



Anders Nilsson

är professor i kemisk fysik vid Stockholms universitet, och var tidigare professor i fotonvetenskap vid *Stanford University*, USA. Hans forskning rör vattnets struktur och dynamik, kemiska reaktioner under ultrakorta tider, samt katalys i bränsleceller och vid konstgjord fotosyntes. Hans forskning har uppmärksammats internationellt vid flera tillfällen, och valdes exempelvis ut av tidsskriften *Science* som ett av de tio största vetenskapliga genombrotten under 2004.

Det är svårt att tänka sig något mer alldagligt än vatten. Men vid närmare betraktande har denna vätska en rad besynnerliga egenskaper som skiljer den från de flesta andra flytande ämnen, och det är först nyligen som man har börjat förstå varför. Här avtäcker Anders Nilsson vattnets hemligheter, och berättar vad som ännu återstår att förstå.

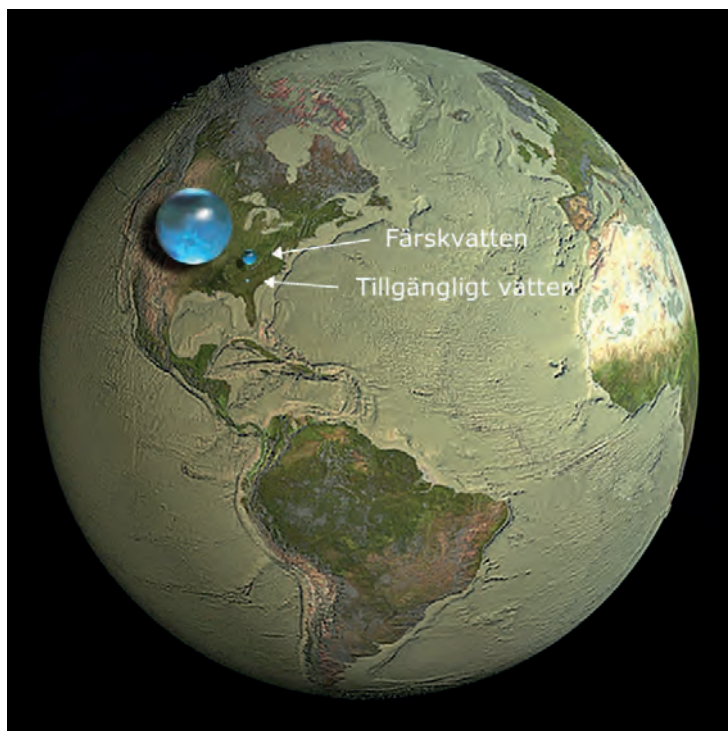
Bilden: Rafael Keller Streit/Unsplash

Vatten

Vatten är den absolut viktigaste vätskan som finns på planeten jorden. Den är basen för vår mänskliga existens, men också för allt annat liv i form av djur och växter. Bilden nedan (figur 1a) visar jorden sedd från rymden. Vatten täcker 2/3 av planetens yta, vilket gör den blå sedd utifrån. Vi kan luras tro att tillgången på vatten är nästan oändlig. Bilden högst upp på nästa sida (figur 1b) visar istället en torrlagd jord, där vattnet separerats från planeten och placerats i en sfär – världshaven, sjöar, floder, glaciärer och allt grundvatten ryms i denna sfär, men också allt vatten som finns i människor, djur och växter. Om vi dessutom separerar ut endast



Figur 1a: Planeten jorden, fotograferad från rymden under Apollo 17:s resa till månen 1972.



Figur 1b: Vår planet där man har tagit bort allt vatten och lagt det i tre sfärer. Den största sfären rymmer allt vatten och har en diameter på 1 385 km, vilket kan jämföras med hela planetens diameter på 12 500 km. Mellansfären över Kentucky representerar det färskvatten som finns i den stora sfären, och har en diameter på 273 km. Den lilla knappt synliga sfären över Atlanta motsvarar det färskvatten som är tillgängligt för oss att använda, dvs. det som finns i sjöar och floder. Denna sfär har en diameter på endast 56 km.

färskvatten, respektive det vatten som finns tillgängligt för oss, blir motsvarande sfärer oroande små – det blir tydligt att vi behöver vara varsamma om planetens vatten. Än så länge har vi inte funnit något liv som inte är vattenbaserat. Det är därför vi söker efter andra planeter med vatten i universum, vilka alltså skulle kunna ha förutsättningar för liv. Vatten ingår i de flesta fysikaliska, kemiska, biologiska och geologiska processer av betydelse för vår tillvaro. Tillgången på rent vatten är därför en av de största utmaningarna för mänskligheten, en fråga som blir särskilt akut i och med de pågående klimatförändringarna.

Att förstå vatten bättre är inte bara viktigt utifrån dess stora betydelse för oss, utan också för att vatten uppför sig väldigt

märkligt. Det handlar om vanliga fysikaliska egenskaper såsom täthet, värmekapacitet och viskositet och hur dessa varierar med temperatur och tryck. I stort sett alla vätskor uppför sig på liknande sätt – men inte vatten. Vad är det i vattnets struktur och dynamik i vätskefasen som gör att dess egenskaper avviker från de andra vätskorna? Det är en fråga som har diskuterats under mer än ett sekel. Trots att vatten är så pass betydelsefullt för oss, har vi ännu inte full förståelse av vad som ger upphov till dess märkliga egenskaper.

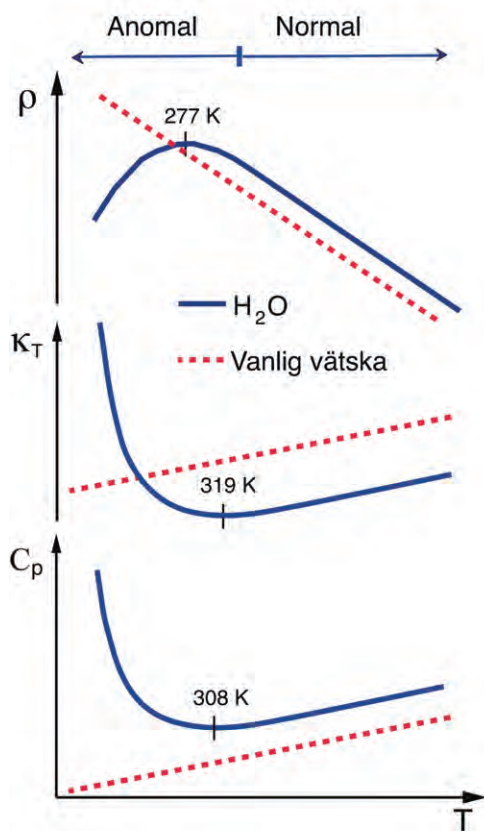
En av de första att diskutera frågan var Wilhelm Röntgen (den första Nobelpristagaren i fysik) redan i slutet av 1800-talet. Som vi ska se var han delvis inne på rätt spår. Faktum är att just röntgenstrålning från mycket avancerade anläggningar, och med laserliknande egenskaper, nyligen har gett stora insikter kring dessa frågor och gjort det möjligt att testa olika hypoteser. Mycket har kunnat klargöras, men den nya informationen öppnar också för nya mysterier. Inte minst frågan om ett eventuellt samband mellan vattnets märkligheter och livets processer.

