

Renato Torre

Organizzazione molecolare nell'acqua liquida, nuove evidenze sperimentali

Local structures of liquid water, new experimental results

Dipartimento di Fisica e Astronomia, UNIFI

Sommario. L'acqua presenta alcuni fenomeni fisici anomali che rimangono a tutt'oggi un problema aperto per la fisica dei liquidi. La spettroscopia ottica risolta nel tempo consente nuove indagini dinamiche dell'acqua. I nostri recenti studi sperimentali mostrano evidenze sulla coesistenza di due configurazioni strutturali locali delle molecole di acqua, queste sono interpretate come due forme di acqua liquida caratterizzate da alta densità e bassa densità.

Parole chiave. Acqua, supercooled, transizione liquido-liquido, spettroscopia ultraveloce, femto laser.

L'acqua liquida può essere portata a temperature più basse di 0 °C senza che avvenga il congelamento, questa fase metastabile dell'acqua è detta "supercooled". Quando l'acqua si avvicina o entra in questa fase mostra una serie di caratteristiche fisiche anomale rispetto agli altri liquidi; ad esempio la sua densità presenta un massimo a 4 °C per poi decrescere a temperature minori, la sua viscosità inizia a divergere sotto gli 0°C.

Abstract. The water anomalies and its hidden critical processes remain an elusive open problem of liquid physics. Time-resolved optical spectroscopy enables new investigations of water dynamics. Our recent experimental studies bring evidence of the coexistence of two local structural configurations of the water molecules, which are interpreted as high-density and low-density water forms.

Keywords. Water, supercooled phase, liquid-liquid transition, ultrafast spectroscopy, femto laser.

Water can remain liquid below its freezing point and stays in a metastable phase known as "supercooled". When water approaches or enters this phase it displays a series of anomalous physical characteristics that distinguish it from other liquids; for example its maximum density is at 4°C, decreasing at lower temperatures, while the viscosity begins to diverge at temperatures of under 0°C.



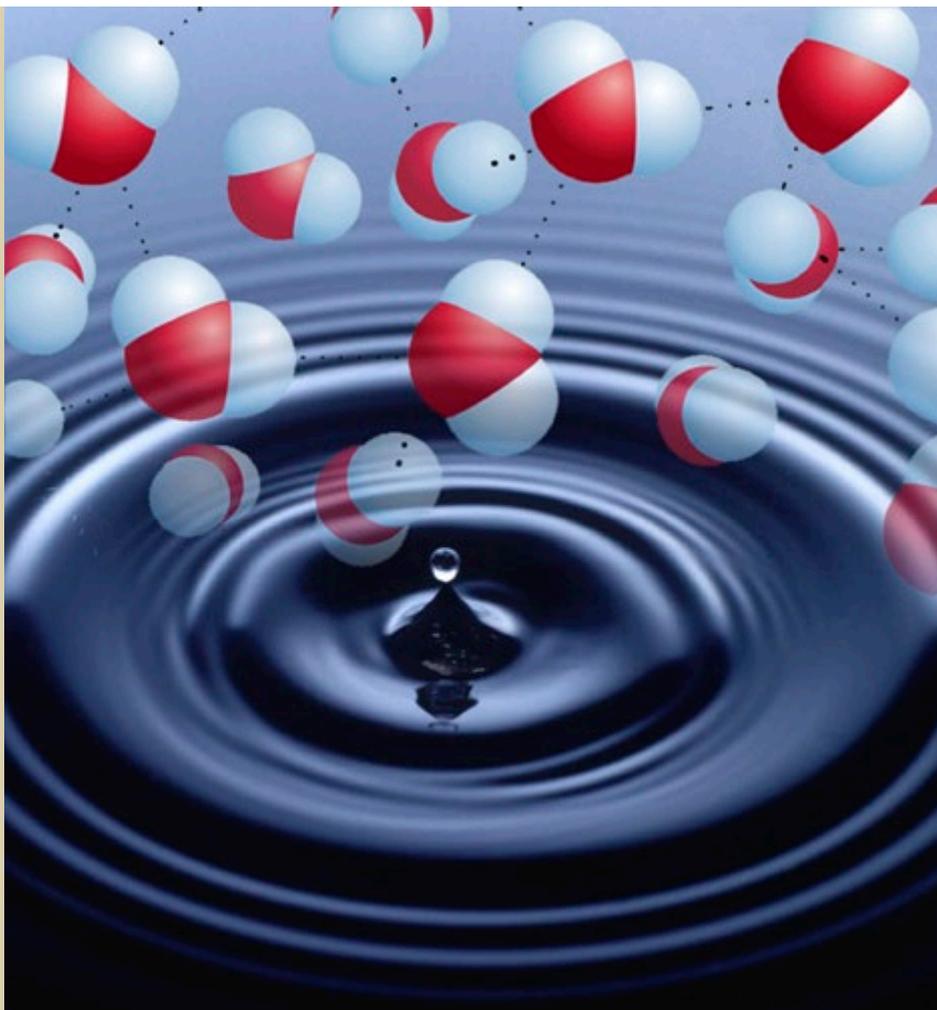


Fig 1. Molte delle proprietà dell'acqua sono determinate dalle strutture locali che le molecole formano per effetto dei legami ad idrogeno che le legano. In questa figura sono schematicamente rappresentate le molecole di acqua e la rete di legami ad idrogeno che si forma nella fase liquida.

Fig. 1. Many of the properties of water are determined by the local molecular structures formed via hydrogen bonds. In the figure we show a diagram of the water molecules and the hydrogen bond networks characterizing the liquid phase.

