



Vand – igen, igen!

Vand er velbeskrevet. Man kender i mindste detalje alle egenskaber ved det enkelte vandmolekyle, men til gengæld kniber det gevaldigt, når vandmolekyler bringes så tæt sammen, at de kondenserer. Her mangler faktisk en "teori for vand"

Af Søren Keiding, keiding@chem.au.dk

Nature-redaktøren Philip Ball havde i marts måned et interessant essay, der handlede om vand og de talrige anstrengelser der udfoldes for at formulere en "teori for vand".¹ Det er måske overraskende for mange, men selvom vi i mindste detalje kan beskrive alle egenskaberne ved et enkelt vandmolekyle, så mangler vi en standardmodel for vand på flydende form.

Med andre ord, tager vi ca. 1000 af de velbeskrevne og velforståede vandmolekyler og bringer dem tæt sammen så de kondenserer til en lille dråbe, så mangler vi en model, der samtidigt kan beskrive smeltepunkt og kogepunkt, de kritiske punkter, tæthedsmaksima, diffusion, IR-spektre, røntgenspektre, osv.

Udgangspunktet for Balls essay er en opsigtsvækkende artikel fra Anders Nilssons og Lars Petterssons forskningsgruppe ved Stockholms Universitet.² Nielsson og Pettersson har udnyttet de eksperimentelle muligheder, der er opstået i forbindelse med den nye generation af synkrotronstrålingsanlæg, der kan producere meget intense og veldefinerede røntgenstråler. Vand og is absorberer røntgenstråling med en bølglængde på ~2.3 nm (535eV). Absorptionen skyldes eksitation af en elektron fra oxygenatomets 1s tilstand.

Bølglængden og absorptionsliniens profil er følsom overfor oxygenatomets nærmeste omgivelser. Derfor har absorptionsbåndet omkring 2.3 nm de seneste par år været flittigt anvendt til studier af både rent vand og vandige opløsninger. Det er ikke simple eksperimenter, dels skal man på passende vis håndtere flydende vand i et vakuumkammer og samtidig omhyggeligt sikre sig, at der kompenseres for de små variationer i synkrotronstrålens intensitet og bølglængde.

Kun bundet til to nabomolekyler

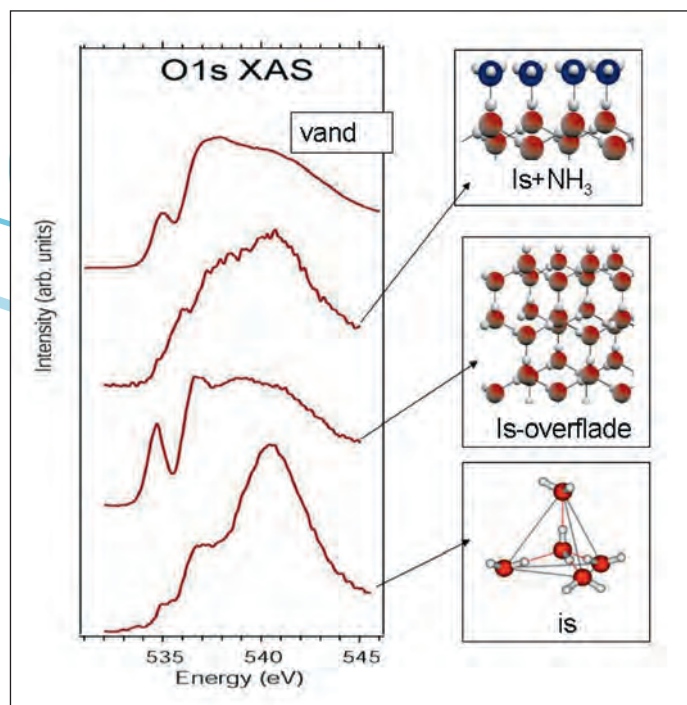
Vandmolekyler, hvor den ene O-H gruppe ikke er hydrogenbundet til en nabo, giver anledning til en lille smal top i røntgenspektret, mens vandmolekyler, der er fuldt koordineret, dvs. de donerer to og accepter to hydrogenbindinger, giver anledning til et mere »udtværet« bidrag til røntgenspektret. Det opsigtsvækkende i Nilsson og Petterssons artikel er, at de i røntgenspektret for flydende vand ser den smalle top, der indikerer, at vand ikke som forventet er hydrogenbundet til fire nabo vandmolekyler, men i stedet kun er bundet til to nabomolekyler, gennem en doneret og en accepteret hydrogenbinding.