Vatten är en anomal vätska

När ett ämne uppför sig annorlunda än förväntat kallas det *anomaly*. Två enkla observationer, som alla själva kan göra, visar att vatten är en anomal vätska. För det första vet vi att en fast kropp i stort sett alltid har högre täthet än motsvarande vätska. Men som bekant flyter is på vatten, vilket betyder att is har lägre täthet än flytande vatten. För det andra, om vi mäter temperaturen i ett glas isvatten ser vi att den är nära noll grader vid ytan där isen flyter, medan den är omkring 4 °C vid glasets botten. Det betyder att fyrgradigt vatten har högre täthet än nollgradigt. Grafen överst i figur 2 bekräftar dessa enkla observationer. Den visar att tätheten för vatten som funktion av temperaturen uppför sig som förväntat när det är varmt – då ökar tätheten när vattnet kyls. Sedan inträffar något märkligt: vattnet når ett täthetsmaximum vid 277 K (4 °C) och därefter expanderar det vid ytterligare nedkylning. Det betyder att vatten har en negativ expansionskoefficient under 277 K.

På liknande sätt har vattnets förmåga att komprimeras (*kompressibilitet*) eller lagra värme (*värmekapacitet*) ett normalt beteende när det är varmt, och minskar som förväntat med sjunkande temperatur. Men sedan passeras ett minimum och båda dessa storheter börjar istället öka vid ytterligare nedkylning (se de nedre

graferna i figur 2). Dessa minima är vid betydligt högre temperaturer än täthetsmaximum, nämligen runt 319 K (46 °C) respektive 308 K (35 °C). Ytterligare ett exempel är att viskositeten hos en typisk vätska ökar när man ökar trycket på den: vätskan flyter trögare. Med vatten är det naturligtvis tvärtom – här minskar viskositeten istället med ökande tryck och det flyter lättare. Vatten uppför sig alltså som en vanlig vätska (som t.ex. alkoholer, kolväten, aceton) när det är varmt, men blir sedan anomalt strax över rumstemperatur, och dess anomala karaktär tilltar sedan med sjunkande temperatur. Det finns sammanlagt över 70 olika egenskaper där vatten uppför sig annorlunda då man varierar tryck och temperatur, jämfört med de flesta andra vätskor.



Figur 2: Diagrammen visar hur vattnets täthet (ρ), isotermiska kompressibilitet (κ_T) respektive specifika värmekapacitet vid konstant tryck (C_p) beror på temperaturen vid atmosfärstryck, jämfört med en hypotetisk typisk vätska.

Faktum är att dessa ovanliga egenskaper är en förutsättning för vår existens. Om vatten hade uppfört sig som en vanlig vätska hade världshaven och sjöar lätt bottenfrusit under kalla vintrar och istider, vilket kraftigt hade försvårat utvecklingen av det marina livet, och därmed även för däggdjuren. Om temperaturen på djupt vatten sjunker under 277 K (4 °C) stiger vattnet eftersom dess täthet minskar, vilket förhindrar bottenfrysning. På samma gång utgör den flytande isen en skyddande hinna, som hindrar ytterligare nedkylning av vattnet nedanför. Dessutom skapar förekomsten av täthetsmaximum en rörelse i världshaven: små temperaturförändringar leder till att näringsämnen och plankton förs upp från djupt vatten till närmare ytan, där det utgör föda för de flesta marina djur. Vi ska vara tacksamma för vattnets ovanligt höga värmekapacitet, som gör att Golfströmmen effektivt kan lagra värme och ge ett behagligt klimat i stora delar av Europa. Dessutom hjälper den höga värmekapaciteten till att stabilisera kroppstemperaturen i alla däggdjur, däribland människan.

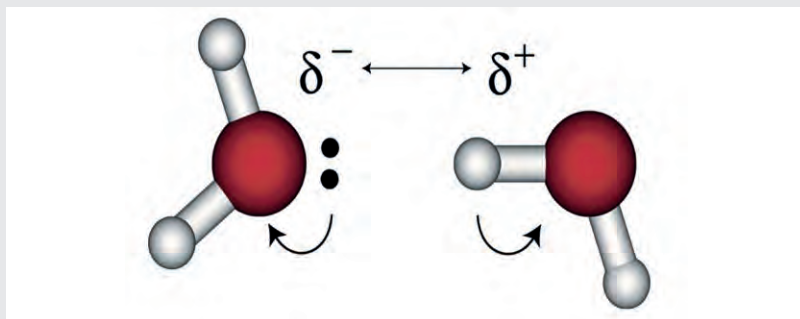
En annan unik egenhet hos vatten är dess ovanligt höga ytspänning. Denna egenskap kommer sig av att de vätebindningar som finns mellan vattenmolekylerna (se sidorutan) är betydligt starkare än den växelverkan som vanligen finns mellan molekylerna i en vätska. Det är skälet till att vattendroppar bildas så lätt, liksom till att vissa insekter (som skräddare) kan vandra på vatten, men också till att växter förmår suga upp vatten från marken genom sina tunna kärl. Utan den starka ytspänningen som ger upphov till kapillärkrafter hade inte växter funnits som vi känner dem.

Vätebindningar

Vätebindningar är en speciell typ av växelverkan mellan molekyler, nämligen mellan en väteatom (H) i en molekyl och en starkt elektronegativ kväve- (N), syre- (O) eller fluoratom (F) i en annan. Genom att väteatomen i en vattenmolekyl binder internt till syreatomen, som har mycket högre elektronegativitet, kommer elektronmolnet längs en OH-bindning att fördelas betydligt närmare syreatomen. Detta resulterar i att väteatomen blir positivt laddad och syreatomen negativt. En vanlig förklaring till att vätebindningar är så starka går ut på att väteatomen är liten, och att den därmed kan komma nära syreatomen i den angränsade molekylen. Den elektrostatiska växelverkan mellan dem (som går som $1/r$) blir därigenom stark. Detta är dock inte hela sanningen.

Om vi föreställer oss att vi ”fryser” elektronmolnen i vattenmolekylerna när de är separerade och sedan för dem samman kommer det faktiskt

inte skapas någon stark växelverkan. Faktum är att kraften mellan sådana "frysta" molekyler vid jämviktsavståndet på 2,93 Å mellan syreatomerna i en *vattendimer* (dvs. två vattenmolekyler bundna till varandra via en vätebindning, se figur 3) skulle vara repulsiv. De kovalenta bindningarna i vattenmolekylen gör att vi har fullständigt fyllda skal. Det leder till att elektroner med samma spinn kommer nära varandra då två vattenmolekyler placeras på detta avstånd, vilket ger upphov till något som kallas *Paulirepulsion*. Denna repulsion medför att molekylerna behöver komma längre ifrån varandra, så att elektronmolnen från respektive molekyl överlappar varandra mindre. De båda molekylerna hamnar då på ett större avstånd som inte möjliggör någon stark elektrostatisk växelverkan. Dock kan elektronmolnen i vattenmolekylerna ändras på ett sätt som minskar repulsionen och därigenom den totala energin. Det sker en omfördelning av elektronstrukturen inom vattenmolekylerna som gör att elektronmolnens utsträckning blir mindre längs vätebindningsaxeln. Som resultat minimeras Paulirepulsionen, och molekylerna kan komma närmare varandra, vilket möjliggör en stark elektrostatisk växelverkan med en attraktiv vätebindning.



