



## Свойства метастабильных форм воды: новая интерпретация эксперимента

**А.Н. Невзоров**, кандидат физико-математических наук  
ЦАО Росгидромета, г. Долгопрудный, Московская обл.

Самое обычное и распространённое на Земле вещество с простой химической формулой  $H_2O$  – вода во всех её формах – привлекает пристальное внимание исследователей различных направлений. В попытках углубления наших знаний об этом веществе обнаруживаются всё новые, своеобразные и загадочные его свойства, природа которых ещё нуждается в осмыслении.

Оставим в стороне порождённую незнанием легенду о мистических свойствах воды – пока хватает и чисто физических проблем. На наш взгляд, сегодня наименее (наименее адекватно) исследованными остаются полиморфные, т.е. различающиеся по внутренней структуре и свойствам формы воды, существующие в метастабильном состоянии при температурах ниже  $0^\circ C$ .

Метастабильным называется такое состояние вещества, которое, будучи потенциально неустойчивым, способно к неопределённо длительному существованию благодаря отсутствию внешнего воздействия, “запускающего” процесс самопроизвольного перехода вещества в устойчивое состояние. Предметом нашего рассмотрения служат те полиморфные формы вещества  $H_2O$  – воды, чьи состояния при  $T < 0^\circ C$  являются метастабильными в отношении спонтанного фазового перехода в кристаллический лёд. Самым простым “пусковым механизмом” этого перехода служит контакт метастабильной воды с кристаллическим льдом или с гетерогенным (инородным) центром кристаллизации.

Известно [1], что вода склонна к полиморфизму в твёрдом состоянии, где образует около 10 форм кристаллического льда. Хорошо известному природному льду с плотностью  $0,92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  присвоено имя лёд I; остальные льды образованы при сверхвысоких давлениях и имеют более высокую плотность – до  $1,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Вместе с тем науке известны и такие формы  $H_2O$ , которые способны сохранять при отрицательных температурах жидкое или консистентное состояние и при этом легко превращаться в лёд I. Сюда входят:

– обычная жидкая вода с плотностью  $\sim 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , которую для краткости будем именовать водой-1. Её жидкое состояние при  $T < 0^\circ C$  принято называть переохлаждённой водой;

– модификация  $H_2O$ , получаемая в лабораторных условиях в виде твёрдого либо вязкого стеклообразного продукта конденсации водяного пара на подложке при сверхнизких ( $100\dots 150 \text{ K}$ ) температурах [2–4]. В отличие от кристаллического льда и воды-1, не обнаруживает признаков внутреннего порядка по данным структурно-чувствительного анализа (рентгеноскопического, электронографического и др.). Вопрос о структуре и свойствах этого аморфного конденсата [2], или аморфного льда [3], или аморфной воды [4], ещё недостаточно ясен;

– так называемая А-вода, обладающая плотностью около  $2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , обнаруженная в виде жидкокапельной фракции в природных облаках [5–8].

В литературе упоминаются и другие жидкие формы воды, не подпадающие под приведённое выше определение метастабильности. Это “незамерзающая” вода, содержащаяся в биологических тканях [3], а также “капиллярная” вода с плотностью около  $1,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , сохраняющая жидкое состояние до  $-90^\circ C$  даже в контакте с кристаллическим льдом [9]. Не исключено, что обе формы имеют общую природу.

Низкая устойчивость метастабильных форм в контакте с инородными телами является серьёзным препятствием к исследованию их характеристик традиционными методами, пригодными для жидкости, заключённой в сосуде. На практике приходилось

прибегать к косвенным методам измерений [2–4]. К сожалению, физическая интерпретация и оценка достоверности их результатов по существу оставались за пределами понимания, так же, как их основа – принципы внутреннего строения воды. Как показано далее, это породило ряд неопределённостей и недоумений в сложившихся представлениях о свойствах метастабильных форм воды.

## Строение молекулы и межмолекулярные водородные связи

Необычные свойства  $H_2O$ , включая ярко выраженный полиморфизм, связаны с особенностями строения её молекулы, составленной из уникальных по свойствам атомов водорода и кислорода. Водород не только самый лёгкий из элементов Периодической системы, но и единственный из них, который способен “внедряться” в электронную оболочку более тяжёлого атома и присоединять к себе один из её электронов. Если при этом он соединён валентной (химической) связью с другим инородным атомом, то образует так называемую водородную связь между обоими атомами. В свою очередь внешняя электронная оболочка атома кислорода (О-атома) имеет две “вакансии” для присоединения валентных электронов, а также содержит пару электронов, способных участвовать в водородных связях.

