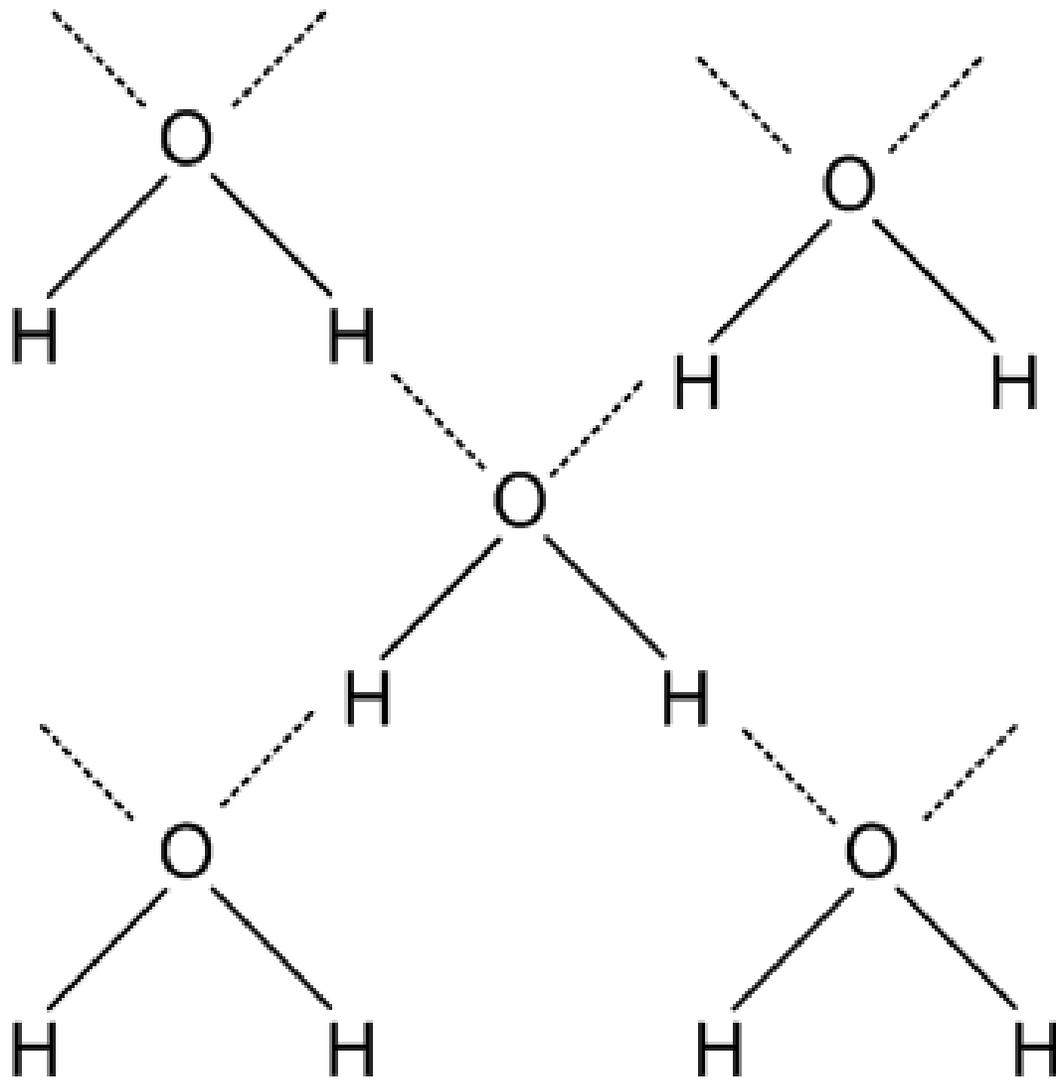
$$|1\rangle = |3p_x\rangle; |2\rangle = |3p_y\rangle.$$





$90^\circ \rightarrow 109^\circ$

Рис. Гибридизация в молекуле H_2O .



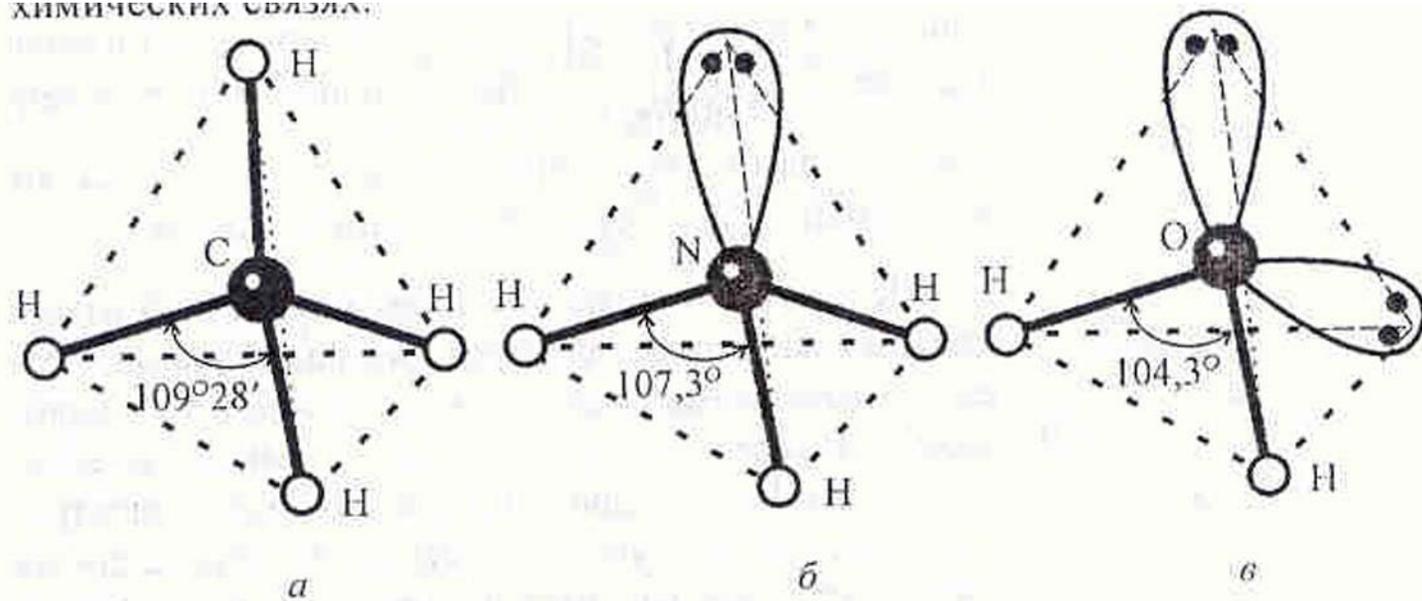


Рис. 2-25. Тетраэдрические связи при sp^3 гибридизации в молекулах CH_4 (а), NH_3 (б), H_2O (в)

Водородные связи в растворе воды и в кристалле льда.

Вода: межмолекулярная связь, обуславливающая образование агрегатов из большого числа молекул.