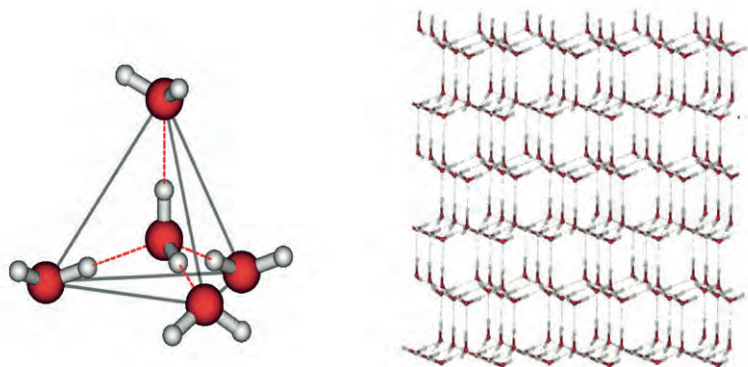
Figur 3: Illustration av vätebindningen i vattendimeren, som visar elektrostatisk växelverkan mellan partiellt negativt syre och positivt väte. Samtidigt indikeras omfördelning av elektrontätheten från kontaktområdet mellan syreatomen och väteatomen, vilket minskar Paulirepulsionen.

De flesta andra vätskor som innehåller exempelvis ammoniak eller alkoholer kan också skapa starka vätebindningar, men atomstrukturen i dessa gör att de endast kan binda till en eller två andra molekyler. Det speciella med vattenmolekylen är att dess unika struktur och symmetri ger upphov till fler möjligheter, så att den kan binda till allt från en till fyra andra molekyler. Det ger en mycket större flexibilitet. Det visar sig att flerkropparsväxelverkan, genom den omfördelning av elektronmolnen som minimerar Pauli repulsionen, i situationer med fler vätebindningar gör dessa bindningar ännu starkare. Det blir en kooperativ effekt, där flera molekyler samverkar för att minska den totala energin. Särskilt situationer med ett jämnt antal vätebindningar per molekyl, som två eller fyra, visar sig bli extra stabila.

Hexagonal is

I de flesta vanliga vätskor eller metaller är växelverkan mellan molekylerna isotrop (dvs. lika i alla riktningar) och ger då upphov till en kubisk tätpackning (i likhet med vad som händer om man försöker packa helt runda bollar). Det bildas en struktur där varje molekyl har 12 närmaste grannar. I fallet med vanlig is – så kallad hexagonal is – är det annorlunda. Här donerar varje väteatom en vätebindning medan varje syreatom accepterar två vätebindningar, vilket leder till det tetraedriska bindningsarrangemang som visas i figur 4. Vi får en vinkel mellan vätebindningarna på 109° . Dessa bindningar blir extra starka genom flerkropparsväxelverkan (se sidorutan om vätebindningar), och avståndet mellan syreatomerna minskar från $2,93 \text{ Å}^1$ när endast två vattenmolekyler binder till varandra till $2,75 \text{ Å}$ i isens tetraedriska struktur. Det gör att växelverkan är starkt riktad längs vätebindningen, och en struktur uppkommer där varje molekyl är bunden till fyra andra molekyler (det så kallade *koordinationstalet*) – vilket är långt ifrån tätpackning.

Figur 4 visar att en hexagonal is-struktur består av sexfaldiga ringar och att det låga koordinationstalet 4 ger upphov till mycket hålrum. I vätskefasen är vätebindningarna mindre riktade och hålrummen kan fyllas, vilket resulterar i högre täthet. Vi kan därmed förstå det första mysteriet med vatten – att is flyter: förklaringen är de hålrum som uppstår till följd av det låga koordinationstalet i vanlig is.



Figur 4: Tetraedrisk molekylstruktur och hexagonalt gitter i vanlig is.

¹ Atomära avstånd anges ofta i längdenheten Ångström (Å). $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ meter}$.

Underkylt vatten

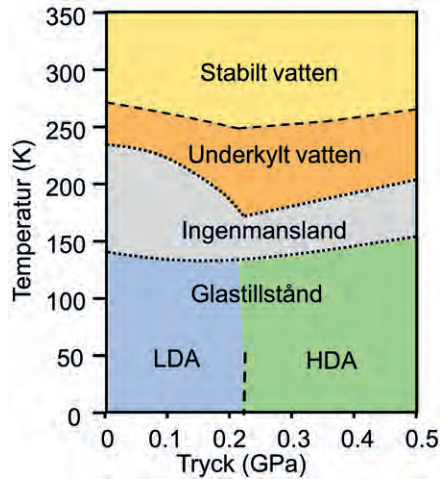
Is är det termodynamiskt mest stabila tillståndet under fryspunkten. Men det är möjligt att skapa så kallade *metastabila tillstånd*, där isbildningen tar väldigt lång tid. Vi kallar det för underkylt vatten. Det är ganska enkelt att underkyla vatten om det är rent och har liten volym. I stort sett all isbildning vid temperaturer över 238 K ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) sker genom *heterogen is-kärnbildning*, vilket innebär att det är förekomsten av någon förorening, partikel eller själva väggarna hos behållaren som sätter igång istillväxten.

Om vi återvänder till figur 2 ser vi att tätheten fortsätter att sjunka, medan kompressibiliteten och värmekapaciteten ökar allt snabbare, med sjunkande temperatur. Man har kunnat mäta dessa egenskaper vid temperaturer ned till runt 238 K. Därefter sätter *homogen is-kärnbildning* – som uppstår genom spontana lokala fluktuationer i vätskan – gränsen för möjligheten att genomföra experiment på tidsskalor av minuter. Vid dessa experiment har man funnit att kompressibiliteten och värmekapaciteten divergerar kraftigt vid låga temperaturer. Utifrån analys av mätdata har det föreslagits att kompressibiliteten och värmekapaciteten divergerar mot oändliga värden vid en mystisk temperatur på 228 K ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Man har spekulerat i 50 år om vad som sker vid denna temperatur. Finns här ett fenomen som ligger bakom vattnets ovanliga egenskaper? Den snabba isbildningen under 238 K har tidigare omöjliggjort experiment vid så här låga temperaturer. Men nyckeln till förståelsen av vatten kan finnas vid just den mystiska temperaturen på 228 K.

Fasdiagram

Figur 5 sammanfattar i ett fasdiagram, med temperatur och tryck på axlarna, en del av det vi vet om vatten. Det gula området högst upp representerar stabilt vatten, och när vi går under den streckade linjen in i det orangea området är is det stabila tillståndet. Alla faser som visas i diagrammet under den temperaturen är alltså metastabila tillstånd.

Först kan vi notera ytterligare en märklighet: smältpunkten sjunker när trycket ökar. För alla vanliga vätskor är det precis tvärtom. Under smältpunkten finns det underkylta området som begränsas nedåt av den homogena is-kärnbildningens gräns, vilken också böjs nedåt mot lägre temperatur med ökande tryck.



Figur 5: Ett schematiskt fasdiagram för vatten som visar dess olika faser: stabil vätska, underkyllt vatten och två sorters glastillstånd (LDA och HDA). I alla områden under stabilt vatten är is den termodynamiskt stabila fasen. Den grå regionen indikerar "ingenmansland" där is bildas mycket snabbt (sekunder till mikrosekunder) och försvårar möjligheten att genomföra experiment.

Därunder finns området kallat "ingenmansland" eftersom inga experiment tidigare har varit möjliga vid dessa förhållanden – här bildas is ögonblickligen på mindre än någon sekund.

