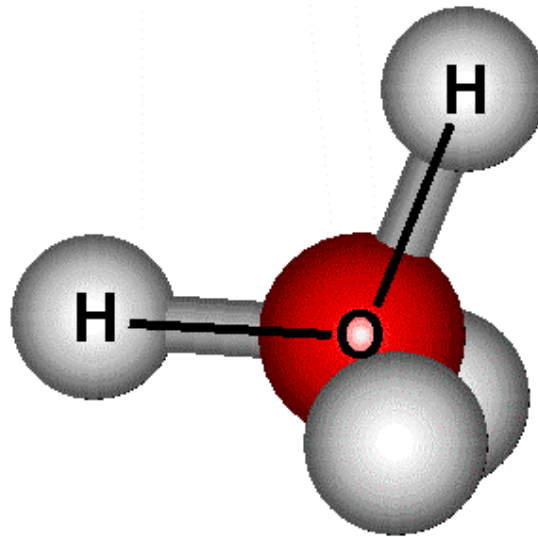


מולקולת המים :

הנוסחה למולקולת המים היא H_2O אבל אטומי המימן של כל מולקולה מתחלפים כל הזמן בתהליכים של Protonation / deprotonation, זמן המנוחה הממוצע הוא בערך 1 מיליונית שניה, למרות שזהו זמן קצר הוא ארוך מזמן המדידות ולכן נתייחס אל המצב כסטטי.

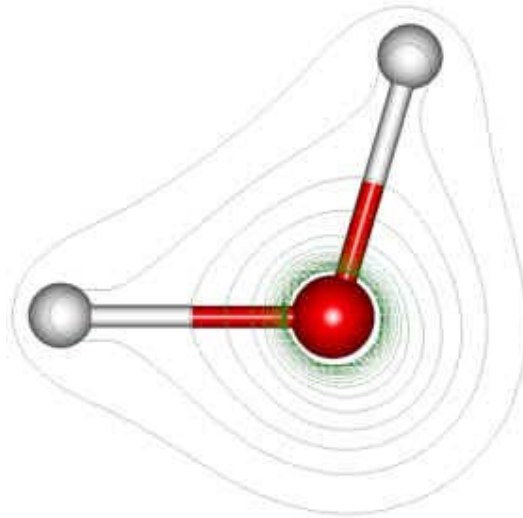
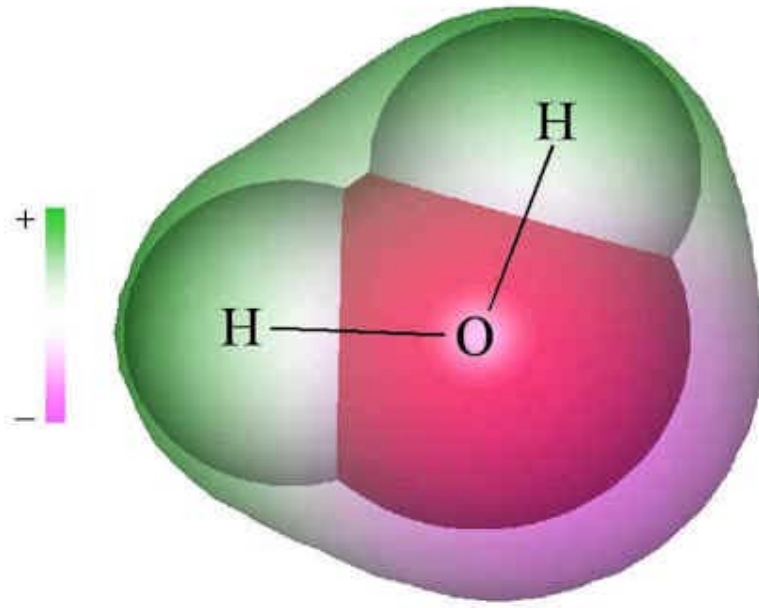
מולקולת המים היא סימטרית בעלת 2 מישורי סימטרייה וסיבוב :



בדרך כלל המולקולה מתוארת כבעלת 4 זוגות אלקטרוניים, שניים מהם קשורים לאטומי המימן ושני זוגות חופשיים. בסידור אידיאלי של טטהדרון (Tetrahedral) הזוויות בין הזוגות של האלקטרוניים הקשורים \ בודדים תהיה 109.47° ומבנה כזה באמת נמצא בקרח הקסגונלי, אבל מדידות על מולקולות מבודדות (לא במוצק) לא מאשרת את המצאות אזור בעל צפיפות גבוה של מטען היכן שאמורים להיות האלקטרוניים הבודדים.