В свободной молекуле воды каждый из двух атомов водорода, или протонов, соединён с атомом кислорода валентной связью, образованной “обобществлением” электрона из атома водорода. Угол между линиями связи протонов с ядром О-атома равен 104,6 град. Такая величина молекулярного угла резко выделяет воду из смежного гомологического ряда соединений – гидридов элементов 6-й группы Периодиче-

ской системы (где этот угол составляет от 92 град. для  $H_2S$  до 90 град. для  $H_2Se$  и  $H_2Te$ ), позволяя ей создавать различные формы с уникальным внутренним строением. Линии водородных связей каждой молекулы  $H_2O$  разделены тем же углом, что и линии валентных связей; биссектрисы обоих углов направлены в прямо противоположные стороны, а их плоскости развёрнуты на 90 град. относительно друг друга (рис. 1). С протонами, “присоединёнными” к данному О-атому, аналогично могут находиться в химической и водородной связи другие О-атомы и т.д. Каждая линия  $O-H\cdots O$  (точками обозначена водородная связь) упруго стремится быть прямой, но может и несколько изогнуться под воздействием сторонних факторов.

Самой простой и наглядной выглядит межмолекулярная структура льда I [1]. В ней задействованы все четыре водородные связи на каждую молекулу, так что все молекулы оказываются жёстко соединёнными между собой системой связей в виде регулярной пространственной решётки. В структуре обычного, так называемого гексагонального льда  $I_h$  (названного так по конфигурации одной из проекций решётки) водородные связи изогнуты таким образом, что О-атомы, связанные с отдельной молекулой, составляют вершины правильного тетраэдра (рис. 2). Похожей структурой обладает мало устойчивый кубический лёд  $I_c$ .

Структурным отличием жидкой воды-1 от кристаллического льда является хаотическая пространственно-временная незавершённость системы связей. В каждый момент времени в ней присутствуют молекулы, охваченные всеми возможными (от нуля до четырёх) количествами водородных связей [10]. Такое статически неустойчивое строение воды-1 с непрерывно мигрирующими водородными связями придаёт ей свойство текучести, определяющее жидкое состояние. Структурный анализ обнаруживает сходство усреднённого “ближнего порядка” структуры воды-1 с элементом решетки льда  $I_h$  (см. рис. 2) [11].

Для объяснения известных и вновь выявляемых аномалий в свойствах воды-1 примем во внимание тот незаметный и, казалось бы, малозначительный факт, что водородные связи отдаляют друг от друга охваченные ими молекулы по сравнению с колебательными связями, свойственными простым жидкостям [1]. Именно поэтому плотность воды-1 с её частично реализованными водородными связями оказывается уникально выше плотности льда  $I_h$  с его полностью водородосвязанной структурой. Здесь мы приходим к важному основополагающему выводу о том, что истинная плотность воды в некристаллической форме находится в обратной зависимости от удельной концентрации водородных связей в её структуре. Максимальной плотностью должна обладать структура, полностью лишён-

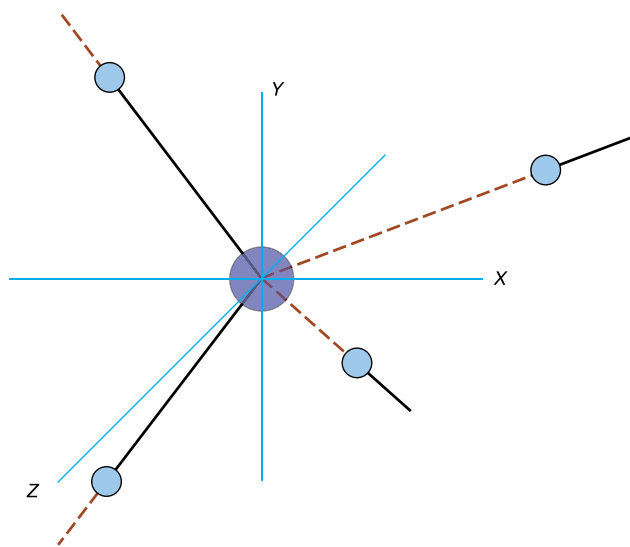


Рис. 1 Геометрия молекулы воды. В центре – атом кислорода, на линиях связи – протоны. В плоскости XY валентные связи, в плоскости XZ – водородные (пунктир)

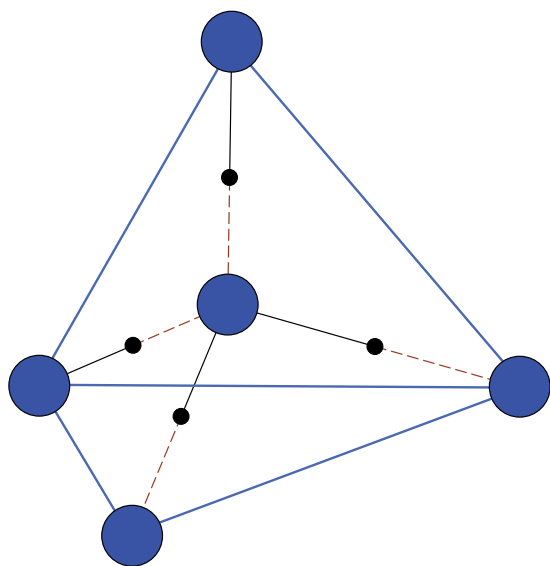


Рис. 2  
Конфигурация ближнего порядка пространственной решётки льда I.  
Пунктир – водородная связь

ная водородных связей. Этот вывод не распространяется на кристаллические льды, составленные из водородосвязанных решёток различной конфигурации [1].