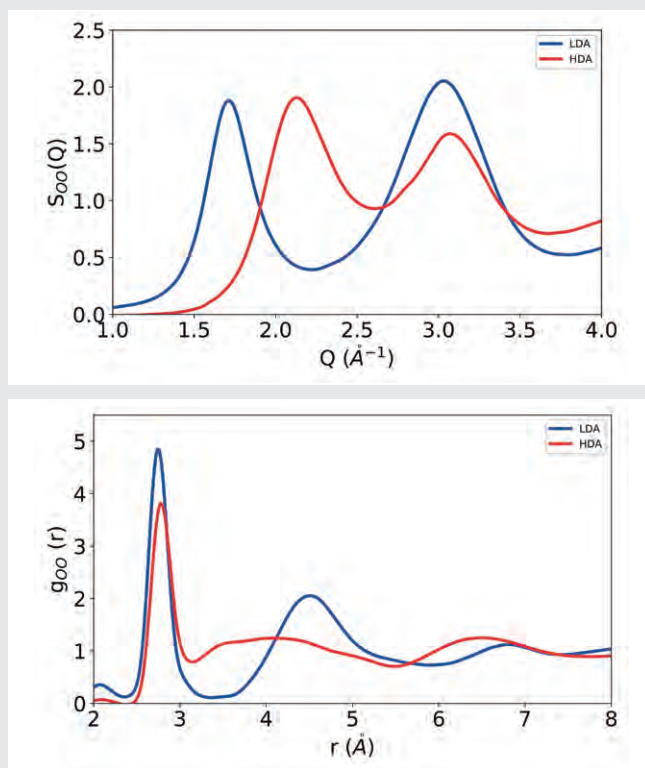
Vid mycket låga temperaturer (under 135 K) är det väletablerat att det finns två olika amorfa tillstånd av is som kallas *hög täthets amorf is* (HDA) respektive *låg täthets amorf is* (LDA), som kan fasomvandlas till varandra när trycket varierar. Skillnaden i täthet mellan dessa amorfa isar är cirka 20%. Man har nyligen visat att de kan betraktas som *glastillstånd*. Ett glas uppkommer när en vätska kyls ned, utan att kristallisera till en fast fas, men då alla interna rörelser ändå avtar med många storleksordningar så att resultatet i stort sett blir en frusen vätska. Glas är ett speciellt tillstånd som fortfarande utgör ett brett forskningsområde med många frågetecken, där vi ännu saknar en grundläggande förståelse. Om man värmer dessa glas till temperaturer över 150 K bildas is väldigt snabbt och vi når ingenmansland underifrån.

Strukturfaktorn och parkorrelationsfunktioner

Det enklaste verktyget för att bestämma strukturen hos en vätska är röntgen- eller neutrondiffraktionsexperiment. Vi kommer att fokusera på den förra metoden, vilken är speciellt känslig för syreatomernas positioner i vätskan eftersom spridning sker mot elektrontätheten och väteatomen endast har en elektron. Experimenten sker genom att man mäter spridningen av röntgenstrålning vid olika vinklar (θ) mot en detektor, varvid den rörelsemängd²(Q) som överförs vid spridningen kan bestämmas, vid en specifik våglängd (λ) hos röntgenstrålningen:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$$

Ju större spridningsvinkel, desto större rörelsemängdsöverföring. Normalt används röntgenstrålning i energiområdet 10–100 keV, vilket motsvarar 1–0,1 Å i våglängd.

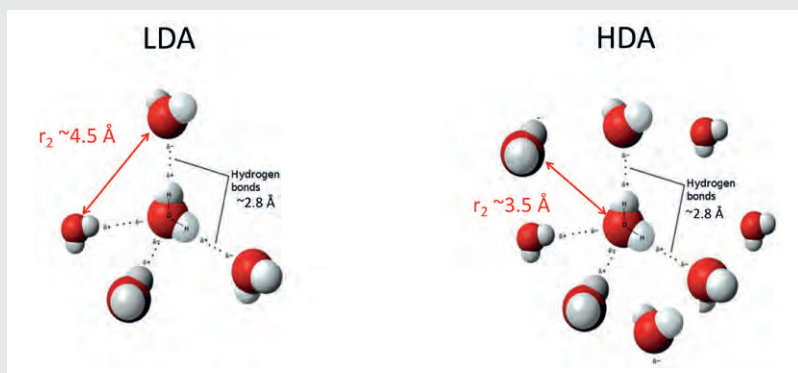


Figur 6: Strukturfaktorerna upp till en rörelsemängdsöverföring av $4 \text{\AA}^{-1}$ (överst) och parkorrelationsfunktionerna ut till avstånd av $8 \text{\AA}$ (nederst) för LDA respektive HDA.

2 Här uttryckt som ett vågtal, med dimensionen m^{-1} .

Mest känt är röntgendiffraktion av kristaller där interferens mellan atomplanen ger upphov till vad som kallas *Braggtoppar* (far och son Bragg fick Nobelpriset 1915 i fysik). Man får också spridning i amorfa system, men då inga tydliga toppar som i kristaller utan svagare strukturer. Intensiteten $I(Q)$ hos den spridning som sker i olika vinklar, bestäms av konstruktiv och destruktiv interferens mellan atompositionerna i vätskan, summerade över alla möjliga atomparavstånd. Själva interferensprocessen är mycket snabb så under den tiden hinner inte atomerna i vätskan ändra sin position. Ifrån $I(Q)$ subtraheras den spridning som bara härrör från den interna strukturen i de enskilda vattenmolekylerna. Det som återstår är summan av alla O-O pars bidrag för olika Q , och detta kallas för *strukturfaktorn* $S(Q)$.

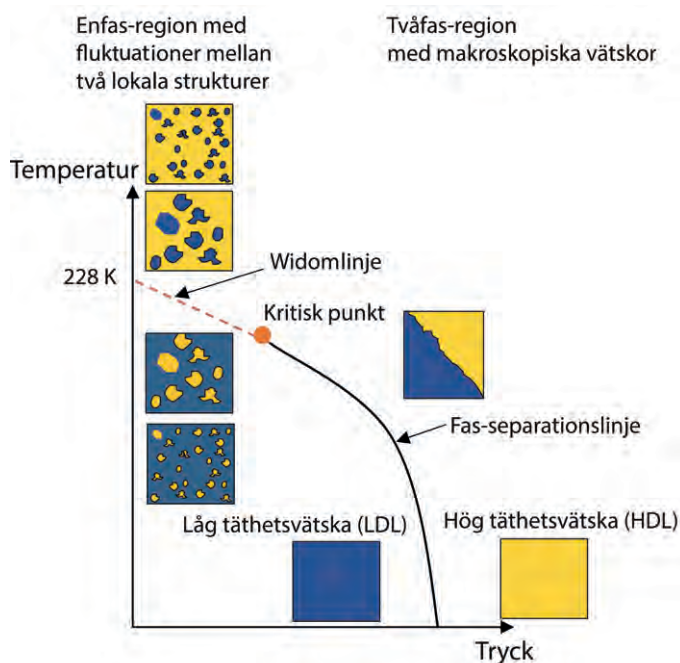
Överst i figur 6 visas de första två topparna i $S(Q)$ för de båda glaserna HDA respektive LDA. För att hitta atompositionerna behöver man göra en Fourier-transform, varifrån den så kallade parkorrelationsfunktionen $g_{00}(r)$ kan härledas. Denna ger sannolikheten för två syreatomer i glaset att befinna sig på avstånd r från varandra. Det nedre diagrammet i figur 6 visar $g_{00}(r)$ för HDA respektive LDA. Notera att den första toppen vid 2,75 Å som motsvarar närmaste grann-avståndet är nästan exakt lika för de två glaserna. Det är också därför den andra toppen i strukturfaktorn $S(Q)$ finns vid samma värde på Q . Det som skiljer LDA från HDA är den andra toppen i $g_{00}(r)$. I LDA finns den vid 4,5 Å, vilket är exakt samma avstånd som i hexagonal is, trots att LDA inte är kristallint utan har en amorf struktur. I HDA är det mer komplicerat: här har molekyler kommit in även vid kortare avstånd – runt 3,5 Å – och det är därför HDA har högre täthet jämfört med LDA (se figur 7). Om vi nu tänker oss en medelpunkt i den breda andra toppen i $g_{00}(r)$ för HDA är den skiftad till kortare avstånd än den spetsigare toppen för LDA. Med det inversa förhållandet mellan det verkliga rummet ($g_{00}(r)$) och reciproka rummet ($S(Q)$) ger det upphov till ett skift mot högre rörelsemängdsöverföring (Q) i HDA jämfört med LDA, vilket också är precis vad man ser i figuren (dvs. första röda respektive blåa toppen i det övre diagrammet).