למולקולה מבודדת המרחק המחושב בין O ל H הוא 0.9584\AA והזווית היא 104.45° . בגזים הזווית היא 104.474° והאורך H-O הוא 0.9571\AA , הערכים האלו אינם נשמרים במים נוזלים שבהם הזווית היא 105.5° והאורך H-O הוא 0.991\AA , הסיבה לכך היא כנראה הקשרים המימינים (Hydrogen bonding).

צפיפות האלקטרונים במולקולת מים :

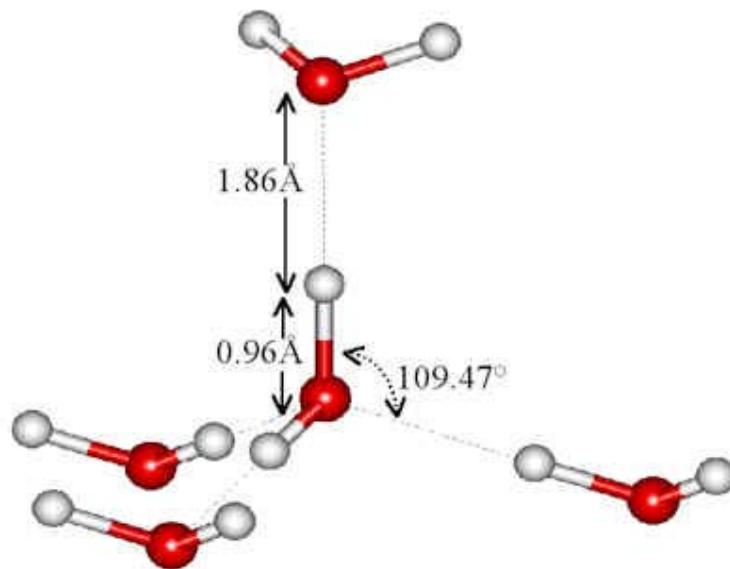


קשרים מימניים במים

קשר מימני (Hydrogen bond) קורה כאשר אטום מימן נמשך על ידי כוח חזק לשני אטומים במקום לאטום אחד, כך שהוא למעשה משמש כקשר ביניהם. קשר מימני נפוץ הוא בין שני אטומי חמצן (טעונים במטען חיובי קטן) אבל גם במקרים אחרים כגון בין אטומי F, ובין מים ליונים $(HO - H \cdot Br^-)$, F^- , Cl^- , Br^- . במים אטום המימן מחובר בקשר קוולנטי לאטום החמצן אבל נמשך גם לאטום חמצן של המולקולה השכנה בקשר שהוא 90% אלקטרוסטטי ו 10% קוולנטי. בקרוב ניתן להעריך את הקשר כקשר קוולנטי של $HO - H \cdot OH_2$.

עוצמת הקשר תלויה במרחק בין האטומים ובזווית, לשינויים קטנים בזווית (bend עד 20°) אין השפעה רבה על העוצמה אבל לשינויים במרחק (stretch) יש השפעה רבה, במרחק רב הקשר דועך במהירות. ישנו קשר בין עוצמת הקשרים הקוולנטים לעוצמת הקשר המימני, ככל שהקשר O..H חזק יותר כך נחלש הקשר הקוולנטי H-O. החלשות הקשר בין H-O הוא אינדיקטור טוב לעוצמת הקשר המימני ולמרחק בין המולקולות, האמצעי העיקרי למדידת עוצמת הקשרים המימנים הוא המרחק האינטרמולקורי או ליתר דיוק מספר הגל של תנודת ה stretch. כל גורם כגון פולריזציה שמקטין את הקשר המימני צפוי להגדיל את הקוולנטיות.