### Кристаллизация метастабильной воды

В экспериментальном определении характеристик воды в метастабильном состоянии часто используются эффекты, связанные с её кристаллизацией (замерзанием) [2, 4]. При этом не учитывается такой неизбежный фактор, как испарение части воды под действием выделяющейся энергии фазового перехода. Справедливости ради отметим, что решение этой задачи на основе существующих знаний далеко не тривиально. Предлагаемый физический подход к внутреннему процессу кристаллизации [12–14] обеспечивает простое её объяснение.

Как известно [3], в основе процесса кристаллизации метастабильной жидкой воды лежит продвижение границы раздела фаз, или фронта кристаллизации. При различии плотностей фаз по обе стороны фронта, как в случае с водой-1 и тем более А-водой, замерзающая частица, казалось бы, должна изменять свою форму или разрушаться от внутреннего напряжения. В действительности, согласно многочисленным опытам, при замерзании сферическая капля воды-1 сохраняет свою форму. В случае с А-водой этот эффект проявляется в картине “обзернения” облачных кристаллов сферическими ледяными частицами [15, 16]. Попытки объяснить этот парадокс образованием ледяной корки на поверхности капли либо “скалчатый” фронтом замерзания [3] лишены физического основания.

Второй парадокс фронтальной кристаллизации происходит от того общепринятого положения, что

скрытая энергия фазового перехода высвобождается в чисто тепловой форме. По логике, эта теплота должна выделяться непосредственно на фронте образования ледяной структуры. Однако при этом, согласно простой оценке [12–14], новообразованный лёд должен испытать начальный прирост температуры не менее  $100^{\circ}\text{C}$  при замерзании переохлаждённой воды-1 и  $1100^{\circ}\text{C}$  при кристаллизации А-воды, т.е. в течение конечного времени температурной релаксации лёд лишён условий для физического существования. Этот парадокс также не получил внятного физического объяснения.

Между тем изложенные представления о молекулярной структуре воды предлагают единое объяснение обоих парадоксов, которое заключается в следующем. Непрерывное продвижение поверхности раздела фаз в процессе кристаллизации обусловлено последовательным присоединением молекул из жидкости к жёсткой кристаллической решётке льда. Сохраняющиеся и вновь образующиеся водородные связи служат соединительными звеньями между обеими фазами, обеспечивая их постоянное сцепление. Последнее исключает возможность скольжения вдоль фронтальной поверхности прилегающего к ней слоя жидкости. По этой причине жидкость, захватываемая движущимся фронтом, не испытывает деформации по отношению к твёрдой ледяной основе, в результате чего новообразованная ледяная фаза с самого начала сохраняет исходный геометрический объём жидкой фазы. Но поскольку плотность льда меньше плотности жидкости, на фронте кристаллизации высвобождается избыточная относительно льда масса воды, принимающая форму свободных молекул. Выделяющаяся на фронте энергия передаётся непосредственно этим молекулам, превращаясь в их кинетическую энергию. Отторгнутые от фронта молекулы покидают конденсат через жидкую фазу аналогично тому, как это происходит в процессе спокойного кипения. Тот факт, что капли переохлаждённой воды могут быстро замерзать при температуре, сколь угодно близкой к  $0^{\circ}\text{C}$ , означает, что процесс кристаллизации обладает пространственно-временной изотермией и свободные молекулы не передают жидкости сколько-нибудь заметной энергии. Доля воды, обращающейся при кристаллизации в пар, поддаётся элементарному расчёту из разности плотностей жидкости и льда.

Важно отметить, что полученные здесь выводы касаются также вязкого метастабильного состояния аморфного конденсата при температурах между 135 К и  $\sim 150$  К. Экспериментальным подтверждением тому может служить, например, упоминаемое в [3] выделение “неопознанного газа” при его кристаллизации. По всем очевидным соображениям, этим газом может

быть только водяной пар, что, как ни странно, осталось без внимания. Более полная, построенная на экспериментальных фактах аргументация деталей описанного механизма кристаллизации содержится в работах [12–14].

### Некоторые свойства переохлаждённой воды-1

Как известно, вероятность замерзания переохлаждённой воды-1 с превращением в лёд I быстро растёт с понижением температуры, а также с увеличением вероятности контакта с инородными зародышами (ядрами) кристаллизации. Вот почему сохранить и изучить её жидкое состояние в сосуде удалось только до  $-34^{\circ}\text{C}$  [3]. Зато она способна легко сохраняться в природных облаках и лабораторных туманах в виде взвешенных в воздухе капель. Температура  $-39^{\circ}\text{C}$ , при которой безусловно замерзают все взвешенные в воздухе мельчайшие капельки, признана нижним пределом существования воды-1.