Figur 7: Schematisk illustration av den lokala strukturen i LDA respektive HDA.

Olika hypoteser

Området ingenmansland har varit föremål för teoretiska simuleringar som har gett upphov till olika hypoteser för att förklara den divergens man ser i termodynamiska egenskaper som kompressibilitet och värmekapacitet (se figur 2). Det är omöjligt att bevisa en hypotes, men däremot kan hypoteser falsifieras genom experiment och observationer. Den hypotes som återstår efter ett antal tester, och som är förenlig med alla experimentdata, blir då ett paradigm, dvs. allmänt vedertagen. Den är dock inte bevisad – det kan mycket väl finnas en annan hypotes som också klarar alla tester, men som bara ingen ännu har formulerat.



Figur 8: Ett schematiskt fasdiagram av vatten i området ingenmansland, som visar att det finns två regioner: i högra delen finns två olika faser av makroskopiska vätskor (LDL respektive HDL) medan det i den vänstra delen endast finns en fas, men med fluktuationer av lokala områden med strukturer som påminner om de två makroskopiska vätskorna. Vid övergången mellan tvåfas- och enfas-regionerna finns en kritisk punkt. Bortom den kritiska punkten, in i enfas-området, löper en Widomlinje som en fortsättning av fasseparationslinjen. Fluktuationerna mellan de två lokala strukturerna är som störst längs denna linje.

Figur 8 sammanfattar i ett schematiskt temperatur-tryck fasdiagram inom området ingenmansland en av de mest populära hypoteserna, framlagd av forskare på *Boston University*. Hypotesen bygger på att det existerar två distinkta vätskefaser med en kritisk punkt emellan, och att de två amorfa isarna (HDA och LDA) båda är glastillstånd förknippade med vätskor över 115–135 K. Dessa vätskor kallas *hög täthetsvätska* (HDL) och *låg täthetsvätska* (LDL). I simuleringar har man funnit att om man följer fas-separationslinjen mot minskande tryck så slutar den i en kritisk punkt; därefter finns endast en fas. Bortom den kritiska punkten, i enfas-regionen, förekommer fluktuationer av lokala områden med konfigurationer som i HDL och LDL. Den senare har lokal tetraedrisk vätebindningsstruktur som i hexagonal is, vilket ger låg täthet, medan den förra har en mer uppbruten struktur med flera vattenmolekyler nära varandra men på längre avstånd, vilket ökar tätheten (se figur 7 i sidorutan). Den kritiska punkten ger sig till känna även inne i enfas-regionen i något som kallas för en *Widomlinje*. Denna linje är en fortsättning av fas-separationslinjen in i enfas-regionen där det visserligen inte finns två faser, men ändå ett väldefinierat maximum i fluktuationerna mellan lokala HDL- och LDL-strukturer. Man kan säga att om den kritiska punkten är elden, så är Widomlinjen röken från den. Enligt Boston-hypotesen är det Widomlinjen som är anledningen till ökningen i kompressibilitet och värmekapacitet. Som alla hypoteser måste den givetvis bekräftas i experiment.

Det finns ytterligare tre föreslagna hypoteser som också skulle kunna förklara de divergerande termodynamiska egenskaperna. Vi kan jämföra dessa med Boston-hypotesen med hjälp av fasdiagrammet i figur 8. Den första varianten är att den kritiska punkten infaller vid negativa tryck. Då skulle de divergerande storheterna vid temperaturen 228 K endast motsvara en fasövergång mellan de två makroskopiska vätskorna, HDL och LDL. Fluktuationer uppkommer innan fasövergången, precis som det bildas bubblor när (syrefritt) vatten närmar sig kokpunkten. En annan mer extrem variant är att det inte finns någon kritisk punkt alls, och därmed inte heller någon skarp fas-separering mellan de två vätskorna: det sker bara en kontinuerlig förändring från HDL vid höga temperaturer till LDL vid mycket låga temperaturer. Den tredje hypotesen, som föreslagits mer nyligen, är att det överhuvudtaget inte finns någon LDL-vätska. Eftersom den strukturmässigt har likheter

med is är hypotesen att förändringarna i värmekapacitet och kompressibilitet återspeglar att vi närmar oss en instabilitet i vätskan med mycket snabb isbildning.

Observation av en kylig fasövergång

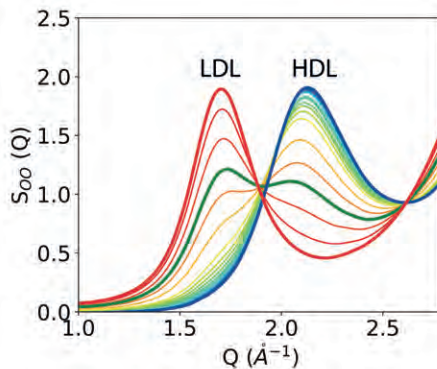
Det första testet är att observera om det finns en glasövergång vid uppvärmning av HDA till HDL vid temperaturer runt 115–135 K. Det handlar om den övre delen av det gröna området i figur 5, där det angränsar till det gråa ingenmansland. En glasövergång är inte en riktig fasomvandling och kan äga rum vid lite olika temperaturer beroende hur snabbt provet värms upp. Men det går inte att värma provet bortom 140 K för då blir det mycket snabb istillväxt. Ett avgörande tecken på om man befinner sig i en vätska är att molekylerna kan diffundera över relativt långa längdskalor. I ett amorft tillstånd däremot, såsom ett glas, utgörs rörelsen mest av molekylnas rotationsrörelse eller av enkla vibrationer. Genom att använda röntgenkorrelationsspektroskopi, där man kan följa rörelsen i vätskan samtidigt som man studerar dess struktur, har man nyligen påvisat att en glasövergång faktiskt sker. Vätskan som bildas runt 135 K är ultraviskös (dvs. extremt trögflytande, som mycket kall sirap) – molekylerna rör sig mycket långsamt runt i vätskan men deras rörelse går ändå att mäta. Detta är tillståndet för HDL strax över glasövergången.

Vi kan nu föreställa oss att vi befinner oss precis ovanför x-axeln i figur 8 i den med gult angivna HDL-fasen. Om man nu minskar trycket är frågan huruvida det sker en fasövergång till LDL, eller om förändringen bara är kontinuerlig. Utfallet kan låta oss falsifiera en av hypoteserna.