Til at understøtte deres eksperimentelle observationer beskriver forfatterne en række teoretiske beregninger på en meget lille klynge af vandmolekyler – elleve i alt. Med den valgte teoretiske metode (DFT) kan de eftervise de eksperimentelle resultater og konkluderer, at flydende vand ved stuetemperatur består af vandmolekyler med to hydrogenbindinger (80%), vandmolekyler med fire hydrogenbindinger (15%) og få vandmolekyler uden hydrogenbindinger (5%). Ved opvarmning til 90°C falder andelen af vandmolekyler med fire hydrogenbindinger til 10%.

I opposition

Nilsson og Pettersson er således i opposition til den gængse opfattelse af vands struktur, som antages at være domineret af tetraederisk bundne vandmolekyler med fire hydrogenbindinger. I flydende vand vil hydrogenbindingerne hele tiden brydes – ca. tre gange hvert picosekund. Hvert vandmolekyle vil dog i gennemsnit have omtrent fire hydrogenbindinger. Udover at hævde, at den foretrukne struktur for vand har to og ikke fire hydrogenbindinger, hævder Nilsson og Pettersson også at temperaturafhængigheden af deres data kan forklares ved hjælp af den såkaldte to-komponent model, hvor vand antages at være en blanding af to væsker – en med et stærkt netværk af hydrogenbindinger og en uden netværket.

Samtidig hævder de, at styrken af de to hydrogenbindinger er væsentlig stærkere end styrken af de enkelte hydrogenbindinger i den konventionelle model, hvilket forklarer nogle af de usædvanlige termodynamiske egenskaber ved vand. To-kom-



Til højre i figuren er vist de Røntgen-absorptionsspektre (XAS), der blev publiceret i Science artiklen fra 20042. Som beskrevet i teksten skyldes absorptionen eksitation af en 1s elektron på ilt atomet til ubesatte valenstilstande i vandmolekylet. I figuren er vist 4 XAS spektre for henholdsvis vand, is (1h-krystal), en is overflade og endelig en is overflade, der er dækket af ammoniakmolekyler. Spektret af is-1h er valgt til at repræsentere den ideelle tetraederiske struktur, med fire hydrogenbindinger. Den rene is overflade repræsenterer frie (dinglende) OH-bindinger og den ammoniak belagte is overflade skal repræsentere et system, hvor de frie OH-bindinger er termineret af ammoniak molekylerne. Det viste vandspektrum, øverst har en karakteristisk pre-edge-struktur omkring 535 eV, som ligner den tilsvarende struktur i spektret for is-overfladen. Da denne struktur forsvinder når overfladen termineres med ammoniak, og da den heller ikke findes i is (1h) tilordnes den til en fri, altså ikke-hydrogenbundet OH-gruppe. Tilsvarende er den kraftige top omkring 541 eV i spektret for is (1h) heller ikke tydelig i spektret for vand på væskeform. Det er disse observationer, der har ledt de svenske forskere til at foreslå en ny struktur for vand på væskeform, hvor vandmolekyler, ved stuetemperatur, foretrækker at donere en, og ikke to hydrogenbindinger.

dansk kemi

Udkommer
næste gang
1. august

www.pumpegruppen.dk Tlf. +45 45 93 71 00 Fax +45 45 93 47 55



info@pumpegruppen.dk

Kemikaliepumper til alle formål

Fad- og beholderpumper i kunststof eller rustfrit stål. Op til 150 l/min
El-, batteri- eller trykluftmotorer

Magnetkoblede normal- eller selvansugende pumper i PP eller PVDF. Op til 43 m³/t

Magnetkoblede normalsugende metalpumper med ETFE forring og løbehjul. Op til 58 m³/t

**PUMPE
GRUPPEN A/S**



ponent modellen er ikke i sig selv specielt kontroversiel, men det er påstanden om, at det tetraederiske netværk ikke er den foretrukne struktur i vand.³ Nilsson og Petterssons artikel er fra 2004, men allerede nu citeret mere end 200 gange af andre forskere, der ihærdigt prøver enten at modbevise eller eftertænke artiklens konklusioner. Senest har de, i samarbejde med japanske forskere studeret emission af røntgenstråler fra vand⁴.

Ekspirimenterne er udført på Spring-8 synkrotronanlægget i Japan og i kraft af den meget høje energiopløsning, kan forskergruppen identificere en opsplitning af røntgenemissionslinjerne, svarende til tetraederisk bundne vandmolekyler og vandmolekyler med forvrængede hydrogenbindinger.