В объяснении и уточнении некоторых характеристик воды-1 примем во внимание “расширительный” эффект водородных связей. Этим эффектом легко объясняется уникальная аномалия в плотности воды-1 – максимум при температуре  $+4^{\circ}\text{C}$  и прогрессирующее уменьшение с понижением отрицательной температуры [3]. Дело в том, что удельная концентрация действующих водородных связей в воде-1 испытывает обратную зависимость от энергии их “разрушителей” – тепловых колебаний молекул. Поэтому с понижением температуры плотность воды-1 должна, с одной стороны, увеличиваться за счёт ослабления тепловых колебаний молекул, как в обычных веществах, а с другой – уменьшаться за счёт увеличения концентрации водородных связей, отдаляющих молекулы друг от друга. При температурах выше  $4^{\circ}\text{C}$  преобладает первая тенденция, ниже – вторая.

На рис. 3 показана зависимость плотности переохлаждённой воды-1 от температуры, экспериментально определённая вплоть до  $-34^{\circ}\text{C}$  [3] и продолженная нами в область более низких температур на основании следующих соображений. Уменьшение плотности воды-1 означает приближение её структуры к структуре кристаллического льда по удельной концентрации водородных связей и соответственно по относительному суммарному объёму мгновенных льдоподобных включений. При этом повышается вероятность возникновения активного зародыша льдообразования – начала превращения в лёд всего образца (капельки) жидкости. То, что при  $-39^{\circ}\text{C}$  эта вероятность становится единицей, означает достижение тождественности воды-1 со льдом по плотности и, естественно, по внутренней энергии. Последнее означает, что в этой точке

скрытая энергия замерзания воды-1 должна обратиться в нуль. На рис. 4 показано, как должна качественно выглядеть температурная зависимость этого параметра. Между тем в официальных справочниках, например [17], приводятся значения скрытой теплоты замерзания воды, выведенные из линейной аппроксимации экспериментальной зависимости для температур выше  $-30^{\circ}\text{C}$  и её линейной экстраполяции в область более низких температур, согласно данным рис. 4.

Доля воды-1, обращающейся в пар при кристаллизации, зависит от её температуры в соответствии с температурной зависимостью плотности (см. рис. 3). Согласно расчёту при  $-1^{\circ}\text{C}$  она составляет 8,3%, при  $-35^{\circ}\text{C}$  – 5,2%, а с приближением к  $-39^{\circ}\text{C}$  всё быстрее спадает до нуля. Эффективная скорость истечения молекулярного пара оценивается в  $60\text{--}70\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  независимо от температуры [12–14].

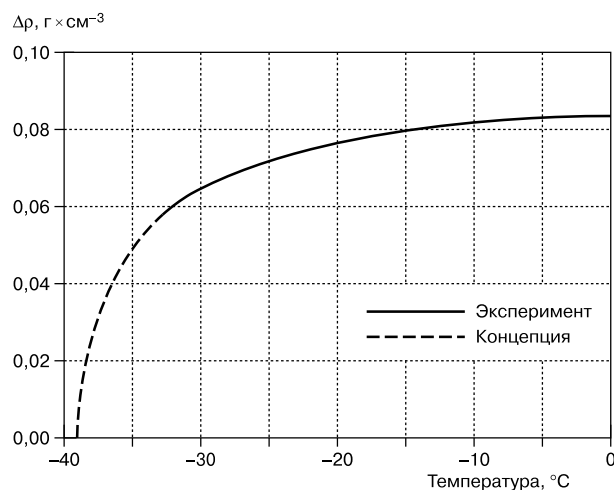


Рис. 3 Зависимость разности плотностей воды-1 и льда I от температуры

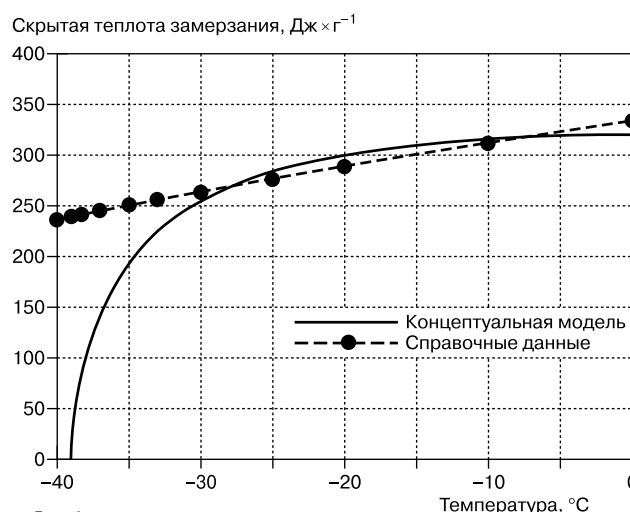


Рис. 4 Справочная (пунктир) и концептуальная модели температурной зависимости энергии кристаллизации переохлаждённой воды-1



## Низкотемпературный аморфный конденсат

Многочисленными опытами установлено, что продуктом конденсации чистого водяного пара на подложке при температурах 100...150 К является стеклообразное вещество, в отличие от льда I и воды-1 лишённое сколько-нибудь упорядоченной внутренней структуры по данным структурно-чувствительного анализа [2–4]. При  $T > 135$  К этот аморфный, по определению, конденсат, чаще именуемый аморфным льдом или аморфной водой, переходит из твёрдого в вязкое (консистентное) состояние. С ростом температуры вязкость аморфного конденсата экспоненциально уменьшается, при этом быстро растёт вероятность его спонтанной кристаллизации с превращением в кубический лёд  $I_c$  и затем в гексагональный лёд  $I_h$ . Устойчивость вязкого состояния зависит от материала подложки конденсата и степени её чистоты. При 150...160 К аморфный конденсат приобретает свойство текучести и не удерживается на подложке, при этом полностью теряя устойчивость к кристаллизации. Поэтому жидкий расплав конденсата оказался недоступным для исследований и под вопросом оставалось даже его существование [4, 18].