För att genomföra experimentet utgår man från HDA-prover, som prepareras under högt tryck och låg temperatur. När man tar ut provet till atmosfärstryck förändras inte strukturen omedelbart genom tryckförändringen, eftersom vid 80 K är alla molekyler inlåsta i sin HDA-struktur genom den begränsande låga temperaturen. Vid uppvärmning till omkring glasövergången får molekylerna rörlighet och kan arrangera om sig som svar på att trycket är annorlunda. Vi går därigenom från cirka 3 kbar internt tryck till atmosfärstryck i samband med att molekylerna kan börja röra på sig. Genom att använda röntgenstrålning och diffraktion undersöker vi om den inre strukturen under detta förlopp är kontinuerlig eller inte. Strukturfaktorn är identisk för HDA och HDL strax över

glasövergången vilket visar att de har mycket lika struktur, och att det endast är molekylernas rörlighet som skiljer dem åt. På samma sätt är också LDA och LDL mycket snarlika. Strukturfaktorerna för HDL och LDL är däremot distinkt olika (se sidorutan på sid 62). Figur 9 visar hur strukturfaktorn förändras när HDA-provet värms upp, passerar sin glasövergång och omvandlas till HDL och därefter genomgår dekompression (dvs. tryckminskning). Vi ser att strukturfaktorn inte förändras kontinuerligt, utan att en topp istället omvandlas till en annan. Detta visar att omvandlingen från HDL till LDL är diskontinuerlig – den utgör med andra ord en *första ordningens* fasövergång.

Slutsatsen är att det vid dessa temperaturer där vatten är ultravisköst finns två olika vätskor beroende på trycket. Vi ser också i figur 9 att bägge tillstånden samexisterar under fasövergången, vilket tyder på en fasgränslinje. Vi kan nu gå tillbaka till de olika hypoteserna och se om någon kan falsifieras. Resultatet är inte förenligt med att omvandlingen är kontinuerlig och denna förklaringsmodell kan därmed elimineras. Det återstår tre hypoteser.



Figur 9: Diagrammet visar strukturfaktorn för en serie prover. Först omvandlas HDA till HDL, och då sker ingen förändring i strukturfaktorn eftersom den lokala strukturen är mycket snarlik. Därefter omvandlas HDL till LDL när provet värms från 80 K till 130 K, varvid toppen i strukturfaktorn förskjuts diskontinuerligt (dvs. den försvinner från ett ställe och dyker upp vid ett annat, snarare än att passera alla lägen däremellan).

Röntgenlasern

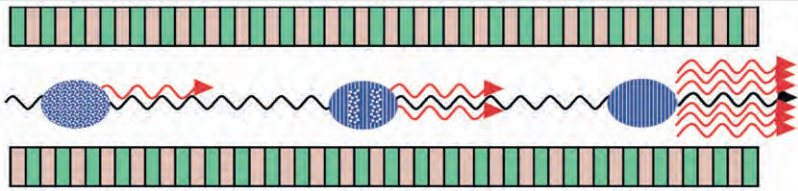
Under det senaste decenniet har flera röntgenlaseranläggningar tagits i bruk i USA, Japan, Korea, Schweiz och Tyskland. Den första startade redan 2009 vid *Stanford University* och är byggd vid den långa linjära acceleratoren som tidigare användes vid experiment inom partikelfysik (se figur 10). Dessa anläggningar måste vara mycket långa för att göra det möjligt att accelerera elektronpulser till energier på flera GeV i små mikrometer-korta paket med hög laddning. Om sådana istället skickades in i en cirkulär bana, av den typ som vanligen används för att skapa synkrotronljus, skulle pulserna förstöras alldeles för mycket.



Figur 10: Vy över SLAC National Accelerator Laboratory med den första röntgenlaseranläggningen i världen, Linac Coherent Light Source (LCLS). Den gröna delen är den sista kilometern av den linjära acceleratoren, vilken används för att accelerera elektronpulser till 14 GeV. Pulserna passerar en undulator där de ger upphov till röntgenstrålning, som sedan transporteras vidare till olika experimenthallar.

När pulserna passerar genom ett oscillerande magnetfält i en 50 meter lång så kallad *undulator* börjar de att svänga, och röntgenstrålning alstras. Att elektronpulsen är så kompakt gör att ett mycket starkt fotonfält byggs upp med tiden. Detta växelverkar med elektronpulsen och packar samman

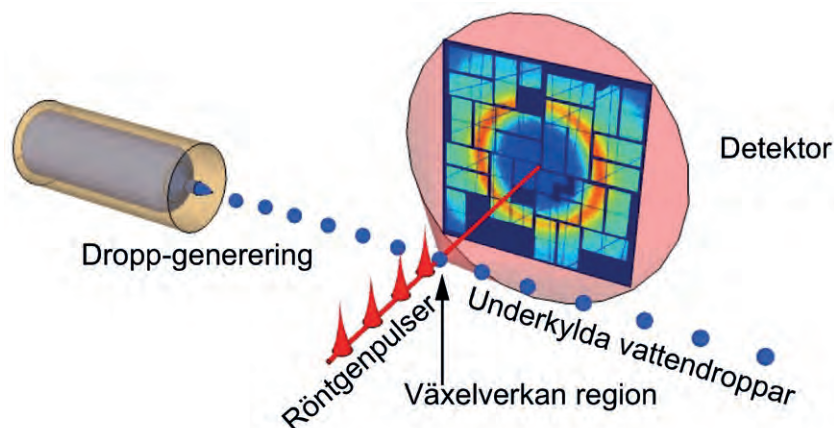
elektronerna i den till ett avstånd motsvarande våglängden hos den emitterade elektromagnetiska strålningen. När dessa paket av elektroner emitterar i fas uppstår en lasereffekt (se figur 11). I en röntgenlaser erhålls pulser som endast är några femtosekunder korta, separerade med millisekunder. I många diffraktionsexperiment är intensiteten hos en enda puls tillräcklig för att ge den mesta informationen. Oftast kallas det att man "skjuter" på provet, som förstörs efter växelverkan med pulsen. Men då har pulsen redan passerat genom provet med ljusets hastighet, innan atomerna i det har hunnit flytta sig.



Figur 11: En mikrometerlång elektronpuls ger upphov till röntgenstrålning när den passerar genom en 50–100 m lång undulator som får elektronerna att börja svänga fram och tillbaka i ett oscillerande magnetfält. När fotonflödet tilltar längs undulatorn börjar elektronerna växelverka med fotonfältet, och elektronerna packas i rader med avstånd mellan som bestäms av röntgenstrålningens våglängd. Nu emitteras alla fotoner i fas vilket resulterar i en kraftig koherent förstärkning, och man erhåller en röntgenkälla med laserliknande egenskaper.

Observationer i ingenmansland

De korta röntgenpulser som idag kan skapas i röntgenlasrar (se sidorutan) öppnar för helt nya möjligheter att genomföra experiment inom ingenmansland. Figur 12 visar hur experiment kan genomföras på vatten efter mycket snabb nedkylning som uppnås genom att vatten förångas från mikrometerstora vattendroppar. De underkylda dropparna injiceras i vakuum, varefter deras struktur analyseras genom röntgenspridning med femtosekunder-korta pulser innan det hinner frysa. Det har varit möjligt att med denna metod undersöka vatten ned till temperaturer kring 227 K, och på så sätt har man kommit åt området runt den mystiska temperaturen 228 K. I det första experimentet av detta slag, som genomfördes vid LCLS vid Stanford, kunde strukturfaktorn undersökas som funktion av temperaturen. Experimentet visade att strukturfaktorn i detta fall förändras kontinuerligt, och alltså inte som i figur 9. Det betyder att vi kan eliminera hypotesen att det skulle finnas en fasövergång mellan HDL och LDL vid 228 K och rumstryck.