מבנה מים של חמש מולקולות הקשורות בקשר מימני :

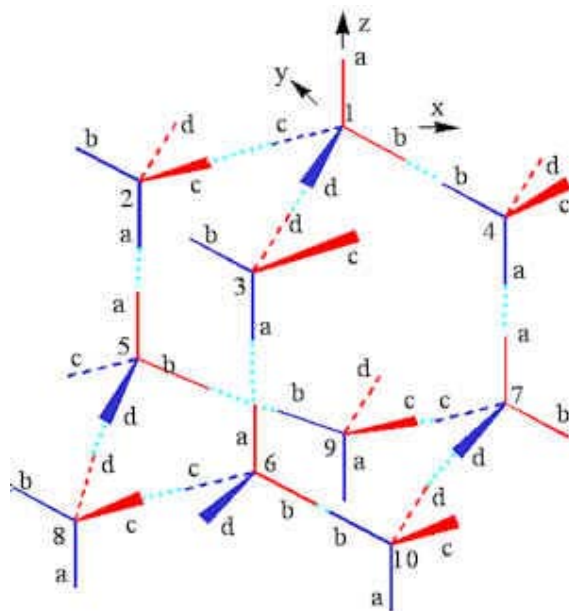


לכל מולקולת מים הנבחרת באקראי יש סיכוי של 50% שיש קשר מימני בכל אחד מארבע האזורים האפשריים, מולקולות מים המוקפות ב-4 קשרים מימניים נוטות להתחבר ביחד ליצירת צבירי מולקולות מסיבות אנרגטיות וסטטיסטיות. רשתות של קשרים מימניים הם שיתופיים: שבירת הקשר הראשון היא הכי קשה ואילו הבא בתור קל יותר וכן הלאה.

האופי השיתופי של שרשרות המימנים ($H-O...H-O...H-O$) גורם לאינטראקציות ארוכות טווח, שבירת קשר מחלישה את המולקולות השכנות והן בתורן מחלישות את הקשרים במולקולות המחוברות אליהן, הדבר מעודד יצירת צבירי מולקולות גדולים כיוון שיצירת קשרים מחזקת את כל הקשרים בצביר.

הגודל המשוער של צבירי מולקולות במים בטמפרטורת 0° הוא 400 מולקולות לצביר. בטמפרטורות נמוכות כמעט כל המים מורכבים מצבירים ולכן כמעט כל מולקולה מחוברת לרשת של קשרים מימניים.

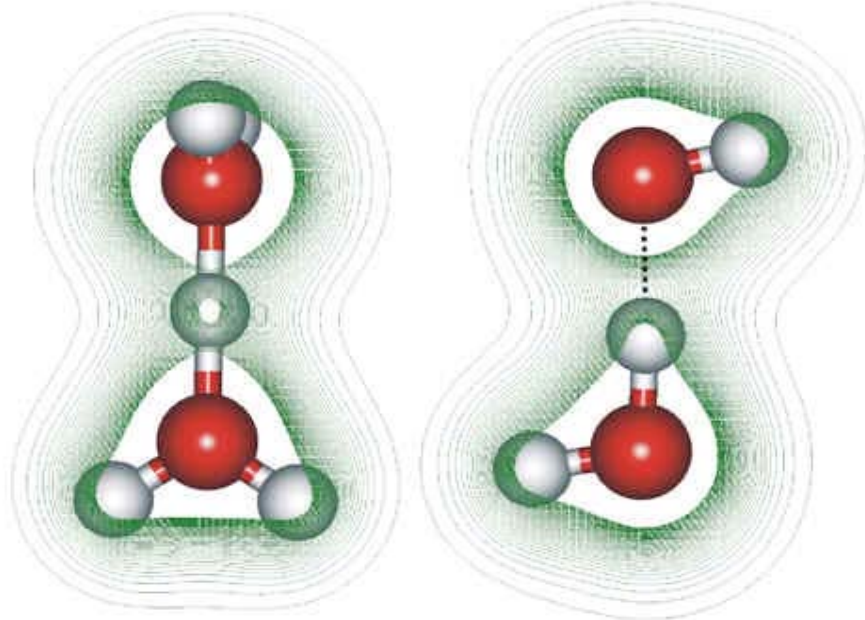
אורך החיים המוערך של קשר מימני הוא 1-20 פיקושניות, קשרים שבורים נשארים שבורים למשך זמן של כ-0.1 פיקושניה ולכן במצב בו 3 קשרים יציבים ואחד מתפרק סביר להניח שהוא ייווצר באותה הצורה כמעט מייד, במקרה שהתפרקו כמה קשרים ביחד יגרמו לשינויים מתמידים ברשת ולדינמיות של הנוזל. ניתוק מוחלט הוא נדיר ומחושב לקרות רק כל 12 שעות.