Тетраэдрическая координация атомов водорода вокруг каждого атома кислорода (две «сигма-связи» и две «водородные связи»). Каждая молекула воды связана с 4 другими молекулами воды

Возможно образование комплексов, когда молекула воды связана с 3 соседями и др.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

$1 A_0 = 10^{-8}$ см; $1 Ry = 13,6$ эВ; $1 \text{ а.е.} = 2 Ry$

$1 \text{ эВ} = 23$ ккал/моль

Длины и энергии связей:

Сигма-связи
О-Н

Водородные связи
О....Н

ДЛИНА СВЯЗИ:

2,76 A_0

3,6 A_0

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА:

50 – 100 ккал/моль
2 – 4 эВ

3 – 8 ккал/моль
0,1 – 0,3 эВ

**При 3000 К степень
диссоциации воды очень
невелика и равна 9,03%;**

при 5000 К достигает 94% ;

**лишь при 10000 К диссоциация
становится полной"**

Межмолекулярные водородные связи на примере соединений водорода с кислородом:



Вода:

**водяной пар – газообразная фаза;
раствор - жидкость;**

**лёд - твёрдое тело (аморфный,
кристаллический, сплав)**

Mixed Molecular and Atomic Phase of Dense Hydrogen

Ross T. Howie,¹ Christophe L. Guillaume,¹ Thomas Scheler,¹ Alexander F. Goncharov,² and Eugene Gregoryanz^{1,*}

¹*Centre for Science at Extreme Conditions and School of Physics and Astronomy, University of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3JZ, United Kingdom*

²*Geophysical Laboratory, CIW, 5251 Broad Branch Road, Washington, D.C. 20015, USA*

(Received 1 November 2011; published 19 March 2012)

We used Raman and visible transmission spectroscopy to investigate dense hydrogen (deuterium) up to 315 (275) GPa at 300 K. At around 200 GPa, we observe the phase transformation, which we attribute to phase III, previously observed only at low temperatures. This is succeeded at 220 GPa by a reversible transformation to a new phase, IV, characterized by the simultaneous appearance of the second vibrational fundamental and new low-frequency phonon excitations and a dramatic softening and broadening of the first vibrational fundamental mode. The optical transmission spectra of phase IV show an overall increase of absorption and a closing band gap which reaches 1.8 eV at 315 GPa. Analysis of the Raman spectra suggests that phase IV is a mixture of graphenelike layers, consisting of elongated H₂ dimers experiencing large pairing fluctuations, and unbound H₂ molecules.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.125501

PACS numbers: 62.50.-p, 61.50.Ks, 78.30.Na, 78.40.Ri

ЧЕТВЕРТОЕ СОСТОЯНИЕ

Достигнуто новое фазовое состояние водорода, которое при этом является никогда прежде невиданным состоянием вещества - это смесь упорядоченных атомов со свободными молекулами. Подробности - в *Physical Review Letters*.

Сжатие водорода под очень высоким давлением привело к образованию смеси атомов этого элемента, возможно, уложенных в виде сот, слои которых перемежаются свободными молекулами из двух атомов. Это совершенно новое состояние для водорода и первое за несколько десятилетий открытие нового фазового состояния вещества. Четвертое состояние водорода было получено в Университете Эдинбурга (University of Edinburgh) группой исследователей под руководством Евгения Григорянца (Eugene Gregoryanz). Их статья появится в ближайшем номере *Physical Review Letters*. Каждое из трех известных агрегатных состояний водорода - газообразное, жидкое и твердое - определяется давлением и температурой. Эдинбургские ученые сжали водород под давлением, которое в 2 миллиона раз превосходит атмосферное давление на Земле. Полученное состояние изучали по характеру рассеяния света разных длин волн при прохождении его через сжатый водород.

Анализ рассеянного света предполагает, что четвертое агрегатное состояние водорода представлено

как атомами, так и молекулами этого элемента. По мнению теоретика Криса Пиккарда (Chris Pickard) из Университетского колледжа Лондона (University College London), на которое ссылается *Science News*, возможно, атомы водорода в новом состоянии объединены в шестиугольники, перемежающиеся свободными молекулами водорода. В 2007 году Пиккард с коллегами опубликовал статью, в которой было предсказано, что при значениях давления, которыми оперировала группа Григорянца, должна возникать именно такая организация атомов водорода. Потому нынешние экспериментальные результаты Пиккарда очень воодушевили: они подтверждают предсказание ученого, хотя и требуют тщательной проверки. Несколько месяцев назад экспериментаторы из Института химии Макса Планка (Max Planck Institute for Chemistry) в Майнце, Германия, Михаил Еремец (Mikhail Eremets) и Иван Троян (Ivan Troyan) сообщили о другом долгожданном состоянии водорода, полученном ими - тоже под колоссальным давлением, - так называемом металлическом водороде. Их интерпретация результатов подверглась серьезной критике. Но, как говорит Евгений Григорянец, "с водородом ничего не бывает просто" (хотя, добавим от себя, это простейший элемент Таблицы Менделеева).

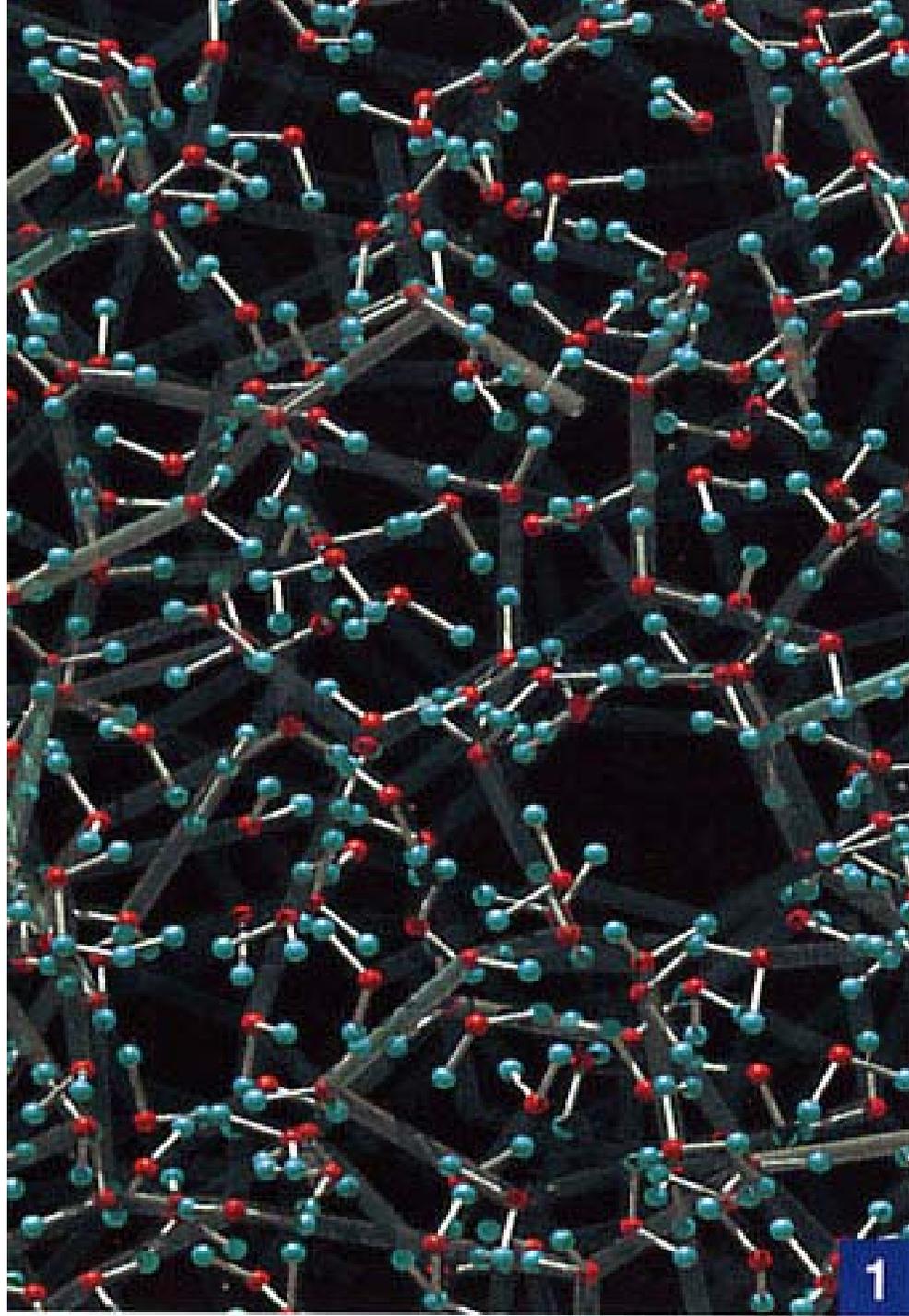
Межмолекулярные водородные связи на примере соединений водорода с кислородом:

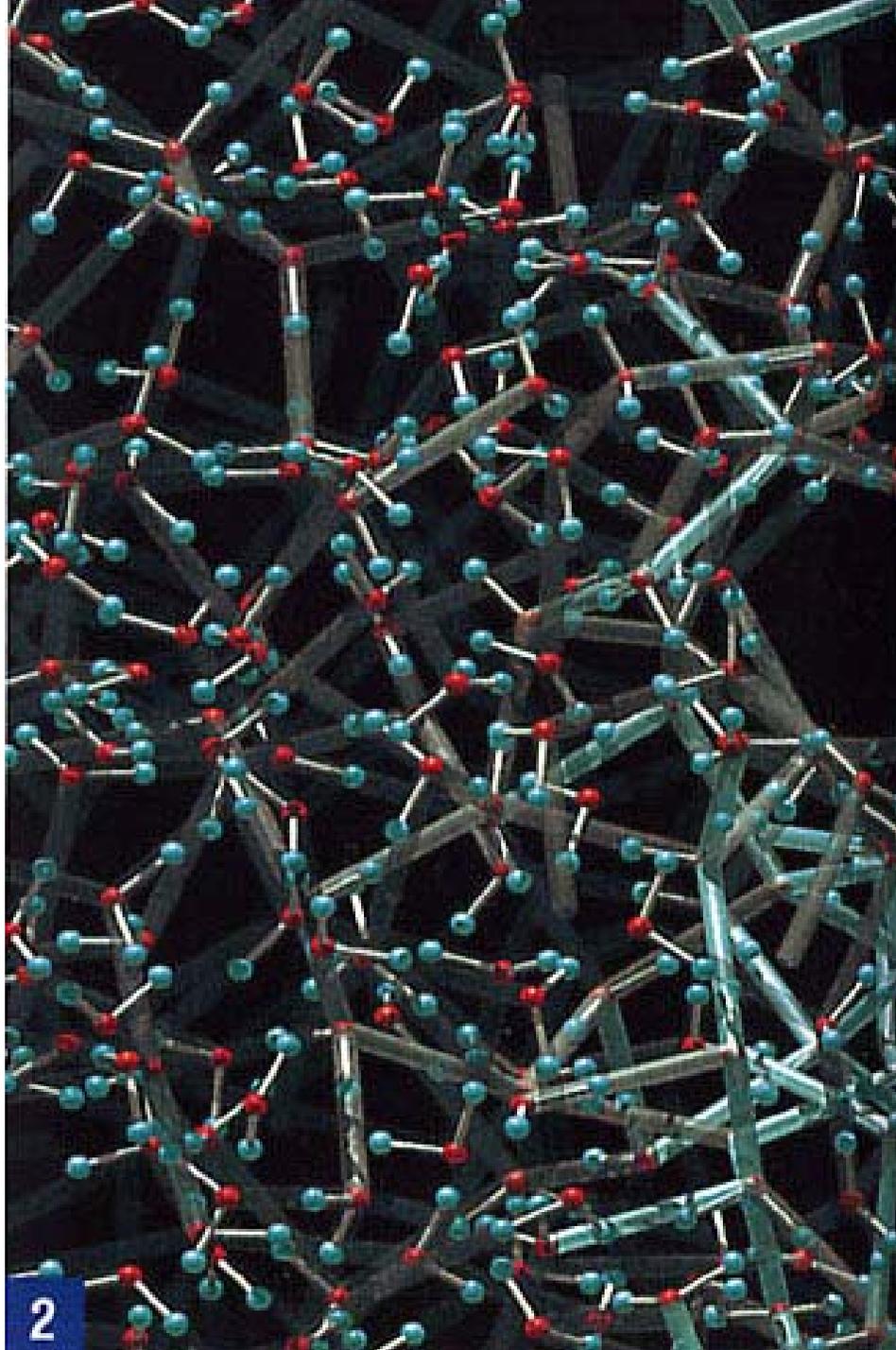


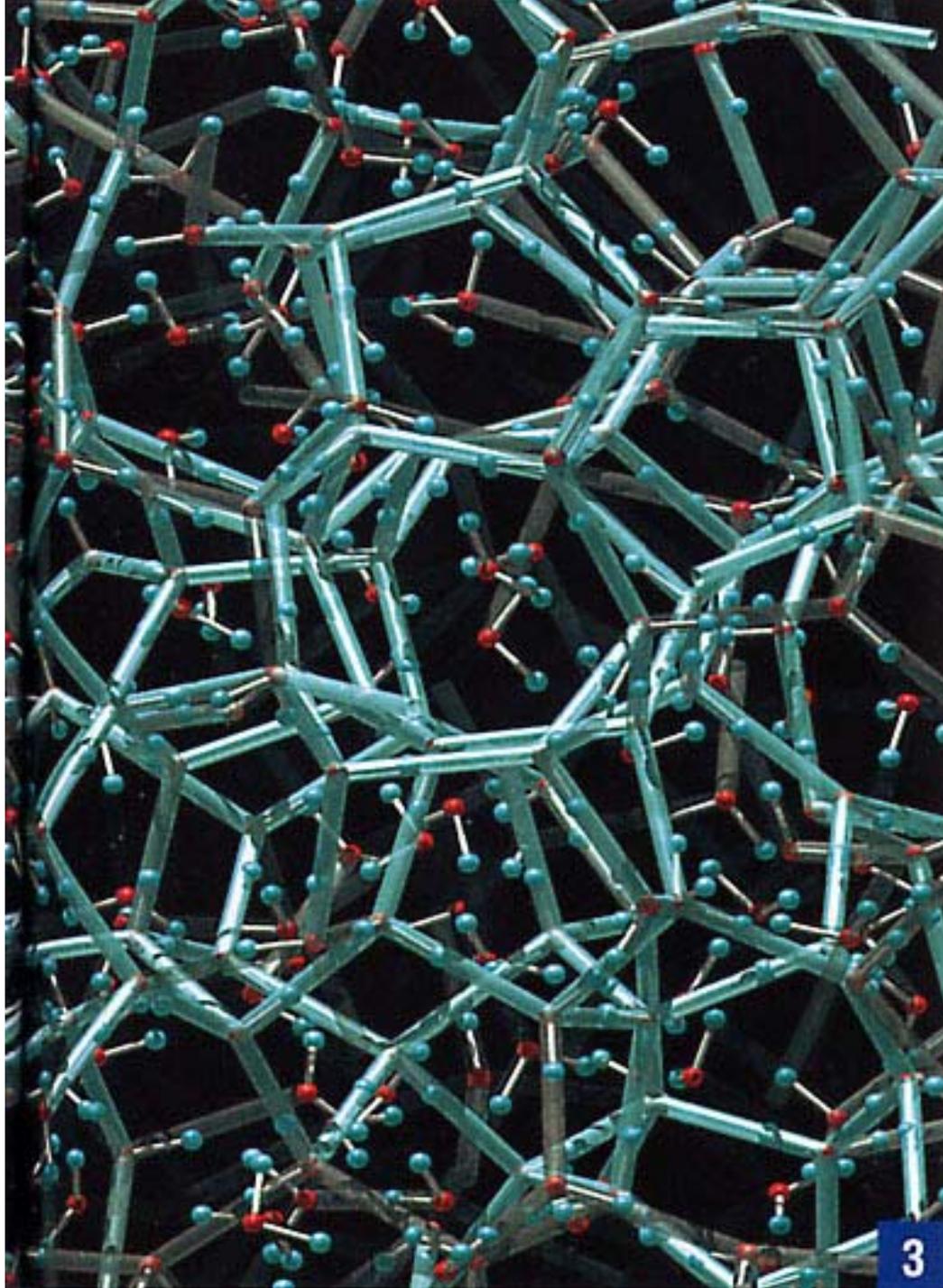
Вода:

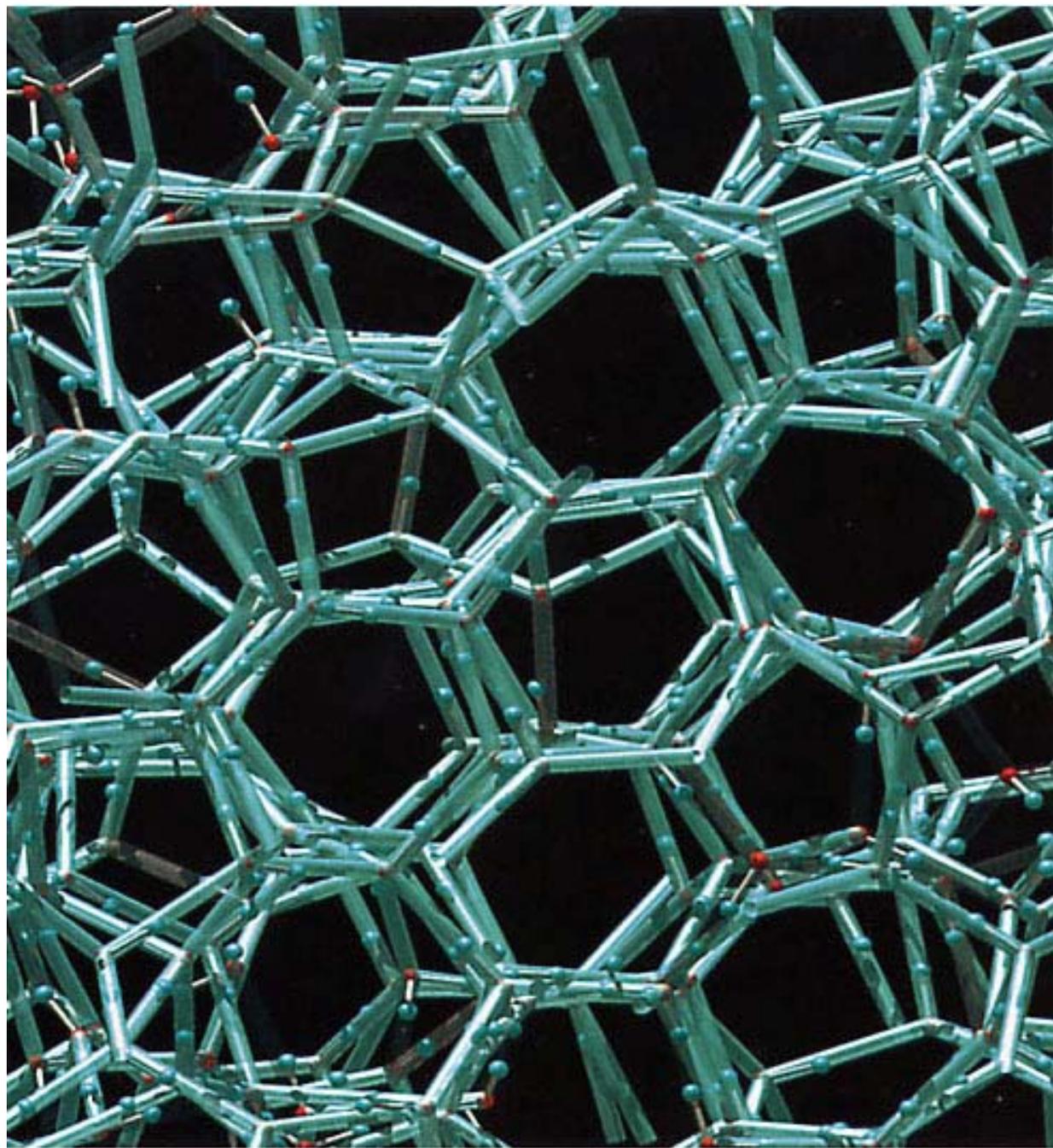
**водяной пар – газообразная фаза;
раствор - жидкость;**

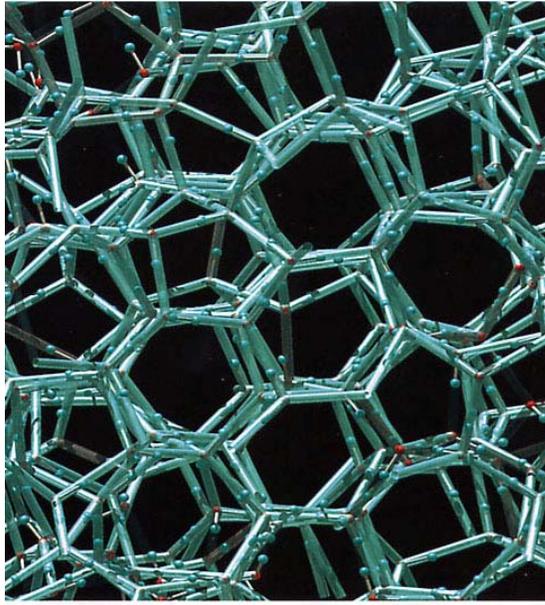
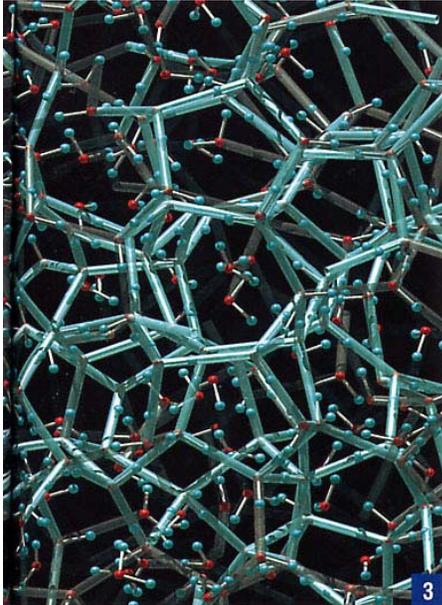
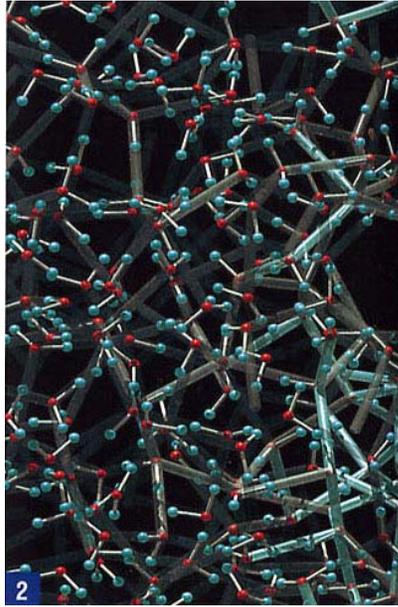
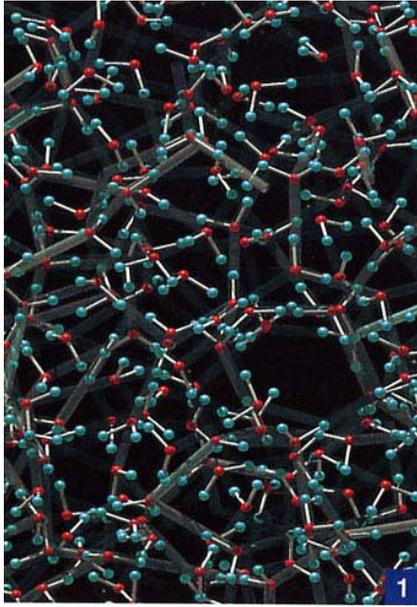
**лёд - твёрдое тело (аморфный,
кристаллический, сплав)**





