

МОНОМЕРЫ H_2O В КАНАЛАХ ЛЬДОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ВОДЫ

С. М. Першин^{a}, А. Ф. Бункин^a, В. Л. Голо^{b**}*

*^a Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

*^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119999, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 2012 г.

Рассматривается динамика мономеров H_2O в каналах льдоподобных структур. Используется модель одномерного ротатора, т.е. частицы с одной поступательной и одной вращательной степенями свободы. Влияние стенок канала на движение частицы моделируется взаимодействием дипольного момента частицы с периодическим электрическим полем. В рамках предложенной модели имеются четыре возможных режима движения: 1) отражения частицы от входа в канал; 2) однократное прохождение через канал с фиксированной фазой; 3) прохождение частицы через канал после многократного отражения внутри канала от входа и выхода; 4) возвратное движение частицы после пребывания в канале и многократного отражения от входа и выхода. Указанные режимы указывают на возможность существования мономеров H_2O в виде частиц, захваченных в каналах льдоподобных образований.

1. ВВЕДЕНИЕ

Структура ближнего порядка в жидкости является предметом исследований уже в течение многих лет [1]. Особый интерес вызывают проблемы, связанные со структурой воды. В значительной степени это объясняется тем обстоятельством, что вода, в том виде как мы ее знаем, — основа жизни. По этой причине в дискуссиях по физике воды принимали участие представители разных наук, точки зрения которых часто радикально отличались друг от друга. Разногласия в этом отношении продолжают сохраняться. Прежде всего это касается гипотезы существования в воде образований, имеющих конечные размеры и структуру льда, так называемых льдоподобных структур. Некоторые исследователи приписывают им гексагональную структуру льда типа Ih , в то время как другие вовсе отрицают их существование.

Положение дел затрудняется тем, что непосредственное наблюдение в воде льдоподобных образований является непростой экспериментальной задачей. В настоящее время оно осуществляется с помо-

щью малоуглового рентгеновского рассеяния. Мощным стимулом для исследований в этом направлении послужила работа [2], результаты которой указывают на возможность существования в воде льдоподобных образований размером порядка десятков ангстрем. Таким образом, вода представляется как бы состоящей из двух компонент: ансамбля льдоподобных фрагментов и аморфной массы, состоящей из отдельных молекул воды, в формировании которой определяющую роль играют водородные связи. При этом возникает вопрос: возможно ли тем не менее существование в воде одиночных молекул, так называемых мономеров, не включенных в одну из указанных компонент.

На наличие мономеров указывает целый ряд экспериментальных данных. В работе [3] исследовался транспорт воды по каналам биологических мембран. Принимая во внимание диаметр каналов, примерно 3 \AA , и скорость транспортировки, найденную в [3], можно предположить, что имеет место транспорт одиночных молекул воды, т.е. мономеров. В работах [4, 5] с помощью методики четырехфотонной спектроскопии вращательных резонансов были получены указания на наличие мономеров H_2O в воде и водных растворах.

В рамках указанной выше двухкомпонентной те-

*E-mail: pershin@kapella.gpi.ru

**E-mail: voislav.golo@gmail.com

ории воды естественно поставить вопрос: где локализируются молекулы H_2O ? Ответ на него восходит к классическим работам Френкеля [1, 6], основывающимся на явлении перемещения атомов и молекул по дефектам кристаллической структуры (теория дырок Френкеля). Эта концепция была применена Тулиновым в ядерной физике для теоретического анализа эффекта каналирования заряженных частиц (протонов и α -частиц) в кристаллах [7]. Похожая идея была использована Зацепиной [8] для исследования движения мономеров H_2O и ионов H_3O^+ по каналам кристаллов льда типа *Ih*. Теоретические выводы работы [8] согласуются с экспериментальными данными работы [9] по четырехфотонным спектрам льда типа *Ih*.

На основании сказанного выше можно предположить, что мономер H_2O локализуется в дефектах, или каналах, льдоподобных образований. В этом отношении предлагаемая физическая картина напоминает теорию локализации Лифшица [10, 11], которая детально обсуждена в работе [12] и является признанной. В ее основе лежит предположение о возможности захвата, или локализации, мономера H_2O каналом конечной длины, или дефектом, во льдоподобном образовании в воде. В теории Лифшица существенно, что частица двигается в хаотической среде, в то время как движение частицы в канале, на первый взгляд, происходит в периодическом потенциале. В действительности это противоречие является кажущимся, поскольку для динамики частицы — мономера H_2O — существенно взаимодействие дипольного момента мономера с периодическим электрическим полем, создаваемым кристаллической решеткой «льдоподобного образования». В результате возникает динамика типа неклассического бильярда, хорошо известная в теории динамических систем [13], которая допускает хаотическое поведение и, в частности, явление локализации. Эти качественные соображения приводят к более количественной формулировке, позволяющей провести теоретический анализ явления захвата мономеров воды кристаллическими каналами льдоподобных частиц.