מודל שני המצבים למבנה המים 1964

הכוחות בין מולקולות המים נגרמים משילוב של כוח ונדר-ואלס דיפול-דיפול

וכוחות קוולנטיים, האנרגיה הקשורה לשני האחרונים נקראת בשם Hydrogen bond. לאטום מימן יש רק אורביטל $s1$ אחד לכן יכול לשמש רק קשר קוולנטי אחד אבל פאולי הראה שהקשר האינטרמולקולרי H-O הוא רק חלקית קוולנטי ולכן נשאר חלק המשמש לקשר אחר בין המולקולות.



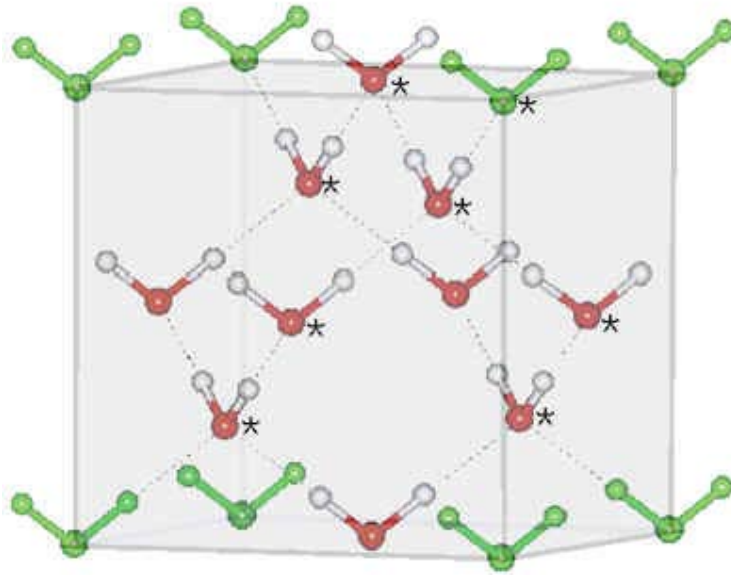
יתכן שהתכונות המיוחדות למים נגרמות מהתכונה הקוולנטית של הקשר המימני, קשר קוולנטי המחבר 2 מולקולות יוצר הפרדת מטען שמגדילה את מומנט הדיפול ולכן את הסיכוי להתקשרות נוספת. עוד אפקט של הקוולנטיות הוא היברידיזציה שיוצרת קשרים מאוד כיוונים, הווצרות של קשרים נוספים יוצרת היברידיזציה נוספת שמחזקת את הקשרים הנוכחיים ואת הכיווניות.

התוצאה של האפקט הנ"ל הוא תהליך שיתופי שמעודד הווצרות צבירים clusters עוצמת הקשרים היא פונקציה של הזווית בין האטומים, קוולנטיות מלאה מתקבלת בזווית של 180° וכל סטייה מזווית זאת תגרום לאובדן קוולנטיות. אל מנת לקבל מודל המתאר את מבנה המים נתייחס למידע ניסיוני -

(א) מדידות פיזור X-ray: במדידות שנעשו על ידי Morgan & Warren התקבלו עקומות הפיזור של קרינת X-ray ממים נוזליים. הם העריכו מהתוצאות שמספר השכנים הקרובים לאטום הוא 4.4

(ב) ספקטרוסקופיית Raman: הקשר H-O stretch mode רגיש מאוד לקיומם של שכנים קרובים הקשורים בקשר מימני, בגלל התכונות הקוולנטיות של הקשר שמשפיעות על פיזור המטען ולכן משנות את תדר ה stretch mode.

לכן אפשר להשתמש בספקטרוסקופיית Raman להבדיל בין שכנים קשורים וחופשיים. לפי מדידות שנעשו ניתן לראות בברור שמספר השכנים הקשורים בקשר מימני יורד במעבר בין קרח למים,



המבנה של הקרח ניתן להצגה כמבנה BCC (Body Centered Cubic).