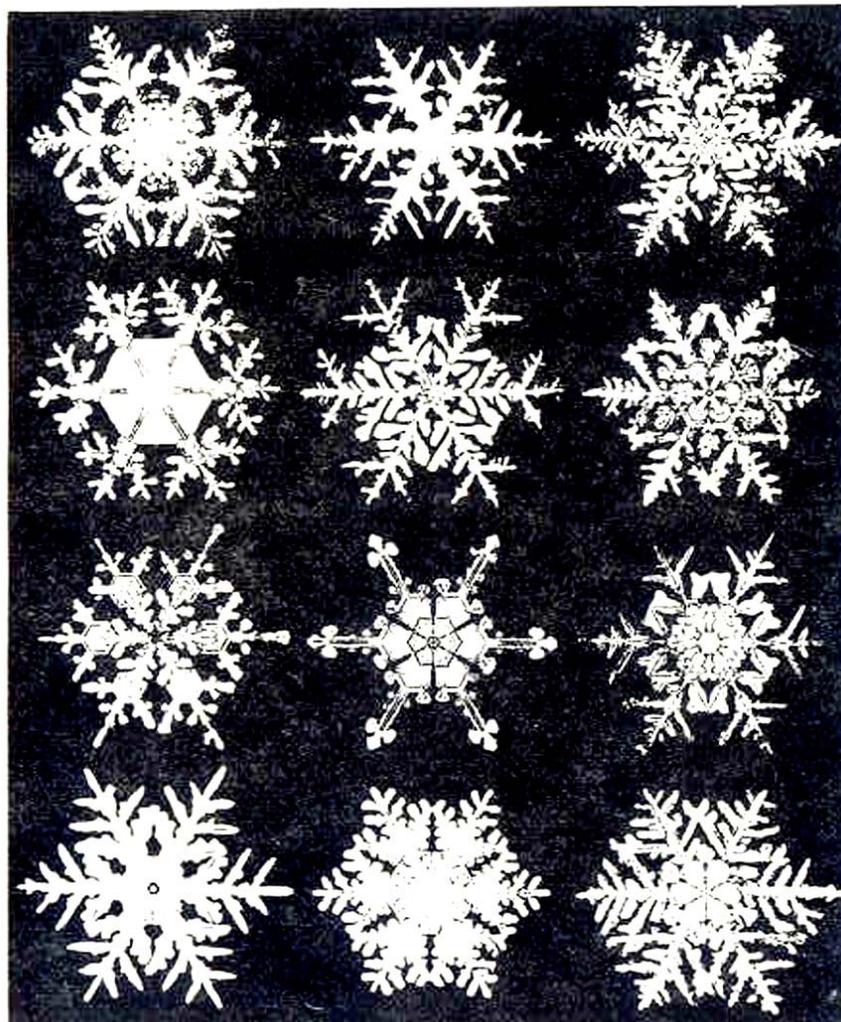






Обычный лед с гексагональной решёткой имеет удельный вес меньше 1, он легче воды, поэтому водоёмы на Земле замерзают от поверхности к дну, что способствует сохранению их флоры и фауны зимой.

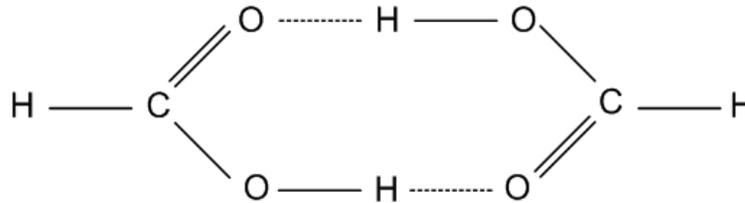
Охлаждение воды при давлении в 60 Гигапаскалей приводит к формированию льда с удельным весом 2,51 г/см³



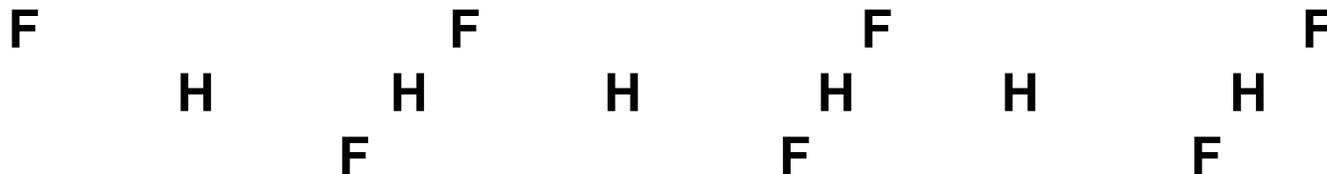
**Микрофотографии снежинок
(Из W.A.Bentley and W.J. Humphreys, *Snow Crystals*,
McGraw-Hill, New-York and London, 1931)**

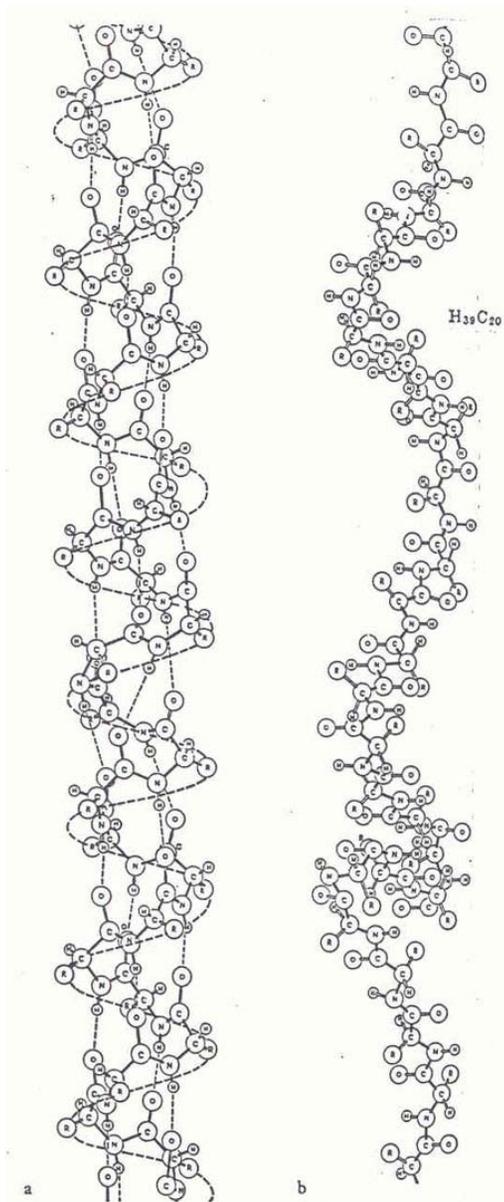
Межмолекулярные водородные связи

Пример межмолекулярных водородных связей – димер муравьиной кислоты:



Другой пример межмолекулярных водородных связей - полимер HF: угол между направлениями FHF приблизительно равен 120° .