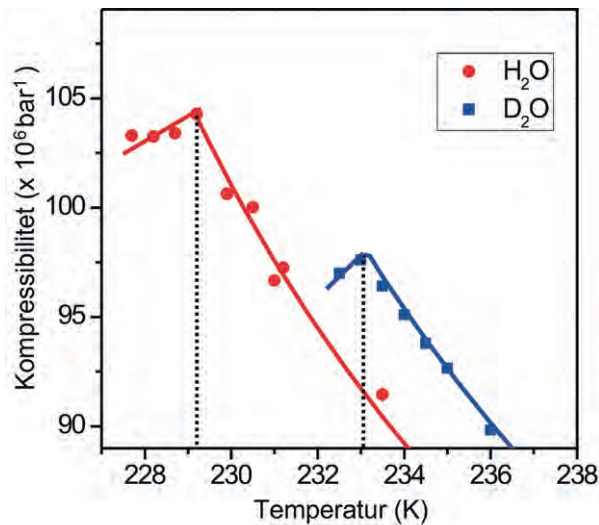
Figur 12: Röntgenspridning från mikrometerstora vattendroppar injicerade i vakuum, där avståndet från källan – och därmed tiden – innan de träffas av ett röntgenskott bestämmer deras temperatur. Spridningsmönstret på detektorn kommer från ett enda röntgenskott som träffat en droppe, och ger tillräckligt med information för analys vid den aktuella temperaturen.

För att ytterligare testa hypotesen att det existerar en kritisk punkt vid höga tryck (dvs. som i figur 8) är det nödvändigt att mäta några av de termodynamiska egenskaperna, som kompressibilitet och värmekapacitet, vid dessa låga temperaturer för att se om det finns en Widomlinje. I så fall ska dessa egenskaper divergera som funktion av temperaturen, men inte till oändligheten; de ska endast nå ett ändligt maximum för att sedan sjunka igen. Genom att mäta röntgenspridning vid små vinklar, och därmed liten rörelsemängdsöverföring, kan man få information om täthetsfluktuationer. Sådana experiment genomfördes med hjälp av röntgenlasern PAL i Sydkorea med tekniken illustrerad i figur 12, varvid kompressibiliteten kunde bestämmas bortom de temperaturer som ingår i figur 2. Figur 13 visar att vi har ett maximum vid 229 K för H_2O och bekräftar därmed att en Widomlinje verkligen finns i underkyllt vatten (dvs. en linje som utgår ifrån en kritisk punkt mot lägre tryck, som i figur 8).

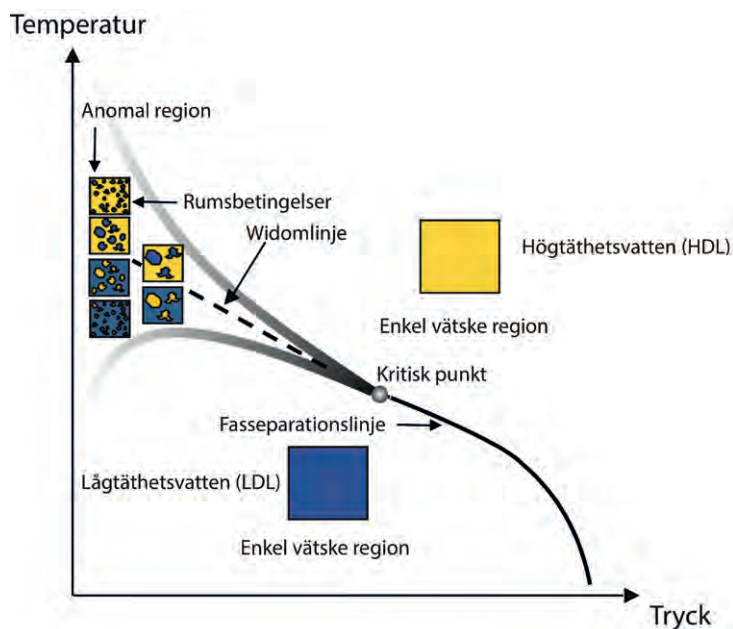
Eftersom det är möjligt att passera maxima i kompressibiliteten i isfria vattendroppar kan hypotesen att dess divergens bara skulle ha att göra med snabb istillväxt uteslutas. Observationerna att det existerar två vätskor beroende på tryck och temperatur i det extremt underkylda området, att det endast finns en fas vid

normalt lufttryck, samt att kompressibiliteten har ett maximum vid 228 K, är tillsammans endast förenliga med hypotesen att det existerar en kritisk punkt vid positiva tryck. Alla andra hypoteser falsifieras av någon av observationerna. Med hjälp av mätningarna som visas i figur 13 tillsammans med teoretiska simuleringar kan man uppskatta att den kritiska punkten ligger omkring trycket 1 kbar och temperaturen 210–220 K. Det betyder att den inte är alltför långt ifrån vanliga förhållanden vid rumstemperatur och atmosfärstryck.

Det skulle vara önskvärt att detektera fasövergången mellan de två vätskefaserna vid högre temperaturer, där vatten har mer normal viskositet. Det skulle ytterligare stärka hypotesen om den kritiska punkten. Experiment är på väg att undersöka om så är fallet med hjälp av röntgenlasrar, men här behöver man kunna göra snabba tryckvariationer vid mycket högre temperaturer inom ingemansland än de som undersökts i figur 9.



Figur 13: Temperaturberoendet hos kompressibiliteten för vanligt vatten (H₂O) respektive tungt vatten (D₂O). Skillnaden mellan de två isotoperna indikerar betydelsen av kvanteffekter för vibrationsrörelsen i vatten.



Figur 14: Sammanfattande fasdiagram av vatten som visar två vätskor, en kritisk punkt, Widomlinjen i enfas-regionen, samt de fluktuationer på olika längdskalor som skapas genom den kritiska punktens närvaro.