מדידות Raman של השפעת הטמפרטורה על מבנה במים 1967

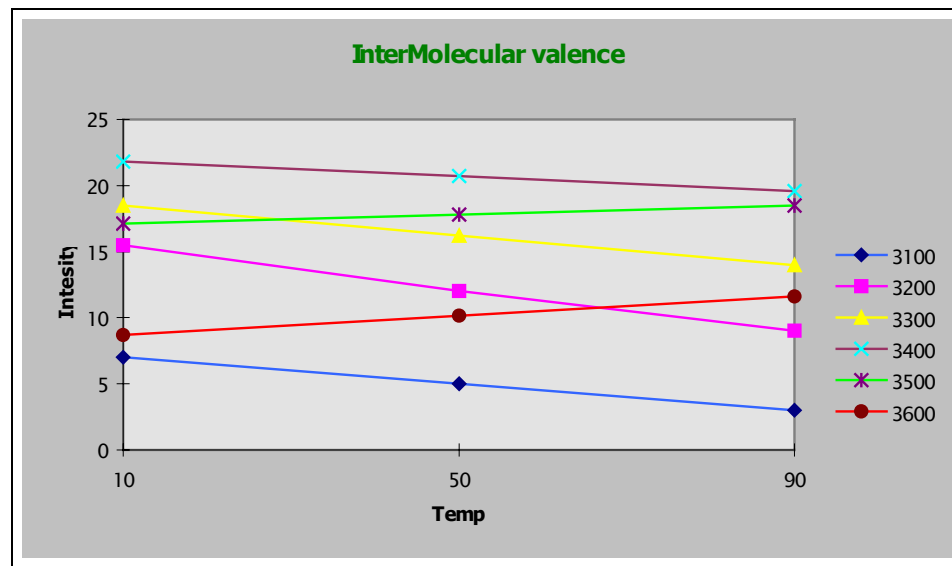
מדידות בטכנולוגיית ספקטרוסקופיית RAMAN נעשו על ידי Murry Hill ממעבדות בל בשנת 1967, המדידות התמקדו בתחומים: $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ $1000-300\text{ cm}^{-1}$

תנודות של מולקולה בודדה :

בעבר נמצאו במים שני תדרים של תנודות חופשיות של המולקולה : ν_1, ν_2 שנראו כמעט סמטריות, אבל כמובן חייבים להיות 3 תדרים בהתאמה ל-3 מודי התנועה לכן או V1 או V2 חייבים להכיל שני תדרים נפרדים בתוכם. בניסוי שערך Murry נעשה עיבוד ממוחשב לספקטרום הנמדד והתקבלו 3 גאוסיאנים המתאימים לתנודות הללו : $439,538,717 \text{ cm}^{-1}$, לכן V1 ככל הנראה מכיל בתוכו שני תדרים ואז V2 הוא התדר הבודד וכנראה מתאים לתנודה אסימטרית stretch ואילו V1 מכיל שני תדרי stretch עבור שני מבנים שונים. התדרים שהתקבלו ועוצמתם נראים בלתי תלויים בטמפרטורה - זאת אומרת שהם מתנהגים באופן זהה תחת שינוי טמפרטורה לשאר הספקטרום. הראיות החדשות שהתקבלו הן ראייה לטובת תיאוריית שני המצבים בכך שהם מצביעים על שיווי משקל בין שני המבנים של המים שמכילים מים קשורים במבנה מימני, והן ראייה לכך ששבירת המבנה מתרחשת בשלב אחד בודד.

תנודות אינרמולקולריות :

בגרף הבא מתוארים השינויים שמתרחשים בעוצמת הספקטרום במרווחים של 100 cm^{-1} בחום של $3600-3100 \text{ cm}^{-1}$ כל 10° :



שני סוגים הפוכים של התנהגות ברורה מהגרף - התדרים $3400-3100 \text{ cm}^{-1}$ מראים נטייה לרדת בעוצמה ככל שמעלים את הטמפרטורה, התדרים $3600-3500 \text{ cm}^{-1}$ מראים נטייה הפוכה לעלות בעוצמה. בנוסף השיפועים שמתאימים לשני סוגי ההתנהגות נמצאים באותו סדר גודל ומשתנים בצורה דומה וזוהי כמובן ראייה נוספת לקיום שני סוגי מבנים במים. ניתן ליחס את התדרים $3400-3100 \text{ cm}^{-1}$ כשייכים למבנה הגבישי שהולך ומתפרק ככל שמחממים את המים והופך למבנה השני של המים. בנוסף נצפתה נק' איזובסטית (שאינה תלויה בטמפרטורה) בספקטרום ב 3460 cm^{-1} וזה מתאים לשיווי המשקל המוצע בין שני המבנים.