Фрагмент цепи полипептидной молекулы:
 а) стержнеобразная α -спираль;
 б) в растворе; водородные связи α -спирали разорваны.

X-ray-Induced Dissociation of H₂O and Formation of an O₂-H₂ Alloy at High Pressure

Wendy L. Mao,¹ Ho-kwang Mao,^{2,3} Yue Meng,³ Peter J. Eng,⁴ Michael Y. Hu,³ Paul Chow,³ Yong Q. Cai,⁵ Jinfu Shu,² Russell J. Hemley²

When subjected to high pressure and extensive x-radiation, water (H₂O) molecules cleaved, forming O-O and H-H bonds. The oxygen (O) and hydrogen (H) framework in ice VII was converted into a molecular alloy of O₂ and H₂. X-ray diffraction, x-ray Raman scattering, and optical Raman spectroscopy demonstrated that this crystalline solid differs from previously known phases. It remained stable with respect to variations in pressure, temperature, and further x-ray and laser exposure, thus opening new possibilities for studying molecular interactions in the hydrogen-oxygen binary system.

Сплав водорода и кислорода: $O_2(H_2)_2$

Новое соединение водорода и кислорода получено при расщеплении воды в особых условиях – при высоком давлении и одновременном воздействии мощного рентгеновского излучения. Сообщение об этом опубликовано в журнале Science, 27 октября 2006 года.

Удивительное свойство этого нового материала – оно твёрдое. Технология получения такова: воду на специальной «алмазной подложке» подвергли давлению в 170 000 атмосфер (17 гигапаскалей), одновременно воздействовали в течение многих часов рентгеновскими лучами с энергией 10 КэВ.

Получено несколько наногаммов нового сплава – достаточное количество для изучения его свойств в лабораторных экспериментах. Свойства нового сплава изучают при различных температурах, давлении, при взаимодействии его с потоками рентгеновского и лазерного излучения. Стабильность полученного сплава сохранялась до тех пор, пока давление не становилось меньше 1 Гигапаскаля.

Nature **451**, 977-980 (21 February 2008) | doi:10.1038/nature06669;
Received 14 August 2007; Accepted 11 January 2008

Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly

Philippe Cordier¹, François Tournilhac¹, Corinne Soulié-Ziakovic¹ &
Ludwik Leibler¹ Matière Molle et Chimie, UMR 7167 CNRS-ESPCI, Ecole
Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, 75005
Paris, France

Correspondence to: Ludwik Leibler¹ Correspondence and requests for
materials should be addressed to L.L. (Email: ludwik.leibler@espci.fr).

Создан эластичный материал, способный восстанавливаться после повреждения. Публикация о нём появилась в журнале Nature Резину, которая может залечивать свои раны, изобрели во Франции. Если полоску такого материала разрезать на две половинки, а потом части плотно прижать друг к другу на несколько минут, разрез исчезнет и восстановится первоначальная полоска, которую вы разрезали.

Это можно сделать даже спустя пол суток после разрезания. При этом полоска резины не потеряет свои эластичные свойства. Она будет, как и прежде, растягиваться и сжиматься.

В состав этого нового материала входят углеродные цепочки, соединенные простыми водородными связями так, что получается трехмерная структура.

Процесс самовосстановления – это не слипание, материал не липкий, напоминает полиэтилен.

Мы знаем, что обычные резины – это полимеры, соединенные химическими связями, включающими дисульфидные мостики. Новый материал образован короткими молекулами, соединенными водородными связями.

При разрезании материала водородная связь на одной из поврежденных поверхностей как бы ищет другую поврежденную водородную связь на другой противоположной стороне поврежденной поверхности, восстанавливается водородная связь, восстанавливается целостность куска.

Области применения такого материала при промышленном его производстве необозримы.

Суперионная вода 1

26 апреля 2013,

Суперионная вода в недрах Урана и Нептуна может существовать в необычной форме

Если это так, то электропроводность недр этих ледяных гигантов должна быть ниже, а аномалия их магнитосферы может стать понятнее.

Хью Уилсон (Hugh Wilson) вместе с коллегами из Калифорнийского университета в Беркли (США) опубликовал работу, в которой предполагает, что внутри некоторых планет Солнечной системы находится необычная разновидность суперионной воды.

Напомним, «обычная» суперионная вода, чьё существование было предсказано в конце прошлого века, переходит в характеризующее её состояние при сверхвысоких температуре и давлении, когда ионы кислорода уже потеряли подвижность и образовали некое подобие кристаллической решётки, а ионы водорода ещё остаются подвижными и текут через решётку кислородных ионов как вода через решето. Такая экзотическая фаза существования воды является чем-то средним между жидкой и твёрдой.

Суперионная вода 2

Однако, согласно исследованию Уилсона и Ко, на самом деле в 1999 году было предсказано существование только одной из форм суперионного льда — с объёмно-центрированной кристаллической решёткой, возникающей при давлении более 500 000 атмосфер. Расчёты же показывают, что при давлении более миллиона атмосфер у суперионной воды появляется другая решётка — гранецентрированная. В такой форме суперионная вода становится плотнее, а подвижность водорода значительно падает. Следовательно, уменьшается и тепло- и электропроводность. При давлении в $1,0 \pm 0,5$ млн атмосфер между суперионной водой с объёмно-центрированной кристаллической решёткой и с гранецентрированной происходит фазовый переход. Условия такого рода лучше всего соответствуют внутренним частям ледяных гигантов — Урана и Нептуна в случае Солнечной системы. А значит, новый анализ позволит нам лучше понять происходящие внутри них процессы.

Суперионная вода 3

«Глубины Урана и Нептуна всё ещё остаются весьма загадочными, — говорит Хью Уилсон. — Наблюдения там очень ограничены. Если все остальные планеты Солнечной системы мы посещали много раз [при помощи зондов], то здесь есть лишь информация от близкого пролёта “Вояджера-2”. Но мы точно знаем, что у них не осесимметричное и не дипольное магнитное поле, что совершенно не похоже ни на одну планету в нашей системе».

Вполне возможно, полагает учёный, что фазовый переход суперионного льда от объёмно-центрированной кристаллической решётки к гранецентрированной способен внести значительный вклад в понимание того, почему на Уране и Нептуне больше двух магнитных полюсов.

Отчёт об исследовании опубликован в журнале *Physical Review Letters*,

Сухая вода

26 августа 2010 года:

«“Сухая вода” — уникальный материал, состоящий из капель воды размером около микрона, которым не дают слиться гидрофобные кремниевые наночастицы».