2. ДВИЖЕНИЕ ОДНОМЕРНОГО РОТАТОРА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Мы рассматриваем простую модель динамики мономера в канале, основанную на взаимодействии поступательных и вращательных степеней свободы мономера. Последние определяются динамикой дипольного момента мономера в электрическом поле,

создаваемом стенками канала. Следует отметить, что движение частицы в канале имеет достаточно сложную динамику взаимодействия частицы со стенками канала. В частности, само движение в канале происходит за счет столкновения частицы со стенками канала. Это обстоятельство мы принимаем во внимание, предполагая движение одномерным. Периодическая структура канала предполагается учтенной периодическим электрическим полем, создаваемым кристаллической решеткой в канале.

Движение мономера будем рассматривать в бездиссипативном режиме. Применимость такого приближения следует из работ [7, 8], в которых была обоснована аномально высокая скорость диффузии при движении частиц в каналах кристаллов, когда диссипацией можно пренебречь.

Мономер рассматривается как двумерный ротор с дипольным моментом, совершающий одномерное поступательное движение во внешнем электрическом поле. Динамика мономера описывается координатой x , углом вращения φ , угловым моментом L и импульсом P . В рассматриваемом нами режиме длина волны де Бройля по крайней мере на порядок меньше характерного пространственного размера системы, и, ввиду этого, движение мономера будем считать классическим.

Таким образом, будем рассматривать классическую картину движения ротатора. В этом случае динамика ротатора описывается стандартным образом в рамках лагранжевой механики. Функция Лагранжа имеет вид

$$\mathcal{L} = \frac{I}{2}\dot{\varphi}^2 + \frac{m}{2}v^2 - pE(x)\cos\varphi, \quad (1)$$

где I — момент инерции, m — масса ротатора, p — дипольный момент. Уравнения движения, соответствующие лагранжиану (1), имеют вид

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= p\frac{dE}{dx}\cos\varphi, \\ I\ddot{\varphi} &= -pE(x)\sin\varphi. \end{aligned} \quad (2)$$

Система уравнений (2) имеет достаточно содержательную динамическую структуру. А именно, численное моделирование (см. ниже) позволяет предположить, что она допускает хаотические режимы.

Для исследования решений уравнений (2), в особенности их численного моделирования, удобно перейти к безразмерным переменным. Введем характерные масштабы по пространству, времени, массе, полю, дипольному моменту и моменту инерции соответственно l_0 , t_0 , m_0 , E_0 , p_0 и $I_0 = m_0 l_0^2$, определенные физикой задачи. Положим

$$\begin{aligned} X &= \frac{x}{l_0}, & T &= \frac{t}{t_0}, & M &= \frac{m}{m_0}, \\ \mathcal{E} &= \frac{E}{E_0}, & P &= \frac{p}{p_0}, & J &= \frac{I}{I_0}. \end{aligned} \quad (3)$$

В переменных (3) уравнения (2) имеют вид

$$\begin{aligned} M\ddot{X} &= RP \frac{d\mathcal{E}}{dX} \cos \varphi, \\ J\ddot{\varphi} &= -RP\mathcal{E}(x) \sin \varphi, \end{aligned} \quad (4)$$

где R — безразмерная константа,

$$R = \frac{p_0 E_0}{m_0 x_0^2} t_0^2, \quad (5)$$

которая позволяет описать динамическое подобие решений системы (2). Величина R может существенно сказываться на характере решений.

Выбор масштабов (3) определяется спецификой задачи. В рассматриваемом нами случае выберем в качестве пространственного масштаба характерный продольный размер канала во льдоподобной частице. Согласно оценкам работы [4], поперечный размер канала составляет примерно $5 \cdot 10^{-8}$ см. Предположим, что продольный размер, соответствующий периодичности электрического поля в канале, того же порядка, $l_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ см. При выборе масштаба времени можно руководствоваться размером продольной скорости мономера в канале. Средняя энергия теплового движения одной молекулы

$$m\bar{v}^2 \sim k_B T,$$

где \bar{v} — средняя скорость. При температуре порядка 300 К это дает $\bar{v} \approx 3.7 \cdot 10^4$ см/с. Если эту величину принять за масштаб скорости, то масштаб по времени будет определяться условием

$$l_0/\bar{v} \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$

Для удобства вычислений возьмем временной масштаб $t_0 = 10^{-12}$ с = 1 пс. На основании этих соображений примем следующие характерные времена и размеры, описывающие динамику системы:

- 1) характерное время $t_0 = 10^{-12}$ с;
- 2) пространственный масштаб $l_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ см;
- 3) масса $m_0 = 3.2 \cdot 10^{-23}$ г близка к массе молекулы воды;
- 4) дипольный момент $D_0 = 1 \text{ Д} = 10^{-18}$ ед. СГС, одного порядка с дипольным моментом одной молекулы воды, который порядка 1.8 Д;
- 5) электрические поля порядка 10 кВ/см, что соответствует полям в каналах;
- 6) скорость $v = 5 \cdot 10^4$ см/с близка к тепловой скорости молекулы воды при 300 К.

Выбранные масштабы дают значение константы $R \approx 40$. При этом следует иметь в виду, что приведенная оценка имеет только качественный характер.

Для описания взаимодействия мономера со стенками канала существен выбор электрического поля, которое предполагается зависящим от пространственной координаты, $E(x)$. Будем считать, что каналы имеют конечную длину, электрическое поле заключено внутри канала и близко к периодическому, что моделирует периодическую структуру канала. Этим сугубо качественным соображениям можно придать более количественный вид, если предположить, что электрическое поле имеет вид

$$E(x) = \sum_{k=0}^N A_k \exp\left(-\frac{(x-x_k)^2}{2w_k^2}\right). \quad (6)$$

Хаотизация поля может обеспечиваться выбором амплитуд A_k , центров пиков x_k и их ширины w_k . Предполагаем, что хаотизация мала, и рассматриваем в основном периодический случай, когда все амплитуды, центры и ширины пиков равны друг другу.

Сравнивая данные рисунка, видим, что даже небольшие изменения параметров могут привести к качественному различию динамики частицы.

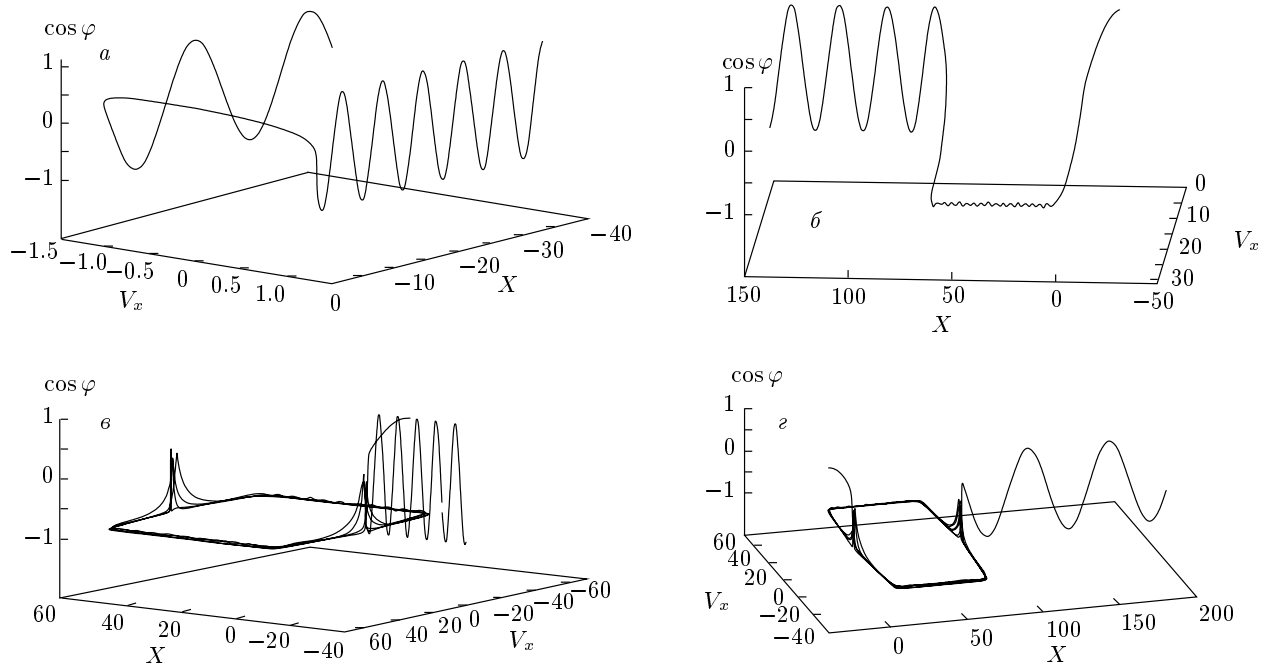
3. ВЫВОДЫ

Динамика рассмотренной нами модели позволяет предположить, что мономеры H₂O могут быть захвачены каналами (дефектами) льдоподобных образований на время порядка десятков пикосекунд или более. Таким образом, дефекты льдоподобных структур могут играть роль банковских ячеек, обеспечивающих сохранность мономеров H₂O.