בעיבוד ממוחשב של הספקטרום בתדרים $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ נמצאו 4 גאוסיאנים שונים, 2 זוגות שייכים לכאורה לכל סוג מבנה בתדרים: $3530, 3625\text{ cm}^{-1}$, $3425, 3250$

רוחב הגאוסיאן והתדר נשמרו כמעט זהים בכל טמפרטורה בעוד העוצמה משתנה. נראה שהתדרים העולים בעוצמתם שייכים למים במבנה לא מימני ואילו תדרים היורדים למבנה השני.

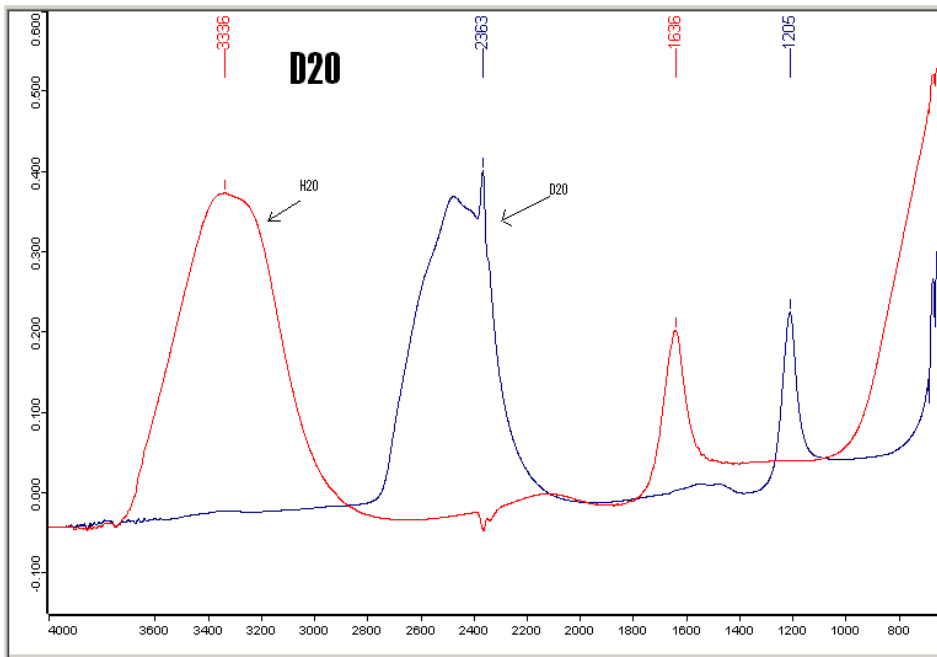
אפילו בטמפרטורות גבוהות מאוד - $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ אובחנו שני פיקים שונים ב 3545 cm^{-1} וב 3650 cm^{-1} וזוהי ראיה ששני סוגי המבנים קיימים בכל הטמפרטורות

.
הראיות מצביעות על ההתאמה הבאה :

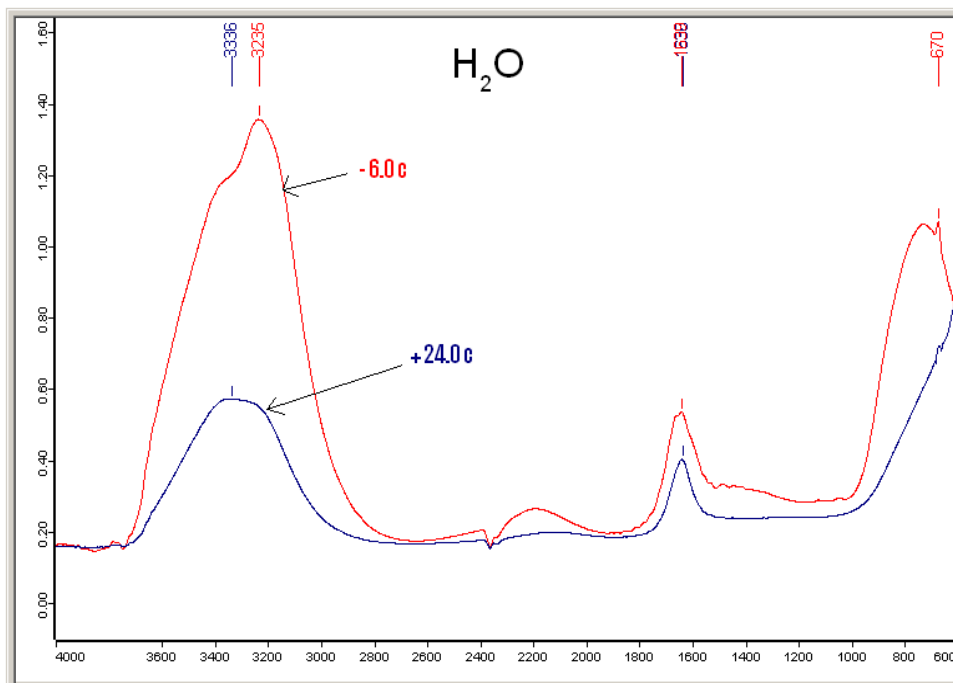
$3622, 3535\text{ cm}^{-1}$ תנודות אינטמולקולריות של מים במבנה לא מימני