In effetti l'acqua è formata da molecole relativamente semplici ma interconnesse da legami forti (legame ad idrogeno) che rendono questo liquido molto complesso da descrivere tramite dei modelli fisici.

Il modello attualmente più accreditato ipotizza che l'acqua sia in realtà formata dai due tipi di liquido diversi: acqua di bassa densità e acqua di alta densità. La prima caratterizzata da strutture locali intermolecolari tetraedriche, molto simili a quelle presenti nel ghiaccio, la seconda da strutture meno ordinate e più compatte. Secondo questo modello, a basse temperature queste due forme di acqua sono distinte e separate da una transizione di fase, mentre a più alte temperature si compenetrano e si scambiano continuamente su scale temporali molto veloci, tipicamente 10^{-12} secondi. Il rilevamento sperimentale è reso particolarmente difficile proprio dalla velocità con cui le molecole di acqua si riorganizzano localmente, così che a tutt'oggi non esiste una prova definitiva dell'esistenza di queste due forme di acqua.

Un gruppo di ricercatori dell'Università di Firenze [A. Taschin (LENS), P. Bartolini (LENS), R. Righini (Dip. di Chimica) e R. Torre (Dip. Di Fisica ed Astronomia)], e con un ricercatore del CNR [R. Eramo (Ist. Naz. Ottica)], presso i laboratori del Laboratorio Europeo di Spettroscopie Non-Lineari - LENS, sono riusciti a misurare la dinamica dell'acqua liquida fino a temperature di -28°C tramite una tecnica di spettroscopia ultraveloce basata su sorgenti laser a femtosecondi (10^{-15} secondi). La misura delle vibrazioni intermolecolari e delle dinamiche locali delle molecole d'acqua hanno evidenziato la presenza di due principali organizzazioni molecolari: una caratterizzata da un elevato ordine tetraedrico

Despite the relative simplicity of water molecules, its liquid phase is very difficult to describe using physical models because of the strong network of hydrogen bonds formed by the molecules.

The currently most accredited model assumes that water is actually made up of two different types of liquid: low-density water and high-density water. The former is characterized by tetrahedral local intermolecular structures, very similar to those found in ice, and the latter by less ordered and more compact structures. According to this model, at low temperatures these two water forms are distinct and separated by a phase transition, while at higher temperatures they interpenetrate and continually exchange in extremely rapid timeframes, typically 10^{-12} seconds. The experimental detection of these two water forms is made particularly difficult precisely by the speed and frequency of the rearrangements of the local liquid structures. To date there is still no definitive proof of the existence of these two water forms.

A group of researchers at the University of Florence [A. Taschin (LENS), P. Bartolini (LENS), R. Righini (Department of Chemistry) and R. Torre (Department of Physics and Astronomy)], together with a researcher from the CNR [R. Eramo (National Institute of Optics)], working in the laboratories of the European Lab. for Non-Linear Spectroscopy - LENS, measured the dynamics of liquid water at temperatures down to -28°C using an ultrafast spectroscopy technique based on femtosecond laser sources (10^{-15} seconds). The measurement of the intermolecular vibrations and the local dynamics of the water molecules revealed the presence of two major molecular organizations: one characterized by a high order of tetrahedral hydrogen

dei legami ad idrogeno, mentre l'altra presenta forti distorsioni del reticolo locale. Queste due tipi di organizzazione locale delle molecole d'acqua possono essere interpretate come evidenze dell'esistenza di acqua di bassa e alta densità. Il lavoro è stato pubblicato sulla rivista *Nature Communication* [NatComm, 4 (2013) 2401; doi: 10.1038/ncomms3401].

Renato Torre è ricercatore presso il Dipartimento di Fisica ed Astronomia dell'Università di Firenze e coordinatore della linea di ricerca Soft Matter Physics del Laboratorio Europeo di Spettroscopie Non-Lineari presso la stessa Università. La sua attività di ricerca riguarda lo studio sperimentale di liquidi complessi e materiali amorfi, in particolare le fasi sottoraffreddate e vetrose. Negli ultimi anni si è dedicato allo studio dei processi dinamici dell'acqua, sia di volume che nanoconfinata, mediante tecniche di spettroscopia ultraveloce utilizzando sorgenti laser al femtosecondo. Torre è co-autore di un centinaio di lavori scientifici e editor di un libro, ha partecipato a numerosi congressi internazionali in qualità di invited speaker e/o di membro del comitato scientifico. È stato Visiting Scholar alla Stanford University e coordinatore di progetti di ricerca nazionali ed europei.

bonds, while the other presents strong local distortions of the lattice. These two types of local organization of water molecules can be interpreted as evidence of the existence of water of low and high density. The research has been published in the journal *Nature Communication* [NatComm, 4 (2013) 2401; doi: 10.1038/ncomms3401].

Renato Torre is a researcher at the Department of Physics and Astronomy, University of Florence and is the coordinator of the Soft Matter Physics research line at the European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy of the same University. His research activity concerns the experimental study of complex fluids and amorphous materials, in particular the supercooled and glassy phases. Over recent years, his research has been focalized on investigation of the dynamic processes of water, both in bulk phase and under nano-confinement, by means of ultrafast spectroscopy based on femtosecond laser sources. Torre is co-author of about one hundred scientific papers and editor of a book; he has taken part in numerous international conferences as invited speaker and/or as member of the Scientific Committee. He was a Visiting Scholar at Stanford University and has coordinated research projects on both national and European scale.