Из-за сложности прямых измерений почти все известные оценки плотности аморфного конденсата основывались на определении относительного изменения его объема после превращения в лёд I. Итоговый результат выразился в значительном разбросе данных. В обобщающем обзоре [4] случаи с измеренной плотностью 0,94...1 г·см<sup>-3</sup> отнесены к “низкоплотной” (low-dense) аморфной воде, а с плотностью между 1,2 и 1,6 г·см<sup>-3</sup> – к “высокоплотной” (high-dense). По скачку температуры оценивалась скрытая теплота кристаллизации, полученная также со значительным разбросом результатов – от 30 до 100 кДж·кг<sup>-1</sup>. В качестве объяснения подобного разброса в [4] допускается существование различных аморфных форм (“полиаморфизм”) воды. Мы предлагаем иное, более обоснованное объяснение:

1. Жёсткая геометрия линий связи молекулы воды (см. рис. 1) исключает полностью хаотическое взаиморасположение молекул, систематически охваченных водородными связями, но обуславливает его регулярность в осреднённом ближнем порядке, как в случае с водой-1 [11]. Отсутствие такой регулярности в инструментальных показаниях означает отсутствие структурообразующих водородных связей в исследуемом конденсате. Отсюда следует, что все исследования аморфной воды фактически относятся к одной и той же форме, структура которой организована без участия водородных связей.

2. Судя по всему, плотность аморфного конденсата заведомо превосходит плотность льда. Поэтому образо-

вавшийся при кристаллизации лёд I должен сохранять объём и температуру исходного образца с выделением излишка массы в виде пара. Пренебрежение этим фактором приводит к занижению оценки измеряемого значения плотности. Однако одновременно возникает пересыщение пара в рабочей камере экспериментальной установки и как результат обратная конденсация некоторой доли его пересыщающего избытка на образовавшийся лёд, которая несколько увеличивает его объём. Доля вторично сконденсированного пара зависит от эффективности отвода выделившегося пара от образца. Чем по условиям эксперимента сильнее отток пара, тем меньшая доля пара “вернётся” к образцу и соответственно тем ниже оказывается расчётная величина плотности аморфной воды. Очевидно, что отмеченный выше разброс данных происходит в результате конструктивных различий экспериментальной техники.

3. Повышение температуры образца при его кристаллизации является результатом не кристаллизации аморфной воды, а вторичной конденсации пара на лёд.

В более ранней работе [19] сообщается о получении и исследовании “сверхплотного льда”, сконденсированного при ~100 К. Его плотность  $2,32 \pm 0,17$  г·см<sup>-3</sup> определена по геометрическому объёму образца и расходу водяного пара как затрачиваемого на его конденсацию, так и выделившегося при испарении. В отличие от описанного выше косвенного метода данный метод является абсолютным и свободным от ошибок принципиального характера, чем обеспечил получение гораздо более достоверного результата.

## “Необычная” жидкая вода в холодных облаках

В отличие от лабораторных условий в атмосферных облаках при  $T < 0^\circ\text{C}$  (холодных облаках – ХО) жидкая вода существует далеко не как исключение. Её длительная жизнеспособность в виде скопления капель обусловлена достаточной вероятностью отсутствия центра кристаллизации в отдельной капле. По этим соображениям облака способны служить более благоприятной, чем лаборатория, базой для экспериментальных исследований различных свойств воды при отрицательных температурах.

За многие десятилетия изучения физического строения и эволюции облаков с самолётов-лабораторий замечено, что жидкая дисперсная фаза в ХО ведёт себя неоднозначно. В одних случаях она, как свойственно переохлаждённой воде-1, испаряется в присутствии ледяной дисперсной фазы, поскольку та снижает парциальное давление пара ниже насыщающего над нею. В других, далеко не редких случаях она аномально длительно, с точки зрения названной конденсационной неустойчивости, сосуществует с ледяной фазой. Более

того, наши измерения с помощью уникальных фазово-избирательных приборов с высокой чувствительностью [20, 21] показали, что вопреки ожиданиям, жидкокапельная вода – практически неизменный атрибут облаков любых форм, содержащих ледяную фазу, в том числе с температурами ниже  $-39^{\circ}\text{C}$ . Она не только не испаряется в присутствии льда, а, напротив, содержится преимущественно в значительно более крупных (до сотен микрометров) каплях, чем капли типичных водяных облаков [5, 6, 20, 22, 23], и при этом её удельное содержание (водность) положительно коррелирует на непрерывных записях с содержанием дисперсного льда. Всё сказанное содержит полный набор признаков широкотемпературного конденсационного равновесия со льдом некоей жидкой формы воды, отличной от воды-1 по физико-химическим свойствам. Положительные результаты воздействия льдообразующим реагентом на облака смешанной фазы [24] позволяют отнести эту форму к метастабильным.