Moduliserede beskrivelse af naturen

Når Phillip Ball tager artiklen op i Nature er det ikke kun fordi det er nogle

spændende resultater, der er opnået, men også fordi det giver Ball anledning til nogle meget interessante generelle overvejelser om vand og vores »moduliserede« beskrivelse af naturen. Vi forstår ikke flydende vand. Der er uenighed om de eksperimentelle resultater og de forskellige modeller for vands egenskaber gælder kun for nogle få (fx vil computer simuleringer, der er optimeret til at reproducere røntgen- eller neutronspreddnings eksperimenterne for vand, ikke kunne reproducere vand IR- og Ramanspektrum; en simulering af disse vil give et helt forkert røntgen absorptionsspektrum). Med Nilsson og Petterssons arbejde er der også tvivl om den tetraederiske standardmodel for vand overhovedet holder.

Interessant forskning handler sjældent om det vi forstår. Men når vi ikke har forstået de molekylære mekanismer, der ligger til grund for vands egenskaber, burde vi så ikke øjeblikkeligt standse alt den forskning, eksempelvis molekylærbiologi, der bygger på vores »forståelse« af vand?

Nej, mener Ball, for naturvidenskab er i høj grad moduliseret, dvs. opdelt i nogenlunde velafgrænsede områder, hvor talrige videnskabelige fremskridt finder sted – også selvom grundlaget ikke er helt i orden. For eksempelvis kan man godt studere katalyse uden en fuldstændig teori for kvantegravitation! De fleste »moduler« indenfor naturvidenskaben drives fremad gennem et samspil mellem eksperiment (=observation) og teori, og der er derfor ingen grund til, at eksempelvis

molekylærbiologer, der studerer hydrofobe effekter i vekselvirkningen mellem enzymer og lægemidler, standser deres arbejde og afventer, at vi andre bliver færdige med vores studier af vand.

Den moduliserede opfattelse af naturvidenskaben giver også en god baggrund for at forstå, hvornår der er tale om videnskabelige gennembrud. Kommer der et resultat indenfor et af »modulerne«, der rækker ind i andre moduler, så er der tale om noget vigtigt. Når, eller hvis, vi for eksempel finder en teoretisk model, der giver en nogenlunde dækkende beskrivelse af flydende vands egenskaber, vil det have en utrolig stor betydning i mange andre moduler.

Kritisk syn på modulisering

Modsat Phillip Ball er jeg måske lidt mere kritisk overfor visse aspekter af denne modulisering. Indenfor den moderne naturvidenskab er de enkelte moduler efterhånden meget store. Mit eget modul hedder »femtosekund laser kemi« og omhandler forskellige teknikker til at studere og styre kemiske reaktioner i væskefasen. På verdensplan er dette felt, ligesom de fleste andre felter, stort nok til, at man kan leve et helt videnskabeligt liv, hvor man skriver til, og citerer hinanden uden rigtigt at komme uden for modulet.

Et andet aspekt af moduliseringen, der forekommer problematisk, er det altafgørende samspil mellem eksperiment og teori. Der er en tendens til, at computersimuleringer af eksempelvis væsker eller andre komplekse fænomener, i stigende grad opfattes som et eksperiment. Derigennem er der en risiko for, at vi udvander det dynamiske samspil mellem eksperiment og teori til blot at være et samspil mellem teori og simulering.

Vi tester med andre ord ikke vores teorier på den virkelige virkelighed, men i stedet på en konstrueret virkelighed, der kun er interessant, hvis vores teorier er korrekte. Er vi således interesserede i, hvordan medicin og enzymer vekselvirker med hinanden, hvordan et protein folder, hvordan α -helix strukturen i DNA brydes, så kan vi endnu ikke erstatte eksperimenter med computer simuleringer, af den simple grund at vi ikke har en ordentlig model for vekselvirkningerne mellem de enkelte vandmolekyler.

Tak til Rikke Schmidt Kjærgaard, Aarhus Universitet og Anders Nilsson, Stockholms Universitet for hjælp i forbindelse med udarbejdelsen af denne artikel.

Reference:

1. Ball, P. Water: Water - an enduring mystery. *Nature* 452, 291-292 (2008).
2. Wernet, P. et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science* 304, 995-999 (2004).
3. Ronne, C., Astrand, P.O. & Keiding, S.R. THz spectroscopy of liquid H₂O and D₂O. *Physical Review Letters* 82, 2888-2891 (1999).
4. T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, High Resolution X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water: the Observation of Two Structural Motifs, *Chemical Physics Letters*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 22 April 2008