Динамика дипольного ротатора, описываемого нашей моделью, достаточно содержательна. Следует выделить четыре возможных режима:

- 1) полное отражение частицы при входе в канал;
- 2) прохождение частицы через канал с фиксированной фазой;
- 3) прохождение частицы через канал после многократного отражения от входа и выхода, при наличии конечных осцилляций фазы;
- 4) возвратное движение (отражение) частицы после многократного отражения в канале от его концов при наличии конечных осцилляций фазы.

Можно предположить, что режимы 3 и 4 обеспечивают захват мономеров. Это обстоятельство предоставляет некоторую возможность для экспериментального изучения мономеров H₂O. Можно предположить, что, воздействуя на динамику образования льдоподобных структур, например,



Траектории движения частицы массой $m_0 = 3.2 \cdot 10^{-23}$ г (V_x — безразмерная скорость вдоль оси x): *a* — полное отражение частицы (длина канала $l_{ch} \approx 320$ Å, 64 пика поля $E(x)$ на одинаковых расстояниях друг от друга, в начальный момент частица находилась на расстоянии $l_{ch}^0 = 200$ Å от начала канала, поступательная скорость $v = 5 \cdot 10^4$ см/с, угловая скорость $\dot{\varphi} = 10^{12}$ рад/с, момент инерции $I = 8 \cdot 10^{-38}$ ед. СГС); *б* — прохождение частицы через канал без отражений от начала и конца канала ($l_{ch} \approx 160$ Å, 32 пика поля $E(x)$ на одинаковых расстояниях друг от друга, $l_{ch}^0 = 100$ Å, $v = 2 \cdot 10^5$ см/с, $\dot{\varphi} = 0.4 \cdot 10^{12}$ рад/с, время нахождения в канале около 12 пс, $I = 5.6 \cdot 10^{-38}$ ед. СГС); *в* — частица не проходит через канал, а испытывает многократные отражения от начала и конца канала (возвратное движение частицы представлено синусоидой, $l_{ch} \approx 160$ Å, 32 периодических пика поля, $l_{ch}^0 = 100$ Å, $v = 5 \cdot 10^3$ см/с, $\dot{\varphi} = 8.15 \cdot 10^{10}$ рад/с); *г* — частица входит в канал и, испытав многократные отражения от начала и конца канала, проходит через него (движение частицы после прохождения канала представлено синусоидой, $l_{ch} \approx 160$ Å, 32 периодических пика поля, $l_{ch}^0 = 100$ Å, $v = 5.4 \cdot 10^3$ см/с, $\dot{\varphi} = 8.15 \cdot 10^{10}$ рад/с)

изменяя температуру и давление, можно изменить заселенность мономерных состояний молекул воды, что приведет к транспортным эффектам, сходными с найденными в работе [3], и частотным характеристикам, аналогичным указанным в работе [4].

Авторы признательны А. А. Лескину и Р. Ю. Пищальникову за полезную дискуссию. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00034а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости*, Изд-во АН СССР, Ленинград (1945), гл. 3.
2. С. Huanga Hung, К. Т. Wikfeldtb, Т. Tokushimac et al., *Proc. Nat., Acad. Sci. USA* **106**, 15214 (2009).
3. К. Murata, К. Mitsuoka, Т. Hirai et al., *Nature* **407**, 599 (2000).
4. А. Ф. Бункин, А. А. Nurmatov, С. М. Pershin, and А. А. Vigin, *J. Ram. Spectr.* **36**, 145 (2005).
5. А. Бункин, А. Нурматов, С. Першин, *УФН* **176**, 883 (2006).
6. Я. И. Френкель, *Статистическая физика*, Изд-во АН СССР, Ленинград (1948).
7. А. Ф. Тулинов, *УФН* **87**, 585 (1965).
8. Г. Н. Зацепина, *Ж. структ. хим.* **10**, 211 (1969).
9. А. Ф. Бункин and С. М. Pershin, *Phys. Wave Phenom.* **18**, 237 (2010).
10. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **17**, 1017 (1947).
11. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, *ЖЭТФ* **18**, 1012 (1948).
12. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982), гл. 8.
13. А. Лихтенберг, М. Либерман, *Регулярная и стохастическая динамика*, Мир, Москва (1984), гл. 5.