Создатели «сухой воды» полагают, что их разработка поможет создавать новые безопасные методы хранения метана — в виде порошкового газогидрата. Кристаллы газогидрата, соединения метана с водой, могут существовать только под большим давлением. Однако если превратить их в «сухую воду», технология хранения и перемещения метана может стать не намного сложнее, чем перевозка песка.

Кроме того, «сухая вода» может помочь в разработке новых катализаторов, гелей для улавливания газа, а также, в частности, для хранения углекислоты, что поможет справиться с глобальным потеплением.

Подробнее: <http://news.mail.ru/society/4340154/>

**16 мая 2013,
Учёные обнаружили воду возрастом
в 2,6 миллиарда лет**

**Застойные воды возрастом в 2,6
миллиарда лет, расположенные глубоко
под землёй в шахтах на территории
Канады, могли поддерживать жизнь.
Учёные пришли к такому выводу,
изучив химический состав образцов
из старейшего источника**

Шахтёрам известно, что из трещин в камнях глубоко под землёй периодически вытекает вода. **Канадские** учёные решили проанализировать образцы этой жидкости и пришли к выводу, что вода очень солёная: в ней содержится в десять раз больше соли, чем в морской воде.

Также подземные воды содержат большое количество растворённого водорода и метана. Это означает, что они могут поддерживать простейшие формы жизни — микроорганизмы — подобные тем, что живут в гидротермальных источниках. С подобным случаем Шервуд Лоллар и её коллеги сталкивались в 2006 году **в Южной Африке**, когда обнаружили целую колонию микроорганизмов в подземных водах возрастом в несколько десятков миллионов лет.

«Мы считаем, что наличие растворённого водорода может свидетельствовать о том, что в водоёме есть жизнь. Водород — это как пончик с джемом для микроорганизмов: если он есть поблизости, они обязательно его проглотят», — рассказывает Шервуд Лоллар.

Для проведения исследовательских работ в шахту под Онтарио опустили специальное устройство в форме трубки и просверлили скважину на глубину 2,4 километра. Устройство забирало образцы жидкости и газа, отделяя их друг от друга.

В лабораториях Канады и Великобритании провели тщательный анализ материала: измерили уровень H, C, N и многих других стабильных элементов, а также концентрацию изотопов некоторых благородных газов, таких как He, Xe, Kr.

Принимая во внимание большую скорость, с которой протекают химические реакции между камнями и водой, исследователи использовали данные о концентрациях различных элементов и их изотопов в составе образцов для того, чтобы вычислить, как долго эта вода находилась под поверхностью Земли.

«Изотопный состав полученных нами образцов был довольно странным. Мы не думали, что получим такие результаты. Единственное объяснение такому химическому составу — это очень солидный возраст воды», — рассказывает геохимик Пет Бёрнар (Pete Burnard) из Центра петрографических и биохимических исследований во французском городе Вандёвр-ле-Нанси.

Результаты показали, что возраст этой воды составляет от одного до 2,64 миллиарда лет, что на порядок больше, чем возраст образцов жидкости из Южной Африки.

«Мы ожидали цифры 10, возможно, 100 миллионов лет, но результат превзошёл все наши ожидания», — рассказывает Крис Баллентайн (Chris Ballentine) из университета Манчестера.

«Этот водоём образовался ещё до кислородной катастрофы — момента, когда атмосфера Земли насытилась кислородом, что обеспечило условия для эволюции более сложных форм жизни», — поясняет Майкл Мамма (Michael Mumma), директор Центра астробиологии Годдара. Теперь исследователи планируют заняться прямым поиском жизни в древних водах. Если там будут обнаружены микроорганизмы, то они будут настолько же древними, насколько их среда обитания.

Находка даёт надежду, что нечто подобное будет найдено и на Марсе.

«На Марсе есть участки, очень похожие на ту местность, где были обнаружены древние воды. В условиях слабой тектонической активности и наличия воды, там действительно может быть простейшая жизнь», — заключает Мамма.

В настоящее время известно до 17 разновидностей льда с различными кристаллическими решётками.

В 1993 году экспериментально было доказано образование в воде кластеров типа ????. Какого типа лёд получается из такой воды?

Во всех этих образцах льда кислород сохраняет молекулярную связь с водородом.

Во вновь полученном материале, который пока еще не имеет названия, такие молекулярные связи отсутствуют.

Перспективы использования этого материала связывают с возможностями долговременного хранения энергии, что важно в проблемах дальних космических полётов с использованием ракетных двигателей на твёрдом топливе и поисками способов хранения водорода в разрабатываемых сейчас технологиях водородной энергетики.

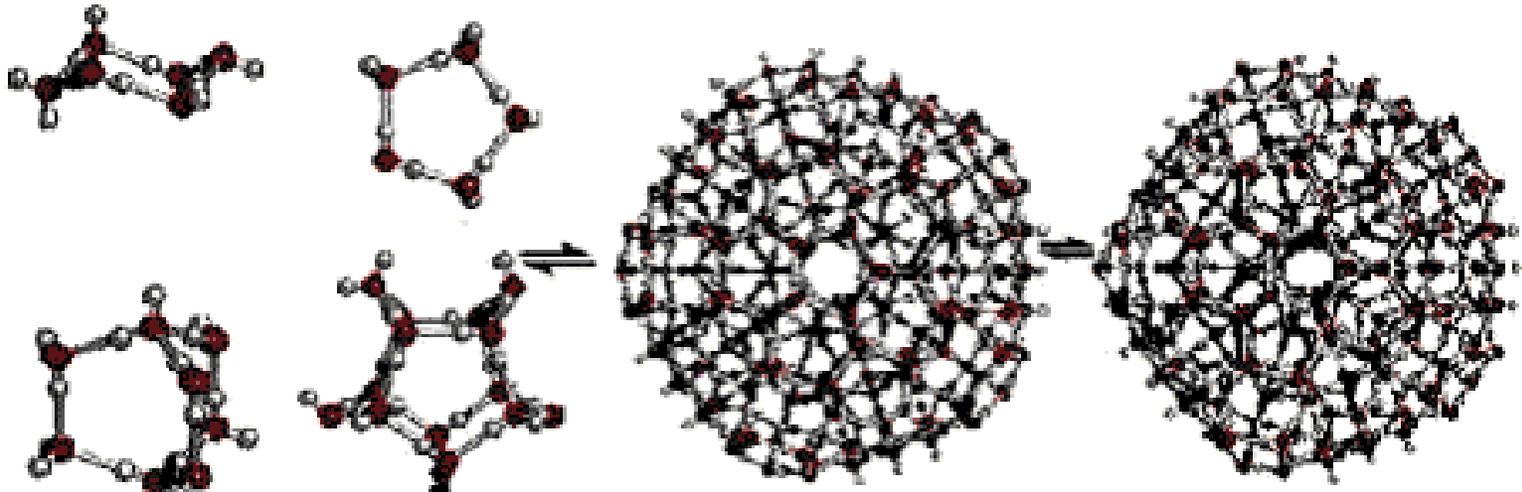
**В 1993 году экспериментально было
доказано**

**существование в растворе воды
кластера**



Кластеры воды I

Схемы простейших кластерных структур воды.



...никакие два образца воды не образуют полностью одинаковых кристаллов при замерзании, их форма отражает свойства воды, несет информацию о воздействии, оказанном на воду.