Обнаруженная таким образом жидкая полиморфная форма воды названа нами А-водой. Её основные физические характеристики были оценены в [5] путём сравнительных измерений микрофизических параметров жидкой фазы в смешанном облаке. Измерения выполнялись с помощью комплекса приборов, градуировочные характеристики которых зависят от разных физических свойств вещества капель – показателя преломления  $n$ , плотности  $\rho$ , теплоты испарения  $L$  – и изначально установлены применительно к воде-1. При этом результаты расчёта оптического показателя ослабления (коэффициента экстинкции) по измеренным спектрам размеров частиц систематически превосходили результаты прямых измерений в 7 раз, а для жидкокапельной составляющей водности – примерно в 40 раз. Подобные расхождения не поддаются объяснению приборными и методическими погрешностями. Согласно детальному анализу, проведённому в [5], удовлетворительное согласие данных при  $T \approx -30^{\circ}$  обеспечивается градуировочными характеристиками приборов для значений  $n = 1,8 \dots 1,9$ ,  $\rho = 2,1 \dots 2,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (согласно расчёту из  $n$  по формуле Лоренц – Лорентца [11]) и  $L \approx 550 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ . Очевидно, что эти значения представляют собой физические характеристики А-воды.

Независимым подтверждением устойчивого существования А-воды в ХО послужило оптическое явление глории, имеющее вид радужного кольца вокруг солнечной тени самолёта на облаке (рис. 5). Общеизвестно, что глория формируется в результате обратного рассеяния света на сферических частицах, поэтому само по себе её наличие должно служить индикатором присутствия жидких капель в облаке. Она наблюдается при отрицательной температуре на верхней границе облака [25] и стойко удерживается на облаках верхней



Рис. 5  
Фото глории с близко пролетающего самолета

тропосферы, в том числе с температурами ниже  $-39^{\circ}\text{C}$ . Вопрос о природе глории детально рассмотрен в работах [22, 23]. Несколько похожее явление может, хотя и с малой вероятностью, возникать в облаках, состоящих из капель воды-1 ( $n = 1,33$ ). Однако только при условии, что объектом рассеяния света являются прозрачные сферические частицы с показателем преломления  $n = 1,81 \dots 1,82$  и с размерами свыше 20 мкм, расчётная (по теории немецкого учёного Г. Ми) модель углового рассеяния полностью идентична по всем свойствам природному явлению глории на ХО. На рис. 6 сопоставлены зависимости углового радиуса жёлтого кольца глории от показателя преломления рассеивающих сферических частиц, рассчитанные на основе теории Ми и геометрической теории радуги. Здесь “геометрическая” кривая наглядно занимает место асимптотической зависимости при увеличении размеров частиц.

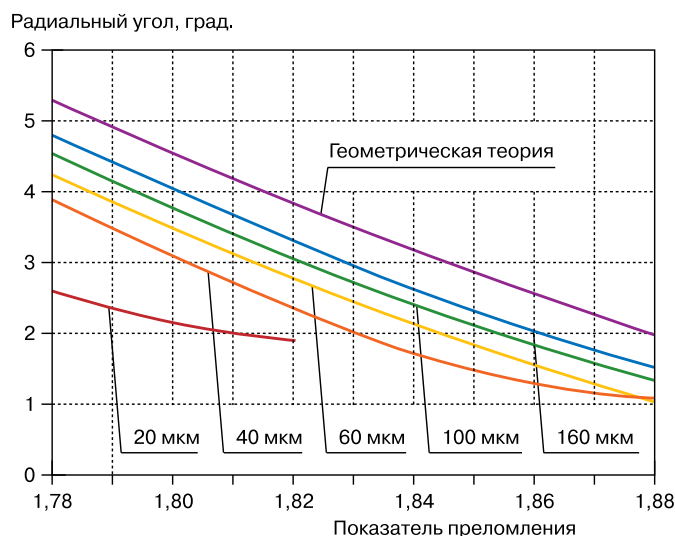


Рис. 6  
Расчётные зависимости углового радиуса радуги рассеяния от показателя преломления и диаметра рассеивающих сфер в пределах углов, включающих глорию

Такой результат убеждает в том, что gloria оптически формируется как радуга на достаточно крупных каплях А-воды, подобно тому, как хорошо знакомая дождевая радуга – на каплях воды-1. Анализ явления glory позволил несколько уточнить значение показателя преломления А-воды в оптическом диапазоне и соответственно оценить её плотность величиной около  $2,1 \text{ г·см}^{-3}$  с точностью до адекватности формулы Лоренц – Лорентца применительно к данному случаю.