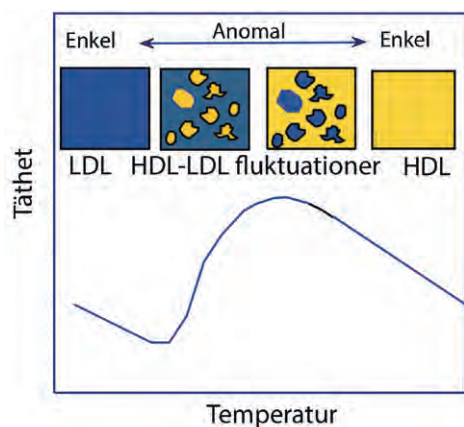
En sammanhängande bild

Figur 14 sammanfattar mer i detalj vad vi hittills har beskrivit stämmer med experimentella observationer. Här visas att det vid höga tryck finns två olika vätskor med en fasseparationslinje emellan. Om vi följer fasseparationslinjen mot minskande tryck når vi en kritisk punkt: här övergår de två vätskefaserna till en enda fas. Vid den punkten övergår fluktuationerna från makroskopiska till mikroskopiska längdskalor. Skulle vi ha ett glas med vatten vid den punkten så skulle vätskan i det se mjölkaktig ut, eftersom fluktuationerna är av samma storleksordning som våglängden för vanligt ljus. Om vi fortsätter i diagrammet mot ännu lägre tryck, längs förlängningen av fasseparationslinjen in i enfas-regionen (dvs. längs Widomlinjen), har vi maximala fluktuationer mellan de två makroskopiska fas-konfigurationerna, men här förekommer de endast i form av små mikroskopiska regioner som snabbt uppkommer och försvinner bort. Systemet kan inte bestämma sig för vilket ben det ska stå på. Regionernas storlek

är i medel omkring 20 Å vid Widomlinjen, och kring 10 Å vid rumstemperatur och rumstryck. Det finns ännu ingen direkt mätning av fluktuationernas tidsskala, men enligt de uppskattningar som gjorts är de mycket snabba, runt några pikosekunder (10^{-12} s) vid rumstemperatur och kanske 10–100 pikosekunder vid Widomlinjen. De fluktuerande regionerna blir med andra ord större och får längre livstid när vatten kyls ned. Som framgår av figur 14 blir det område i fasdiagrammet där fluktuationer förekommer allt bredare i temperatur desto längre från den kritiska punkten man kommer, och bildar i diagrammet en tratt som utgår från denna punkt. Inom denna tratt är vatten anomalt och uppför sig annorlunda än en vanlig vätska (även kallad *enkel vätska*), där det endast förekommer termiska rörelser runt en enda mikroskopisk struktur. Våra vanliga förhållanden vid rumstryck och rumstemperatur befinner sig inom det anomala området, och det är därför vatten uppför sig så märkligt. HDL-konfigurationerna är dock helt dominerande vid rumstemperatur, medan det vid Widomlinjen är lika fördelning mellan HDL och LDL.

Utifrån denna bild kan vi förstå varför ett täthetsmaximum uppkommer i vätskan när vatten kyls ned, se figur 15. När vatten är mycket varmt är det utanför tratten i figur 14, och är då en renodlad enkel HDL-vätska. När den kyls kontraherar den, som alla vanliga och enkla vätskor. Men när temperaturen sjunkit så mycket att vi hamnar innanför tratten börjar fluktuationer till LDL-konfigurationer uppkomma. Dessa har lägre täthet, och därför ökar inte tätheten lika fort med sjunkande temperatur. Vid täthetsmaximum råder balans mellan kontraktionen av HDL-konfigurationerna å ena sidan och mängden LDL-konfigurationer å den andra. Vid ännu lägre temperaturer ökar de lokala LDL-strukturerna snabbt, och när Widomlinjen passeras är förändringen som snabbast. Eftersom de tätare HDL-strukturerna dominerar ovanför smältpunkten, medan is har en täthet mer som LDL, förstår vi att is flyter på vatten.

Eftersom fluktuationerna mellan HDL och LDL når ett maximum vid Widomlinjen får vi därmed också ett maximum i kompressibiliteten som figur 13 visar, men vi förväntar oss även ett maximum i värmekapaciteten. Om vi istället skulle studera dessa egenskaper när temperaturen sänks vid ett tryck som ligger vid den kritiska punkten, så skulle fluktuationer uppkomma på alla längdskalor ända upp till makroskopiska. Fluktuationerna gör



Figur 15: Schematisk kurva som beskriver hur vattens täthet beror på temperaturen.

att både kompressibiliteten och värmekapaciteten divergerar mot oändligheten med väldefinierade kritiska exponenter (Wilson, Nobelpris 1982). Vid mer normala tryck divergerar dessa egenskaper också, men då endast till ändliga maxvärden och med mindre exponenter än vad som är fallet vid kritiska fenomen. Ju längre från den kritiska punkten man rör sig längs Widomlinjen desto mindre blir exponenterna, och därmed blir ökningen av kompressibiliteten och värmekapaciteten som funktion av temperaturen inte lika kraftig.

Låt oss återkomma till Wilhelm Röntgen som skrev en artikel om vatten 1892, tre år före hans upptäckt av röntgenstrålningen, vilket gav honom det första Nobelpriset i fysik 1901. Han hade observerat vattens täthetsmaximum vid 277 K (4 °C) och föreslog något som påminner om figur 15, nämligen att vatten består av två lokala komponenter med olika täthet, och att temperaturberoendet hos fördelningen mellan de båda komponenterna skulle kunna förklara täthetsmaximumet. Den ena komponenten skulle likna is – vilken förstås motsvarar LDL – medan den andra var okänd – vilken vi idag vet är HDL. Efter mer än ett sekel har Röntgens bild nu kommit tillbaka. Under den långa tiden däremellan har man mest betraktat vatten som en enkel vätska, och ignorerat de anomala egenskaperna. Skillnaden mellan Röntgens bild och dagens är framför allt att Röntgen tänkte sig de två komponenterna som stabila kluster. Idag vet vi att det istället handlar om fluktuationer som uppkommer genom närvaron av en kritisk punkt mellan två makroskopiska vätskefaser.

Några återstående mysterier

Det finns fortfarande flera oklarheter med vatten som återstår att förklara. En är betydelsen av kvanteeffekter i fluktuationerna mellan de lokala HDL- och LDL-regionerna. Om vatten vore en klassisk vätska skulle maxima i kompressibiliteten nå samma värde och vid samma temperatur oavsett vilken väteisotop som ingår. Att det ändå är en skillnad mellan vanligt vatten (H_2O) och tungt vatten (D_2O), vilket framgår av figur 13, visar att den kvantiserade vibrationsrörelsen inom vattenmolekylen är viktig. Man har uppskattat att skillnaden mellan en vätska med klassisk rörelsedynamik och en med kvantiserad, är tre gånger så stor som skillnaden mellan H_2O och D_2O . Eftersom maximat inte är lika högt för D_2O som för H_2O , är avståndet ifrån rumstryck till trycket för den kritiska punkten för en klassisk vätska mycket större än för verkligt vatten med kvantrörelser. Det betyder att fluktuationerna enligt figur 14 skulle kunna vara mer utslätade i gränsområdet mellan HDL och LDL vid rumstemperatur med en beskrivning av vatten som endast innehåller klassisk dynamik. Det är i framtiden viktigt att klargöra vilken betydelse kvantiserad dynamik har för de anomala egenskaperna hos vatten. Speciellt om kvanteeffekterna kan förstärka växelverkan med kooperativa effekter, när flera molekyler binds samman i regioner.

Det är spännande att vatten är anomalt inom just det temperaturområde där liv existerar. Vi vet inte om det är ett sammanträffande, eller om det har direkt betydelse för de biologiska processerna. Om det finns samband mellan fluktuationerna av HDL och LDL på långa längdskalor kan det, via vätebindningar till proteiner, DNA och RNA, vara av betydelse för livsprocesserna. Detta är något som förhoppningsvis framtida forskning kan ge nya insikter om – sambandet mellan livet och vatten som en anomal vätska. ❖

För vidare läsning

O. Mishima and H. E. Stanley, *The relationship between liquid, supercooled and glassy water*, Nature **396**, 329 (1998).

P. Ball, *Life's Matrix: A Biography of Water*, University of California Press, Berkeley USA (2001).

K. Sanderson, *The shape of water; it's not one liquid...it's two*, New Scientist, Juni 2018.