Кластеры воды II

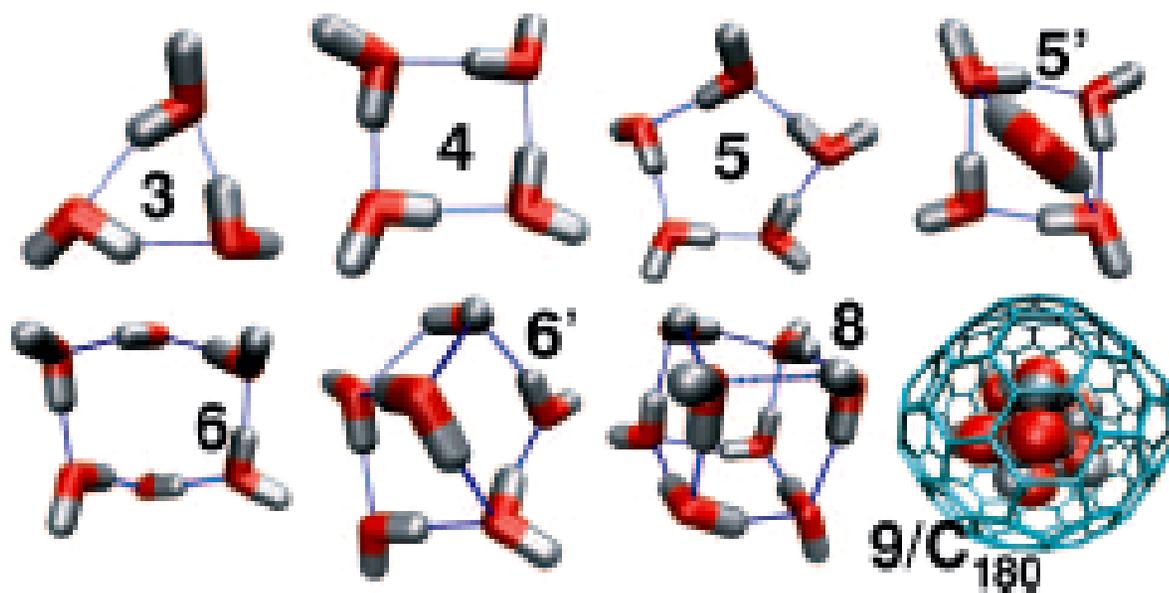
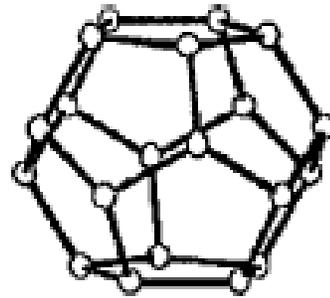
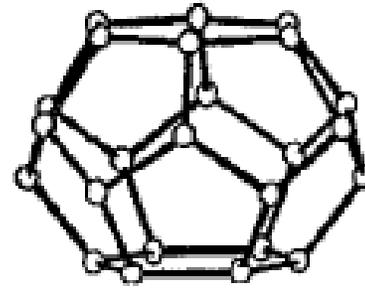


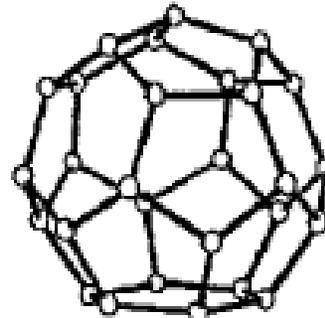
Fig. 2. Representative structures of clusters of three to eight water molecules inside spherical cavities and nine water molecules inside a C₁₈₀ fullerene. Blue dashed lines indicate hydrogen bonds. Water oxygen and hydrogen atoms are shown in red and white, respectively, and carbon atom bonds of C₁₈₀ are shown in light blue. Clusters are labeled with the number of water molecules.



20 water cage



24 water cage



28 water cage

FIG. 1. A type-I clathrate is a combination of dodecahedrons (20 water cages) and tetrakaidecahedrons (24 water cages) and a type-II clathrate is a combination of dodecahedrons and hexakaidecahedrons (28 water cages). In the figure, the vertices represent the oxygen atoms of the water molecules and the hydrogens are directed along the edges. Dangling hydrogens are not shown.

H_2 and H_2O adsorption by $[TM@Si_{16}F]_6$ nanotubes from DFT

H. Cantera-Lopez¹, E. M. Fernandez², L. C. Balbas³, G. Borstel¹

¹Department of Physics, University of Osnabrueck, Germany

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Madrid, Spain

³Departamento de Física Teórica, Universidad de Valladolid, Spain

balbas@fta.uva.es

We have characterized $(TM@Si_{16}F)_6$ nanowires formed by two $(TM@Si_{16}F)_3$ triangular aggregates stacked along the vertical axis and twisted 60° each other (Figure 1a) [1-2]. The $TM@Si_{16}F$ supermolecular unit ($TM = V, Ta$) has D_{4d} symmetry. The central cavity has a barrel shape formed by 24 Si atoms arranged in 4 parallel hexagons (Figure 1b). The surface contains 6 squares and 6 hexagons plus 2 hexagons as basis. Thus, following the notation used for clathrate hydrates, it can be denoted as a 4^66^8 structure. This barrel is large enough to storage H_2 , H_2O , CO_2 , or other small molecules inside. Here we have undertaken the study of the adsorption of H_2O and H_2 inside of $(TM@Si_{16}F)_6$ aggregates and wires for $TM = V, Ta$.

The H_2O molecule is adsorbed inside $(Ta@Si_{16}F)_6$ with binding energy 0.255 eV (Figure 1c). The H_2 molecule is captured in the center of the barrel (Figure 1d). The adsorption energy in the aggregate is 135 (14) meV for $TM = V$ (Ta), the bond length is 0.787 (0.790) Å, and the magnetic moment is zero μ_B . For $TM = V$, there are low lying isomers with higher magnetic moment which have smaller H_2 binding energy, except the one with 6 μ_B , (151 meV). The adsorption energy of H_2 in the periodic $(Ta@Si_{16}F)_6$ nanowire is 1.87 eV. For $TM = V$, a single H atom is bonded in the plane of the second hexagon layer bridging two neighbor Si. A second H atom is bonded in the plane of the third hexagon layer bridging two neighbor Si atoms at opposite side than those bridged by the first H. The adsorption energy of the first (second) H is 1.69 (1.66) eV, and that configuration with two separated H atoms (Figure 1d up) is less stable than the configuration with the captured H_2 molecule (Figure 1d down).

We acknowledge the financial support of Spanish Ministry of Education and Science (Grant: Mat2005-03415). H. C-L acknowledges support from DFG of Germany.

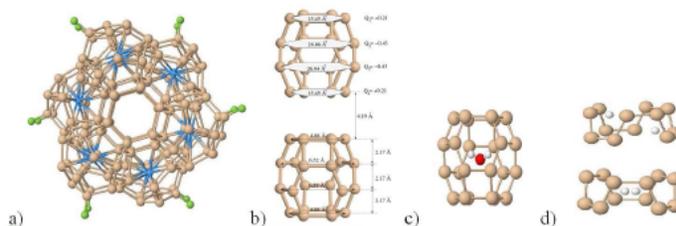


Figure 1: Equilibrium configuration of: a) double $[Ta@Si_{16}F]_6$ aggregate; b) the 4668 cavity in $[Ta@Si_{16}F]_6$ nanowire; c) H_2O inside the cavity; d) 2 H and H_2 inside the barrel (only the two central hexagons are shown).

[1]M. B. Torres, E. M. Fernandez, and L.C. Balbas, J. Phys. Chem. C 115, 335-350 (2011)

[2]H. Cantera-Lopez, L. C. Balbas, and G. Borstel, Phys. Rev. B (accepted).