### А-вода – жидкая аморфная субстанция

Итак, с помощью существенно различающихся методов получены довольно близкие оценки плотности воды, находящейся в формально непохожих состояниях. С одной стороны, это лабораторный твёрдый конденсат с температурой около  $-170^\circ\text{C}$  и достовернее всего измеренной плотностью  $\sim 2,3 \text{ г·см}^{-3}$  [19]. С другой стороны, это жидкокапельная А-вода, присутствующая в холодных тропосферных облаках со средней температурой порядка  $-20^\circ\text{C}$ , плотность которой по косвенной аналитической оценке составляет около  $2,1 \text{ г·см}^{-3}$ . Напомним, что согласно [1] плотностью свыше  $2 \text{ г·см}^{-3}$  должна обладать единственная полиморфная форма воды, межмолекулярная структура которой организована без участия водородных связей. Знак разности упомянутых значений плотности на краях примерно 150-градусного температурного интервала соответствует положительному тепловому расширению, свойственному неозримому классу веществ с неводородосвязанной структурой.

Всё сказанное выше, включая свойство постепенного плавления аморфного льда при его нагревании [2], заставляет заключить, что в данном случае мы имеем дело с одной и той же структурной формой воды, находящейся в разных агрегатных состояниях. А именно, А-вода представляет собой жидкий расплав твёрдой аморфной воды (аморфного льда). Именно она служит той субстанцией, которая восполняет пробел в знаниях о состоянии воды при отрицательных температурах выше  $\sim -120^\circ\text{C}$ .

Условимся по-прежнему называть А-водой аморфную воду в жидком состоянии. Изучение её свойств в необычных условиях самолётного натурного эксперимента позволило дополнить список известных свойств и уточнить другие свойства собственно аморфной фазы воды. Установлено [22, 23], что аморфная вода обладает высоким показателем преломления  $1,81...1,82$  в жёлтом свете при  $-30^\circ\text{C}$ , что создает возможность её обнаружения оптическими методами. Исключительно низкая теплота испарения аморфной воды – около  $550 \text{ ккал·кг}^{-1}$  при  $-30^\circ\text{C}$  [5] – облегчает и ускоряет процессы её конденсации и испарения по сравнению с обычной водой-1 и кристаллическим льдом. Вследствие того что плот-

ность аморфной воды более чем в 2 раза превышает плотность льда I, в процессе кристаллизации в пар обращается 55...60% её массы [12–14], что, естественно, не принималось в расчёт при измерениях её плотности наиболее распространённым способом.

Конденсационное равновесие А-воды с кристаллическим льдом I при недосыщении пара над водой-1 [26] подтверждает высказанное в [27] предположение о том, что так называемая “квазижидкая” плёнка, покрывающая ледяную поверхность [16, 28], имеет аморфную структуру. Иначе говоря, эта плёнка, в действительности проявляющая свойства жидкости и делающая лёд уникально скользким, состоит из А-воды. Это служит одним из доказательств [6, 8, 12, 14] того, что аморфная вода выполняет функцию промежуточной фазы в конденсационном льдообразовании в соответствии с правилом “ступенчатых переходов” Оствальда [29] и способна сохраняться в метастабильном состоянии при отсутствии льдообразующего центра. При таянии льда образуется нерастворимая взвесь обрывков плёнки А-воды в талой воде-1 [8, 12–14], чем, очевидно, и обусловлена известная биологическая активность последней.

Подытожим и сравним между собой экспериментально установленные характеристики свойств обеих метастабильных форм – воды-1 и аморфной воды, заимствованные из различных источников (см. таблицу).

### Литература

1. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 172 с.
2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлаждённых жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 231 с.
3. Вода и водные растворы при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$  / Пер. с англ. Под ред. Ф. Франкса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 388 с.
4. Angell, C.A. Amorphous water. Annu. Rev. Phys. Chem., 55, 559–583, 2004.
5. Невзоров А.Н. Исследования по физике жидкой фазы в льдосодержащих облаках // Метеорология и гидрология. – 1993. – № 1. – С. 55–68.
6. Nevzorov A.N. Cloud phase composition and phase evolution as deduced from experimental evidence and physico-chemical concepts. – 13th Int. Conf. on Clouds and Precipitation, Reno, Nevada, USA, 2000, 728–731.
7. Невзоров А.Н. Из чего состоят облака // Химия и жизнь. – 2006. – № 10. – С. 41–45.
8. Невзоров А.Н. Биморфизм и свойства жидкокапельной воды в холодных облаках // Вопросы физики облаков. – М.: Метеорология и гидрология, 2008. – С. 268–298.
9. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. – М.: Наука, 1971. – 176 с.
10. Stillinger F.H. Water revisited. – Science, 209, № 4455, 1980, 451–457.
11. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды / Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 280 с.