$3435, 3247\text{ cm}^{-1}$ תנודות של 'גביש' המים.

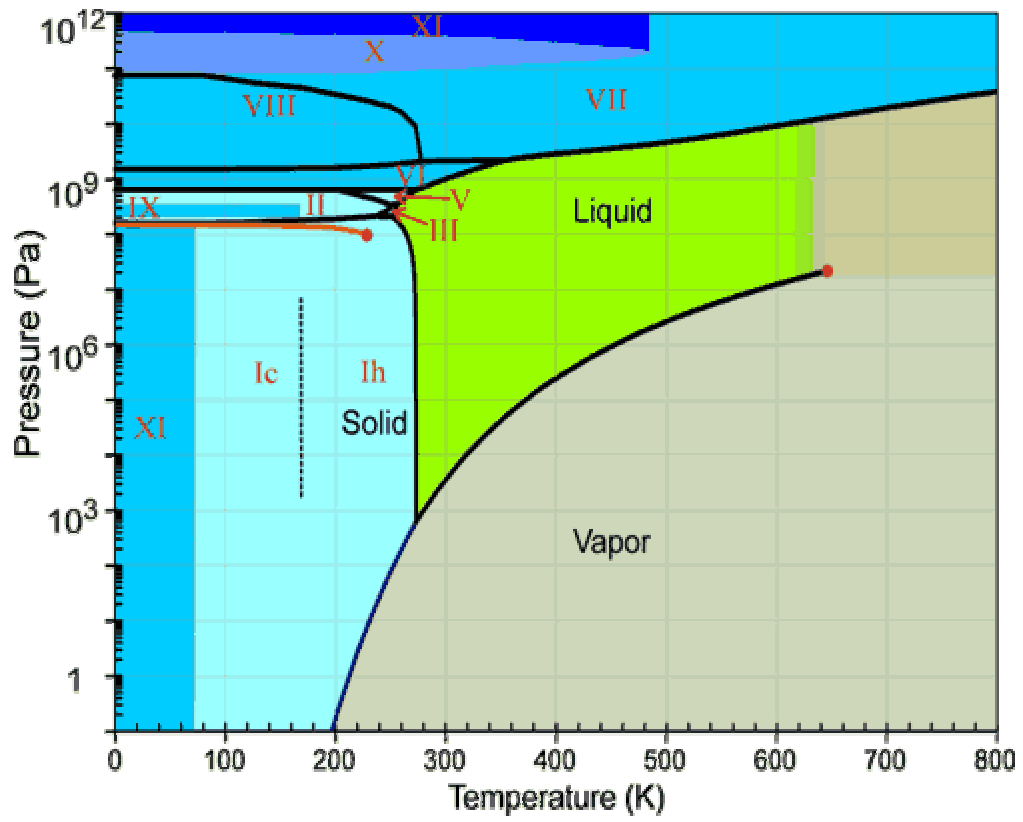
1645 cm^{-1} שילוב של התנודות השונות



(ספקטרום של D2O כחול + H2O אדום בטמפרטורה החדר)



(ספקטרום של H2O נוזל כחול ומוצק אדום)



(דיאגרמת הפאזות השלמה של המים)