**Ранее известные и полученные автором характеристики метастабильных форм воды**

Характеристика	Вода-1	Аморфная вода
Температурные пределы метастабильного состояния	234...273 К	135...273 К
Вероятность кристаллизации	Растёт с <b>понижением</b> температуры	Растёт с <b>повышением</b> температуры
Температура затвердевания/размягчения	–	135 К
Температура перехода из вязкого в жидкое состояние	–	150...160 К
Температура гомогенной кристаллизации	234 К	–
Плотность (здесь и везде при данной температуре), г·см <sup>-3</sup>	0,92...1 (234...273 К) (согласно рис. 3)	2,3 (~100 К) 2,1 (243 К)
Показатель преломления в жёлтом свете	1,33 (273 К)	1,81...1,82 (243 К)
Энергия испарения, кДж·кг <sup>-1</sup>	2570 (243 К)	~550 (243 К)
Скрытая энергия кристаллизации, кДж·кг <sup>-1</sup>	0 (234 К) 260 – 320 (>243 К) (согласно рис. 4)	~2290 (243 К) (разность энергий испарения льда и А-воды)
Выход пара при кристаллизации (расчёт по [12–14]), % от исходной массы	0 (234 К) 5,2 (238 К) 8,3 (272 К)	55...60
Теплоёмкость, кДж·кг <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	4,22...4,77 (273...234 К)	Не определена
Парциальное давление насыщенного пара	Справочное для воды [17]	Справочное для льда [17]

\*\*\*

Данное исследование, затрагивающее проблемы физической химии воды, было инициировано необходимостью решения ряда проблем физики двухфазных, или льдосодержащих, холодных облаков. Детальное описание приложения полученных результатов в физике облаков выходит за рамки настоящей статьи. Отметим только, что обе метастабильные формы воды встречаются в природе Земли практически лишь в составе облаков и туманов, где каждая играет собственную определённую роль в образовании и формировании микроструктуры ледяной фракции и определяет своим присутствием специфику макроскопических (оптических, радиационных, химических, осадкообразующих и др.) свойств облака. Нам представляется, что полученные результаты могут найти применение в исследовании присутствия воды в атмосферах и на поверхностях других, более холодных, планет.

12. Nevzorov A.N. О внутреннем механизме кристаллизации метастабильной жидкой воды и об его эффектах, влияющих на внутриоблачные процессы // Изв. АН РАН Физ. Атм. и Океана. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 830–838. / Nevzorov A.N. Internal Mechanism of Metastable Liquid Water Crystallization and Its Effects on Intracloud Processes. *Izvestiya, Atm. and Ocean Phys.*, 2006, vol. 42, № 6, 765–772.

13. Nevzorov A.N. Some properties of metastable states of water. *Physics of Wave Phenomena*, 2006, № 1, с. 45–57.

14. Nevzorov A.N. Liquid-state water bismorphism in cold atmospheric clouds. In: *Atmospheric Science Research Progress*, Nova, New York (to be printed).

15. Заморский А.Д. Атмосферный лёд. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 377 с.

16. Pruppacher H.R., Klett J.D. *Microphysics of clouds and precipitation*. – D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 1978. – 714 p.

17. Мазин И.П., Хргиан А.Х. (ред.). *Облака и облачная атмосфера: Справочник*. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 647 с.

18. Mishima O., Stanley H.E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. – *Nature*. – 1998. – 396. – 329–335.

19. Delsemme A.H., Wenger A. Superdense water ice // *Science*. – 1970. – 167. – № 3914. – P. 44–45.

20. Невзоров А.Н., Шугаев В.Ф. Экспериментальные исследования фазово-дисперсного строения облаков слоистых форм при отрицательных температурах // *Метеорология и гидрология*. – 1992. – № 8. – С. 52–65.

21. Nevzorov A.N. An experience and promising results of advanced measurements into microphysics of cold clouds. – WMO Workshop on Measurements of Cloud Properties for Forecasts of Weather and Climate, Mexico City, 1997, 173–182.

22. Nevzorov A.N. Glory phenomenon informs of presence and phase state of liquid water in cold clouds // *Atmospheric Research*. – 2006. – Vol. 82. – P. 367–378.

23. Невзоров А.Н. Явление глории и природа жидкокапельной фракции в холодных облаках // *Оптика атмосферы и океана*. – 2007. – № 8. – С. 674–680.

24. Половина И.П. Экспериментальные исследования процесса искусственной кристаллизации и рассеяния переохлаждённых слоистообразных облаков и туманов // *Вопросы физики облаков*. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – С. 65–73.

25. Миннарт М. Свет и цвет в природе / Пер. с англ. – М.: Наука, 1969. – 344 с.

26. Мезрин М.Ю., Миронова Г.В. Некоторые результаты исследования влажности воздуха в слоистообразных облаках // *Тр. Центр. аэролог. обсерв.* – Вып. 178. – 1991. – С. 125–132.

27. Fletcher N.H. *The chemical physics of ice*. – Cambr. Univ. Press, 1970. – 271 p.

28. Jellinek H. H. G. Liquid-like (transition) layeron ice // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1967. – V. 25. – № 2. – P. 192–197.

29. Урусов В.С. *Теоретическая кристаллохимия*. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.